



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS DE LA CALIDAD EN UN PROTOTIPO PARA LA
PRODUCCION DE BIODIÉSEL A PARTIR DE ACEITES COMESTIBLES DE DESECHO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA

PRESENTA:

LILIANA CALZADÍAZ RAMÍREZ

MÉXICO, D.F.

2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello
VOCAL Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
SECRETARIO Dra. Alejandra Castro González
1ER SUPLENTE Dr. Juan José Ruiz López
2DO SUPLENTE Dr. Alfonso Durán Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Posgrado de la Facultad de Ingeniería, Ciudad Universitaria, UNAM.

Este trabajo se desarrolló bajo el proyecto PAPIME 100810: “Prototipos de sistemas de bioenergía y biocombustibles.” Se agradece a DGAPA el apoyo otorgado para la realización de estos proyectos.

ASESOR DEL TEMA: Dra. Alejandra Castro González

SUSTENTANTE: Calzadías Ramírez Liliana

Agradecimientos

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por ser un pilar de orientación y apoyo durante toda mi licenciatura, por ser un ejemplo a seguir como profesional e investigador.

Al Dr. Ignacio Camacho-Arroyo, por estar siempre dispuesto a orientar y compartir conocimientos, así como consejos como estudiante y profesionalista. Por escuchar mis preguntas, dilemas e indecisiones, siempre con un comentario acertado. Por ser un modelo a seguir.

Al Q. Pedro Villanueva, por sus consejos de la vida profesional y el deseo de llegar muy lejos.

A la Dra. Rocío Díaz de Imperial Collegue por su orientación en el tema de biocombustibles y asesorías para definir la maestría.

Al M. en C. José de la Rosa Canales y al Dr. Rafael Navarro, por ser un punto de partida importante en mi desarrollo científico.

A la Dra. Perla Castañeda y QFB María Guadalupe Castorena, por su apoyo incondicional y orientación.

A mis profesores, Nayeli López Blabiaux, Milton Medeiros y José Cordero, por apoyarme en todo momento.

Al Dr. Rodolfo García Contreras por su apoyo y orientación académica.

Dedicatoria

A “Betito”, por estar conmigo siempre y apoyarme a cada momento, festejando los momentos buenos y apoyándome en los momentos difíciles, hermanos en las buenas y en las malas.

A mis padres, por aceptar mis decisiones y apoyarme para la culminación de estas, con firmes consejos y el ánimo para continuar en cada momento.

A mi madre, por siempre buscar lo mejor y apoyarme por alcanzarlo.

A mi padre, por orientarme y mantener vivo el espíritu científico.

A Mary Carmen y Elizabeth Calzadiaz por aconsejarme con sus propias vivencias.

A Xiaomin Huang Chen, por ser mi mejor amiga desde la primaria y darme su apoyo en la carrera.

A Marco Antonio Urquieta, Javier Vanegas y Octavio Amancio que además de ser grandes amigos, fueron profesores y orientadores, siempre un enriquecimiento personal.

A Brenda que aunque llegó al final de mi estancia en la carrera me brindó una fuerte amistad.

A Diana, Sack y Alecita, por ser muy buenas amigas y siendo siempre espectadoras críticas.

A Logan por sus consejos y visiones diferentes del mundo, además de un gran amigo, un hermano.

A Viktoria Kossenkova y Renate Weber, por su gran amistad y consejos de superación personal.

A Fernando Palomino, Rodolfo Falcón y Mickey, por darme su amistad y apoyo durante esos días que pasaban lentos en la facultad.

Índice general

| | |
|---|------|
| Índice de figuras | iii |
| Índice de tablas | iv |
| Resumen | vi |
| Introducción | vii |
| Objetivo | viii |
| | |
| Capítulo 1. Antecedentes | 1 |
| | |
| 1.1.-Gases del efecto invernadero | 1 |
| 1.2.-Biocombustibles líquidos | 4 |
| 1.2.1.-Bioetanol | 4 |
| 1.2.2.-Biodiésel | 9 |
| 1.3.-Usos del biodiésel | 16 |
| 1.3.1.-Usos del biodiésel puro | 16 |
| 1.3.2.-Uso del biodiésel en mezclas | 16 |
| 1.4.-Producción actual y proyectable del uso del biodiésel en México..... | 18 |
| 1.4.1.-Mercado de aplicación | 18 |
| 1.4.2.-Prospectiva del biodiésel | 20 |
| 1.4.3.-Balance ecológico | 20 |
| 1.5.- Materias primas utilizadas para producir biodiésel | 21 |
| 1.6.-Análisis del ciclo de vida de la producción de biodiésel | 26 |
| | |
| Capítulo 2. Fundamentos | 29 |
| | |
| 2.1.-Producción de biodiésel | 29 |
| 2.1.1.-Materias primas | 32 |
| 2.1.1.1.-Producción en el mundo | 32 |
| 2.1.1.2.-Caracterización de la materia prima | 38 |
| 2.1.1.3.-Normatividad para la materia prima | 44 |
| 2.1.1.4.-Aceites y grasas | 47 |
| 2.2.-Plantas de biodiésel | 52 |
| 2.2.1.-Normas generales | 52 |
| 2.2.2.-Descripción de plantas existentes | 54 |
| 2.2.2.1.-Planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala | 55 |
| 2.2.2.2.-Plantas industriales de producción de biodiésel con y sin extracción de aceite primario a gran escala..... | 57 |
| 2.2.2.3.-Planta industrial de biodiésel para múltiples materias primas a gran escala..... | 60 |
| 2.2.3.-Requerimientos de instalación y equipos..... | 63 |
| 2.3.-Procesos de transformación de aceites vegetales a biodiésel..... | 69 |
| 2.4.- Análisis de calidad del biodiésel..... | 74 |
| 2.4.1.-Normatividad..... | 74 |
| 2.4.2.-Parámetros a evaluar..... | 77 |
| 2.5.-Manejo, disposición y tratamiento de desechos en la producción de biodiésel..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| Capítulo 3. Metodología | 82 |
| 3.1.-Planta de biodiésel..... | 82 |
| 3.2.-Análisis de la materia prima..... | 85 |
| 3.3.-Parámetros técnicos, para operar la planta de biodiésel..... | 87 |
| 3.4.-Análisis del producto terminado..... | 90 |
| Capítulo 4. Resultados y discusión | 93 |
| 4.1.-Análisis de la materia prima..... | 93 |
| 4.2.-Puesta en marcha de la planta..... | 108 |
| 4.3.-Análisis del producto terminado..... | 111 |
| 4.4.-Propuesta para el manejo de desechos de la planta de biodiésel..... | 124 |
| Capítulo 5. Conclusiones | 125 |
| Referencias | 127 |
| Anexo A | 135 |

Índice de figuras

| | | |
|--------------|---|----|
| Figura 1.1. | Esquema general para el proceso de producción del bioetanol..... | 6 |
| Figura 1.2. | Diferencias entre los procesos de obtención de bioetanol, según sea su materia prima de origen..... | 6 |
| Figura 1.3. | Ciclo de la producción del bioetanol..... | 9 |
| Figura 1.4. | Proceso básico para la producción de biodiésel..... | 11 |
| Figura 1.5. | Ciclo del proceso para la producción de biodiésel..... | 12 |
| Figura 1.6. | Análisis del ciclo de vida para combustibles alternativos..... | 27 |
| Figura 1.7. | Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero en las distintas etapas del ciclo de vida..... | 28 |
| Figura 1.8. | Cantidad promedio de emisiones de gases de efecto invernadero originadas en la producción, distribución y uso de diferentes mezclas de biodiesel..... | 28 |
| Figura 1.9. | Esquema general del proceso de producción de biodiesel..... | 31 |
| Figura 2.1. | Principales fuentes de aceite para biodiésel en Brasil..... | 34 |
| Figura 2.2. | Productos y países de origen de las materias primas importadas para elaborar biodiésel en España durante el Año 2009..... | 36 |
| Figura 2.3. | Productos y países de origen del biodiésel importado en España durante el Año 2009..... | 37 |
| Figura 2.4. | Evolución de las ventas de biodiésel en España por origen..... | 37 |
| Figura 2.5. | Configuración química del glicerol, de un ácido graso saturado, un ácido graso monoinsaturado y poliinsaturado..... | 49 |
| Figura 2.6. | Planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala..... | 57 |
| Figura 2.7. | Proceso total de planta agrícola con prensa a gran escala..... | 59 |
| Figura 2.8. | Proceso de producción de planta agrícola de biodiésel a gran escala, a partir de un aceite vegetal..... | 60 |
| Figura 2.9. | <i>Proceso de producción para planta agrícola de biodiésel a nivel industrial de uso de múltiples materias primas</i> | 61 |
| Figura 2.10. | Costos de producción de biodiésel en pesos por litro..... | 62 |
| Figura 2.11. | Formación de alcanos, alquenos, alcanodienos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, a partir de la pirólisis de triglicéridos..... | 70 |
| Figura 2.12. | Reacción de transesterificación..... | 71 |
| Figura 2.13. | Reacciones dentro de la transesterificación..... | 71 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 3.1. | Dimensiones y áreas de la planta piloto..... | 83 |
| Figura 3.2 | Diagrama del proceso de producción de biodiésel en la planta piloto... | 84 |
| Figura 3.3. | Secciones de la planta piloto BME-800..... | 89 |
| Figura 3.4. | Determinación de la densidad a temperatura ambiente..... | 90 |
| Figura 4.1 | Planta piloto BME-800 para la producción de biodiésel..... | 109 |
| Figura A.1. | Aparato Pensky-Martens..... | 136 |
| Figura A.2. | Viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes..... | 141 |
| Figura A.3. | Equipo de Conradson..... | 144 |
| Figura A.4. | Tubos de centrifuga..... | 146 |
| Figura A.5. | Diagrama del aparato para el ensayo de estabilidad de oxidación..... | 148 |

Índice de tablas

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabla 1.1. | Fenómenos naturales y actividades antropogénicas que dan origen a los gases de efecto invernadero..... | 2 |
| Tabla 1.2. | Potenciales de calentamiento globales directos (materia base) relativos a dióxido de carbono (para gases cuyas vidas han sido caracterizadas adecuadamente)..... | 3 |
| Tabla 1.3. | Fases para la producción de bioetanol..... | 5 |
| Tabla 1.4. | Diferentes fuentes, para la producción de biodiésel..... | 23 |
| Tabla 2.1. | Estadísticas del complejo oleaginoso argentino..... | 32 |
| Tabla 2.2. | Área agrícola necesaria para cubrir los requerimientos de biodiésel de la Ley 26.093 en el 2010..... | 33 |
| Tabla 2.3. | Rendimiento potencial de biodiésel por hectárea (ha), dependiendo de la materia prima..... | 33 |
| Tabla 2.4. | Desarrollo de los biocombustibles en los países de América Latina..... | 36 |
| Tabla 2.5. | Índices de yodo y características relacionadas de algunos aceites y grasas..... | 40 |
| Tabla 2.6. | Características de los aceites y producción de biodiésel..... | 44 |
| Tabla 2.7. | Principales acciones dirigidas a establecer un marco regulatorio..... | 45 |
| Tabla 2.8. | Los ácidos grasos saturados que se encuentran en los aceites y grasas, indicando sus puntos de fusión y ebullición..... | 50 |
| Tabla 2.9. | Ácidos grasos insaturados más importantes..... | 51 |
| Tabla 2.10. | Características de plantas de producción en el mundo..... | 54 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Tabla 2.11. | Características de instalación de planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala..... | 56 |
| Tabla 2.12. | Características de instalación para planta de producción de biodiésel a partir de semillas..... | 58 |
| Tabla 2.13. | Características de instalación para planta de producción de biodiésel a partir de aceites primarios | 58 |
| Tabla 2.14. | Características de instalación para planta de producción de biodiésel a partir de múltiples materias primas a nivel industrial..... | 62 |
| Tabla 2.15. | Equipos utilizados en la fase de acondicionamiento de materias primas..... | 66 |
| Tabla 2.16. | Equipos utilizados en la fase de obtención del biodiésel..... | 67 |
| Tabla 2.17. | Equipos utilizados en el tratamiento de subproductos y generación de vapor industrial..... | 68 |
| Tabla 2.18. | Equipos utilizados en la fase final de producción de biodiésel..... | 68 |
| Tabla 2.19. | Principales características de las técnicas de transesterificación..... | 73 |
| Tabla 2.20. | Estándares establecidos por normativa alemana DIN V 51606..... | 74 |
| Tabla 2.21. | Normatividad de acuerdo a la norma europea EN 14214..... | 76 |
| Tabla 3.1. | Parámetros técnicos de la planta piloto..... | 88 |
| Tabla 4.1 | Parámetros establecidos en diferentes países para la materia prima en la producción de biodiésel, a partir de aceites vegetales..... | 92 |
| Tabla 4.2. | Caracterización de la materia prima utilizada por la planta piloto..... | 93 |
| Tabla 4.3. | Características de otros aceites reportados..... | 93 |
| Tabla 4.4. | Valores establecidos para el análisis de calidad de la materia prima..... | 107 |
| Tabla 4.5. | Comparación de las principales características de las técnicas de transesterificación y la usada por BME-800..... | 110 |
| Tabla 4.6. | Caracterización del producto terminado..... | 112 |
| Tabla 4.7. | Valores definidos para la caracterización de biodiésel..... | 113 |
| Tabla 4.8. | Comparación de la caracterización del diésel comercial y el biodiesel..... | 113 |
| Tabla 4.9. | Comparación entre valores de biodiésel a partir de maíz, canola y el producto final de este proyecto..... | 114 |
| Tabla 4.10. | Parámetros de calidad para el producto terminado..... | 123 |
| Tabla A.1. | Viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes..... | 138 |

Resumen

En este trabajo se evaluó la instalación y operación de la planta piloto BME-800, destinada a la producción de biodiésel a partir de aceites comestibles de desecho para uso automotriz. Se propuso el fundamento de la planta piloto con la reacción de transesterificación, así como las normas y los métodos para evaluar la calidad de la materia prima y para el producto final.

En el ensayo sobre el análisis de calidad de la materia prima, se establecieron las pruebas de materia insaponificable, índice de peróxido, índice de yodo y contenido de insolubles. La materia prima utilizada fue aceite comestible de desecho, realizándose las pruebas de humedad e índice de acidez con valores de 0.5% y 1.0% respectivamente, además de determinar una densidad de 0.945g/cm^3 , viscosidad cinemática de $38.12\text{mm}^2/\text{s}$, viscosidad absoluta de 0.360g/cm s . Para el biodiésel obtenido se planteó la realización de las pruebas de calidad de punto de inflamación, viscosidad, densidad, cenizas sulfatadas, contenido de azufre, índice de yodo, contenido de agua y sedimentos, residuos carbonosos, destilación, número ácido, contenido en metales y ácidos grasos libres, lubricidad, glicerina libre y total, contenido en alcohol, estabilidad a la oxidación. En ensayos sobre la calidad del biodiesel, se obtuvo una densidad de 0.873 g/cm^3 , una viscosidad absoluta de 0.051g/cm s y un índice de acidez de 0.1%.

Se propone establecer la planta piloto dentro de las instalaciones de Ciudad Universitaria, para el uso en los Pumabús al aceptar la calidad del biodiésel obtenido. Para el funcionamiento de la planta piloto, se definieron las áreas para el proceso de producción como son el área de almacenamiento de materia prima, área de almacenamiento de reactivos, área de recolección de residuos, área de almacenamiento del producto final. Se plantearon propuestas para el uso de los residuos, como es el uso de agua residual y uso de glicerina. Por lo tanto, se concluyó que la planta BME-800, cuenta con la calidad tanto del diseño, del proceso y de un correcto funcionamiento durante la producción de biodiésel, siendo posible obtener un biodiésel de buena calidad para el uso automotriz.

Introducción

El sector energético tiene un papel decisivo en el desarrollo de México, ya que en él se sustenta en gran medida su desarrollo económico y social, y abarca desde la generación de electricidad e hidrocarburos como insumos para la economía y la prestación de servicios públicos. El panorama energético mundial actualmente se encuentra enmarcado en una grave crisis de disponibilidad y abasto de combustibles fósiles a los diferentes sectores productivos. Ante esto se han desarrollado tecnologías para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía. En México no ha existido una política de apoyo e incentivos a la biomasa como fuente de energía. Actualmente se ha aprobado una iniciativa por parte del gobierno para promover el uso de biocombustibles líquidos (iniciativa de ley de desarrollo y promoción de bionergéticos-SAGARPA) [SEMARNAT, 2008].

El biodiésel es un biocarburante líquido producido a partir de los aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. La ASTM describe al biodiésel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión [SENER, 2006]. La reacción química como proceso industrial utilizada es la transesterificación, que consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado. Este proceso se lleva a cabo en un reactor donde se producen las reacciones y en posteriores fases de separación, purificación y estabilización.

Definir el diseño de un prototipo para la producción de biodiésel es muy importante, debe estar basado en el fundamento para su producción, como es el caso de la transesterificación. Un prototipo debe contar con las capacidades necesarias que faciliten que el proceso de transesterificación sea completo y óptimo, para obtener un producto de buena calidad.

Objetivo

Plantear un análisis de la operación y calidad de materia prima y producto terminado en un prototipo, para la producción de biodiésel a partir de aceites comestibles de desecho para su uso automotriz.

Objetivos particulares

- Proponer las características fisicoquímicas en el proceso de producción de biodiésel en la planta piloto BME-800.
- Proponer la calidad del producto final, es decir el biodiésel de la planta piloto BME-800 en sus características fisicoquímicas.
- Proponer las operaciones necesarias antes y después de la operación, de la planta piloto BME-800.

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Gases del efecto invernadero

Son gases que se encuentran presentes en la atmósfera terrestre y que dan lugar al fenómeno denominado efecto invernadero. Su concentración atmosférica es baja, pero tienen una importancia fundamental en el aumento de la temperatura del aire próximo al suelo, haciéndola permanecer en un rango de valores aptos para la existencia de vida en el planeta [Martínez y Fernández, 2004].

Los gases de invernadero más importantes son: vapor de agua, dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), clorofluorocarbonos (CFC) y ozono (O_3). El dióxido de carbono: Es el más importante, y su fuente principalísima es el consumo de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). A mediados del siglo XIX comenzó el uso intensivo del carbón en las máquinas de vapor, locomotoras y barcos, y con el incremento de ellas fue creciendo la proporción de dióxido de carbono en el aire [Hernández, 2001].

Al sumarse el petróleo y sus derivados, y el desarrollo de los automotores con el motor de combustión interna, se aceleró ese crecimiento, que en la actualidad se estima en un 4% anual. También se genera en las acerías y fundiciones, plantas de cemento y usinas térmicas, por la quema de dichos combustibles en gran escala. Los clorofluorocarbonos (CFC) y otros compuestos clorados: son gases sintéticos fabricados por su utilidad en la industria (refrigeración, aerosoles, compuestos electrónicos y otros), responsables del debilitamiento global de la capa de ozono, y al mismo tiempo de un porcentaje importante del efecto invernadero [Hernández, 2001].

El metano, que en general procede de fuentes naturales, como el producido por las bacterias de los pantanos, o el rumiar del ganado. Pero su aumento drástico se debe a la actividad humana creciente. También se genera en los arrozales, en la putrefacción de los depósitos de basura, o como resultado secundario en las

excavaciones de las minas de carbón y en la extracción de petróleo y gas. Es muy eficaz para atrapar el calor, y su concentración crece con mucha rapidez (1% anual). Dado que aún no se conocen mecanismos dentro del sistema Tierra-atmósfera, que contrarresten el efecto de calentamiento asociado al aumento de la concentración de los gases de invernadero, es importante establecer controles sobre las emisiones antropogénicas de estos gases y la búsqueda de sustancias alternativas que permitan su remplazo en algunas actividades [Hernández, 2001].

En la Tabla 1.1 se mencionan los fenómenos naturales y actividades antropogénicas que dan origen a estos gases, su concentración y tasa de crecimiento anual en la atmósfera.

Tabla 1.1. Fenómenos naturales y actividades antropogénicas que dan origen a los gases de efecto invernadero [Moran y Moran, 1994]

| Gas | Fuente | Concentración actual (ppm*) | Crecimiento anual (%) |
|----------------------|--|------------------------------------|------------------------------|
| Vapor de agua | Evaporación | variable | --- |
| Dióxido de carbono | Combustión de carburantes fósiles (petróleo, gas, hulla) y madera. Erupciones volcánicas | 353 | 0.5 |
| Metano | Descomposición anaeróbica de vegetales en tierras húmedas Combustión de biomasa Venteo de gas natural. | 1.7 | 0.9 |
| Óxido nitroso | Prácticas agrícolas. Combustión de carburantes fósiles | 0.31 | 0.8 |
| clorofluoro-carbonos | Origen sintético (provenientes de aerosoles, refrigeración, espumas) | 0.00028 - 0.00048 | 4.0 |
| ozono troposférico | Combustión de carburantes fósiles | 0.02 - 0.04 | 0.5 – 2.0 |

El Potencial de Calentamiento Global (PCG) es un indicador que se refiere a la cantidad de calentamiento causada por una sustancia. El PCG es la relación del calentamiento causado por una sustancia al calentamiento causado por una masa igual del dióxido de carbono. Así el calentamiento del CO₂ es definido como 1. El CFC-12 tiene un PCG de 8, 500 mientras el CFC-11 has a PCG de 5,000. Varios HCFCs y HFCs tienen PCGs en un intervalo entre 93 y 12,100 [US-EPA, 2011]. Para definir más claro este concepto, en la Tabla 1.2 se definen los potenciales de calentamiento globales directos relativos a dióxido de carbono.

Tabla 1.2. Potenciales de calentamiento globales directos relativos a dióxido de carbono [IPCC, 2001]

| Gas | Vida del gas (años) | Potencial de destrucción de ozono (PDO) | Potencial de calentamiento global. Horizonte Temporal | |
|--------------------------|---------------------|---|---|---------|
| | | | 20 años | 100años |
| Dióxido de carbono | --- | --- | 1 | 1 |
| Metano | 12.0 | --- | 62 | 23 |
| Óxido nitroso | 114.0 | --- | 275 | 296 |
| Clorofluorocarbonos | --- | --- | --- | --- |
| CFC-11 | 45.0 | 1.00 | 6,300 | 4,600 |
| CFC-12 | 100.0 | 0.82 | 10,200 | 10,600 |
| CFC-13 | 640.0 | --- | 10,000 | 14,000 |
| Hidroclorofluorocarbonos | --- | --- | --- | --- |
| HCFC-21 | 2.0 | --- | 700 | 210 |
| HCFC-22 | 11.9 | 0.040 | 4,800 | 100 |
| HCFC-123 | 1.4 | 0.014 | 390 | 120 |
| Hidrofluorocarbonos | --- | --- | --- | --- |
| HFC-23 | 260.0 | <0.004 | 9,400 | 12,000 |
| HFC-32 | 5.0 | --- | 1,800 | 550 |
| HFC-41 | 2.6 | --- | 330 | 97 |

1.2.- Biocombustibles líquidos

1.2.1.- Bioetanol

Definición y características del bioetanol

El alcohol etílico o etanol es un producto químico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar, sorgo o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, hemicelulosa y celulosa.

El bioetanol se produce por la fermentación de los azúcares contenidos en la materia orgánica de las plantas. En este proceso se obtiene el alcohol hidratado, con un contenido aproximado del 5% de agua, que tras ser deshidratado se puede utilizar como combustible.

El bioetanol mezclado con la gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. El etanol se usa en mezclas con la gasolina en concentraciones del 5 o el 10%, E5 y E10 respectivamente, que no requieren modificaciones en los motores actuales [SENER, 2006].

Procesos de obtención de bioetanol

El bioetanol se obtiene a partir de la remolacha u otras plantas ricas en azúcares, de cereales, de alcohol vínico o de biomasa, mediante un proceso de destilación. En general, se utilizan tres familias de productos para la obtención del alcohol:

- Azúcares, procedentes de la caña o la remolacha.
- Cereales, mediante la fermentación de los azúcares del almidón.
- Biomasa, por la fermentación de los azúcares contenidos en la celulosa y hemicelulosa.

En el proceso de producción del bioetanol hay diferentes fases para optimizar el proceso ya que la materia prima debe ser tratada correctamente para que se obtenga un producto de buena calidad, en la Tabla 1.3 se definen las fases dentro de un proceso de producción de bioetanol.

En la Figura 1.1 se esquematiza el proceso de producción de bioetanol, señalando las fases de producción previamente definidas, partiendo de diferentes formas de materia prima. Para detallar más las diferencias de la producción de bioetanol de acuerdo a la materia prima en la Figura 1.2 se esquematiza el proceso de producción para cada una de estas.

Tabla 1.3 Fases para la producción de bioetanol [Elaboración a partir de SENER, 2006]

| Producción de bioetanol | |
|--------------------------------|---|
| Método | Definición |
| Dilución | Se refiere a la adición del agua para ajustar la cantidad de azúcar en la mezcla o en última instancia la cantidad de alcohol en el producto. |
| Conversión | Se refiere al proceso de convertir el almidón/celulosa en azúcares fermentables. Puede ser lograda por el uso de la malta, extractos de enzimas contenidas en la malta, o por el tratamiento del almidón o de la celulosa con el ácido en un proceso de hidrólisis ácida. |
| Fermentación | La fermentación alcohólica es un proceso anaeróbico realizado básicamente, por las levaduras. |
| Destilación o deshidratación | La destilación es la operación de separar, mediante calor, los diferentes componentes líquidos de una mezcla (etanol/agua). |

Subproductos de la obtención del bioetanol. Los subproductos generados en la producción de bioetanol, así como el volumen de los mismos, dependen en parte de la materia prima utilizada. En general se pueden agrupar en dos tipos, materiales lignocelulósicos y materiales alimenticios.

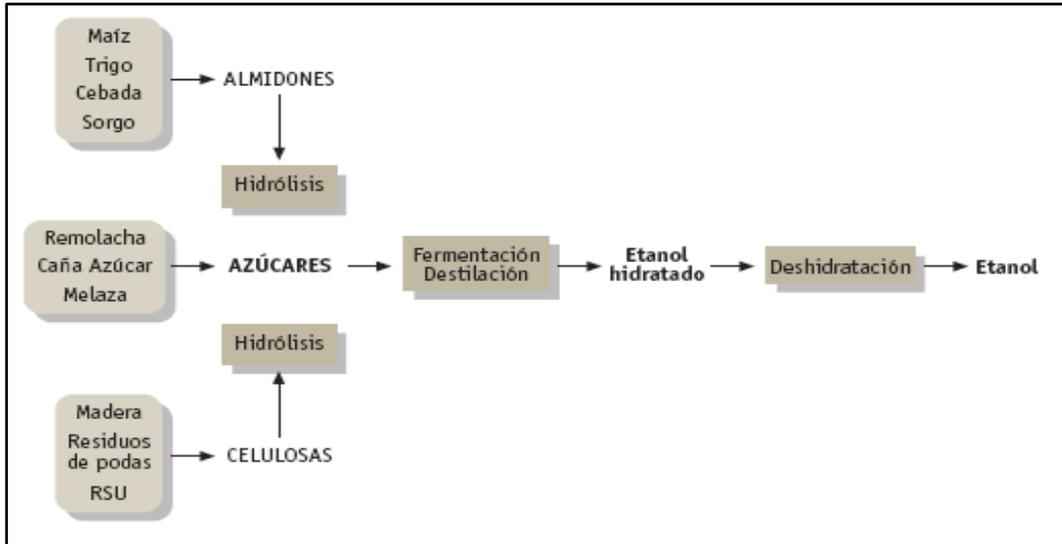


Figura 1.1. Esquema general para el proceso de producción del bioetanol [SENER, 2006]

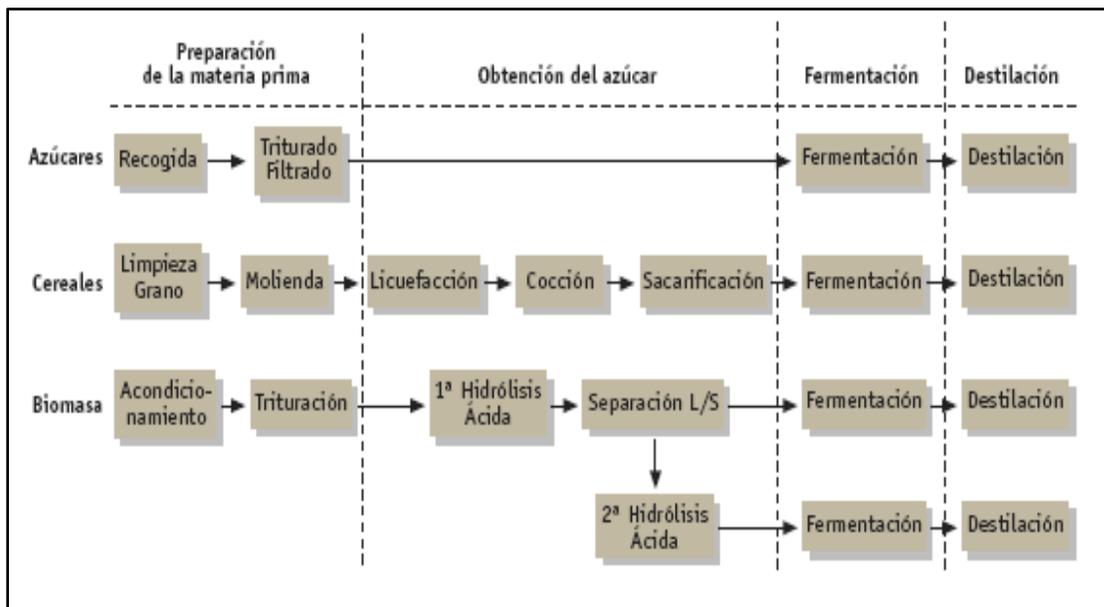


Figura 1.2. Diferencias entre los procesos de obtención de bioetanol, según sea su materia prima de origen [SENER, 2006]

- **Materiales lignocelulósicos:** Tallos, bagazo, etc., correspondientes a las partes estructurales de la planta. En general se utilizan para valorización energética en cogeneración, especialmente para cubrir las necesidades energéticas de la fase de destilación del bioetanol.
- **Materiales alimenticios:** Pulpa y granos de destilería de maíz desecados con solubles (DDGS), que son los restos energéticos de la planta después de la fermentación y destilación del bioetanol. Tienen interés para el mercado de alimento para animales por su riqueza en proteína y valor energético.

Otra alternativa a las cosechas dedicadas a fines energéticos, son los materiales lignocelulósicos son los que ofrecen un mayor potencial para la producción de bioetanol, el uso de residuos de procesos agrícolas, forestales o industriales, con alto contenido en biomasa. Estos residuos pueden ir desde la paja de cereal a las “limpias” forestales, pasando por los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) o las cáscaras de cereal o de arroz. Los residuos tienen la ventaja de su bajo coste, ya que son la parte no necesaria de otros productos o procesos, salvo cuando son utilizados en la alimentación del ganado. Los RSU tienen un alto contenido en materia orgánica, como papel o madera, que los hace una potencial fuente de materia prima, aunque debido a su diversa procedencia pueden contener otros materiales cuyo preproceso de separación incrementa mucho el precio de la obtención del bioalcohol [SENER, 2006].

También se pueden utilizar residuos generados en algunas industrias, como la papelera, la hortofrutícola o la fracción orgánica de residuos sólidos industriales. Después del proceso de producción, nos queda que los residuos de biomasa contienen mezclas complejas de carbohidratos, llamados celulosa, hemicelulosa y lignina. Para obtener los azúcares de la biomasa, ésta es tratada con ácidos o enzimas que facilitan su obtención. La celulosa y hemicelulosa son hidrolizadas por enzimas o diluidas por ácidos para obtener sacarosa, que es entonces fermentada. Los principales métodos para extraer estos azúcares son tres: la

hidrólisis con ácidos concentrados, la hidrólisis con ácidos diluidos y la hidrólisis enzimática.

Ventajas e inconvenientes de la utilización del bioetanol

- Ventajas de la utilización del bioetanol:
 - Es una fuente de combustible renovable
 - Reduce dependencia del petróleo del extranjero
 - Aumenta el octano del combustible con un coste pequeño
 - Virtualmente utilizable en todos los vehículos
 - Fácil de producir y almacenar
 - Los biocombustibles emiten un 40-80% menos de gases invernaderos que los combustibles fósiles
 - El bioetanol es superior medioambientalmente al resto de los carburantes más importantes
 - Reduce la formación de la lluvia ácida
 - Mejora la calidad del aire en zonas urbanas
 - No contamina el agua
 - Con su producción puede reducirse los residuos

- Inconvenientes de la utilización del bioetanol:

Para utilizar el bioetanol como combustible puro (E100) se necesita llevar a cabo varias modificaciones dentro del motor, y así no alterar significativamente el consumo. Las que se definen son:

- Aumentar la relación de compresión
- Variar la mezcla de combustible / aire
- Bujías resistentes a mayores temperaturas y presiones
- Conductos resistentes al ataque de alcoholes
- Se debe agregar un mecanismo que facilite el arranque en frío

El proceso consiste básicamente en la fragmentación, en una primera etapa, del almidón en azúcares, y en una segunda la transformación de los azúcares en

etanol. Para concretar en la Figura 1.3 se ejemplifica el ciclo de la producción de bioetanol

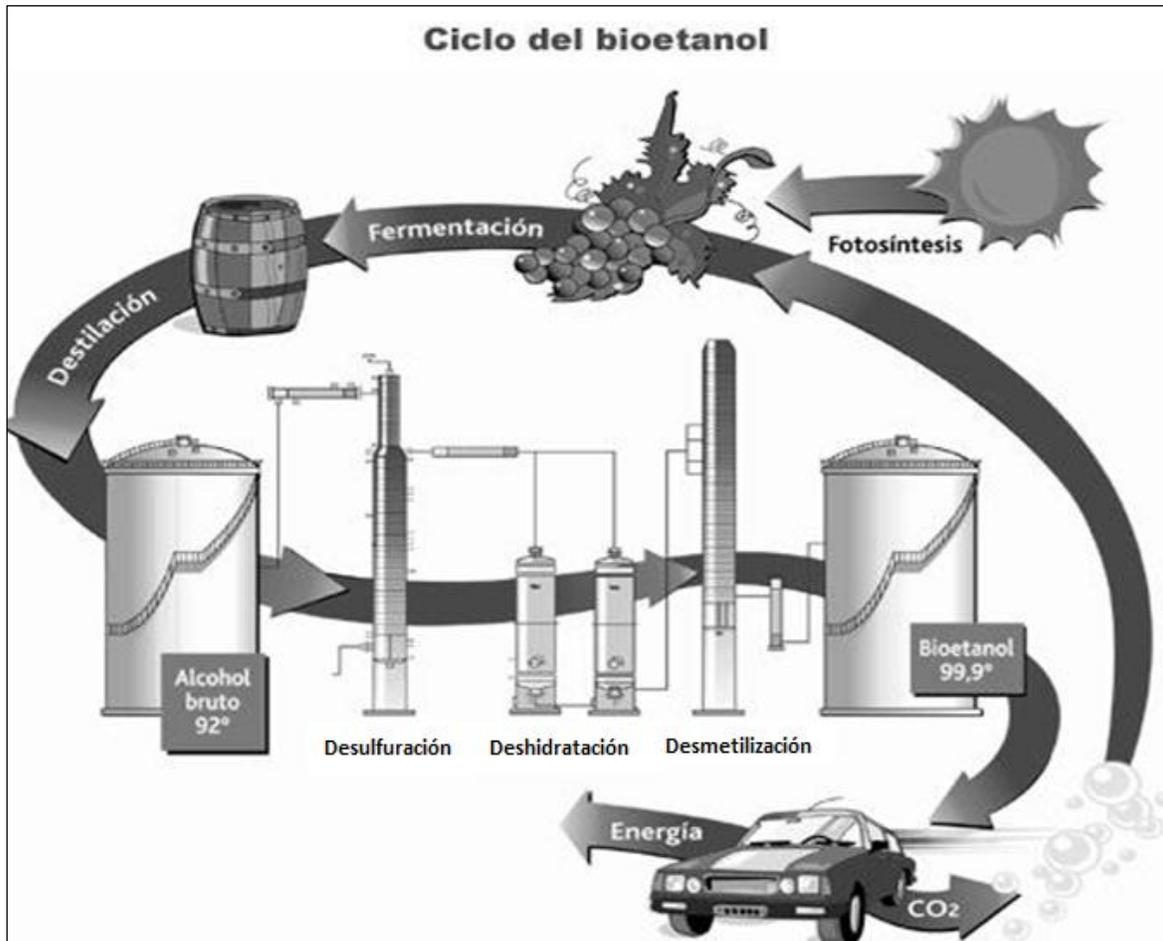


Figura 1.3. Ciclo de la producción del bioetanol

1.2.2. Biodiésel

El biodiésel es un biocombustible líquido producido a partir de los aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. Las propiedades del biodiésel son prácticamente las mismas que las del gasóleo de automoción en cuanto a densidad y número de cetano. Además, presenta un punto de inflamación superior.

Por todo ello, el biodiésel puede mezclarse con el gasoleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan éstos convenientemente. La definición de biodiésel propuesta por las especificaciones ASTM (American Society for Testing and Material Standard, asociación internacional de normativa de calidad) lo describe como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión [García y Garcia, 2006].

El National Biodiésel Board (la asociación de productores norteamericanos de biodiésel) lo define como un combustible compuesto de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites o grasas, vegetales o animales. Este biocombustible se obtiene mediante un proceso químico llamado transesterificación, en el cual los aceites orgánicos son combinados con un alcohol y alterados químicamente para formar un éster etílico o metílico, el cual recibe finalmente el nombre de biodiésel. Estas moléculas resultantes están compuestas por un ácido graso de cadena larga y un alcohol [Castro, 2007].

Uno de los métodos más utilizados y básicos para la producción de biodiésel como se ha mencionado, es el método de transesterificación. En la Figura 1.4 se esquematiza el proceso básico para la producción del biodiésel presentado por la organización Whitman Direct Action (2009). La Figura 1.5 presenta el ciclo del proceso.

De acuerdo a las investigaciones del departamento de energía de los Estados Unidos (USDE), el uso del biodiésel reduce las partículas contaminantes hasta un 65%, lo que a su vez reduce el riesgo de cáncer en la población hasta un 94%. La agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA) estipula que los hidrocarburos no consumidos, los cuales contribuyen significativamente a la destrucción en la capa de ozono, el smog y el cáncer son reducidos un 50% en la combustión del biodiésel [WDA, 2009].

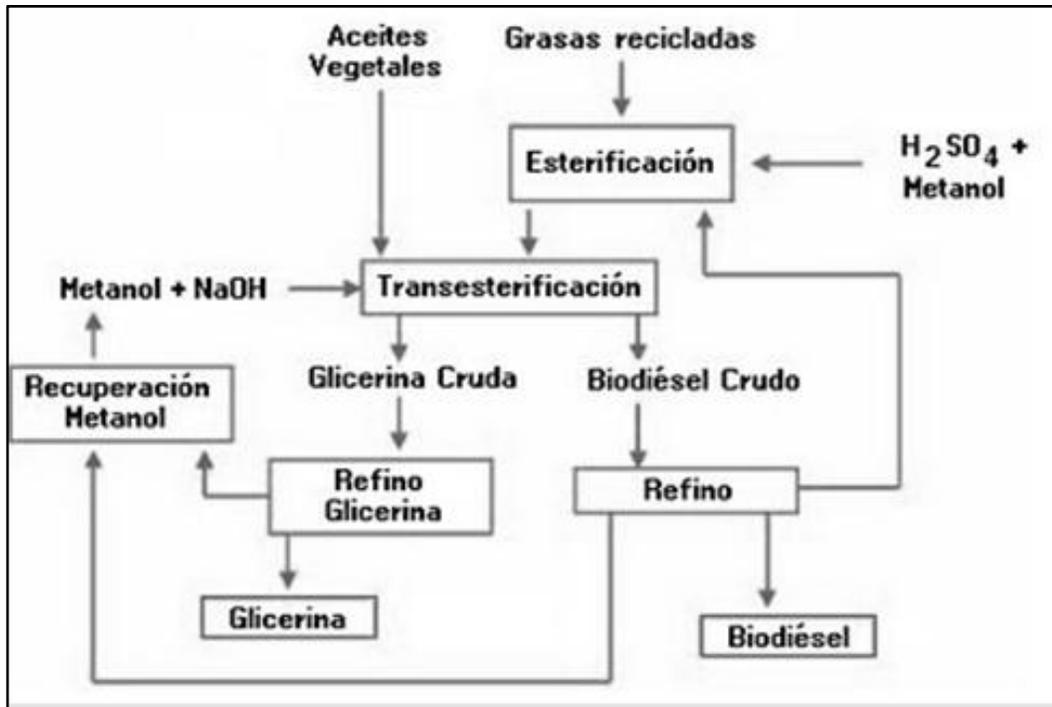


Figura 1.4. Proceso básico para la producción de biodiésel [WDA, 2009]

La EPA también ha descubierto que cinco otros carcinógenos emitidos por el diésel son reducidos por el biodiésel por hasta 50%. De acuerdo a un estudio llevado a cabo por la universidad de Idaho, el uso del biodiésel reduce los óxidos de nitrógeno en la atmósfera por un 10%, este número puede ser incrementado con solo algunas modificaciones de su motor [WDA, 2009].

Dependiendo de su calidad, puede ser empleado directamente en motores diésel o combinado con diésel fósil para aumentar la lubricidad de éste último, ya que el biodiésel suele ser más denso.

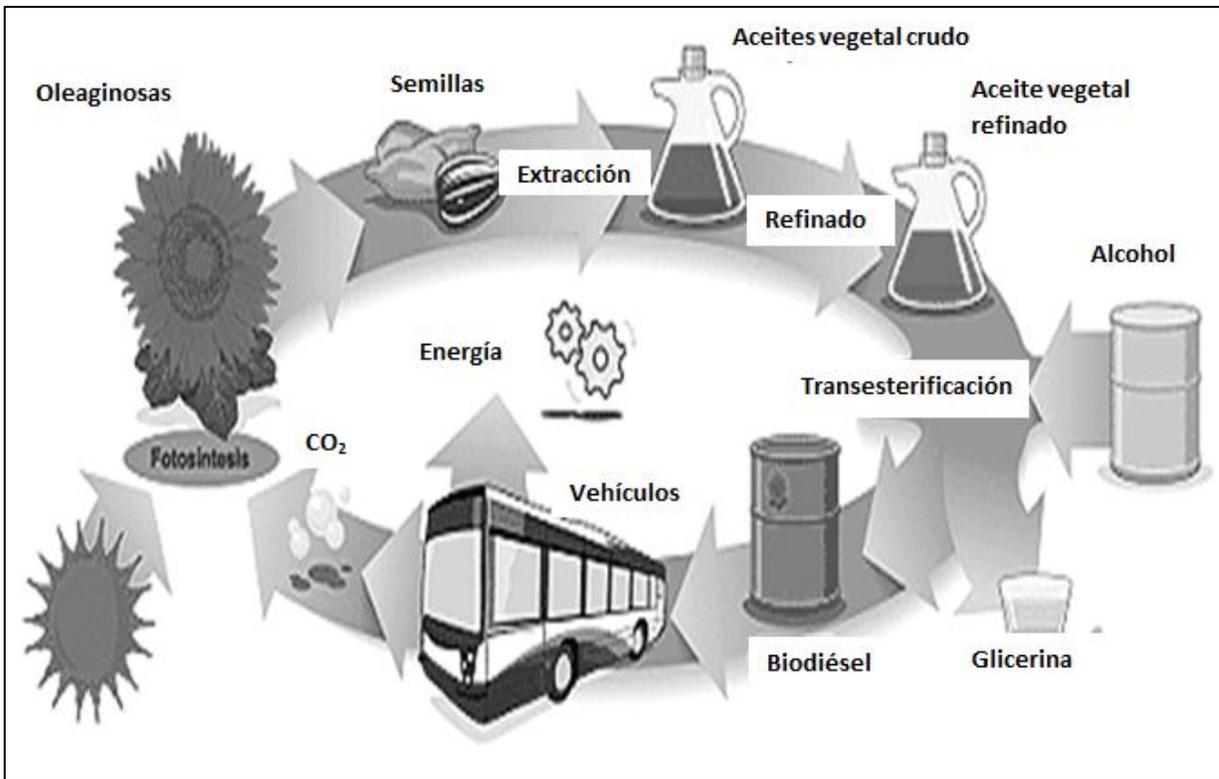


Figura 1.5. Ciclo del proceso para la producción de biodiésel [GAIA, 2008]

Normas generales

Actualmente en México no se cuenta con un marco legal que permita el empleo de biodiésel como combustible en los vehículos automotores, así como el correspondiente que permita normar la calidad y su comercialización.

Uno de los primeros pasos se dio recientemente con la aprobación de la Ley para el Desarrollo y Promoción de los Bioenergéticas y que según sus desarrolladores, permitirá impulsar la agroindustria para la producción de etanol y otros biocombustibles como alternativa para contar con la autosuficiencia energética a través de fuentes renovables. Sin embargo, en ésta no se especifican claramente los mecanismos financieros y fiscales que se utilizarán para detonar y mantener el mercado del etanol. Asimismo en esta ley no se contempla la obtención de biodiésel a partir de grasas animales y desechos de aceites vegetales [CONAE, 2007].

Otro instrumento que está en discusión entre los legisladores es la Ley para el Aprovechamiento de las Fuentes Renovables de Energía, en la cual se pretende cubrir un amplio abanico de diversas fuentes de energía renovables y su posible aplicación (electricidad, térmico, mecánicas, biocombustibles, etc.), de forma compatible con atribuciones de planeación energética del sector.

Dentro de esta ley se propone un programa con metas de penetración de las energías renovables (incluyendo el etanol y el biodiésel para su uso en el transporte), compatible con un crecimiento de la oferta energética nacional. Estas regulaciones establecen las actividades de ejercicio exclusivo del Estado Mexicano por mandato constitucional, las correspondientes a los gravámenes aplicables a la comercialización en el territorio nacional y la importación de los combustibles derivados del petróleo (gasolinas y diésel).

Además de los apoyos otorgados para el consumo de los combustibles en las actividades agropecuarias, el proyecto sobre el desarrollo de los bioenergéticos, así como las especificaciones presentes y futuras que deberán cumplir todos los energéticos obtenidos de fuentes fósiles, los cuáles se emplean tanto en las fuentes fijas (industria y servicios) como en las móviles (vehículos a gasolina y a diésel, combustibles para aviación, etc.) [CONAE, 2007].

Además, se debe destacar el papel de Brasil dentro de su normativa, Brasil es el primer país que inició sus actividades con este enfoque y por tanto se definió en la necesidad de crear las condiciones para promover la producción y uso del etanol y posteriormente del biodiésel [Ajila y Chiliqinga, 2007].

La normativa más relevante de Brasil se lista a continuación:

- En 1938, se expidió la Ley N° 737 sobre la obligatoriedad de la adición de alcohol a la gasolina

- En 1993, se expidió la Ley Nº 8.723, que dispone la obligatoriedad de la mezcla de alcohol anhidro y gasolina;
- En 2000, se estableció el Decreto Nº 3.546, con el cual se crea el Consejo Interministerial del Azúcar y del Alcohol (CIMA), para definir la política del sector;
- En 2005, se pone en vigencia la Ley 11.097/2005, que establece porcentajes mínimos de mezcla de biodiésel/diésel y define a la Agencia Nacional de Petróleo como órgano responsable por la regulación;
- En 2005, se expide la Ley 11.116/2005, que establece el modelo tributario federal y crea el concepto de “combustible social” para el biodiésel.

A continuación se nombran de los puntos más importantes sobre legislación y normas de biocarburantes en España [BS, 2010].

Legislación y Tratados

- Real Decreto 1088/2010: Especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes.
- Proyecto Orden Fomento de los Biocarburantes.
- REAL DECRETO 774/2006, de 23 de junio, por el que se modifica el Reglamento de los Impuestos Especiales, aprobado por el Real Decreto 1165/1995, de 7 de julio.
- DIRECTIVA 2003/30/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 8 de mayo de 2003 relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.
- REAL DECRETO 1700/2003, de 15 de diciembre, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes.
- Tratado del Protocolo de Kioto en español.

- REAL DECRETO 61/2006, de 31 de enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes.
- Real Decreto de 7 de julio de 1995, nº 1165/95, por el que se aprueba el Reglamento de Impuestos Especiales.
- Real Decreto de 7 de julio de 1995, nº 1165/95, por el que se aprueba el Reglamento de Impuestos Especiales.
- Ley 40/1995 de 19 de diciembre, por la que se modifica la Ley 38/92 de 28 de diciembre de Impuestos Especiales.
- Llei 31/2002 de 30 de desembre de Mesures Fiscals i Administratives en relació amb l'impost sobre vendes a minoristes.
- Ley 53 de 30 de diciembre de 2002 de Medidas Fiscales Administrativas y de Orden Social, por la que se modifica el Registro de Tributación de los biocarburantes en el Impuesto sobre Hidrocarburos.
- Real Decreto 1739/2003 de 19 de diciembre, por el que se modifican el Reglamento de los Impuestos Especiales aprobado por Real Decreto 1165/1995 de 7 de julio y el Real Decreto 3485/00 de 29 de diciembre.
- DIRECTIVA 2003/96/CE del consejo de 27 de octubre de 2003 por la que se reestructura el régimen comunitario de imposición de los productos energéticos y de la electricidad.

Normas

- Norma UNE EN 14214/2003. Los esteres metílicos de los ácidos grasos (FAME), denominados biodiésel, son productos de origen vegetal o animal, cuya composición y propiedades están definidas en la norma EN 14214.
- European Standard prEN 14214 Final Draft. October 2002.

1.3.- Usos del biodiésel

El biodiésel ofrece diversas posibilidades de mezclas para la obtención de biocombustibles con los siguientes nombres y propiedades:

- B20: El biocombustible B20 significa una mezcla del 20% de biodiésel y el 80% de diésel normal. El B20 es la mezcla de biocombustible de biodiésel más utilizada en EEUU y en otros países se comercializa con amplia aceptación tanto el B20 como el B100.

- B100: El biocombustible B100 significa biodiésel al 100% sin mezcla alguna con diésel normal. Es un producto 100% ecológico con altas reducciones de emisiones nocivas a la atmósfera. Su único inconveniente es que en los motores de vehículos antiguos (al parecer anteriores a 1994) es preciso reemplazar los conductos de goma del circuito del combustible por otros materiales, debido a que el biodiésel ataca la goma, aunque hay varios estudios que indican que no es necesaria ninguna modificación en los motores [DOE, 2006].

1.3.1 Uso del biodiésel puro

El biodiésel puro (B100, como se conoce en la nomenclatura técnica asumida por varios países, donde B representa al biodiésel y 100 representa al porcentaje de mezcla con diésel. En este caso 100 porque la «mezcla» es 100% de biodiésel y 0% de diésel) tiene propiedades físicas y químicas similares a las del diésel de petróleo. Por lo tanto puede ser utilizado con los mismos equipos y motores que el diésel con poca o ninguna modificación [DOE, 2006].

1.3.2 Uso del biodiésel en mezclas

La forma más común de utilizar el biodiésel es en mezclas, en diferentes porcentajes, con el diésel de petróleo, es decir, en forma de aditivo.

Este enfoque tiene las siguientes ventajas:

- Se reducen los problemas de uso en climas fríos.
- Se evitan los problemas de incompatibilidad del biodiésel con el caucho y otros plásticos de mangueras y empaquetaduras.
- Se reduce el efecto de solvente.
- Se mejoran las emisiones, sin reducir significativamente la potencia y torque.
- Diferentes países fomentan determinados porcentajes de mezcla, según los objetivos que quieran alcanzar.
- Si se desea promover el empleo en el sector agropecuario mediante la producción de aceites vegetales para biodiésel, se debe tener en cuenta la capacidad de producción local de oleaginosas.

Este es el enfoque de Brasil – que establece mezclas del 2% en un inicio y luego del 5% - y de la Comunidad Europea – con diferentes enfoques de mezcla según países [DOE, 2006].

- Si el objetivo es mejorar la calidad del aire en las ciudades, se requiere mezclas de al menos 20% ó 30% de biodiésel.
- Con mezclas mayores al 20-30% se logran mayores beneficios de reducción de emisiones de CO, material particulado e hidrocarburos, pero las emisiones de NOx pueden subir (dependiendo del tipo de motor). De importancia especial es la reducción en las emisiones de hidrocarburos policíclicos aromáticos y otros compuestos carcinogénicos o tóxicos que se encuentran normalmente en los escapes del diésel.

Sin embargo, con estos niveles de mezcla se debe tener cuidado con el uso del combustible en climas fríos (por debajo de 0°C), con el efecto de disolución y limpieza del biodiésel, y con compatibilidad con los materiales de las mangueras y empaquetadoras [DOE, 2006].

1.4.- Producción actual y proyectable del uso del biodiésel de México

1.4.1 Mercado de aplicación

México cuenta con un incipiente mercado de automóviles con motores diésel por lo que se considera que el mayor uso de esta bioenergética está en los camiones dedicados al transporte de pasajeros, así como el de mercancías que generalmente emplean motores diésel. Sin embargo, cabe mencionar que Europa –principal mercado del biodiésel- cuenta con un mercado muy amplio de automóviles diésel y actualmente algunos fabricantes como Volkswagen han anunciado que sus motores diésel pueden operar con un B100. Aunque otros más conservadores como Citroën y Peugeot indican que sus actuales motores pueden emplear hasta una mezcla B30.

En el Reino Unido, los fabricantes de automóviles mantienen su garantía si no se excede en un 5% de biodiésel. Por su parte, Scania una de los fabricantes más importantes de Europa de vehículos para transporte de carga y pasajeros, indica a sus clientes que sus motores pueden emplear biodiésel hasta mezclas B5 sin problema alguno. Por lo que se considera que este fabricante puede convertirse en un actor importante en el mercado mexicano de los biocombustibles.

Ventajas y desventajas del empleo del biodiésel de acuerdo al proyecto de evaluación de biodiésel del SENER en el 2006

El SENER (2006) realizó una evaluación donde definió cuales serían las ventajas y desventajas de emplear el biodiésel en México, tanto en términos ecológicos como económicos, a continuación se enlistan estas ventajas y desventajas.

Ventajas:

- Se puede obtener a través de fuentes renovables, así como de aceites reciclados.

- En México se pueden emplear varios tipos de cultivos oleaginosos para su obtención, la palma africana es la opción más rentable debido a que se cuenta con alrededor de 2.5 millones de hectáreas con buen potencial para su cultivo, localizadas en los estados de Chiapas, Campeche, Guerrero, Michoacán, Oaxaca, Quintana Roo, Tabasco y Veracruz.
- El uso de biodiésel permite reducir emisiones contaminantes como es el caso del monóxido de carbono, hidrocarburos, así como partículas (en la medida en que se emplea una mezcla con mayor contenido de biodiésel, las emisiones de los contaminantes citados tienden a reducir considerablemente)
- Tiene mayor lubricidad y por tanto permite alargar la vida del motor y reducir su ruido. (con una mezcla de 1% de biodiésel puede mejorar la lubricidad en un 30%)
- Mayor poder disolvente, que hace que no se produzcan depósitos de carbón en los conductos internos del motor y por tanto permite mantener limpio el interior de este. Asimismo mantiene limpios los inyectores

Desventajas:

- Las emisiones de óxidos de nitrógeno generalmente se incrementan debido a al incremento de presión y temperatura en la cámara de combustión.
- La potencia del motor disminuye y el consumo de combustible se incrementa debido a que el poder calorífico de este bioenergético es menor que el del diésel de origen fósil.
- Al ser el biodiésel un mejor solvente ataca toda aquella pieza construida a partir de caucho o goma, por ejemplo las mangueras y juntas de motor.
- No se puede almacenar por mucho tiempo, más de 21 días, debido a que se degrada.
- El empleo de mezclas con más de 30% de biodiésel puede presentar problemas de solidificación en frío, lo que obstruiría el sistema de alimentación de combustible del motor.

1.4.2. Prospectiva del biodiésel

El uso del biodiésel en los vehículos automotores se debe apreciar como una alternativa para preservar los recursos petrolíferos del país y mitigar los gases de efecto invernadero. Sin embargo desde el punto de vista de ahorro de energía se requieren hacer pruebas para evaluar el impacto que tendría en el rendimiento de combustible; debido a que en la bibliografía consultada se observaron posiciones encontradas respecto a este tema. En lo que respecta a las emisiones contaminantes, si bien es cierto que el uso de mezclas biodiésel – diésel permiten una reducción de éstas, no resulta lo mismo en los NOx, los cuales se incrementan. Aunque algunos fabricantes han desarrollado técnicas para mitigar este problema empleando diésel con muy bajo contenido de azufre (menos de 10 ppm).

Se considera que México cuenta con áreas de oportunidad para emprender proyectos que permitan la introducción del uso de biodiésel en vehículos automotores, principalmente en el ramo de vehículos automotores destinados al transporte de carga y pasajeros. Sin embargo para que estos sean viables se requiere contar con algunos elementos indispensables como concertar las estrategias necesarias entre el gobierno federal, gobiernos estatales, instituciones de investigación, fabricantes de vehículos automotores, agricultores, empresarios, así como las cámaras del autotransporte de carga y pasaje que permitan impulsar el uso masivo del biodiésel en nuestro país. Como una medida indispensable para fincar las bases del desarrollo de una posible industria del biodiésel en México es necesario contar con mayores recursos aplicados a instituciones de investigación dedicadas a los biocombustibles [SENER, 2006].

1.4.3. Balance Ecológico

Dado su carácter de combustibles fósiles, el petróleo y sus derivados contienen bióxido de carbono que ha estado almacenado en el subsuelo por millones de

años. De tal forma que cuando se queman le suman a la atmósfera una cantidad de bióxido de carbono que no estaba presente en su equilibrio. Actualmente es tal la cantidad de bióxido de carbono de origen fósil que se agrega a la atmósfera, ha generado un desbalance provocando lo que se conoce como calentamiento global.

En cambio, el bióxido de carbono contenido en los biocombustibles es el que capturaron los cultivos en su ciclo de vida, de tal forma que cuando se quema el biocombustible le regresamos a la atmósfera una cantidad de bióxido de carbono que pertenece a su equilibrio y será vuelta a capturar por las plantas. Así, el equilibrio consiste en emplear la misma cantidad de bióxido de carbono que las materias primas absorben por medio de la fotosíntesis.

La mayoría de los trabajos publicados en esta área coinciden en reportar que hay una disminución significativa en la emisión de bióxido de carbono cuando se usan biocombustibles en lugar de los combustibles convencionales. El uso de biocombustibles presenta las siguientes ventajas:

- Reducen la alta dependencia hacia los combustibles fósiles.
- Debido al desarrollo tecnológico en la producción de biocombustibles y a las tendencias del precio del petróleo, en un futuro cercano la conveniencia de usar biocombustibles será todavía más alta.
- Promueven la agricultura debido a la alta demanda de cultivos energéticos.
- Crean empleos, tanto en la agricultura como en la industria de producción de biocombustibles.
- Reducen la emisión de bióxido de carbono y con ello el calentamiento global.

1.5.- Materias primas utilizadas para producir biodiésel

Cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel (girasol, colza, soja, aceites de fritura usado, sebo de vaca, etc). Por lo tanto, hay numerosas fuentes para la producción de este, en la Tabla 1.4 se

definen varios ejemplos de las principales fuentes de materia prima de acuerdo al tipo de aceite del que provienen.

Dado que el insumo principal es el aceite vegetal, resulta importante conocer las posibilidades agrícolas disponibles para producirlo. Los litros de aceite (biodiésel) que se obtienen por hectárea y por año, dependerán del cultivo que da origen al aceite vegetal [BS, 2010].

Algunos de los más comunes son:

- Soja (*Glicine max*): 420 litros
- Arroz (*Oriza sativa*): 770 litros
- Tung (*Aleurites fordii*): 880 litros
- Girasol (*Helianthus annuus*): 890 litros
- Maní (*Arachis hipogaea*): 990 litros
- Colza (*Brassica napus*): 1,100 litros
- Ricino/tartago (*Ricinus communis*): 1,320 litros
- Jatropha/tempate/piñon (*Jatropha curcas*): 1,590 litros
- Aguacate, palta (*Persea americana*): 2,460 litros
- Coco (*Cocos nucifera*): 2,510 litros
- Cocotero (*Acrocomia aculeata*): 4,200: litros
- Palma (*Elaeis guineensis*): 5,550 litros

Aceites vegetales convencionales

Las materias primas utilizadas convencionalmente en la producción de biodiésel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza (Europa), la soja (Estados Unidos) y el coco (Filipinas); y los aceites de frutos oleaginosos como la palma (Malasia e Indonesia). Por razones climatológicas, la colza (*Brassica napus*) se produce principalmente en el norte de Europa y el girasol (*Helianthus annuus*) en los países mediterráneos del sur, como España o Italia [Biodisol, 2010].

Tabla 1.4. Diferentes fuentes, para la producción de biodiésel [Elaborada a partir de Biodisol, 2010]

| Tipo de aceite | Fuentes |
|---|---|
| Aceites vegetales convencionales | Aceite de girasol, de colza, de soja, de coco y de palma. |
| Aceites vegetales alternativos | Aceite de <i>Brassica carinata</i> , de <i>Cynara cardunculus</i> , de <i>Camelina sativa</i> , de <i>Crambe abyssinica</i> , de <i>Pogonius</i> , de <u><i>Jatropha curcas</i></u> |
| Aceites de semillas modificadas genéticamente | Aceite de girasol de alto oleico |
| Grasas animales | Sebo de vaca, de búfalo, grasa de pollo y de pescado. |
| Aceites de fritura usados | Desechos comestibles. |
| Aceites de otras fuentes | Aceites de producciones microbianas y microalgas. |

Aceites vegetales alternativos

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. En este sentido, destacan la utilización, como materias primas de la producción de biodiésel, de los aceites de *Camelina sativa*, *Crambe abyssinica* y *Jatropha curcas*. Existen otros cultivos que se adaptan mejor a las condiciones de España y que presentan rendimientos de producción mayores. En concreto, se trata de los cultivos de *Brassica carinata* y *Cynara cardunculus* [Biodisol, 2010].

La *Brassica carinata* es una alternativa real al secano y regadío extensivo. La *Cynara cardunculus* es un cultivo plurianual y permanente, de unos diez años de ocupación del terreno, y orientado fundamentalmente a la producción de biomasa,

aunque también pueden aprovecharse sus semillas para la obtención de aceite. Se obtienen de 2,000 a 3,000 kilogramos de semillas, cuyo aceite sirve de materia prima para la fabricación de biodiésel [BS, 2010].

Aceites vegetales modificados genéticamente

Los aceites y las grasas se diferencian principalmente en su contenido en ácidos grasos. Los aceites con proporciones altas de ácidos grasos insaturados, como el aceite de girasol o de *Camelina sativa*, mejoran la operatividad del biodiésel a bajas temperaturas, pero disminuyen su estabilidad a la oxidación, que se traduce en un índice de yodo elevado. Por este motivo, se pueden tener en consideración, como materias primas para producir biodiésel, los aceites con elevado contenido en insaturaciones, que han sido modificados genéticamente para reducir esta proporción, como el aceite de girasol de alto oleico [SENER, 2006].

Aceites de fritura usados

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. 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 como biocombustible. Además, como valor añadido, la utilización de aceites usados significa la buena gestión y uso del residuo, el informe sobre el marco regulatorio de los carburantes propone reciclar aceite de fritura en biodiésel, este aceite da problemas al depurar el agua; sin embargo, su recogida es problemática. La Comisión Europea propone que el Ministerio de Medio Ambiente y los Ayuntamientos creen un sistema de recogida de aceite frito, oleinas y grasas en tres etapas: industrial, hostelería y doméstica, con especial atención a su control y trazabilidad debido a su carácter de residuo [SENER, 2006].

Grasas animales

Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, y más concretamente el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación para obtener biodiésel. El sebo tiene diferentes grados de calidad respecto a su utilización en la alimentación, empleándose los de peor calidad en la formulación de los alimentos de animales. La aplicación de grasas animales surgió a raíz de la prohibición de su utilización en la producción de piensos, como salida para los mismos como subproducto [Biodisol, 2010].

Algas (ricas en “sustancias oleosas”)

Las algas son otra fuente de triglicéridos. Las microalgas son microorganismos fotosintéticos que convierten la luz solar, el agua y el dióxido de carbono en biomasa de algas. Las algas son más productivas que el maíz o la soja, ya que cada célula es una fábrica. A diferencia del maíz, las algas no necesitan ser cultivados en tierras de cultivo y también pueden cultivarse en lugares de agua, como estanques, lagos e incluso mares y océanos. Además, no hay cuestiones relacionadas con la comida [Biodisol, 2010].

Los biólogos han dividido las microalgas en función de su clase (distinguidas por su pigmentación, su ciclo de vida y su estructura celular básica), los 4 grupos más importantes son:

- **Diatomeas:** Estas algas dominan el fitoplancton del océano pero también son encontradas en aguas salobres y dulces. Se conocen aproximadamente 100,000 especies. Las diatomeas contienen silicio en sus paredes.
- **Algas verdes:** Estas algas son también muy abundantes especialmente en agua dulce. Se pueden encontrar como unicelulares o como colonias. Estas algas son las progenitoras evolutivas de las plantas modernas. El

compuesto principal de estas algas es el almidón aunque los aceites se pueden producir bajo ciertas condiciones.

- Algas verdes-azuladas: estas algas debido a su estructura y organización están mucho más cerca de las bacterias, pero desempeñan un papel importante en la fijación de nitrógeno de la atmosfera. Se conocen unas 2,000 especies en una gran diversidad de hábitats.
- Algas doradas: Estas algas son similares a las diatomeas. Su pigmento es más complejo y pueden encontrarse en un color amarillo, marrón o naranja. Se conocen alrededor de 1,000 especies, principalmente en agua dulce. Su composición bioquímica es similar a las diatomeas. Las algas doradas producen aceites y carbohidratos como compuestos almacenados.

1.6.- Análisis del ciclo de vida de la producción de biodiésel

El análisis del ciclo de vida (ACV) es una técnica para evaluar los aspectos medioambientales y los potenciales impactos asociados con un producto mediante (UNE-EN-ISO 14040-43):

- La recopilación de un inventario de las entradas y salidas de materia, energía y emisiones
- La evaluación de los potenciales impactos medioambientales asociados
- La interpretación de los resultados

El ACV trata los aspectos ambientales e impactos ambientales potenciales a lo largo de todo el ciclo de vida de un producto desde la adquisición de la materia prima, pasando por la producción, utilización, tratamiento final, reciclado, hasta su disposición final. Hay cuatro fases en un estudio de ACV:

- a) Definición del objetivo y el alcance.
- b) Análisis del inventario.
- c) Evaluación del impacto ambiental
- d) Interpretación.

Debido a que el ACV considera todas las etapas del ciclo de vida de un producto o servicio, se pueden llegar a conocer todos los impactos ambientales asociados e identificar su origen y magnitud. De esta manera, se pueden determinar en qué áreas o procesos están las oportunidades para reducir los impactos ambientales y también reconocer mejoras aparentes que no contribuyen a mejorar el problema sino a direccionarlo a otro lugar. Por lo tanto, el ACV contribuye brindando información de calidad para la toma de decisiones sobre los patrones de producción y consumo, políticas y estrategias de gestión [Ruíz, 2007].

En la figura 1.6, se presenta un diagrama del ACV para combustibles alternativos, en general.

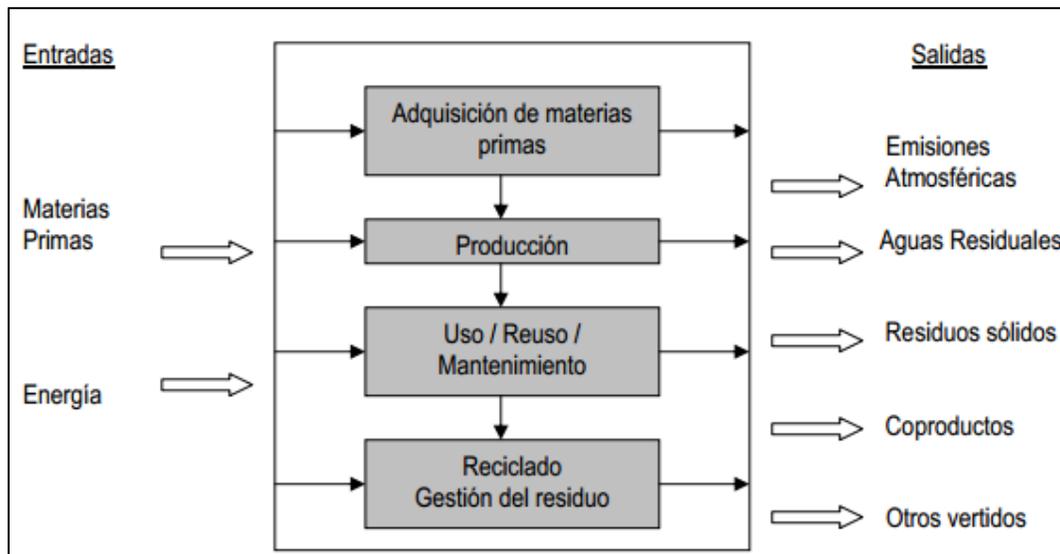


Figura 1.6. Análisis del ciclo de vida para combustibles alternativos [Lechón y col., 2006]

La distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero en las distintas etapas del ciclo de vida de diferentes mezclas de biodiésel se puede observar en la Figura 1.7. Es importante resaltar una cantidad promedio de emisiones de gases de efecto invernadero originadas en la producción, distribución y uso de las mezclas estudiadas, lo cual se representa en la Figura 1.8.

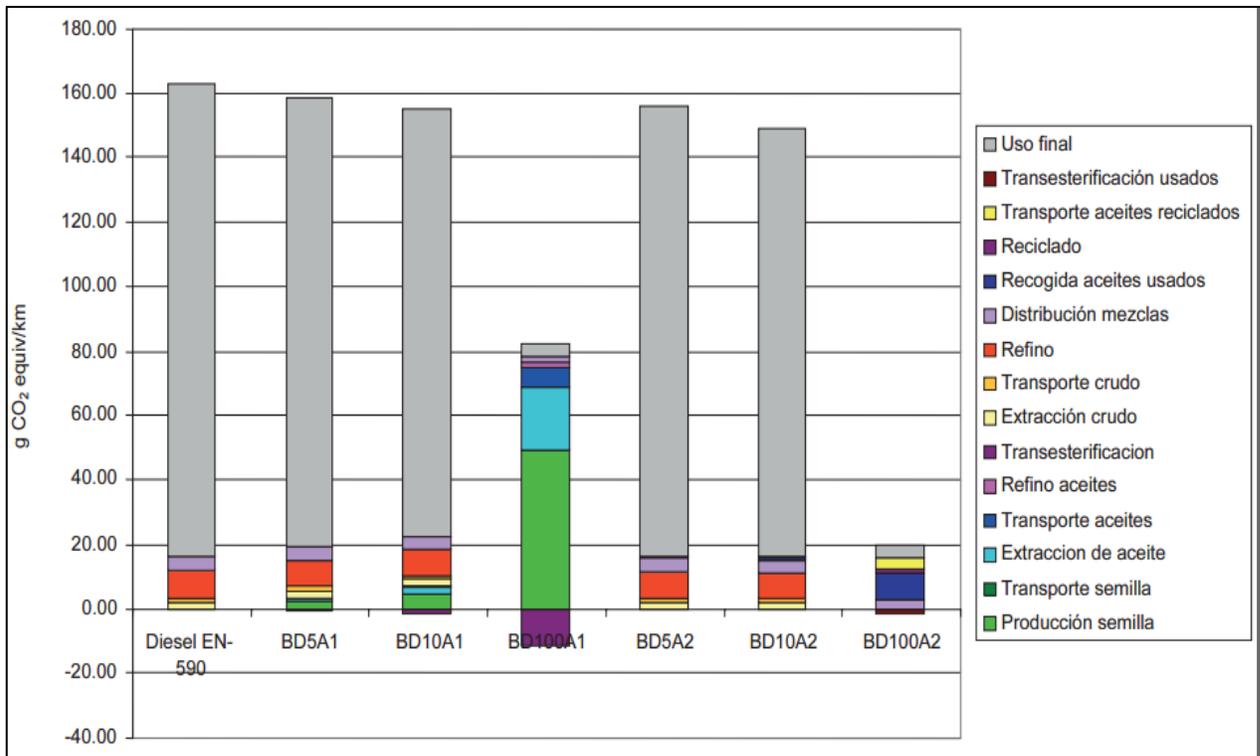


Figura 1.7. Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero en las distintas etapas del ciclo de vida [Lechón, 2006]

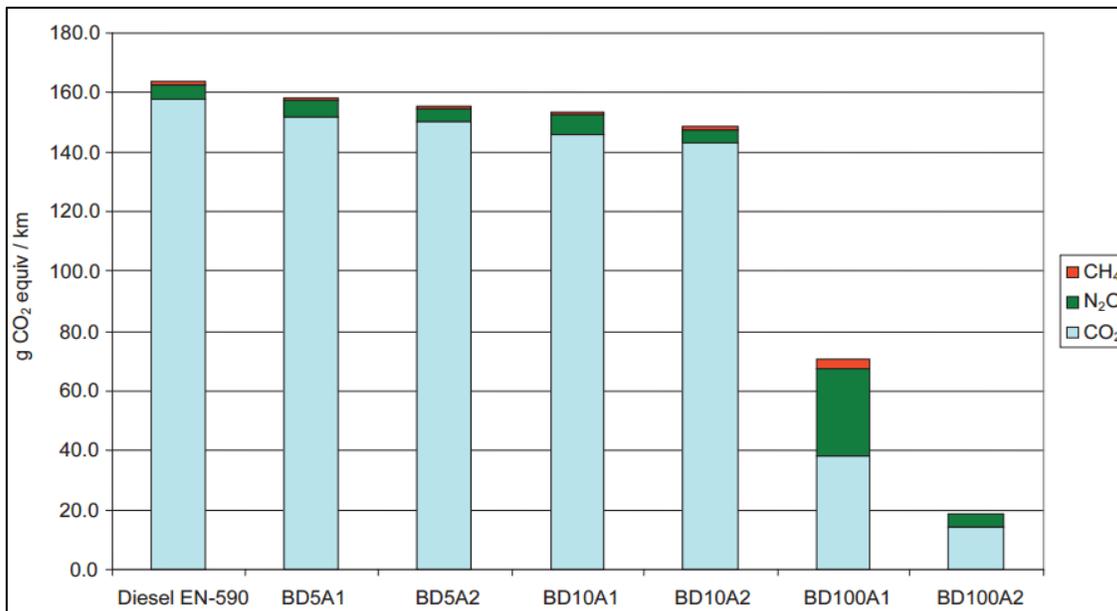


Figura 1.8. Cantidad promedio de emisiones de gases de efecto invernadero originadas en la producción, distribución y uso de diferentes mezclas de biodiésel [Lechón, 2006]

Capítulo 2. Fundamentos

2.1.- Producción de biodiésel

Para generar biodiésel a partir de plantas, primero debe obtenerse el aceite contenido en sus semillas, ya sea por medio del prensado mecánico o mediante la extracción química empleando solventes. En cambio, si se trata de aceite de cocina usado, debe someterse a una limpieza que remueva todos los sobrantes de alimento, calentándolo y colándolo. Si se trata de aceite a partir de grasa animal, también debe pasar por un proceso de limpieza y estabilización de su contenido de ácidos grasos libres.

Una vez que se tiene el aceite base limpio, se le somete al proceso principal, conocido como transesterificación, en el que se separan sus componentes para obtener biodiésel y glicerina. Este proceso se realiza mezclando el aceite con una pequeña parte de metanol y otra de algún catalizador base (como el hidróxido de sodio -NaOH-), mientras se calienta y se mueve. Al final de este proceso, la glicerina, que es más pesada, se va al fondo del contenedor, mientras que el diésel se queda en la parte superior [Biodisol, 2010]. Para finalizar el proceso, el biodiésel es sometido a procesos de limpieza y refinación hasta que alcanza los estándares adecuados.

Modelos de producción

Los modelos de producción de biodiésel se definen dependiendo del nivel de ácidos grasos libres (o FFA, por sus siglas en inglés) que posea la materia prima a procesar. Si éstos son inferiores al 5% se les aplica un proceso cuyo paso principal se llama transesterificación; si son mayores al 5%, además del proceso de transesterificación, requieren de un proceso previo que se llama esterificación para bajar los ácidos grasos libres a menos de 5% [SENER, 2006]. Generalmente, los aceites que provienen de plantas tienen menos de 5% de ácidos grasos libres, mientras que los aceites de cocina usados o las grasas animales tienen más de 5%. Hay tres pasos básicos en la producción de biodiésel a partir de grasas o

aceites, la transesterificación o esterificación, el procesamiento de metilesteres y la purificación de glicerina, este proceso se explica a detalle en la Figura 1.8. A continuación se definen cada uno de los pasos principales, durante la producción del biodiésel.

Esterificación

Este proceso se aplica solamente a las grasas primarias que contienen un alto nivel de ácidos grasos libres. Estos ácidos son de importancia determinante en la producción de biodiésel porque si su nivel es alto, el biodiésel resultante se hará sólido ante temperaturas bajas. La esterificación sirve para retirar a los ácidos grasos libres para dejar al aceite base con una concentración de éstos que sea inferior al 1%. Es especialmente importante para el caso del biodiésel proveniente de grasas animales o aceites de reutilizados, puesto que el nivel de ácidos grasos libres presentes en la materia prima varía de lote en lote. Por lo tanto, el control de calidad en la planta de producción es un elemento crítico. No sucede así con las grasas provenientes de cultivos, porque casi no tienen variaciones sobre el nivel de tales ácidos. En este proceso se lleva a cabo agregando un catalizador ácido (como el ácido sulfúrico) y metanol a la grasa, lo que hace que los ácidos grasos se separen, generando de una parte un aceite bajo en ácidos grasos libres.

Transesterificación

Definimos transesterificación, como el proceso en el que el aceite se separa en glicerina por una parte y biodiésel por la otra, utilizando un catalizador base como el hidróxido de sodio y un alcohol como el metanol. El biodiésel se dirige a la fase de lavado, mientras que la glicerina es sometida a un proceso de refinación y desmetanolización, puesto que ésta se queda con la mayor parte del metanol empleado. El biodiésel que queda después de este proceso todavía tiene impurezas que hay que retirar.

Lavado

El lavado se hace mediante el uso de agua y consiste en retirar del biodiésel cualquier sustancia que sea soluble al agua, aprovechando que los aceites como el biodiésel no son solubles en agua. De esta fase se retira más glicerina, que puede enviarse al proceso de refinación de la misma.

Deshidratado

En este paso se quita el agua que pudo quedarse del proceso de lavado. Se realiza calentando el biodiésel para que se evapore el agua.

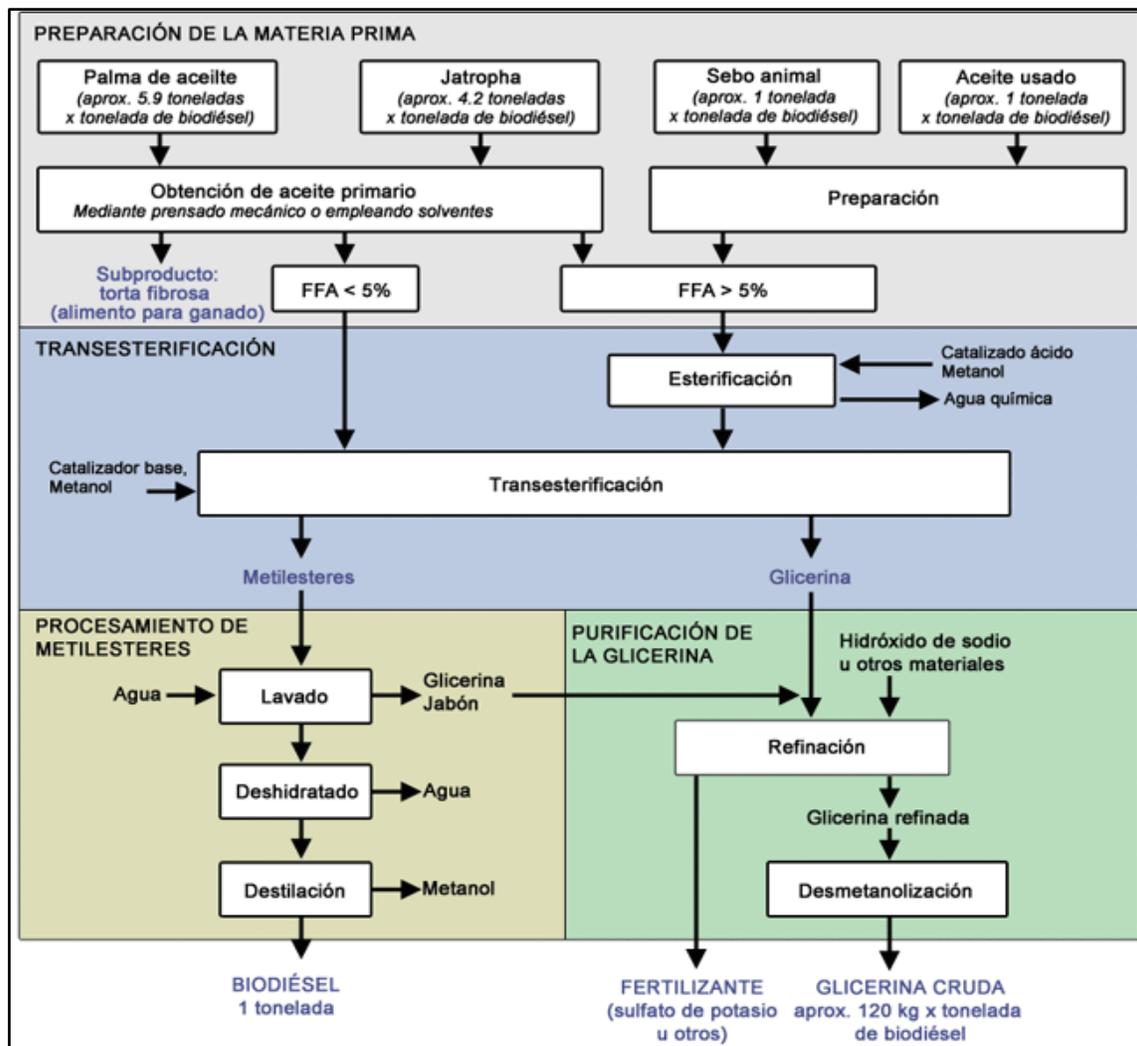


Figura 1.9. Esquema general del proceso de producción de biodiésel [SENER, 2006]

2.1.1.- Materia primas

2.1.1.1.- Producción en el mundo

Para referirnos las estadísticas sobre la producción de biodiésel en el mundo, a partir de la materia primar que hemos mencionado, se hace un enfoque en ciertos países que han desarrollado su producción.

I. Producción de biodiésel en Argentina

En la Tabla 2.1 se definen las principales fuentes de aceites vegetales en la República Argentina.

Tabla 2.1. Estadísticas del complejo oleaginoso argentino [IICA, 2010]

| Cultivo | Área sembrada (miles de ha) Ciclo 06-07 | Producción granos (miles de t) Ciclo 06-07 | Producción aceite (miles de t) 2007 | Producción pellets y expellers (miles de t) 2007 |
|----------------|--|---|--|---|
| Soja | 16,141.0 | 47,483 | 6,962.6 | 28,085.9 |
| Girasol | 2,381.0 | 3,498 | 1,223.5 | 1,315.6 |
| Maní | 216.0 | 600 | 38.4 | 55.8 |
| Algodón | 404.0 | 545 | 11.6 | 24.9 |
| Cártamo | 75.5 | 58 | 14.8 | 24.4 |
| Lino | 29.0 | 34 | 4.4 | 8.5 |
| Colza | 10.5 | 11 | 0.1 | 0.1 |

En la Tabla 2.2 se definen los requerimientos potenciales de materia prima agrícola para la aplicación de la legislación en la República de Argentina en la ley 26,903 en el 2010.

Para profundizar en la estadística argentina, en la Tabla 2.3 se definen datos sobre algunos cultivos referidos anteriormente, incluido el detalle del desempeño potencial esperado en rendimiento agrícola e industrial en la República de Argentina.

Tabla 2.2. Área agrícola necesaria. [INTA, 2010]

| Cultivos | Rendimiento (ton/ha) | Requerimientos de materia prima agrícola | | | |
|-----------------------|----------------------|--|-------------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | | Coeficiente de conversión (BC/ton MP) | Litros de BC requeridos por Ley (L) | Volumen Producto (t) | Área agrícola necesaria (ha) |
| Colza | 2.70 | 440 | 886,152,700 | 2,013,983 | 745,920 |
| Girasola convencional | 2.15 | 465 | 886,152,700 | 1,905,705 | 886,374 |
| Girasol SD | 2.10 | 465 | 886,152,700 | 1,905,705 | 907,479 |
| Girasol SD T.P. | 2.65 | 465 | 886,152,700 | 1,905,705 | 719,134 |
| Soja 1° convencional | 2.80 | 180 | 886,152,700 | 4,923,070 | 1,758,239 |
| Soja 1° SD | 2.80 | 180 | 886,152,700 | 4,923,070 | 1,758,239 |
| Soja 1° SD T.P. | 4.50 | 180 | 886,152,700 | 4,923,070 | 1,094,016 |
| Soja 2° SD | 2.20 | 180 | 886,152,700 | 4,923,070 | 2,237,759 |

SD - siembra directa; BC- biocombustible; MP – materia prima.

Tabla 2.3. Rendimiento potencial de biodiésel por hectárea (ha), dependiendo de la materia prima [IICA, 2010]

| Cultivo | Rendimiento (kg/ha) | Porcentaje de aceite en semilla | Rendimiento (kg de aceite/ha) | Aceite lt/ha (0.93kg/lt) | Lt/ha | Biodiésel |
|----------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------|-----------|
| Jatropha | 4,000 | 30 | 1,200 | 1,290 | 0% | 1,239 |
| Racino | 2,300 | 45 | 1,035 | 1,113 | 0% | 1,068 |
| Girasol | 1,960 | 45 | 882 | 948 | 0% | 910 |
| Colza | 1,760 | 40 | 704 | 757 | 0% | 727 |
| Soja | 2,970 | 18 | 535 | 575 | 0% | 552 |
| Cártamo | 1,060 | 35 | 371 | 399 | 0% | 383 |

II. Producción de biodiésel en Brasil

Brasil es un país productor de biodiésel desde el 2005, año en el cual el Gobierno Federal lanza el Programa Nacional de Producción y Uso de Biodiésel (PNPB). El

biodiésel se produce esencialmente a partir de tres fuentes, la principal es el aceite de soja y le sigue de lejos las grasas de varias fuentes y el sebo bovino. Entre las tres engloban el 99% de la producción del biodiésel [Furtado, 2009]. El biodiésel se produce esencialmente a partir de tres fuentes, la principal es el aceite de soja y le sigue de lejos las grasas de varias fuentes y el sebo bovino. Entre las tres engloban el 99% de la producción del biodiésel, en la Figura 2.1 se esquematizan las principales fuentes.

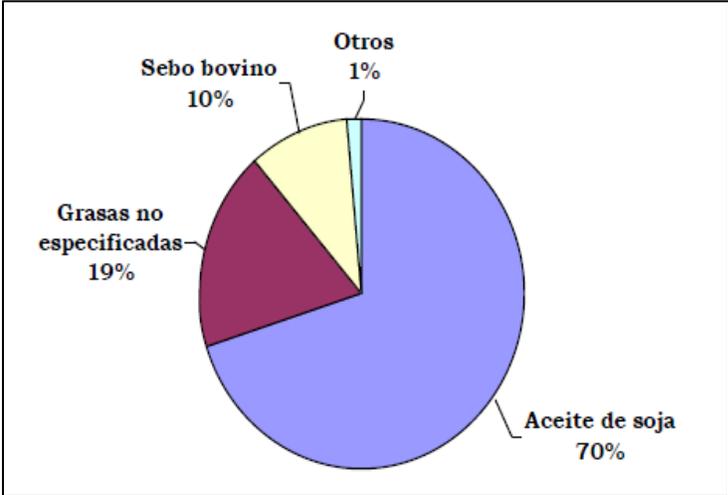


Figura 2.1. Principales fuentes de aceite para biodiésel en Brasil [IICA, 2010]

Brasil, es el primer gran productor de biocombustibles a escala Latinoamericana seguido por Argentina. Con respecto al biodiésel, Brasil produce más de 560 millones de litros anuales con sus seis plantas que se encuentran en funcionamiento y cuenta en la actualidad con varios proyectos y anuncios de inversión. Este país posee las características para convertirse en el principal productor mundial de biodiésel. De hecho el Programa Nacional de Producción y Uso de Biodiésel (PNPB) fue creado en diciembre del año 2003 incluso antes de la introducción legal del biodiésel en la matriz energética brasileña. La producción de biodiésel utiliza como materia prima aceite de soja y de girasol cuyo cultivo lo encuentra posicionado como tercer productor a nivel mundial en ambos casos. Cabe mencionar en este párrafo que Brasil es el primer productor mundial de etanol siendo a su vez el mayor productor de caña de azúcar (insumo básico)

con un volumen de producción en el año 2005 de 17,500 millones de litros de etanol. Además, cuenta en su haber con 300 usinas con una capacidad total instalada de 20,000 millones de litros [Furtado, 2009].

Brasil se consolida como un polo de inversiones masivas para producir combustible diésel de semillas oleaginosas, un negocio millonario con mercado cautivo en el décimo consumidor de energía del mundo. En al menos 15 de los 27 estados del país hay proyectos para sembrar oleaginosas y construir moliendas y refinerías de aceite vegetal para fabricar el “biodiésel” para el mercado nacional y la exportación. El ministerio de Minas y Energía calcula la demanda interna actual en 840 millones de litros, en 1.000 millones para 2008 y en 2.400 millones para 2013. La rentabilidad del biodiésel, su costo de producción y la competitividad frente al diésel del petróleo depende en parte de la oleaginosa utilizada [BS, 2012]. Finalmente en la Tabla 2.4 se presenta a modo de resumen una comparación que sintetiza las distintas situaciones que atraviesan en este momento los principales países de América Latina.

III. Producción de biodiésel en España

A pesar de los buenos datos de crecimiento del consumo de los biocombustibles en España, el sector está atravesando un momento de incertidumbre generada por la importación masiva de productos foráneos, procedentes en su mayoría de Argentina e Indonesia, que ponen en peligro la producción en España.

España tiene capacidad para producir 4,2 millones de metros cúbicos de biodiésel anuales, pero la producción en 2009 fue el 21% de esta cantidad, según los datos aportados por la CNE. Otras fuentes señalan que la producción de biodiésel en España es tan sólo el 10% de la capacidad instalada porque algunas plantas pararon su actividad a lo largo de 2010. Informe biocombustibles. El Informe de la CNE señala que en 2009, en España, se importaron 357.772 m³ de biodiésel (el 30% del consumo nacional) y se produjeron en territorio nacional 907.000 m³, de los cuales, el 18,07% se elaboró con materias primas nacionales y el resto

(81,93%) con materias primas importadas. Según estos datos, se consumieron en el mercado interior 1.169.626 m³, y se exportaron 117.317 m³, lo cual se detalla en la Figura 2.2 y en la Figura 2.3.

Tabla 2.4. Desarrollo de los biocombustibles en los países de América Latina [Pendino, 2008]

| Marco Legal | | Corte Previsto | | Entrada en vigencia |
|-------------|---|----------------|--------|---------------------|
| | | Biodiésel | Etanol | |
| Paraguay | Ley 2.748/05 | 1% | | 2007 |
| | Decreto 7.412/06 | 3% | | 2008 |
| | Res. 234/07 | 5% | | 2009 |
| Uruguay | Ley 17.56/02 | 2% | | 2008 |
| | | 5% | | 2012 |
| Brasil | Programa Nacional de Producción y uso de biodiésel. | 2% | | 2006 |
| | | 2% | | 2008 |
| | | 5% | | 2013 |
| | Programa Brasileño de alcohol | | 25% | 2002 |
| Chile | Ley 19.940/03 | --- | | ---- |
| Colombia | Ley 939/03 | 5% | | 2008 |
| | Res. 180.212 | | | |
| | Res. 180.780 | | | |
| | Res. 181.782 | | | |
| Bolivia | Ley 3.207/05 | 2.5% | | 2005 |
| | | 20% | | 2015 |

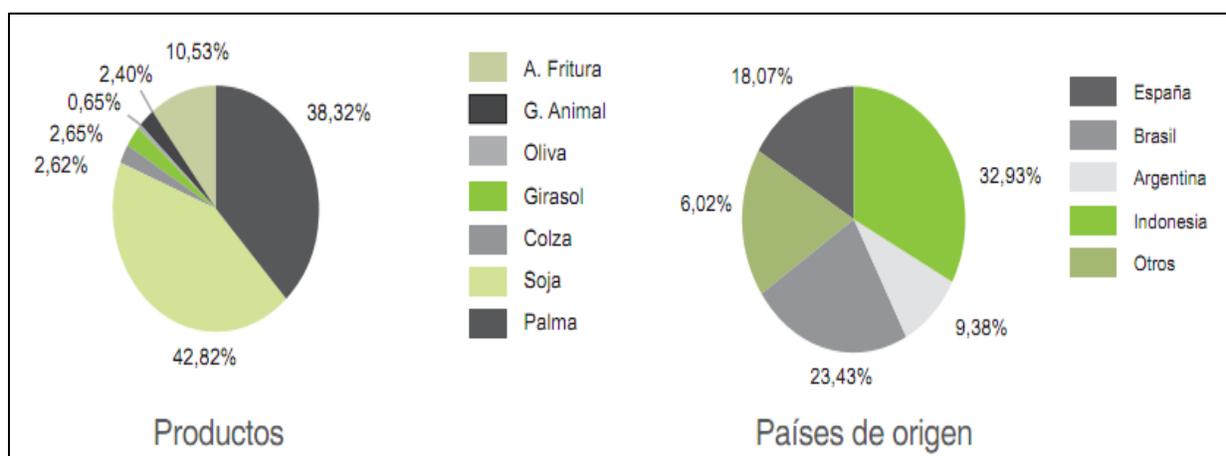


Figura 2.2. Productos y países de origen de las materias primas importadas para elaborar biodiésel en España durante el Año 2009 [Torres y Carrera 2010]

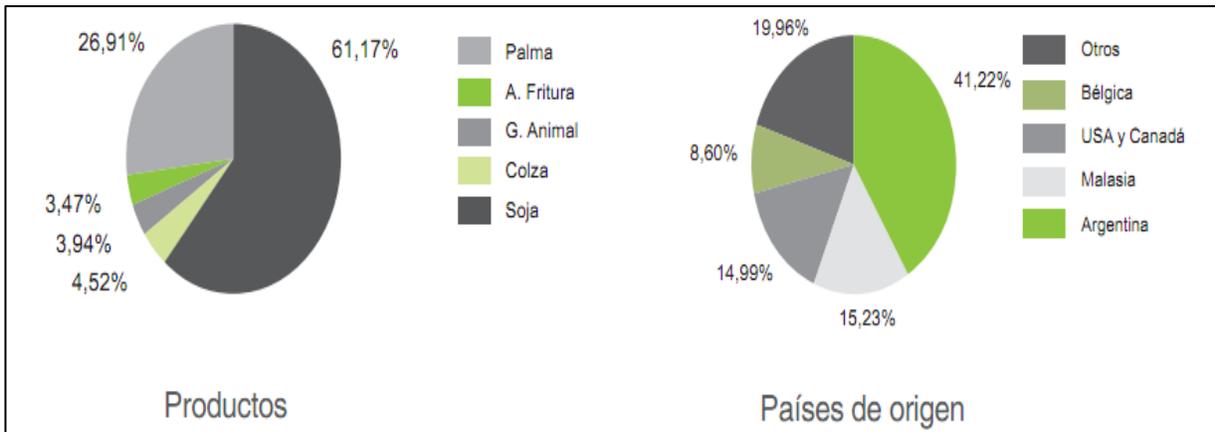


Figura 2.3. Productos y países de origen del biodiésel importado en España durante el Año 2009 [Torres y Carrera, 2010]

En España algo más de la mitad (51%) de todo el consumo de biodiésel efectuado en España en 2007 fuera de producto importado (149,720 t), siendo el resto fabricado en España (142,926 t). Tal como recoge la Figura 2.4 que también pone de manifiesto cómo se trata de un fenómeno novedoso: Las importaciones irrumpieron por primera vez en 2007 [APPA, 2008].

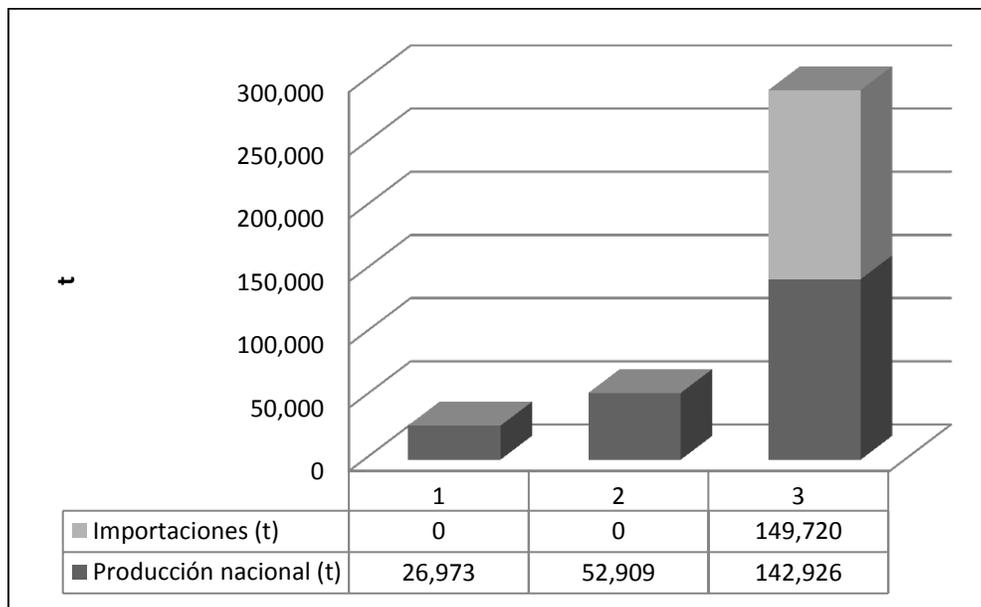


Figura 2.4. Evolución de las ventas de biodiésel en España por origen [APPA, 2008]

En el conjunto del año 2010, el consumo de biocarburantes ha representado el 5,84% de los combustibles de automoción, cumpliendo el objetivo del 5,83% fijado para diciembre de 2010.

2.1.1.2.- Caracterización de la materia prima

Los aceites y grasas pueden ser caracterizados según sus propiedades físicas (densidad, viscosidad, punto de fusión, índice de refracción) o químicas (índice de acidez, índice de yodo, índice de peróxido, índice de saponificación, índice de éster). A continuación se detalla las más importantes para la producción de biodiésel.

Viscosidad. La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. En general, la viscosidad de los aceites desciende con un incremento en la insaturación y con un decrecimiento del peso molecular de sus ácidos grasos [Lawson, 1994].

Índice de acidez. El índice de acidez (IA) es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres (es decir, que no se encuentran unidos a un glicérido) de 1 g de aceite. Se determina mediante la titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH. Un valor elevado para este índice muestra que el aceite contiene una alta cantidad de ácidos grasos libres, ya que ha sufrido un alto grado de hidrólisis. Puede expresarse también como porcentaje de ácido oleico, palmítico o láurico, según el ácido graso que predomine en la grasa en cuestión. Los aceites y grasas refinados deben tener un nivel de ácidos grasos libres inferior al 0,2% como ácido oleico para ser aptos para su uso en alimentación. Sin embargo, los aceites crudos y los usados previamente en frituras, comúnmente tienen un contenido de ácidos grasos libres significativamente superior a éste (2% o más) [Arango y col, 2004].

Este índice es particularmente importante para el proceso de producción de biodiésel (transesterificación), ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador de la transesterificación (NaOH ó KOH) formando jabones (saponificación), lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción de biodiésel. La saponificación no sólo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que además los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación de biodiésel.

Índice de peróxido. El índice de peróxido (IP) mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son los productos de descomposición primaria de la oxidación de las grasas, cualquiera sea su composición. Se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos [Lawson, 1994].

Índice de yodo. El índice de yodo (IY) es el número de miliequivalentes o partes de yodo absorbido por 100 partes de peso de sustancia. Este valor da una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. Un aceite totalmente saturado poseerá un IY = 0, mientras que a mayor cantidad de insaturaciones se fijará en ellos una cantidad proporcional de yodo, incrementándose este índice [Arango y col, 2004].

El grado de insaturación del aceite es importante, en primer lugar, porque está relacionado con el punto de fusión del mismo. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor. Sin embargo, como los aceites naturales están compuestos por diversos ácidos grasos (saturados e insaturados) con distintos puntos de fusión, ellos solidifican en realidad en un rango amplio de temperaturas. Dado que las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen luego de la transesterificación, el punto de fusión del biodiésel está relacionado al del aceite de procedencia. En segundo lugar, a mayor grado de insaturación (mayor índice de yodo) del aceite se obtendrá un biodiésel con menor índice de cetano, propiedad importante para la calidad de la combustión en el motor

[Mittelbach, 1996]. En la Tabla 2.5 se observan los índices de yodo, números de cetano y puntos de fusión de algunos aceites y grasas comunes y sus metil-ésteres.

En tercer lugar, los aceites insaturados tienden a oxidarse más fácilmente debido a la escasez de átomos de hidrógeno en su composición. En los puntos donde se encuentran las insaturaciones, las cadenas son atacadas por el oxígeno, dando lugar a la formación de peróxidos y, a partir de éstos, de polímeros entre las distintas cadenas de ácidos grasos.

Estos polímeros, en el biodiésel, llevan a la formación de depósitos sólidos en el motor o al deterioro del aceite lubricante. Este efecto se incrementa a mayor cantidad de insaturaciones presentes en el ácido graso, y por lo tanto a mayor índice de yodo [Mittelbach, 1996].

Tabla 2.5. Índices de yodo y características relacionadas de algunos aceites y grasas [Rodríguez-Alcalá, 2007]

| Aceite o grasa | Índice de yodo promedio | Número de cetano | Punto de fusión(°C) | Punto de fusión del metil-éster (°C) |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|---|
| Aceite de linaza | 183.0 | 34.6 | -26.0 | --- |
| Aceite de soya | 37.9 | -16.0 | --- | -10.0 |
| Aceite de girasol | 126.0 | 37.1 | -17.0 | -12.0 |
| Aceite de semilla de algodón | 105.0 | 41.8 | -1.0 | -5.0 |
| Aceite de colza | 104.0 | 37.6 | -10.0 | --- |
| Aceite de maní | 93.0 | 41.8 | -3.0 | 85.0 |
| Aceite de palma | 54.0 | 65.0 | 35.0 | 14.0 |
| Sebo de vaca | 42.0 | 75.0 | 37.5 | 16.0 |

Índice de saponificación. El valor o índice de saponificación de un aceite es el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para saponificar 1g de aceite completamente. Dado que los aceites están formados por triglicéridos principalmente, y que cada triglicérido necesita 3 moléculas de KOH para saponificarse, el índice de saponificación puede ser usado para estimar aproximadamente el peso molecular promedio del aceite utilizado [Arango y col., 2002].

Material insaponificable. El material insaponificable comprende todos los compuestos que contiene el aceite o grasa que no reaccionan con KOH para producir jabones, es decir, que no son ácidos grasos o glicéridos pero que son solubles en solventes orgánicos (y no en agua). Consiste principalmente en aceites minerales, pigmentos, esteroides, tocoferoles y fosfolípidos [Mittelbach, 1996].

Entre las materias insaponificables más comúnmente encontradas en aceites y grasas están diferentes compuestos que contienen fósforo, como fosfolípidos y fosfátidos. El fósforo frecuentemente forma parte de moléculas de lecitina, que es un muy buen emulsificante (sustancia que favorece la formación de mezclas estables entre grasas o aceites y agua). Entonces, si el aceite tiene un alto contenido de fósforo, se formarán emulsiones durante el proceso de decantación (separación de la glicerina luego de la transesterificación) y durante el lavado del biodiésel, lo cual lleva finalmente a pérdidas en el rendimiento del proceso [Mittelbach, 1996].

En teoría, un contenido de hasta 20 ppm de fósforo es aceptable para la producción de biodiésel, sin embargo, la experiencia en diversas plantas en Europa muestra que niveles de 3 a 4 ppm son adecuados, y con 5 a 6 ppm ya se presentan problemas mayores de emulsión. Un control de este parámetro en cada lote de aceite recibido para la producción de biodiésel es altamente recomendable [Matthys, 2003].

Insolubles y agua. El contenido de insolubles del aceite debe mantenerse lo más bajo posible (menor a un 0,8% para que el biodiésel cumpla con las especificaciones europeas). Estas sustancias no participan en el proceso de transesterificación, pero permanecen en el éster (el biodiésel), y representan impurezas en el combustible [Matthys, 2003].

El contenido de agua en un aceite es importante porque el agua produce la hidrólisis de los triglicéridos: reacciona con las uniones entre el glicerol y los ácidos grasos y las rompe, produciendo ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos y/o glicerol. La hidrólisis resulta acelerada por las altas temperaturas y presiones y una excesiva cantidad de agua.

Esta reacción es especialmente importante en la preparación de alimentos fritos en profundidad, donde la grasa de fritura puede estar a una temperatura de 177°C y el alimento que se fríe tiene un alto contenido de agua. Un buen ejemplo de esta situación es la fritura de las papas fritas. Las papas frescas tienen un contenido de agua elevado, sobre el 80% de su peso antes del cocinado, y durante la fritura pueden generarse ácidos grasos libres a una velocidad bastante rápida [Lawson, 1994].

Durante la transesterificación, la presencia de agua puede causar la saponificación de los ésteres y consumir el catalizador, reduciendo su eficiencia. La presencia de agua tiene un efecto aún más negativo que la de ácidos grasos libres, debe mantenerse por debajo de un 0,06% [Matthys, 2003].

A modo de resumen para esta parte, en la Tabla 2.6 se presenta una visión general de las principales características de los aceites y sus implicaciones para la producción de biodiésel y su calidad.

Hay muchos factores importantes, no solo de carácter técnico, sino también económico, social y ambiental.

En el aspecto técnico, las características recomendables para el aceite serían:

- Bajo contenido de ácidos grasos libres, para simplificar el proceso (evitar tratamientos previos), maximizar su eficiencia y rendimiento y reducir las pérdidas en forma de jabones.
- Bajo contenido de insaponificables (especialmente gomas y fosfolípidos), que pueden dar lugar a menores rendimientos en la producción de biodiésel y a formación de impurezas y depósitos durante su combustión en el motor.
- Bajo contenido de agua (problema que puede existir cuando se trabaja con aceites usados), ya que el agua favorece la formación de ácidos grasos libres y de jabones.
- Bajo contenido de fósforo, para evitar emulsiones durante el proceso de producción y purificación del biodiésel, y de insolubles que constituyen impurezas en el combustible.
- Bajo índice de yodo, siempre y cuando el clima del lugar donde será utilizado el biodiésel lo permita. Cuando menor sea el índice de yodo, mayor será la estabilidad del combustible, y éste podrá ser almacenado durante más tiempo tanto antes de su uso como en el mismo motor sin sufrir degradación. Pero a menor índice de yodo, el combustible empezará a cristalizar (solidificar) a mayores temperaturas, impidiendo su uso en climas fríos.
- A igual índice de yodo, dar preferencia a los aceites con ácidos grasos monoinsaturados que a aquéllos con ácidos poliinsaturados.
- No se requiere obligatoriamente utilizar un aceite totalmente refinado, ya que muchos de los pasos de la refinación del aceite para fines comestibles (como la desodorización o el blanqueado) son innecesarios al momento de producir biodiésel, y sólo añadirían a los costos del combustible. Los procesos de refinamiento que sí son necesarios son los de refinación química: neutralización y desgomado del aceite [Matthys, 2003].

Tabla 2.6. Características de los aceites y producción de biodiésel [SENER, 2006]

| Efectos sobre el proceso de producción | | |
|---|--|--------------------------------|
| Índice de acidez | Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones | Definen tipo de pretratamiento |
| Contenido de fósforo | Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiésel | |
| Contenido de agua | Genera hidrólisis del aceite, producción de AGL y en presencia del catalizador, producción de jabones | |
| Efectos sobre la calidad del biodiésel mismo | | |
| Índice de peróxido | Alto IP indica proceso de oxidación en marcha. Biodiésel ya en proceso de degradación oxidativa | |
| Índice de yodo | Alto IY puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frío. Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de sólidos), y mayor número de cetano (mejor calidad de combustión) | |
| Contenido de insolubles | Insoluble en el aceite resultan en insolubles en el biodiésel, que pueden causar problemas en el motor. | |

2.1.1.3.- Normatividad para la materia prima

Retomando como parámetros, los países que se encuentran en mayor labor de producción de biodiésel, se presentan a continuación la normatividad que establecen para la materia prima.

- Argentina

En el caso de Argentina, en la Tabla 2.2 que se presenta anteriormente, se muestra el detalle del área agrícola requerida, a la luz de los objetivos de la Ley 26 093 para el año 2010. El requerimiento de producción y área agrícola aumenta significativamente si se tiene en cuenta la producción de biodiésel para exportación.

- Brasil

En el caso de Brasil, se presenta en la Tabla 2.7 una descripción a mayor detalle del marco normativo brasileño en torno a los biocombustibles, con énfasis en la materia prima.

- Perú

En el caso de Perú, en el 2005 se aprueba el Reglamento de la Ley de Promoción del Mercado de Biocombustibles mediante el Decreto Supremo D.S. n.º 013-2005 EM. Acá se establecen las condiciones para promover: el uso de los biocombustibles, los cultivos para biocombustibles, proyectos de inversión, cultivos alternativos a cargo de la DEVIDA y el desarrollo de tecnologías (a cargo de CONCYTEC). Se dan plazos al PROBIOCOM para que elabore sus lineamientos.

Tabla 2.7. Principales acciones dirigidas a establecer un marco regulatorio de Brasil [IICA, 2010]

| Institución o empresa | Descripción |
|--|--|
| Gobierno Federal | <p>Lanzamiento del Programa Nacional de Producción. Objetivo: incluir a los agricultores familiares y a los productores de las regiones más pobres del país en la cadena productiva del biodiésel, mediante estímulos tributarios a las empresas que adquieren oleaginosas producidas por esos segmentos.</p> <p>Para introducir esa estrategia en una lógica de mercado, se determinó como obligatoria mediante la ley, la mezcla del biodiésel al diésel obtenido del petróleo, en proporciones crecientes en los próximos años.</p> |
| Resolución ANP n. 42 24/11/04 rectificada 19/04/05 | Reglamenta las especificaciones de la fabricación y distribución de biodiésel en Brasil y el control que sobre las empresas privadas ejerce la Agencia Nacional de Petróleo (ANP). |

- Costa Rica

Para el caso de Costa Rica, En cuanto a las metas concernientes a la reactivación del agro y el desarrollo social, el Gobierno de Costa Rica impulsa un plan para promover el cultivo de fuentes vegetales para la producción de biocombustibles,

entre las cuales se incluye la caña, la yuca, la higuera, el sorgo y la palma. Los cultivos de caña de azúcar, yuca industrial, sorgo, higuera, palma aceitera *jatropha* (tempate) surgirán en el país, pues se promoverán como materia prima para etanol y biodiésel. Esta ha sido una de las primeras definiciones del Gobierno, obtenidas luego de investigaciones realizadas por la Comisión Nacional de Biocombustibles. La palma y la caña de azúcar son los cultivos tradicionales que han consolidado una sólida base exportadora. Con los incentivos apropiados, se convertirán en producción nacional de biocombustibles [IICA, 2010].

- España

En el caso de España, la Política Agraria Común [PAC], limita la superficie dedicada a los diversos cultivos herbáceos extensivos. La introducción de ayudas específicas para cultivos energéticos en la PAC es un avance notable respecto de la situación previa, aunque en su conjunto la situación actual se puede caracterizar por las siguientes condiciones [IICA, 2010]:

- El importe actual de la ayuda por hectárea para cultivos energéticos (45 €) es similar al de otras ayudas para fines alimentarios, por lo que la mayor parte de las tierras más productivas se dedican a estos últimos.
- La superficie máxima garantizada para cultivos energéticos dentro de la PAC (1,5 MHa) puede ser insuficiente de cara al cumplimiento del objetivo de biocarburantes. Sin embargo, en caso de utilizarse una superficie mayor se reduciría el nivel de ayuda por hectárea.
- En los terrenos menos productivos, el beneficio del agricultor por cultivos energéticos no compensa en ocasiones el trabajo y el costo de la producción, máxime cuando puede optar igualmente por la opción de forestación de dichos terrenos.
- El procedimiento administrativo para la obtención de las ayudas a cultivos energéticos es más largo, complicado y exigente que en los otros casos.

Algunas de estas barreras podrían eliminarse debido a la situación actual, con un panorama ascendente del precio del barril de petróleo que podría generar una mayor competitividad del fin energético frente al alimentario. Asimismo, debería simplificarse el proceso administrativo para las ayudas a cultivos energéticos, lo que eliminaría importantes barreras de cara a su solicitud por parte de los agricultores. Sin embargo ninguna de las dos opciones actualmente existentes dentro de la PAC para los cultivos energéticos de las tierras de retirada y la de las ayudas directas- está siendo considerada hasta ahora como óptima por los agricultores en España.

Las razones de ello hay que buscarlas en la pérdida de ganancia respecto a las ayudas y mercado para fines alimentarios, e incluso si se acogen al segundo caso, muchos no encuentran rentabilidad suficiente en los cultivos energéticos.

2.1.1.4.- Aceites y grasas

Fuentes de materia prima

Las dos fuentes más comunes de aceites y grasas para producir biodiésel son:

- Cultivos oleaginosos
- Tejidos adiposos (grasos) de animales.

Además, se está experimentando en diversos lugares para obtener biodiésel a partir de:

- Algas productoras de aceites
- Aceites residuales de cocina
- Grasas residuales provenientes, por ejemplo, de plantas de tratamiento de aguas o de trampas de separación de grasas.

Composición de los aceites y grasas

Los aceites y grasas vegetales o animales están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos (o triacilgliceroles), que son ésteres de tres ácidos grasos unidos a un glicerol. Se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares [Lawson, 1994].

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales (terminan con un radical carboxilo – COOH) de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud. Pueden ser saturados (cuando no contienen dobles ni triples enlaces entre los átomos de carbono) o insaturados (cuando contienen uno o más dobles o triples enlaces entre los átomos de carbono) [Arango y col., 2004].

Los dobles enlaces entre átomos de carbono son más reactivos que los enlaces simples y pueden, por ejemplo, reaccionar con hidrógeno para transformarse en enlaces simples. Un ácido graso con dos o más insaturaciones (poli insaturado) es más inestable y reacciona con hidrógeno, oxígeno y otros elementos aún más fácilmente que los ácidos grasos monoinsaturados. El glicerol es un trioxialcohol, 1,2,3-propanotriol, es decir, está formado por una cadena de tres carbonos, cada uno unido a un grupo alcohólico (OH) [Mortimer, 1983]. Cuando todos los ácidos grasos de un triglicérido son idénticos, éste se denomina triglicérido simple. Sin embargo, los más comunes son los triglicéridos mixtos, en los cuales se encuentran presentes dos o tres ácidos grasos diferentes [Lawson, 1994].

Cuando los triglicéridos han perdido uno o dos de sus ácidos grasos, se denominan di- y monoglicéridos, respectivamente [Lawson, 1994], y éstos pueden estar presentes también en aceites no refinados o ya degradados. Los aceites y grasas animales y vegetales son mezclas de triglicéridos diferentes, los cuales a su vez están compuestos frecuentemente por ácidos grasos diferentes. Sus propiedades físicas y químicas están relacionadas directamente con el número y estructura química de los ácidos grasos unidos al glicerol, así como con el grado de saturación de los ácidos grasos y su longitud de cadena. Comúnmente, las grasas se clasifican en aceites y mantecas. Los aceites son líquidos a temperatura ambiente y contienen una mayor proporción de ácidos grasos insaturados, mientras que las mantecas son sólidas a temperatura ambiente y contienen mayor proporción de ácidos grasos saturados [Mortimer, 1983].

Las principales materias primas utilizadas en la producción de biodiésel son los aceites vegetales y grasas, grasas animales y aceites de pescado, así como aceites reciclados. Los aceites y grasas se componen de una categoría específica de compuestos orgánicos llamados triglicéridos. Una molécula de triglicérido se compone de tres unidades de ácidos grasos unida a una cadena principal de tres carbonos. Si todos los átomos de carbono del ácido libre están conectados en enlaces simples se denominan saturados, si más de una tiene doble enlace se les llama monoinsaturados o poliinsaturados, así como se describe en la Figura 2.5.

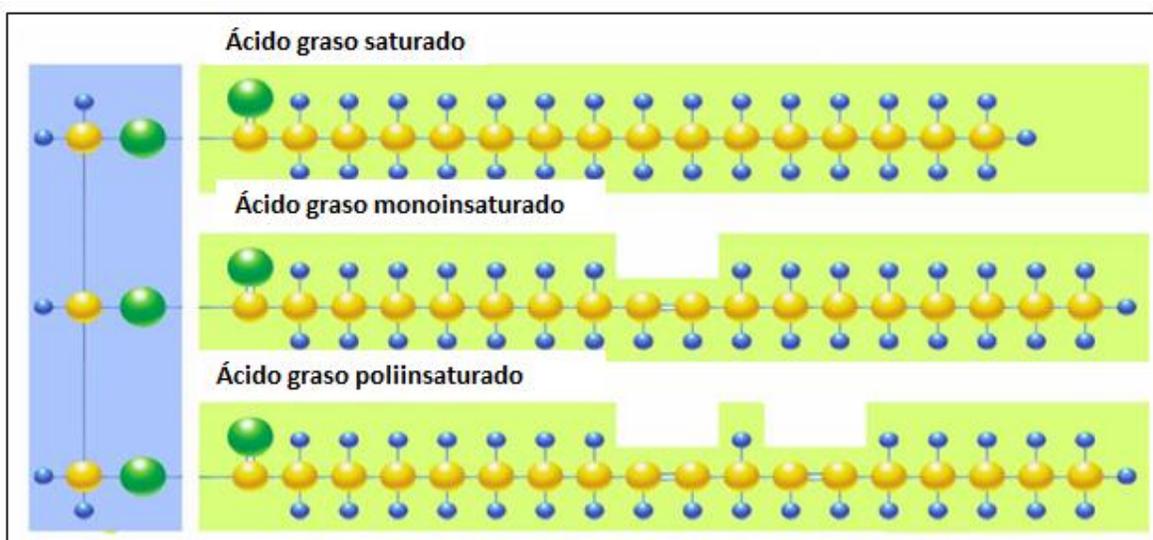


Figura 2.5. Configuración química del glicerol, de un ácido graso saturado, un ácido graso monoinsaturado y poliinsaturado [SENER, 2006]

Cualquier ácido graso no unido a glicerol o a alguna otra molécula en un aceite o grasa se denomina ácido graso libre (AGL). La mayoría de aceites no refinados contienen cantidades relativamente altas de AGL. El aceite de soya crudo, por ejemplo, contiene típicamente entre 0,5 y 1,5%. El aceite crudo de palma contiene entre 3% y 5% de ácidos grasos libres. Los aceites y grasas refinados para uso alimenticio deben tener un nivel de AGL inferior al 0,05% [Lawson, 1994].

Los aceites o grasas recién extraídos de los animales o semillas oleaginosas se denominan brutos o crudos. Además de los triglicéridos, contienen cantidades

variables de otras sustancias presentes naturalmente, como ácidos grasos libres, proteína, fosfolípidos, fosfátidos, ceras, resinas y pigmentos. Aunque estén presentes en cantidades relativamente pequeñas, estas sustancias aportan colores, olores y sabores extraños, inestabilidad y formación de espuma y humo durante la fritura de alimentos. Por eso, para aceites de uso comestible todas estas sustancias deben ser retiradas [Lawson, 1994].

El caso es diferente cuando se produce biodiésel: Algunas de estas sustancias son desfavorables para la producción de este combustible, pero otras pueden permanecer sin alterar su calidad o estabilidad.

- **Ácidos grasos:** Debido a que constituyen la parte predominante y químicamente activa de los triglicéridos, los ácidos grasos que los constituyen son los que determinan sus propiedades fisicoquímicas.
- **Ácidos grasos saturados:** Los ácidos grasos saturados que se encuentran en los aceites y grasas se indican en la Tabla 2.8, indicando sus puntos de fusión y ebullición.

Tabla 2.8. Los ácidos grasos y sus principales características [Bailey, 1951; Lawson, 1994]

| Ácido | Número de átomos de carbono | Fórmula | Punto de ebullición a 16mm (°C) | Punto de fusión (°C) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Butírico | 4 | C ₃ H ₇ COOH | 163 (a 760mm) | -8.0 |
| Caproico | 6 | C ₅ H ₁₁ COOH | 107 | -3.4 |
| Caprílico | 8 | C ₇ H ₁₅ COOH | 135 | 16.7 |
| Caprílico | 10 | C ₉ H ₁₉ COOH | 159 | 31.6 |
| Láurico | 12 | C ₁₁ H ₂₃ COOH | 182 | 44.2 |
| Míristico | 14 | C ₁₃ H ₂₇ COOH | 202 | 54.4 |
| Palmítico | 16 | C ₁₅ H ₃₁ COOH | 222 | 62.9 |
| Esteárico | 18 | C ₁₇ H ₃₅ COOH | 240 | 69.6 |
| Aráquico | 20 | C ₁₉ H ₃₉ COOH | --- | 75.4 |
| Behénico | 22 | C ₂₁ H ₄₃ COOH | --- | 80.0 |
| Lignocérico | 24 | C ₂₃ H ₄₇ COOH | --- | 84.2 |

Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos insaturados que se encuentran en los aceites y grasas, dada la relativa dificultad de su aislamiento y su caracterización, son conocidos con menos seguridad que los saturados. En general, los ácidos de un grado limitado de insaturación han sido más o menos identificados pero existe gran incertidumbre en lo que respecta a los miembros más insaturados. Los ácidos grasos intensamente insaturados, con cuatro o más enlaces dobles, que se encuentran en los aceites marinos, son particularmente difíciles de estudiar por la facilidad con que se isomerizan o polimerizan por acción del calor o de los agentes químicos. En la Tabla 2.9 se define una relación de los ácidos grasos insaturados más importantes.

Tabla 2.9. Ácidos grasos insaturados más importantes [Bailey, 1951; Lawson, 1994]

| Nombre común | Nombre de Ginebra | Número de átomos de carbono | Número de dobles enlaces | Fórmula |
|--------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|
| 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 | Eicosatetraenoico | 20 | 4 | $C_{19}H_{31}COOH$ |
| Erúcico | Docosenoico | 22 | 1 | $C_{21}H_{41}COOH$ |

Extracción de aceites y grasas

Los aceites vegetales se obtienen a partir de las semillas o frutos que los contienen mediante extracción química con solventes (se utiliza principalmente hexano como solvente) o, en menor medida, por medios físicos como la aplicación de grandes presiones. El aceite de palma y el de oliva aún se obtienen por medios físicos utilizando prensas hidráulicas. [Lawson, 1994]

La extracción por solventes es el medio más eficiente para obtener el aceite de soya o de la semilla de algodón, lográndose un 9% a 12% más de aceite y con

menos impurezas que mediante la presión mecánica. Con la extracción por solventes se requiere menos calentamiento, obteniéndose un aceite de mejor calidad y ahorrando energía. La fracción oleosa de las semillas se solubiliza en el hexano durante la extracción, y a continuación el hexano se destila y se reutiliza. Dada su alta volatilidad, el residuo de solvente que queda en el aceite es mínimo o nulo [Lawson, 1994].

Sin embargo, este método es menos apropiado para aplicaciones rurales, ya que requiere equipamiento grande y sofisticado. Las grasas animales se obtienen de los tejidos animales durante el sacrificio, mediante su derretido con calor seco o con vapor. La manteca de cerdo y el sebo de vaca contienen generalmente agua y proteína que deben ser eliminadas y niveles relativamente altos de ácidos grasos libres que deben reducirse mucho antes de poder utilizar estas grasas [Lawson, 1994].

2.2.- Plantas de biodiésel

2.2.1.- Normas generales

En México no se cuenta con una normatividad definida para el biodiésel, ni para las plantas de producción del mismo, así que se plantea de parámetro a Argentina, país que en los últimos años ha desarrollado la producción de biodiésel.

En Argentina, se promulgó la **Ley 26,093**:

- Régimen de Regulación y Promoción para la Producción y Uso Sustentable de Biocombustibles. Autoridad de aplicación. Funciones. Comisión Nacional Asesora. Habilitación de plantas productoras. Mezclado de biocombustibles con combustibles fósiles. Sujetos beneficiarios del Régimen Promocional. Infracciones y sanciones.

Dentro de la Ley 26, 093 se plantean ciertos artículos que establecen los criterios para el correcto funcionamiento de las plantas de producción de biodiésel en Argentina, estos se definirán a continuación.

Habilitación de plantas productoras

CAPÍTULO I

Artículo 6. — Sólo podrán producir biocombustibles las plantas habilitadas a dichos efectos por la autoridad de aplicación.

La habilitación correspondiente se otorgará, únicamente, a las plantas que cumplan con los requerimientos que establezca la autoridad de aplicación en cuanto a la calidad de biocombustibles y su producción sustentable, para lo cual deberá someter los diferentes proyectos presentados a un procedimiento de Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) que incluya el tratamiento de efluentes y la gestión de residuos.

Artículo 9. — Aquellas instalaciones que hayan sido aprobadas por la autoridad de aplicación para el fin específico de realizar las mezclas, deberán adquirir los productos definidos en el artículo 5º, exclusivamente a las plantas habilitadas a ese efecto por la autoridad de aplicación. Asimismo deberán cumplir con lo establecido en el artículo 15, inciso 4. La violación de estas obligaciones dará lugar a las sanciones que establezca la referida autoridad de aplicación.

Artículo 10. — La autoridad de aplicación establecerá los requisitos y condiciones para el autoconsumo, distribución y comercialización de biodiésel y bioetanol en estado puro (B100 y E100), así como de sus diferentes mezclas.

CAPITULO II

Artículo 13. — Todos los proyectos de radicación de industrias de biocombustibles, gozarán de los beneficios que se prevén en la presente ley.

Estos siempre y cuando se realicen en Argentina bajo sus parámetros de acreditación.

2.2.2.- Descripción de plantas existentes

La existencia de diferentes tecnologías para la producción de biodiésel a partir de diferentes materias primas ha acelerado en los últimos años la construcción de plantas de gran capacidad, como se puede observar en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Características de plantas de producción en el mundo [Corpodib, 2010]

| País y producción | Compañía (Tecnología) | Capacidad (TN/Año) | Segmentación del mercado | | Aceite usado |
|-----------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|----------------|--------------|
| | | | Biodiésel | Mezcla 2/5%30% | |
| Alemania 415,000 | Oelmuhle Hbg/ADM | 100,000 | 60,000 | 20,000 | 0 |
| | VNR | 50,000 | 20,000 | 0 | 0 |
| | LUT | 40,000 | 4,000 | 0 | 0 |
| | Vogtlander | 2,000 | 2,000 | 0 | 0 |
| Francia 285,000 | Robbe/Diéster | 40,000 | 0 | 40,000 | 0 |
| | Dobre-nnova | 70,000 | 0 | 40,000 | 0 |
| | Novaol/ICI | 60,000 | 5,000 | 50,000 | 0 |
| | Diéster | 120,000 | 0 | 120,000 | 0 |
| Italia 160,000 | Novaol + otros | 90,000 | 0 | 20,000 | 60,000 |
| | Bakelite | 30,000 | 0 | 5,000 | 20,000 |
| | Sas + Diverse | 50,000 | 0 | 10,000 | 30,000 |
| Bélgica 85,000 | Sas | 80,000 | 10,000 | 20,000 | 0 |
| Gran Bretaña 2,000 | United oil sedes/Cargill | 2,000 | 2,000 | 0 | 0 |
| Austria 20,000 | STEEG + otros | 5,000 | 5,000 | 0 | 0 |
| | RME Bruck | 15,000 | 15,000 | 0 | 0 |
| Suecia 6,000 | Ecobransle | 6,000 | 6,000 | 5,000 | 0 |
| | Otros | 5,000 | 2,000 | 1,000 | 0 |

De acuerdo a la SENER (2006), se han definido 4 diferentes tipos de plantas para la producción de biodiésel. Cada una se enfoca en un diferente alcance y/o a una diferente fuente de la materia prima para la producción de biodiésel.

Los diferentes tipos de plantas son:

- I. Planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala
- II. Plantas industriales de producción de biodiésel con aceite primario a gran escala
- III. Plantas industriales de producción de biodiésel sin extracción de aceite primario a gran escala
- IV. Planta industrial de biodiésel de múltiples materias primas a gran escala

Cada uno de los diferentes tipos de plantas de producción, requiere de características específicas para llevar a cabo la producción de biodiésel, estas características SENER las define como:

- a) Materia prima
- b) Contenido máximo de ácidos grasos libres
- c) Capacidad
- d) Horas de trabajo por año
- e) Flujos de masa y energía

2.2.2.1. Planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala

El sector agrícola no sólo produce la materia prima para hacer biodiésel, sino que es también consumidora de diésel. Por ello, contar con una pequeña planta con prensa para crear biodiésel puede ser una opción atractiva para granjas, cooperativas, ejidos y cualquier otro tipo de asociaciones de tamaño pequeño o mediano, en la Figura 2.6 se detalla el proceso de producción de biodiésel en una planta de este tipo.

Contar con una planta de este tipo tiene las siguientes ventajas:

- Permite que la producción se encuentre en el mismo lugar del consumo, por lo que el manejo de la energía gana en eficiencia.
- Hace que los productos cultivados localmente incorporen un mayor volumen de valor agregado.

- Reduce el daño al medio ambiente, porque no genera más gases de efecto invernadero de los que los cultivos absorbieron en su crecimiento.
- Genera más empleos, en especial los de las personas encargadas de la planta.
- El negocio agrícola diversifica su oferta al agregarle los subproductos del proceso de producción del biodiésel, ya sean para vender, como para autoconsumo (por ejemplo, alimento para ganado, combustible o fertilizante natural).
- El cultivo de la palma africana o la jatropha permite aprovechar y enriquecer tierras antes ociosas.
- Es un negocio que puede iniciarse con poco capital.

Una planta típica bajo este concepto puede tener una capacidad de procesamiento de 3,600 a 5,000 toneladas anuales de jatropha o palma de aceite. Para el correcto funcionamiento de una planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala, la planta debe de contar con ciertas características de instalación, en la Tabla 2.11 se definen estas características y además se detalla la cantidad de toneladas obtenidas de biodiésel con respecto al tipo de energía y suministro de esta.

Tabla 2.11. Características de la planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala [SENER, 2006]

| Características de la instalación | |
|--|---|
| Materia prima | Jatropha o palma de aceite |
| Contenido máximo de ácidos grasos libres | <1% |
| Capacidad | 3,600 toneladas |
| Horas de trabajo por año | 6,000 hrs |
| Flujo de masa y energía | |
| Ingreso de materia prima | Aproximadamente 3.3-9.1 ton/ton biodiésel |
| Electricidad | Aproximadamente 236 kWhel/ton biodiésel |
| Vapor | Aproximadamente 300 kWhtd/ton biodiésel |
| Glicerina cruda | Aproximadamente 116 kilos/ton biodiésel |

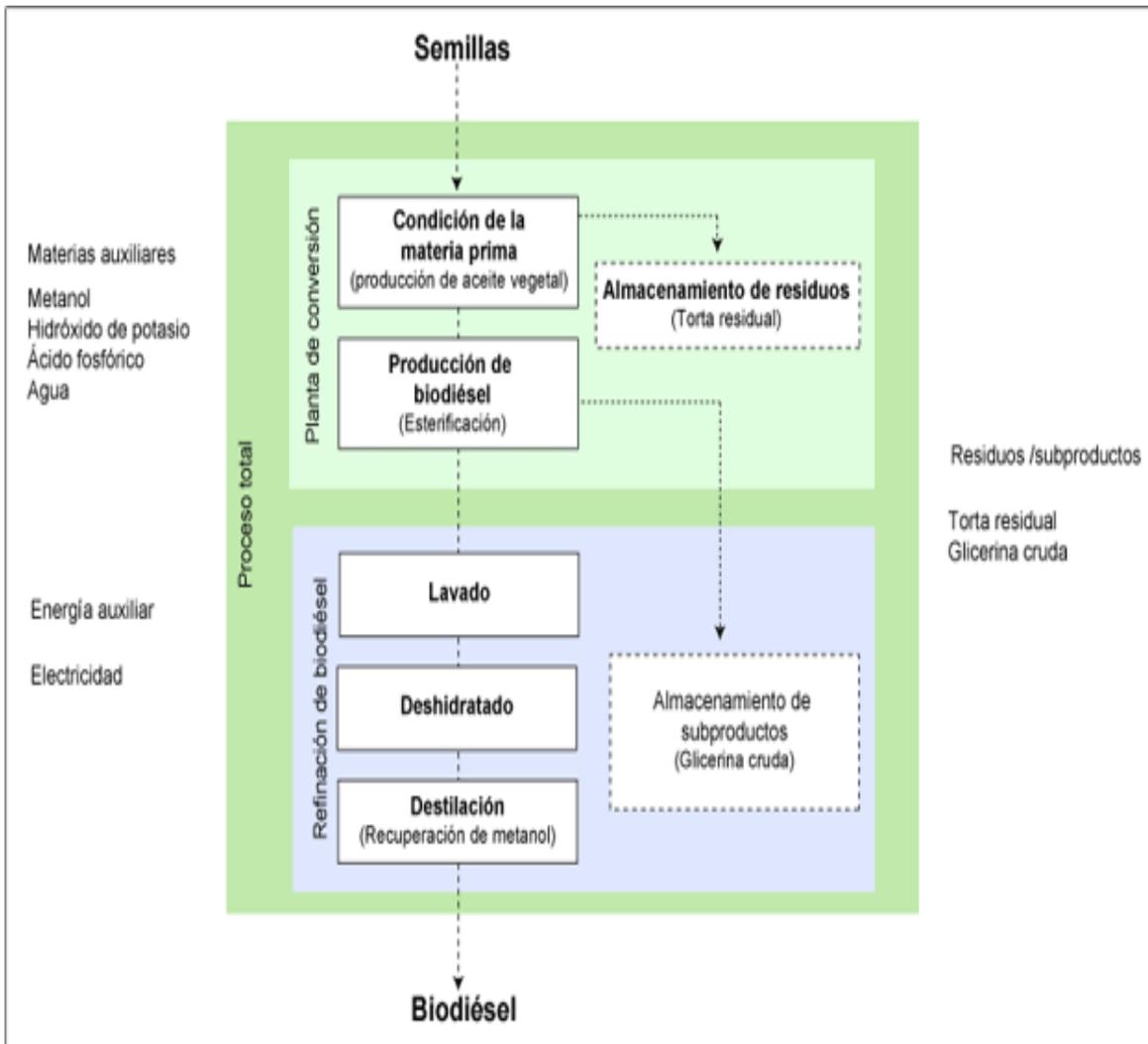


Figura 2.6. Planta agrícola de biodiésel con prensa a pequeña escala [SENER, 2006]

2.2.2.2. Plantas industriales de producción de biodiésel con y sin extracción de aceite primario a gran escala

Estas plantas se dedican exclusivamente al tratamiento de aceites vegetales. Pueden ser parte de un negocio de aceites y tener la capacidad para extraer el aceite primario a partir de los frutos frescos o secos; o pueden ser solamente plantas que compran el aceite primario listo para usarse. En la Figura 2.7 se detalla el proceso de producción de biodiésel en una planta industrial de este tipo

usando semillas como materia prima y en la Tabla 2.12 se definen sus características. En la Figura 2.8 se detalla usando aceite vegetal como materia prima. Tienen la capacidad de procesar 100 mil toneladas anuales de materia prima. En la Tabla 2.13 se definen sus características para su correcto funcionamiento.

Tabla 2.12. Características de la planta de producción de biodiésel a partir de semillas [SENER, 2006]

| Características de la instalación para plantas que procesan jatropha y palma | |
|---|--|
| Materia prima | Jatropha o palma de aceite |
| Contenido máximo de ácidos grasos libres | <1% |
| Capacidad | 93,750 toneladas |
| Horas de trabajo por año | 7,500hrs |
| Flujo de masa y energía | |
| Ingreso de materia prima | Aproximadamente 2.9-6.8 ton/ ton biodiésel |
| Electricidad | Aproximadamente 196kWhel/ton biodiésel |
| Vapor | Aproximadamente 470kWhtd/ ton biodiésel |
| Glicerina cruda | Aproximadamente 129kilos/ton biodiésel. |

Tabla 2.13. Características de la planta industrial de producción de biodiésel a partir de aceites primarios a gran escala [SENER, 2006]

| Características de la instalación para plantas que procesan aceite primario | |
|--|--|
| Materia prima | Jatropha o palma de aceite |
| Contenido máximo de ácidos grasos libres | <1% |
| Capacidad | 93,750 toneladas |
| Horas de trabajo por año | 7,500hrs |
| Flujo de masa y energía | |
| Ingreso de materia prima | Aproximadamente 1 ton/ ton de biodiésel |
| Electricidad | Aproximadamente 12 kWhel/ton biodiésel I |
| Vapor | Aproximadamente 211kWhtd/ton biodiésel |
| Glicerina cruda | Aproximadamente 129kilos/ ton biodiésel |

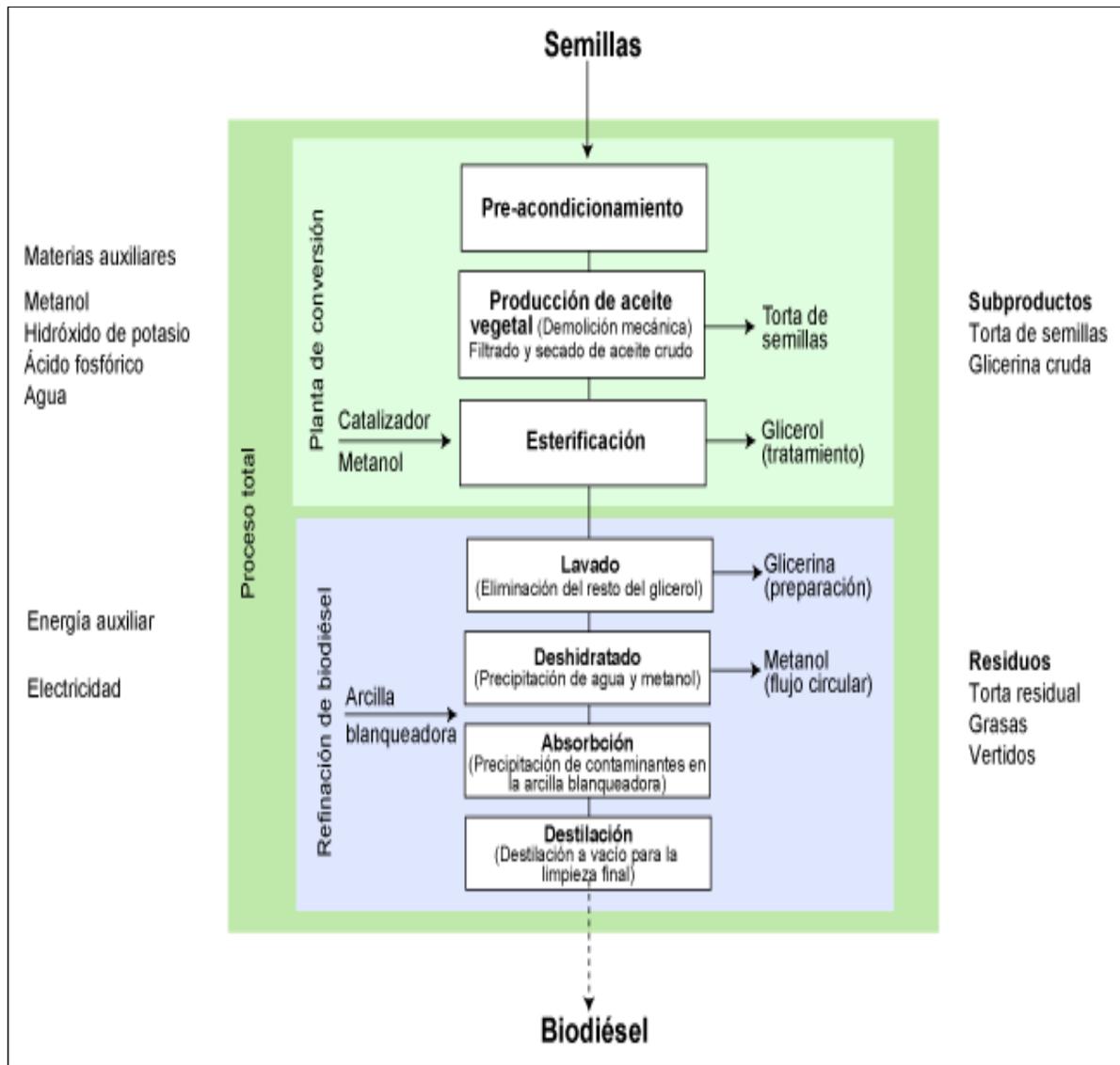


Figura 2.7. Proceso total de planta agrícola con prensa a gran escala [SENER, 2006]

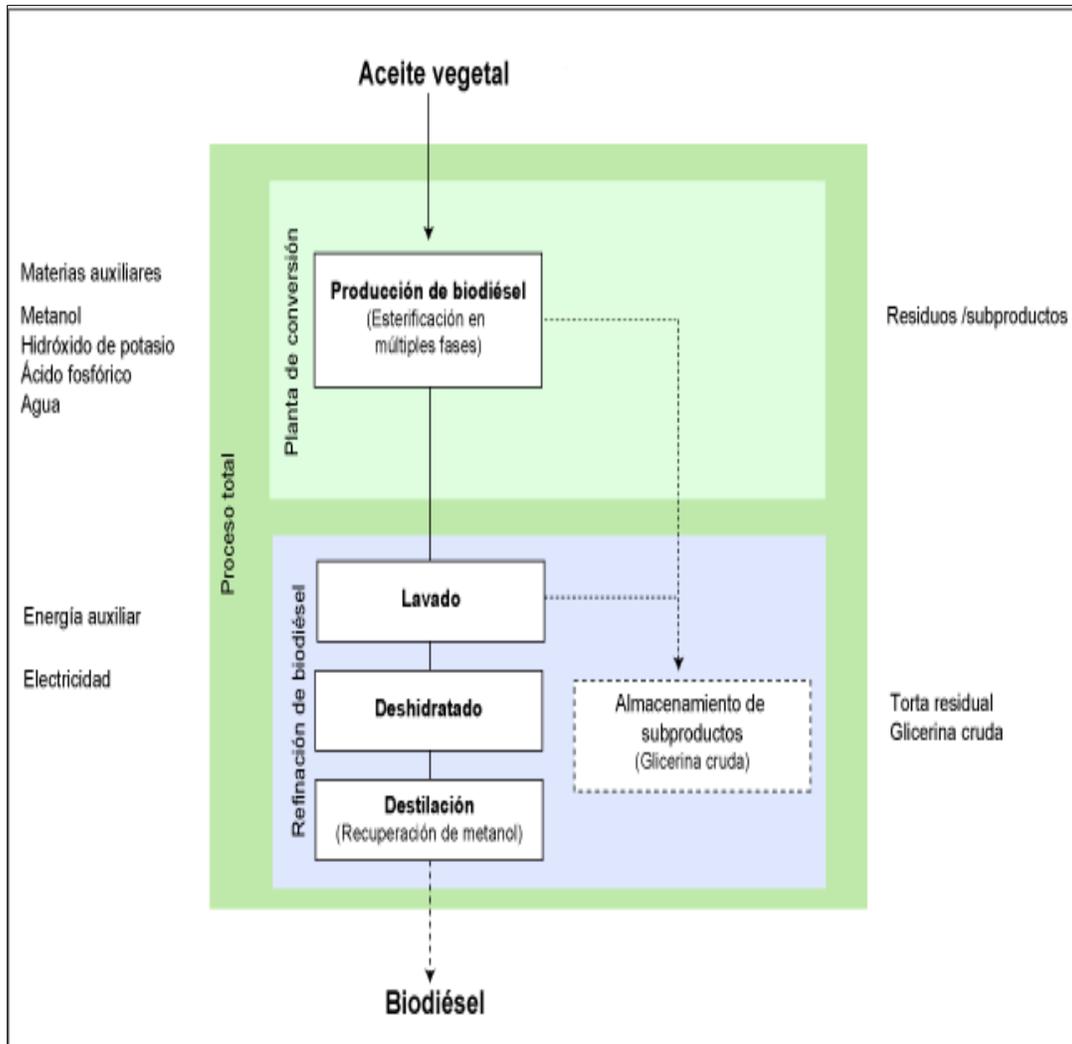


Figura 2.8. Proceso de producción de planta agrícola de biodiésel a gran escala, a partir de un aceite vegetal [SENER, 2006]

2.2.2.3. Planta industrial de biodiésel para múltiples materias primas a gran escala

Pueden procesar desde plantas oleaginosas y aceites vegetales hasta grasa animal de manera industrial a gran escala. Tienen la ventaja de reaccionar con flexibilidad ante las condiciones del mercado y con base en ellas seleccionar la materia prima que más convenga, en la Figura 2.9 se detalla el proceso de producción de biodiésel utilizando una planta industrial de este tipo. Sin embargo,

requieren de más controles de calidad, dado que las materias primas son variables; su operación es más compleja y su inversión mayor.

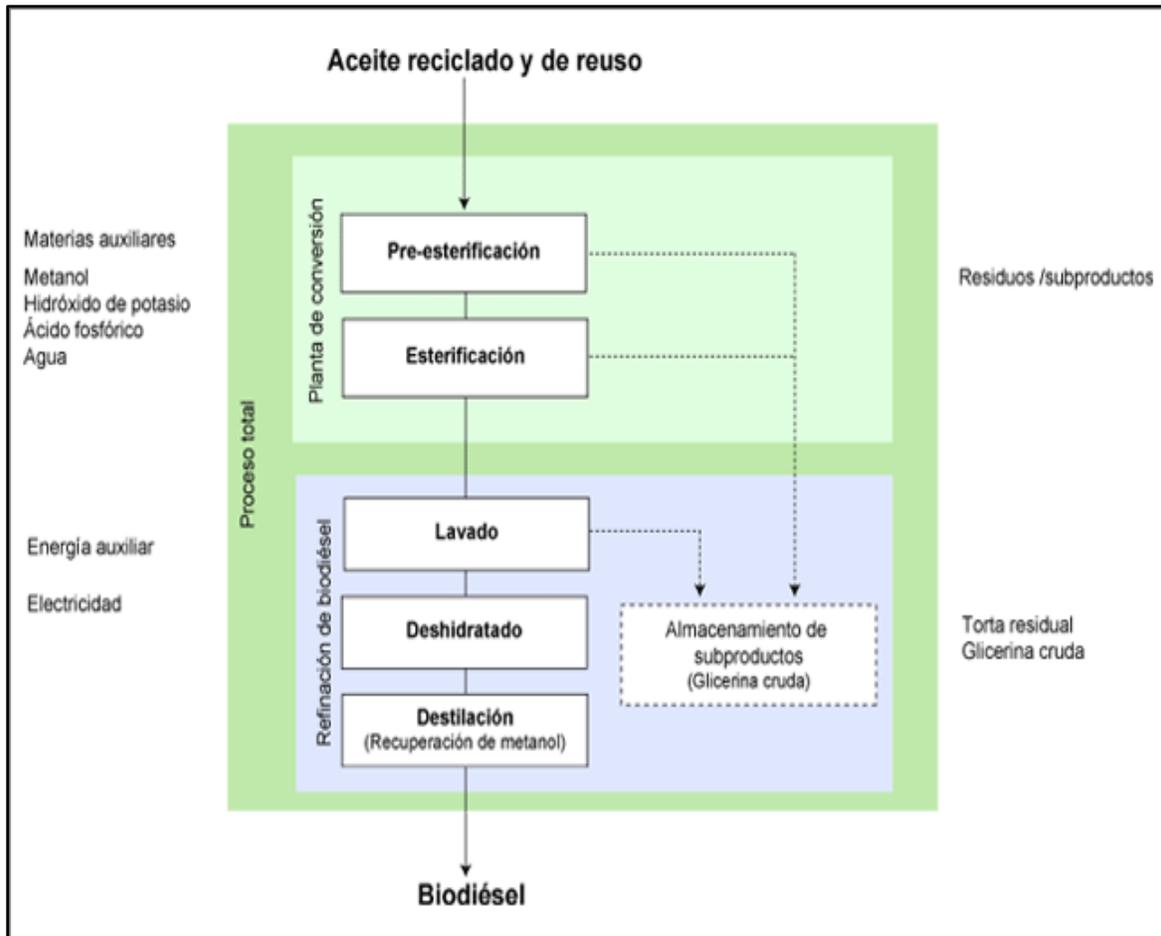


Figura 2.9. Proceso de producción para planta agrícola de biodiésel a nivel industrial de uso de múltiples materias primas [SENER, 2006]

Una planta industrial de producción de biodiésel para múltiples materias primas a gran escala, la planta debe de contar con ciertas características de instalación, en la Tabla 2.14 se definen estas características y además se detalla la cantidad de toneladas obtenidas de biodiésel con respecto al tipo de energía y suministro de esta, de acuerdo a lo que establece el SENER (2006). La diferencia entre los costos que se obtiene para cada una de los tipos de plantas de producción, la podemos observar en la Figura 2.10. Además, es lógico compararlo con el diésel producido en PEMEX, puesto que el objetivo es la pronta sustitución del mismo por biodiésel.

Tabla 2.14. Características de una planta de producción de biodiésel a partir de múltiples materias primas a nivel industrial [SENER, 2006]

| Características de la instalación | |
|--|--|
| Materia prima | Cualquiera |
| Contenido máximo de ácidos grasos libres | <20% |
| Capacidad | 46,875 toneladas |
| Horas de trabajo por año | 7,500hrs |
| Flujo de masa y energía | |
| Ingreso de materia prima | Aproximadamente 1 tonelada/ton biodiésel |
| Electricidad | Aproximadamente 43kWhel/ton biodiésel |
| Vapor | Aproximadamente 639kWhtd/ton biodiésel |
| Glicerina cruda | Aproximadamente 113kilos/ton biodiésel |

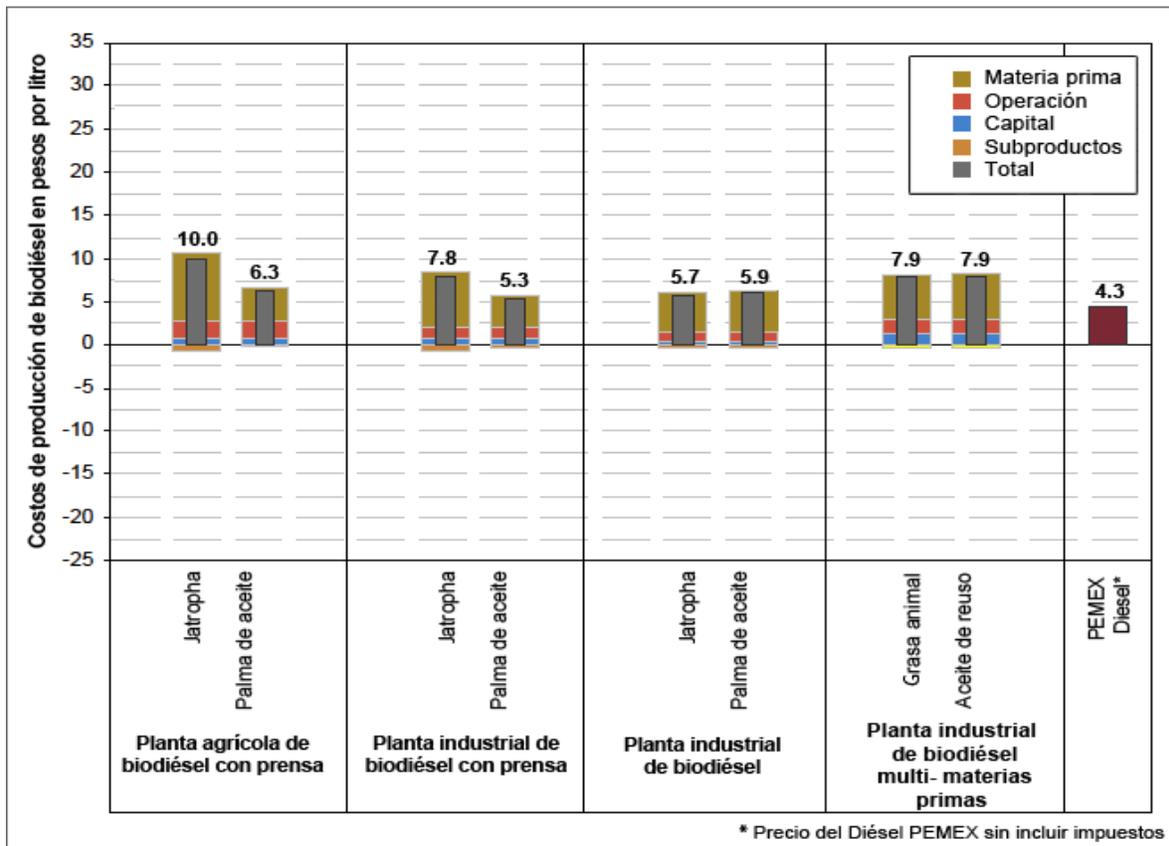


Figura 2.10. Costos de producción de biodiésel en pesos por litro [SENER, 2006]

2.2.3.- Requerimientos de instalación y equipos

I. Requerimientos de instalación

Para la instalación de una planta de producción de biodiésel, se deben plantear una serie de requisitos, los cuales demostrarán el alcance y la versatilidad de la planta.

En esta sección se definen los requisitos necesarios para instalar la planta de producción, así como los equipos que se deben tener [CORPOICA, 2007].

Características técnicas de la planta de biodiésel:

- **Materia prima:** Se debe definir cuál será la materia prima empleada en dicha planta.
- **Insumos:** Por ejemplo, alcohol (etanol anhidro), catalizador (NaOH), otros.
- **Producto:** Biodiésel (Ficha técnica del producto de acuerdo con el proveedor, Normas ASTM, NTC, otras).
- **Subproducto:** Por ejemplo, glicerol.
- **Capacidad de producción:** Por ejemplo, 1,000 – 1,500 litros por lote de 8 a 10 horas.
- **Proceso de producción:** Por lotes o en continuo. Debe incluir montaje completo de la unidad de proceso, puesta en marcha, ajuste hasta el correcto funcionamiento de los procesos de producción y purificación del biodiésel.
- **Operación:** Manual y/o automatizada.
- **Control de calidad y sistemas de análisis:** Especificar las metodologías y requerimientos de equipos para el control de calidad de materias primas, productos y subproductos.
- **Área de ocupación:** A estimar de acuerdo al proceso y los equipos requeridos, definir y entregar.
- **Obras civiles:** Dentro de la propuesta se deben especificar los requerimientos de adecuación de las instalaciones, necesarios para la operación de la planta, tales como: estructura, mampostería, cubierta, cielo

raso, pisos, enchapes, instalaciones hidrosanitaria, instalaciones eléctricas, acabados, obras exteriores, etc.

- **Versatilidad de la planta:** Definición de las proyecciones futuras, para la suficiente flexibilidad en la adaptación de procesos, calidad, variedad de materias primas, y tipo de proceso (continuo o por lotes). Permitir la investigación, desarrollo y capacitación de los procesos involucrados, además presentar alternativas de aplicación de la planta.
- **Manejo de residuos y subproductos:** Identificar los diferentes residuos sólidos, subproductos, vertimiento líquidos, emisiones gaseosas, aguas de proceso, aguas de limpieza, aguas servidas, manejo y disposición y uso posterior de la glicerina, viabilidad técnico – económica del aprovechamiento de la glicerina.
- **Seguridad industrial:** Especificar los requerimientos de seguridad industrial, especialmente en la prevención de fugas de vapores, explosiones e incendios, los cuales deben ir en concordancia con las obras civiles. Curso de entrenamiento técnico del personal que operara la planta, incluyendo las normas de seguridad electromecánica, el correcto uso de los insumos y de los productos finales. El diseño debe considerar el concepto de áreas clasificadas, en las operaciones que involucren el manejo de solventes inflamables.
- **Instrumentación:** Válvulas de seguridad, termómetros de contacto, manómetros y otros elementos y/o accesorios necesarios para la instalación, montaje, control y seguridad del proceso. Considerarse en el diseño un concepto de seguridad técnica para el manejo de solventes en áreas clasificadas.
- **Manual de operación:** Manual de mantenimiento básico y operación de la unidad de proceso y manual de normas de seguridad en español.

Se debe definir la información técnica a suministrar por unidad de equipo y/o proceso, por lo tanto se debe realizar lo siguiente:

- Elaboración de los diagramas de flujo con dimensionados básicos y balances de masas y energías
- Distribución general de planta
- Elaboración consideraciones de seguridad y protección ambiental
- Cálculo carga ambiental y definición de procedimientos de control de las emisiones
- Diseño del concepto de seguridad técnica
- Capacidad de los equipos
- Diseño del concepto de protección ambiental
- Concepto de medición y regulación (Instrumentación)
- Diagrama de funcionamiento P&ID para cada unidad de proceso
- Representación y descripción del funcionamiento, mediciones de caudales y presiones
- Posición equipos (Lay-out detallado)
- Presiones de tuberías de proceso, de energías.
- Isométricos de tuberías de proceso y energías
- Listados de materiales insumos, productos finales y subproductos y equipos con especificaciones
- Diseño de tableros eléctricos y de instrumentación, rutinas de programación para control de proceso
- Procesos productivos
- Diagramas de servicios industriales
- Fichas técnicas de los equipos
- Elaboración consideraciones de seguridad
- Manuales de operación y mantenimiento de cada equipo o unidad de proceso en idioma español.

II. Equipos

Es muy importante definir los equipos que se utilizan en el proceso de producción, por lo tanto en las siguientes plantas se esquematiza cada equipo utilizado en las diferentes fases de producción. Primero se definen los equipos para el acondicionamiento de materias primas, como en la Tabla 2.15, dentro de las operaciones de pretratamiento de la materia prima y la preparación del catalizador que se va a utilizar.

Tabla 2.15. Equipos utilizados en la fase de acondicionamiento de materias primas [CORPOICA, 2007]

| Proceso | Operaciones | Equipo | Especificaciones técnicas | Salidas del proceso |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--|---|
| Acondicionamiento de materias primas | Pretratamiento del aceite | Tanque de precalentamiento | Tanque de precalentamiento con bomba de carga, para acondicionamiento del aceite vegetal y para su posterior incorporación al proceso en el reactor. | Especificación de rendimiento y requerimiento de insumos. |
| | Preparación del catalizador | Mezclador de alcohol y catalizador | Dispositivo para obtener la correcta dosificación y preparación del catalizador en el cual reaccionan en las proporciones adecuadas el alcohol y el catalizador, con su correspondiente tolva de carga, electrobomba y demás accesorios. | Requerido para el caso de los procesos catalíticos. |

En segunda instancia en la Tabla 2.16, se definen las operaciones para la obtención del biodiésel dentro del proceso de producción, así como los equipos

utilizados en cada fase, se define la presencia de las especificaciones tanto para el proceso como para los equipos.

Como tercer paso en la Tabla 2.17, se definen los equipos utilizados, cuando la planta de producción se encuentra dentro de la de fase del proceso de sistema de tratamiento de subproductos, siendo el momento donde se realizan los métodos para el tratamiento de residuos como es el caso del glicerol, además se establecen la generación de vapor industrial, definiendo las especificaciones necesarias.

Tabla 2.16. Equipos utilizados en la fase de obtención del biodiésel [CORPOICA, 2007]

| Proceso | Operaciones | Equipo | Especificaciones técnicas | Salidas del proceso |
|--------------------------------|------------------------|---|---|---|
| Obtención del biodiésel | Procesador | Reactor para la obtención del biodiésel | Equipo para la reacción del aceite con el alcohol, con su correspondiente bomba de trasvase y todos los demás accesorios. | Especificaciones de los equipos requeridos de acuerdo con el proceso utilizado: catálisis básica, catálisis ácida, catálisis heterogénea y fluidos supercríticos. |
| | Columna de destilación | Especificar el sistema de purificación con eficiencia en control de calidad de biodiésel. | Equipo suplementarios de separaciones y almacenamiento, con el fin de realizar la separación de fases de biodiésel y glicerol, equipados con una bomba de descarga del biodiésel ya separado. | Especificación de equipos, eficiencia en control de calidad de biodiésel. |
| | Separación | Especificar el sistema de separación, recuperación de productos y subproductos. | | |

Tabla 2.17. Equipos utilizados en el tratamiento de subproductos y generación de vapor industrial [CORPOICA. 2007]

| Proceso | Operaciones | Equipo | Especificaciones técnicas |
|--|----------------------------------|---|---|
| Sistema de tratamiento de subproductos | Tratamiento del glicerol y otros | <p>Proponer sistemas para tratamiento de subproductos del proceso.</p> <p>Los equipos ofertados deben garantizar su articulación con los procesos productivos, obra civil y los requerimientos energéticos del proceso.</p> | <p>Suministro de vapor, capacidad mínima de 250BHP para el soporte energético de todos los procesos.</p> <p>Acondicionamiento de los subproductos para disposición final.</p> |

En la Tabla 2.18 se definen los equipos utilizados en el momento que la planta está en la fase de almacenamiento y redes industriales, así como los equipos adicionales como es el caso de la caldera, definiendo las especificaciones tanto para el proceso como para los equipo utilizados.

Tabla 2.18. Equipos utilizados en la fase final de producción de biodiésel [CORPOICA, 2007]

| Proceso | Operaciones | Equipo | Especificaciones técnicas | Salidas del proceso |
|-------------------------------------|--|-----------------------------------|---|--|
| Almacenamiento y redes industriales | Tanques, plantas de servicios industriales adicionales | Almacenamiento | Almacenamiento de 1600lts de aceite y de biodiésel semanal. Almacenamiento de 5000lts de agua potable, alcohol anhidro y recuperado. | Especificaciones de áreas, de todos los procesos requeridos y de los materiales de fabricación de los equipos, requerimientos de personal y nivel de automatización. |
| Equipos adicionales | ----- | Caldera, bomba de vacío compresor | La caldera se entregará completa, con bomba y quemador, con sistema de seguridad, control de funcionamiento e instrumentación. | Demostrar el balance de la caldera. |

2.3.- Procesos de transformación de aceites vegetales a biodiesel

Para la producción de biodiésel, se han desarrollado diferentes técnicas, las cuáles se han estudiado para definir cuáles brindan mayor eficiencia y calidad en el producto final es decir el biodiésel [López, 2011].

Hay cuatro principales técnicas, que detallaremos a continuación:

- I. **Dilución:** Los aceites vegetales pueden ser utilizados con la técnica de modificación por dilución como un combustible diésel alternativo. La dilución es una posible solución adicional al problema de la viscosidad de los aceites vegetales. La viscosidad del aceite vegetal se puede disminuir por mezcla con etanol puro.
- II. **Microemulsión:** La microemulsión con alcoholes ha sido ideada para reducir el problema de la elevada viscosidad de los aceites, a pesar de estos se han hecho estudios para obtener un posible combustible alternativo. Derivados, tales como microemulsiones o mezclas de varios aceites vegetales con combustibles convencionales se han propuesto como combustibles alternativos para motores diésel. Las microemulsiones son dispersiones isotrópicas, transparentes y termodinámicamente estables. La formación de microemulsiones (co-solvencia) es una de las cuatro posibles soluciones para resolver los problemas de la viscosidad del aceite vegetal. La microemulsión a base de combustible también se denomina "combustible híbrido", a pesar de las mezclas de combustible diésel convencional con los aceites vegetales también se han llamado combustibles híbridos.
- III. **Pirólisis (craqueo térmico):** La pirólisis o "cracking" consigue moléculas más pequeñas por medio de energía térmica, en presencia de aire o nitrógeno. La pirólisis de grasas se ha investigado durante más de 100 años, especialmente en las zonas del mundo sin suficientes depósitos de petróleo. La pirólisis de diferentes triglicéridos se utilizó para el suministro de combustible en diferentes países durante la Primera y Segunda guerra mundial.

Durante la pirólisis de triglicéridos se presenta la formación de alcanos, alquenos, alcanodienos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, así como se representan en la Figura 2.11.

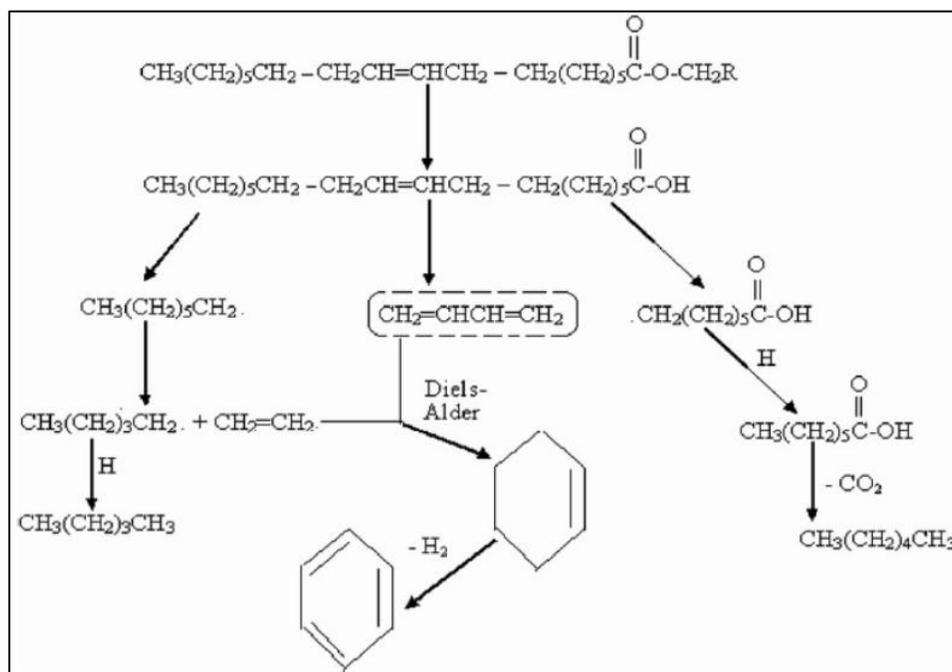


Figura 2.11. Formación de alcanos, alquenos, alcanodienos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos, a partir de la pirólisis de triglicéridos [López, 2001]

IV. **Transesterificación**

Para la producción de biodiésel comúnmente se utiliza la técnica de transesterificación, utilizando los aceites vegetales. En términos de Química, la transesterificación o alcoholólisis, significa tomar una molécula de triglicéridos o un ácido graso complejo, neutralizando los ácidos grasos libres, la eliminación de la glicerina y la creación de un alcohol éster. La reacción de transesterificación se representa en la Figura 2.12, este proceso ha sido ampliamente utilizado para reducir la viscosidad altos de triglicéridos [Markowitz, 2004].

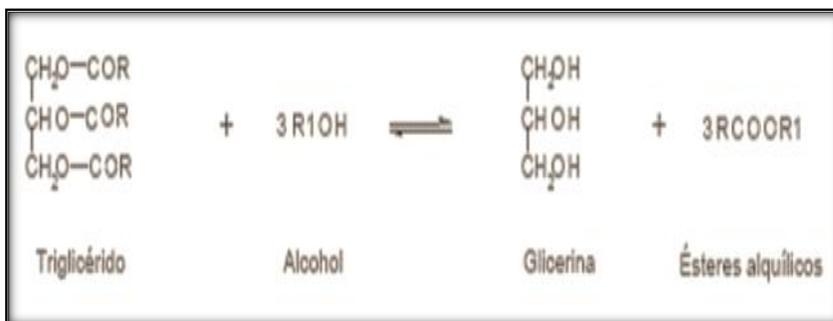


Figura 2.12. Reacción de transesterificación [López, 2011]

La transesterificación se desarrolla en 3 reacciones consecutivas y reversibles, las cuales se representan en la Figura 2.13.

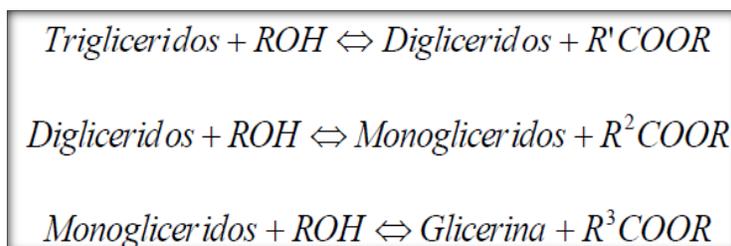


Figura 2.13. Reacciones dentro de la transesterificación [López, 2011]

En estas reacciones, el primer paso es una conversión de triglicéridos en diglicéridos, seguida de la conversión de diglicéridos en monoglicéridos. Después de monoglicéridos a glicerol, en cada paso se cede una molécula de éster metílico.

Igualmente, para que la reacción se lleve a cabo, también se necesita la presencia de un catalizador y de ciertas condiciones de reacción como son el tiempo, la temperatura, la presión y la agitación. Hay diferentes técnicas de transesterificación, en la Tabla 2.18 se hace una comparación entre estas técnicas, desde las diferencias en las condiciones de reacción hasta la característica del producto final y subproductos.

El proceso de transesterificación ha sido ampliado para reducir la viscosidad de los triglicéridos, la esterificación es una subcategoría de transesterificación, este proceso requiere dos reactivos: ácidos carboxílicos y alcoholes. Las reacciones de esterificación son con catálisis acida y se dan despacio en ausencia de ácidos fuertes.

En la técnica de transesterificación se debe tomar en cuenta el tipo de catalizador, puesto que se puede realizar una transesterificación ácida o básica, dependiendo de las características del aceite a emplear [López, 2010].

i. Transesterificación líquida con catálisis básica

En el método de transesterificación catalítica básica con metanol el catalizador (los más utilizados son: NaOH, CH₃ONa o KOH) se disuelve en metanol. Al aceite le añadimos la mezcla de catalizador y alcohol. La mezcla final se agita fuertemente y presión (ambiente) atmosférica (1 atm). Una transesterificación satisfactoria es la que produce dos fases: éster y glicerina cruda.

La reacción catalítica básica es muy sensible a la pureza de los reactivos. El contenido de ácidos grasos libres no debería superar un cierto límite. Si el contenido de ácidos grasos libres en el aceite se alrededor del 3% el proceso de transesterificación por catálisis básica no es adecuado para producir ésteres de aceites sin refinar [López, 2010].

ii. Transesterificación líquida con catálisis ácida

Es un proceso menos utilizado que la catálisis básica. Este proceso es unas 4000 veces más lento que la catálisis básica. Sin embargo la reacción acida no resulta tan afectada por la presencia de ácidos grasos libres en la materia prima. De hecho el catalizador acido puede catalizar las dos reacciones a la vez, esterificación y transesterificación. Una gran ventaja de la catálisis acida es que puede producir biodiésel directamente de los lípidos como materias primas de bajo coste, generalmente se asocia con altas concentraciones de ácidos grasos libres

(las materias primas de bajo coste como el aceite de cocina y las grasas suelen tener niveles de ácidos grasos libres mayores del 6%). Para los sistemas de catálisis acida han sido utilizados: ácido sulfúrico, HCl, BF₃, H₃PO₄ y ácidos orgánicos sulfurados con diferentes rendimientos [López, 2010].

Tabla 2.19. Principales características de las técnicas de transesterificación [SENER, 2006]

| Método | Transesterificación alcalina | Esterificación ácida y transesterificación alcalina | Transesterificación alcalina con etanol |
|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| Alcohol | Metanol | Metanol | Etanol |
| Catalizador | NaOH, KOH o metilato de sodio | H ₂ SO ₄ y NaOH, KOH o metilato de sodio | NaOH, KOH o metilato de sodio |
| Razón molar alcohol:aceite | 6:1 | 30-50:1 (esterificación) 6:1 (transesterificación) | 9:1-12:1 |
| Temperatura (°C) | 50-80 | 50-80 | 30-70 |
| Presión (bar) | 1 | 1 | 1 |
| Tiempo de reacción (min) | 60-20 | 60+60 | 60 |
| Sensibilidad a presencia de agua | Sí | Sí | Alta |
| Sensibilidad a ácidos grasos libres | Sí | No | Sí |
| Pretratamiento requerido | Neutralización aceite | Esterificación ácida es pretratamiento | Neutralización y secado de aceite |
| Remoción de catalizador | Neutralización y lavado con agua | Neutralización y lavado con agua | Neutralización y lavado con agua |
| Remoción de jabones | Lavado con agua | Lavado con agua | Lavado con agua |
| Rendimiento de biodiésel | 96% | 97% | 95% |
| Calidad de glicerol | Baja | Baja | Baja |
| Efluentes | Alcalinos jabonosos | Ácidos y alcalinos-jabonosos | Alcalinos-jabonosos |

2.4.-Análisis de calidad del biodiésel

2.4.1.-Normatividad

En naciones desarrolladas como Austria (ORORM C 1190), Alemania (DIN V51606) y EE.UU en la ASTM D6751, se establecen normas similares para el biodiésel con especificaciones particulares. La calidad del biodiésel depende de dos factores importantes: el aceite de origen y el grado de correcta fabricación. Los metilésteres o biodiésel, sin importar cual sea la materia prima empleada para su fabricación, tienen que cumplir con normas de calidad. En la Tabla 2.19 se presentan los diferentes parámetros y valores que establece la normativa alemana DIN V 51606.

Tabla 2.20. Estándares establecidos por normativa alemana DIN V 51606

| Características | Unidad | DIN 51606 |
|---|--------------------|---------------------------|
| Densidad a 15°C | g/cm ³ | 0.875 – 0.90 |
| Viscosidad a 40°C | mm ² /s | 3.5 – 5.0 |
| Punto de inflamación | °C °C Verano | Min. 110 Máx 0°C (32F) |
| Sulfuro total | %masa | 0.01 |
| Residuos de carbono con radson (CCR) a 100% | % masa | Más 0.05 |
| Número de cetano | --- | Máx. 49 |
| Contenido de ceniza | % masa | Min. 0.03 |
| Contenido de agua | mg/Kg | Máx 300 |
| Agua y sedimentos | Vol. % | --- |
| Contaminación total | mg/Kg | Máx 20 |
| Corrosión del cobre (3hr, 50°C) | Grado de corrosión | 1 |
| Valor de neutralización | mg | Máx. 0.5 |
| Contenido de metanol | %masa | Máx. 0.3 |
| Monoglicéridos | %masa | Máx. 0.8 |
| Diglicéridos | %masa | Máx. 0.4 |
| Triglicéridos | %masa | Máx. 0.4 |
| Glicerina libre | %masa | Máx 0.02 |
| Total de glicerina | %masa | Máx. 0.25 |
| Número de yodo | --- | Máx 115 |
| Fósforo | mg/Kg | Máx 10 |
| Contenido de alcalinos (Na+K) | mg/Kg | Máx 5 |

La American Society for Testing and Materials (ASTM), publicó en 1999 la norma provisional ASTM-PS 121: “Provisional Specification for Biodiésel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels”, que reguló inicialmente las especificaciones para el biodiésel; en el 2002 esta norma fue sustituida por la ASTM D 6751: “*Standard Specification for Biodiésel Fuel Blend Stock (B100) for Distillate Fuels*”, que ha continuado modificándose, la versión en vigencia a marzo del 2007 es la ASTM D6751-07b. Especificación para que describe los requerimientos de propiedades del biocombustible, desde el punto de inflamación hasta el punto de enturbiamiento y desde la filtrabilidad de impregnado en frío hasta el contenido de azufre.

La ASTM D6751 se exige en la Ley de Independencia y Seguridad Energética de 2007, promulgada en diciembre por el presidente George W. Bush. El proyecto de ley, que pretende mejorar el bajo consumo de los combustibles y reducir la dependencia del petróleo, también menciona otras normas de la ASTM para el biocombustible. La Agencia de Protección del Medio Ambiente de los EE. UU. (EPA, por sus siglas en inglés) también exige que el biodiésel que se desarrolle para usarse como combustible deberá cumplir con la norma D6751 y, fuera del ámbito local, se usan tanto la D975 como la D6751 en todo el mundo.

El biodiésel necesita disponer de unas especificaciones que enumere las propiedades y garantice la calidad de producto. Además, el biodiésel debe cumplir los requisitos para los combustibles minerales de automoción y que se encuentran recogidas en la norma europea EN-590. Los requerimientos específicos y los métodos de control para la comercialización y distribución de ésteres metílicos de ácidos grasos -EMAG- para su utilización en motores diésel con 100% de concentración se encuentran en la norma EN 14214 en concordancia con la Directiva Europea 98/70/CE [Biodisol, 2010].

En la Tabla 2.20 se definen los parámetros, ensayos y valores establecidos por la EN 14214, para el análisis de calidad del biodiésel.

Tabla 2.21. Normatividad de acuerdo a la norma europea EN 14214[Biodisol, 2010]

| | | Límites | | |
|---|--------------------|---------|--------|-----------------------------|
| Propiedad | Unidad | Mínimo | Máximo | Método de ensayo |
| Contenido de éster | %(m/m) | 96.5 | --- | EN14103 |
| Densidad a 15°C | Kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidad a 40°C | Mm ² /g | 3.50 | 5.00 | EN ISO 3104 |
| Punto de inflamación | °C | 120 | --- | prEN ISO 3679 |
| Contenido de azufre | mg/Kg | --- | 10.0 | prEN ISO 20846 |
| Residuos de carbón | %(m/m) | --- | 0.30 | EN ISO 10370 |
| Índice de cetano | | 51.0 | | EN ISO 5165 |
| Contenido de cenizas sulfatadas | % (m/m) | --- | 0.02 | ISO 3987 |
| Contenido de agua | mg/Kg | --- | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminación total | mg/Kg | --- | 24 | EN 12662 |
| Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C) | Clasificación | Clase 1 | | EN ISO 2160 |
| Estabilidad a la oxidación 11°C | Horas | 6.0 | -- | EN 14112 |
| Índice de ácido | mg KOH/g | --- | 0.50 | EN 14104 |
| Índice de yodo | g de yodo/100g | --- | 120 | EN 14111 |
| Éster de metilo de ácido linoléico | %(m/m) | --- | 12.0 | EN 14103 |
| Ésteres de metilo poliinsaturados | %(m/m) | --- | 1 | ---- |
| Contenido de metanol | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14110 |
| Contenido en monoglicéridos | %(m/m) | --- | 0.80 | EN 14105 |
| Contenido de diglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Contenido de triglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Glicerol libre | %(m/m) | --- | 0.02 | EN 1405 EN 14106 |
| Glicerol total | %(m/m) | --- | 0.25 | EN 1405 |
| Metales del grupo I (Na + K) | mg/Kg | --- | 5.0 | EN 14108 EN 14109 |
| Metales del grupo II (Ca + Mg) | mg/Kg | --- | 5.0 | prEN 14538 |
| Contenido de fósforo | mg/Kg | --- | 10.0 | EB 14107 |

2.4.2.- Parámetros a evaluar

La American Society for Testing and Materials (ASTM) ha especificado para asegurar el correcto funcionamiento de los combustibles distintas pruebas. La organización Whitman Direct action, define las pruebas que se detallan a continuación.

- ***Punto de nube***

Se define así el comportamiento del combustible en condiciones climáticas a baja temperatura reconociéndose los grados a partir de los cuales comienzan a formarse dentro del combustible, pequeños cristales.

- ***Viscosidad***

Para algunos motores la especificación de un mínimo de viscosidad que puede generarse debido a la pérdida de potencia por parte de la bomba inyectora y pérdidas de combustible en el inyector, puede llegar a ser un gran beneficio.

Por cuestiones de diseño y tamaño de los motores, y las características propias del sistema de inyección resulta necesario un límite admisible máximo que el del gas oil, por lo que las mezclas de este último con biodiésel, reducen la viscosidad del mismo.

- ***Sulfuros***

Afectan principalmente a la performance de los sistemas de control de emisiones. Los efectos de la presencia de sulfuros pueden variar considerablemente dependiendo en gran medida de las condiciones de operación.

- ***Cenizas sulfatadas***

La formación de cenizas puede presentarse en tres formas diferentes; sólidos abrasivos, jabones metálicos solubles y catalizadores remanentes.

Es importante rescatar que los sólidos abrasivos y el catalizador remanente pueden provocar un desgaste prematuro del inyector, la bomba inyectora, pistones y aros y la formación de depósitos en el motor.

- ***Corrosión al cobre***

Es importante ya que indica la presencia de ácidos o contenido de sulfuros que puedan provocar corrosión en el motor.

- ***Residuo carbonoso***

Es un indicador de la tendencia del combustible a formar depósitos de carbono.

- ***Número ácido***

Determina el nivel de ácidos grasos libres que se encuentran en el combustible. Los depósitos y la corrosión son evitables con la eliminación de los mismos.

- ***Número de cetanos***

Para evaluar la calidad de ignición del combustible y la presencia de humos negros y rudeza de marcha, es imprescindible observar el número de cetanos. Que se requiera mayor o menor número de cetanos depende por un lado del diseño, tamaño, variación de carga y velocidad y por otro lado de las condiciones atmosféricas.

- ***Glicerina libre***

Un alto contenido de la misma dentro del combustible bloquea los inyectores y obstruye los conductos del mismo combustible.

- ***Glicerina total***

Es una señal del total de glicerina en el combustible, tanto libre como no libre. Si su nivel es bajo, asegura que ha habido una alta conversión de aceites o grasas en esteres mono alquílicos. Si su nivel de mono-, di- y triglicéridos es alto, puede bloquear los inyectores y afectar la performance en climas fríos.

2.5.- Manejo, disposición y tratamiento de desechos en la producción de biodiesel

La obtención de combustibles alternativos al petróleo como el biodiésel no está exenta de la generación de residuos. Éste es el caso de la glicerina, que se genera en cantidades masivas durante el proceso de obtención del biodiésel a partir de grasas vegetales.

Purificación y almacenamiento de glicerina

Las fracciones pesadas que se retiran en los separadores posteriores a la transesterificación se mezclan, y el flujo resultante se calienta hasta los 243°C a 0.5 atmósferas de presión, para llevarla a un vaporizador instantáneo que elimina el metanol. El flujo de vapor arrastra un 6.1% del glicerol, mientras que la glicerina mantiene un 3.3% de metanol.

A la glicerina, que aún contiene agua, metanol, jabones y catalizador, se le agrega agua en una proporción 1 a 5 en un tanque agitado, para facilitar la dilución del ácido que neutralizará los restos de catalizador. Dicha agua proviene de los tanques de almacenamiento mencionados anteriormente. En el mismo reactor, se agrega ácido clorhídrico al 37% para neutralizar la soda. El tiempo necesario para esta operación es una hora. Porque, la mezcla resultante es bombeada a un calentador donde alcanza una temperatura de 181°C, para posteriormente, ser sometida a una evaporación instantánea a 105°C, donde se retira parte del agua que arrastra 0.03% del glicerol en la fase vapor, que se condensa y se lleva a tratamiento. Finalmente, la glicerina es bombeada y enfriada hasta 40°C para ser almacenada en un tanque con una capacidad volumétrica suficiente para un stock de diez días. El producto obtenido contiene 83.5% de glicerina, 1.6% de impurezas de metanol, 0.2% de jabón y 2.9% de cloruro de sodio (NaCl) [Posada y Cardona, 2010].

Esta glicerina recuperada puede ser vendida como insumo para otros procesos industriales. La glicerina tiene muchos otros usos, como emulsionante, agente

suavizador, plastificante, agente estabilizador y humectante, para pastelería, heladería y tabaquería. Es materia prima para lociones corporales, enjuagues bucales e innumerables preparaciones farmacéuticas y cosméticas.

También puede ser empleada como anticongelante para el manejo de glóbulos rojos, esperma, córneas y otros tejidos; en tintas de impresión, resinas de pinturas; mezclas anticongelantes, es materia prima de la nitroglicerina y se puede incorporar a suplementos alimenticios animales. Hoy en día se buscan nuevas aplicaciones para este residuo, como es el caso del catedrático, Miguel Carda, de la Universidad Jaime I de Castellón. Su proyecto es el desarrollo de un método de síntesis orgánica para transformar la glicerina en carbonato de glicerol, facilitando así la utilización del subproducto generado en la obtención de combustibles alternativos [SINC, 2011].

El carbonato de glicerol tiene una gran variedad de aplicaciones que van desde su utilización como electrolito en las baterías de iones de litio, a disolventes orgánicos y productos intermedios valiosos en diversas industrias. Debido a la retención de humedad y otras propiedades, el carbonato de glicerol se utiliza también en el desarrollo de productos cosméticos, de cuidado personal y de cuidado de la salud. Otra aplicación potencial de este compuesto es como activador de plantas en el sector agrícola [Posada y Cardona, 2010].

Además, la glicerina cruda se ha usado como aditivo o suplemento para la alimentación de animales. Los análisis nutricionales han mostrado que las glicerinas obtenidas a partir de aceites de primer uso son principalmente carbohidratos, las cuales pueden mezclarse con las comidas de alto contenido proteínico para ser utilizadas como suplemento alimenticio [Groesbeck y col., 2008].

Recuperación de metanol. La fase pesada obtenida después del reactor de esterificación y la transesterificación, junto con el vapor de metanol que se le retira

al biodiésel y el que se le retira a la glicerina, se juntan en un producto que contiene 87.6% de metanol, 6.1% de agua, 2.8% de biodiésel y 3.5% de glicerol. Esta mezcla se lleva a una torre de destilación donde el agua junto con el glicerol y el éster se separan para ser tratados. El metanol que alcanza una pureza del 99.4%, se enfría y se recircula a los tanques de almacenamiento.

Residuos sólidos. Los residuos sólidos provienen por una parte de los cilindros de almacenamiento de la materia prima construidos en acero al carbón. Por otra el proceso de producción genera residuos como la glicerina y el excedente de hidróxido de sodio (NaOH), utilizado en la etapa de transesterificación. Estos residuos, contaminan los cuerpos de agua, afectan la biota acuática y los microorganismos del suelo, causando desequilibrios ambientales y limitan la disponibilidad del agua para otros usos.

Residuos líquidos. Los residuos líquidos son los más abundantes en la elaboración de biodiésel, incluyen jabones, glicerina, aceites, residuos de metanol y soda cáustica, y tienen su origen en la etapa de purificación del biodiésel a través del lavado. Al ser vertidos en los cuerpos de agua incrementan la demanda química y la demanda biológica de oxígeno (DQO y DBO respectivamente) como resultado de la presencia de jabones y grasas, también generan malos olores y la contaminación del agua que afecta la vida acuática, la salud humana y limita sus usos.

Emisiones atmosféricas. El único contaminante atmosférico potencial es el metanol, que podría liberarse de existir fugas en las tuberías o las válvulas. De ser el caso, además de contaminar la atmósfera se pone en riesgo la salud de los empleados

Capítulo 3. Metodología

3.1.- Planta de biodiesel

El proceso mediante el cual se transforma un producto de desecho, en este caso el aceite vegetal usado, en un biocombustible comprende la transesterificación del aceite o grasa con alcoholes, utilizándose un catalizador adecuado, para generar ésteres de ácidos grasos, es decir el biodiésel. Este fundamento se utiliza en la planta piloto BME-800, para la producción de biodiésel grado automotriz, la cual es autoría de Biofuels de México, que se localiza en la Ex-Refinería 18 de marzo, Azcapotzalco, Ciudad de México.

El equipamiento de la planta piloto es el siguiente:

- Reactor y tolva en acero inoxidable AISI 304. Capacidad: 600 litros ó 1,000 litros
- Bomba para filtrado de aceite vegetal usado, bomba reactor. Corriente: 120/220 V
- Unidad de filtrado de biodiésel BME-01 con bomba
- Unidad de lavado con resina de intercambio iónico (opcional)
- Resistencia eléctrica para calentamiento de aceite (220 V, 6,000 watts)
- Tuberías y líneas de entrada/salida de productos en acero al carbón. Válvulas en Acero. Uso de materiales transparentes para efectos didácticos
- Un tanque de acero inoxidable para almacenamiento de aceite vegetal usado listo para reacción. Cap. 1,000 litros
- Un tanque de acero inoxidable para almacenamiento de biodiésel listo para consumir. Cap. 1,000 litros
- Equipo neumático
- Columna purificadora con base en resina de intercambio iónico
- Sistema de bombeo anti-exposición
- Generador eléctrico autosuficiente a biodiésel
- Manual de operación en formato electrónico

Para el correcto funcionamiento de una planta para la producción de biodiésel, se deben establecer las pases y las dimensiones, para que cada área se encuentre perfectamente ubicada y se puedan desarrollar eficientemente cada una de las tareas de la planta de producción.

En la Figura 3.1, se presenta un esquema para representar las dimensiones y áreas específicas que conforman la planta piloto BME-800, en su totalidad dentro de las instalaciones de Biofuels de México.

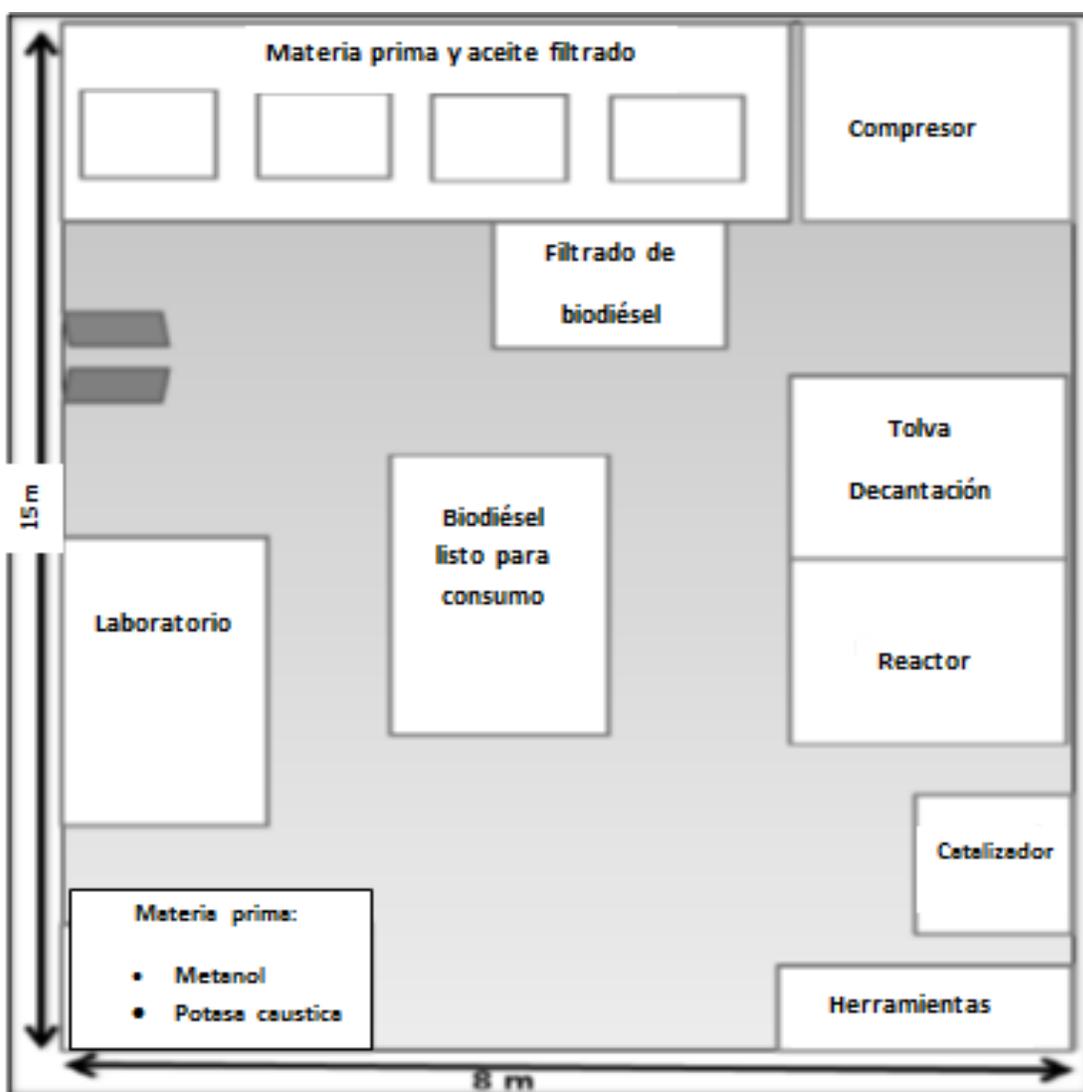


Figura 3.1. Dimensiones y áreas de la planta piloto [Biofuels, 2011]

Debe definirse una logística de las tareas que se desempeñan en la planta de producción de biodiésel, por lo tanto en la Figura 3.2 se presenta un diagrama que representa el proceso de producción de biodiésel dentro de la planta piloto.

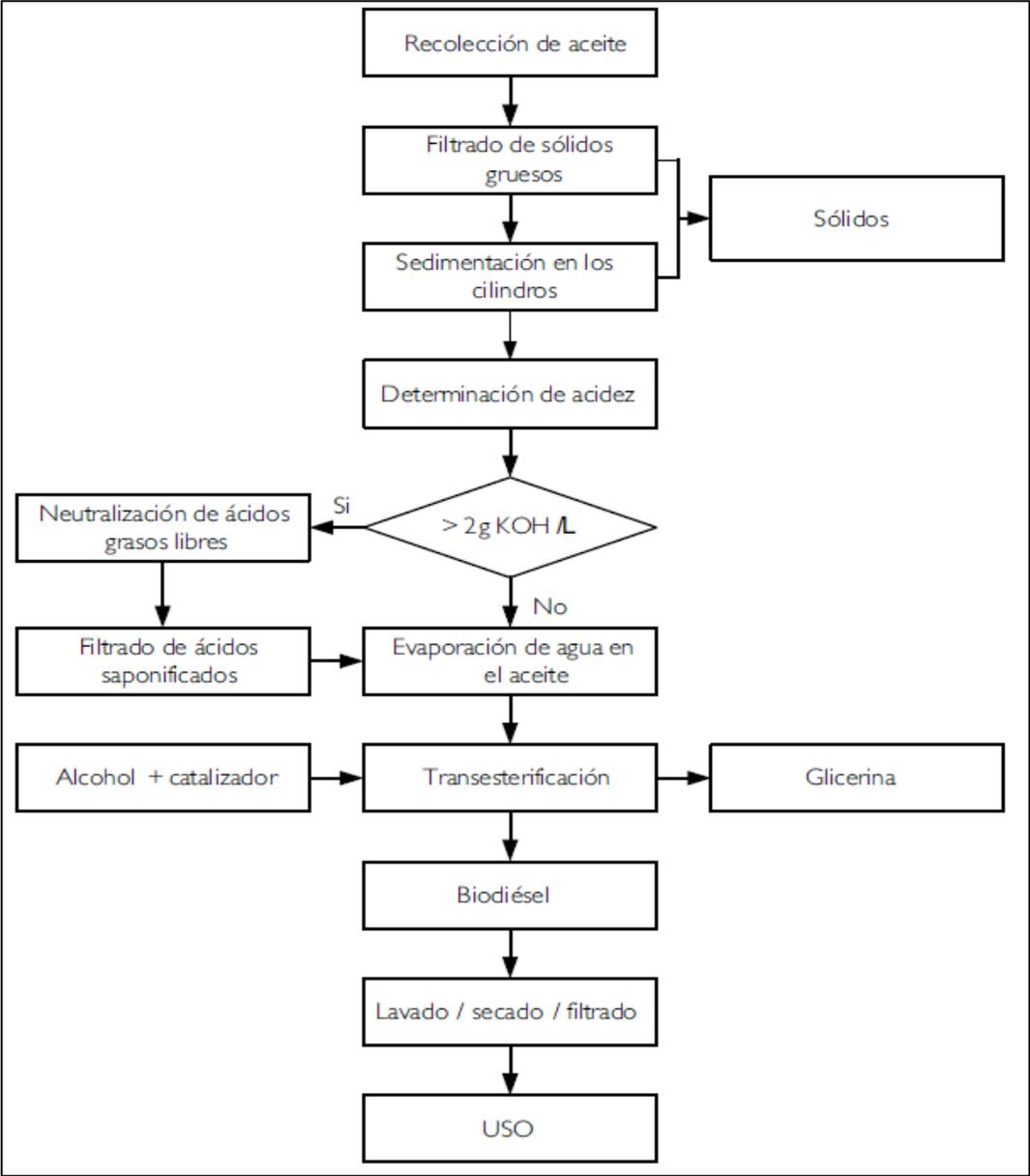


Figura 3.2 Diagrama del proceso de producción de biodiésel en la planta piloto

3.2.- Análisis de la materia prima

En el análisis de la materia prima, se tiene que evaluar el aceite usado, el cual pasa por un pretratamiento. La primera operación es la purificación del aceite de cocina usado. Luego del proceso de fritura, el aceite puede venir con restos sólidos de comida, tantos gruesos (filtrables) como finos (separables más fácilmente por decantación), con agua de los alimentos y con un grado de degradación variable (según la temperatura y el tiempo que se ha usado para freír). Para cada lote de aceite, lo ideal es primero filtrarlo y luego verificar si contiene agua y determinar su índice de acidez, que indicará cuán degradado está y cuánto catalizador se deberá utilizar en la transesterificación [Acosta y col., 2008].

Hay diferentes fases las cuales se mencionan en el diagrama para la producción del biodiésel, a continuación se detallarán cada una de ellas.

- **Recepción**

Durante esta fase el aceite debe ser recibido en cilindros o depósitos de plástico o metal. En caso de ser producción propia, este debe ser almacenado, preferentemente, en cilindros o baldes de 20 a 50 litros, para una fácil manipulación de estos. Por lo general, rápidamente se depositan en el fondo restos sólidos de comida. En lo posible hay que tratar de no remover los restos sólidos de comida, para no ensuciar el aceite ni dificultar el filtrado. Es preferible llevar un registro de la cantidad y calidad del aceite recibido, con la finalidad de poder conocer las características del aceite recibido por cada proveedor.

- **Filtrado**

La operación de filtrado del aceite se realiza manualmente, se pasa el aceite a través de una malla metálica y un filtro grueso, lo cual sirve para separar las partículas gruesas que se encuentran en suspensión en el aceite, y se conduce el aceite filtrado al cilindro de almacenamiento. Si el aceite es muy viscoso, el filtrado

se facilita calentándolo ligeramente. Luego del filtrado, se registra para cada envase la tara de sólidos remanentes y la tara del envase vacío.

- **Almacenamiento y sedimentación de sólidos finos**

El aceite filtrado se almacena en uno de los cilindros de plástico destinados a este fin. Se debe mantener el cilindro tapado para evitar el ingreso de impurezas, como polvo o insectos. En el fondo del tanque se irán depositando sólidos finos que formarán una especie de lodo. Así, periódicamente, será necesario limpiar el tanque para descargar tal impureza. El lodo será separado y destinado al compostaje o alimentación animal.

- **Determinación de la humedad**

En un vaso de precipitados tarado a masa constante se determina una masa de 5 a 20 g de la muestra anterior, con una exactitud de 0.0001 g, llevar a una ebullición rápida. La aproximación del punto final puede ser juzgada por el cese de burbujas, o también por la ausencia de espuma. Otro método para juzgar el punto final es colocando un vidrio de reloj limpio y seco sobre el vaso. La presencia de vapor se indica por la condensación en el vidrio del reloj. La temperatura de la muestra no debe exceder de 130°C, excepto al final de la prueba. Cuando el punto final aparente ha sido alcanzado, seguir calentando hasta la formación incipiente de humos, pero teniendo cuidado de no sobrecalentar. Enfríe la muestra a la temperatura ambiente en un desecador y determine su masa hasta masa constante. El resultado se expresa en % de acuerdo a la siguiente expresión (3-1):

$$\% \text{ HMV} = \frac{M1 - M2}{M1} \times 100 \quad (3-1)$$

En donde:

% HMV = % de humedad y materia volátil

M1 = Masa de la muestra

M2 = Masa de la muestra sin humedad y materia volátil

▪ **Índice de acidez**

La presencia de acidez en grasas y aceites se debe fundamentalmente a la hidrólisis parcial de los triglicéridos. La acidez o el grado de acidez de una grasa es el porcentaje de ácidos grasos libres, expresados como ácido oleico. El índice de acidez representa los miligramos de KOH necesarios para neutralizar 1 g de muestra [Hernández, 2001].

En esta prueba se pesan 5 g de muestra y se disuelven en 50 ml de mezcla alcohólica neutralizada con solución de NaOH. Se tomaron 20 ml de esta mezcla y se valoraron con solución de NaOH. Se utilizó la ecuación (3-2) para obtener el índice de acidez:

$$I.A = \frac{282 C_{NaOH} V_{NaOH}}{m} \times 100 \quad (3-2)$$

También se determinó la densidad, utilizando un densímetro de inmersión para densidad relativa a temperatura ambiente. A la materia prima también se le determinó la viscosidad cinemática (mm^2/s), con un viscosímetro Brookfield a 40°C . A partir de la viscosidad cinemática se calculó la viscosidad absoluta ($\text{g}/\text{cm s}$), de acuerdo a la ecuación (3-3).

$$\mu = v * d \quad (3-3)$$

Donde:

μ : viscosidad absoluta ($\text{g}/\text{cm s}$)

v: viscosidad cinemática (mm^2/s)

d: densidad (g/cm^3)

▪ **% de ácidos grasos libres**

- 1.- Pese aproximadamente 7.0 g de aceite en un matr az de erlenmeyer. Registre el peso exacto.
- 2.- En un segundo matr az de erlenmeyer añada 75 mL de etanol y 1 mL de indicador de fenolftaleína, agregue 3 perlas de ebullición.
- 3.- Caliente hasta que empiece a hervir el etanol e inmediatamente retírelo de la fuente de calor.
- 4.- Titule el etanol caliente con NaOH 0.01N hasta la aparición de un color rosa pálido, el cual será el punto final de la titulación (el color debe persistir durante un minuto).
- 5.- Registre la cantidad de NaOH utilizada.
- 6.- Rápidamente añada el etanol neutralizado a su muestra y m zclelo bien.
- 7.- Titule la muestra nuevamente hasta observar la aparición del color rosa pálido (como en el paso # 4).
- 8.- Registre la cantidad de NaOH utilizada para titular la muestra (el volumen final de NaOH utilizada – la cantidad usada para neutralizar al etanol).
- 9.- Repita los pasos 1-8 para cada muestra que vaya a analizar.

Para calcular se utiliza la siguiente ecuación (3-4)

$$\% \text{ agl} = \frac{(\text{mL NaOH}) (\text{N NaOH}) (\text{meq. Por peso de ácido graso}) (100)}{\text{peso de la muestra}} \quad (3-4)$$

3.3.- Parámetros técnicos para operar la planta de biodiésel

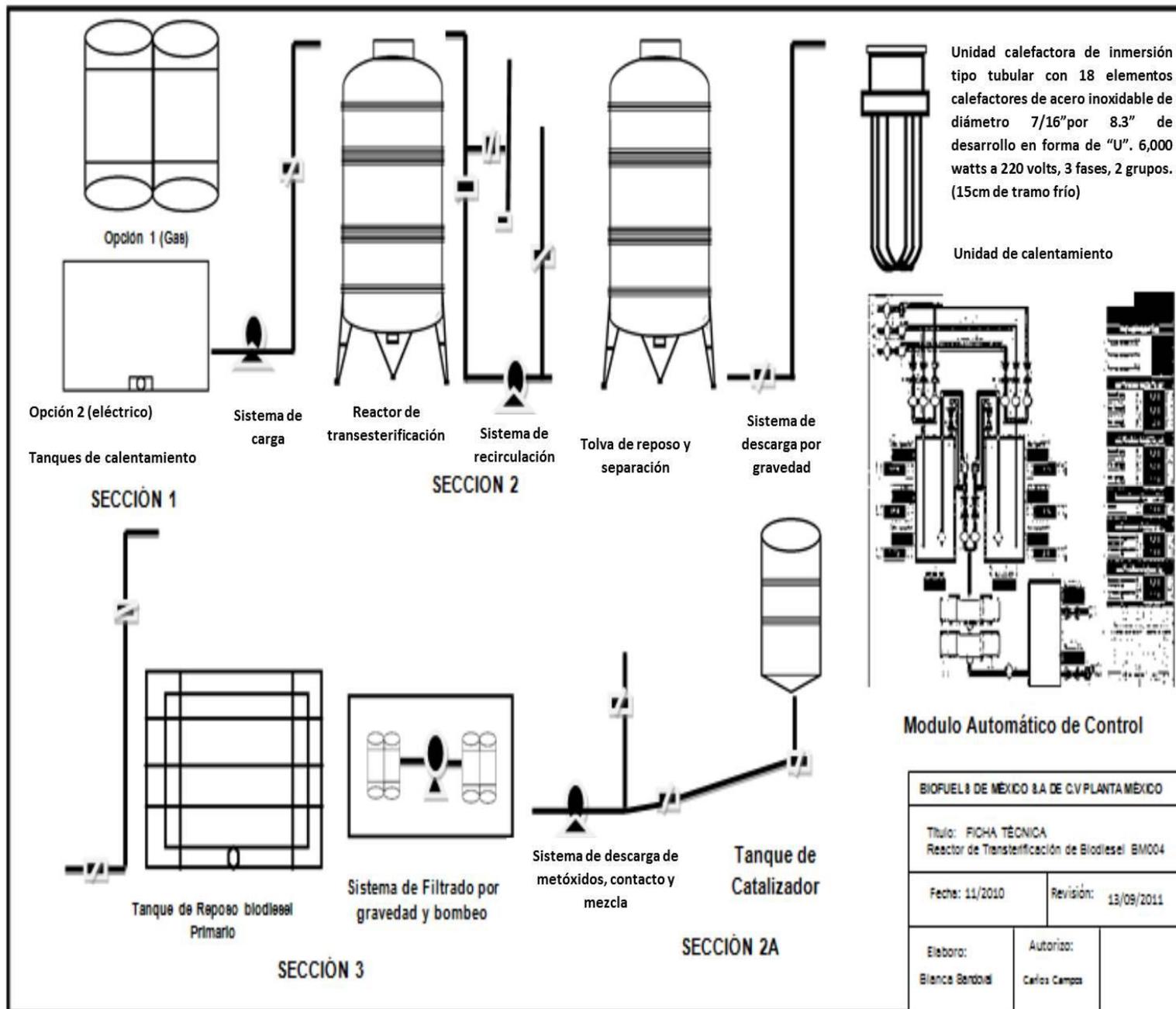
La planta piloto se divide en tres secciones, las cuales representan el área de almacenamiento, de cargar, sistemas de transesterificación, sistema de recirculación, de descarga, etc. En la Figura 3.3 se presentan detalladamente las secciones.

Estas secciones cuentan con ciertos parámetros técnicos, para mantener su correcto funcionamiento los cuales se definen en la Tabla 3.1 para la planta piloto BME-800.

Tabla 3.1. Parámetros técnicos de la planta piloto [Biofuels, 2011]

| Parámetro | BME-800 |
|---|-------------------------|
| Capacidad instalada (lts/hr) | 600-1,00 |
| Potencia (kW) | 6 |
| Peso (Kg) | 180 |
| Temperatura máx. dentro del reactor (°C) | 70 |
| Modo de operación | Manual / Semiautomático |
| Tipo de producción | Lote |
| Consumos de procesamiento (kW/hr/lts) | 0.055 |
| Superficie ocupada, con un módulo (m ²) | 9 |
| Reactivos a procesar | 3 |

Figura 3.3. Secciones de la planta piloto BME-800 [BIOfuels, 2011]



| | | |
|--|----------------------------|--|
| BIOFUELS DE MÉXICO S.A DE CV PLANTA MÉXICO | | |
| Título: FICHA TÉCNICA Reactor de Transesterificación de Biodiesel BM004 | | |
| Fecha: 11/2010 | Revisión: 13/09/2011 | |
| Elabora: Blanca Sandoval | Autoriza: Carlos Campos | |

3.4.- Análisis del producto terminado

El biodiésel, ya como producto terminado, tuvo que ser evaluado para valorar su calidad. Se realizaron las pruebas de densidad y viscosidad cinemática, para compararla con la ASTM D 6751 y la EN 14214, en el laboratorio de Ingeniería Química de la Facultad de Química.

i. Densidad

Se determinó la densidad del producto final, con un densímetro de inmersión para densidad relativa a temperatura ambiente (Figura 3.4).



Figura 3.4. Determinación de la densidad a temperatura ambiente

ii. Viscosidad cinemática a 40°C

La viscosidad cinemática de un material es igual a su viscosidad dinámica entre la densidad del material. La unidad de viscosidad dinámica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) se define como aquella que tiene un material que se desplaza de forma tal que su velocidad varía en un metro por segundo por cada metro de distancia perpendicular al plano de deslizamiento, cuando el esfuerzo tangencial a lo largo de este plano es constante e igual a un pascal. La viscosidad cinemática se expresa en términos de las

unidades de base de longitud y tiempo, y es igual a $1 \text{ m}^2/\text{s}$. Su relación con otras unidades del sistema internacional es: $1 \text{ m}^2/\text{s} = 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}/(\text{kg}/\text{m}^3)$ [SIMET, 2010].

La muestra se calienta a 40°C de acuerdo a las especificaciones de calidad de la ASTM. Se utilizó un viscosímetro Brookfield, este dispositivo está diseñado para medir la viscosidad de fluidos, en esencia, se evalúa la viscosidad del fluido bajo estudio al medir el par (torque) necesario para lograr que un elemento móvil (aguja con disco) inmerso en el fluido alcance una velocidad de rotación específica.

Las pruebas de solubilidad en metanol e índice de acidez se realizaron en las instalaciones de Biofuels México, bajo su asesoría técnica.

iii. Solubilidad en metanol

Procedimiento

1. Colocar un vaso de precipitados limpio y seco, sobre la balanza. Registrar el peso (m_1).
2. Adicionar 25 g de la muestra en el vaso de precipitados. Anotar el peso de la muestra (m_2).
3. Adicionar 150 g de metanol anhidro.
4. Colocar el agitador magnético en el vaso de precipitados con la muestra sobre el equipo de agitación magnética con calentamiento durante 5 minutos.
5. Retirar la fase no soluble (correspondiente al metanol) y colocar el vaso de precipitados en el equipo de calentamiento.
6. Calentar la fase interior hasta evaporar el metanol, se debe asegurar que no quede metanol midiendo el peso y registrar el peso cuando ya sea constante el peso en la balanza (m_3).
7. Para calcular la solubilidad en metanol, en porcentaje se utiliza la ecuación (3-5).

Cálculos

$$\text{Solubilidad metanol (\%)} = \left(1 - \left(\frac{m_3 - m_1}{m_2}\right)\right) \cdot 100 \quad (3-5)$$

iv. Índice de acidez

Material

- Equipo para titulación: bureta, soporte, vaso de precipitados de 20ml, matraz.
- Pipetas de 1 ml.
- Solución 0.1N de KOH
- Fenolftaleína.
- Etanol.
- Muestra de aceite.

Procedimiento

1. Llenar la bureta con la solución de KOH estandarizada (0.1N).
2. Colocar un vaso de precipitados limpio y seco, sobre la balanza y tararlo.
3. Adicionar 5g de la muestra en el vaso de precipitados y pesar.
4. Tarar la balanza nuevamente y adicionar 25g de etanol.
5. Colocar el vaso de precipitados con la muestra y el etanol, sobre el termoagitador y calentarlo a una temperatura de 55°C.
6. Adicionar 15 gotas de fenolftaleína a la muestra.
7. Adicionar el KOH con la bureta. Registrar los ml de KOH utilizados para el cambio de coloración rojizo.
8. Para calcular el valor ácido se utiliza la ecuación (3-6).

Cálculos

$$\text{Valor ácido (mg KOH/g)} = \frac{(\text{Masa molar del KOH}) \cdot V \cdot C}{m} \quad (3-6)$$

V = volumen de la solución de KOH utilizada en la titulación (ml)

C = concentración de KOH

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.- Análisis de la materia prima

La materia prima debe contar con ciertos requisitos para que el proceso de producción sea óptimo y eficiente, por lo tanto debe ser evaluada para poder obtener un producto final de calidad.

Los aceites y grasas pueden ser caracterizados según sus propiedades físicas, por lo tanto se propuso realizar las pruebas de:

- Viscosidad (cinemática y absoluta)
- Densidad

De acuerdo a las fases de pretratamiento de la materia prima y lo que ya se definió anteriormente, Matthys (2003) menciona ciertas características las cuáles definen al aceite ideal para la producción de biodiésel. A partir de estas características SENER (2006) en su estudio de producción de biodiésel, establece las principales características de los aceites y sus implicaciones en la producción de biodiésel y su calidad. Por lo tanto, se define en este proyecto que las siguientes pruebas son fundamentales para establecer la calidad de las materias primas de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas.

Parámetros de calidad a evaluar, de acuerdo a Matthys (2003) y SENER (2006):

- Índice de acidez
- Contenido de fósforo
- Contenido de agua
- Índice de peróxido
- Índice de yodo
- Contenido de insolubles
- Índice de saponificación
- Materia insaponificable
- % de ácidos grasos libres

Enweremadu (2009), establece ciertos parámetros de calidad a evaluar a los aceites vegetales que se usan para la producción de biodiésel. En la Tabla 4.1 se definen estos parámetros de acuerdo a las normas de diferentes países, con respecto a la calidad del aceite vegetal que se vaya a utilizar como materia prima.

Tabla 4.1 Parámetros establecidos en diferentes países para la materia prima en la producción de biodiésel, a partir de aceites vegetales [Enweremadu, 2009]

| Parámetros | Australia (determinación estándar de biodiésel) | Austria (ON C1191) | Francia (diario oficial) | Alemania (DIN 51606) | Italia (UNI 10635) | Suecia (SS 155435) | Estados Unidos (ASTM D-6751) |
|----------------------------|--|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Metanol/etanol (%masa) | 0.2 | ≤0.2 | ≤0.1 | ≤0.3 | ≤0.2 | ≤0.2 | ≤0.2 |
| Contenido de éster (%masa) | ≥96.5 | --- | ≥96.5 | --- | ≥98 | ≥98 | --- |
| Monoglicérido (%masa) | --- | --- | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 | ≤0.8 |
| Diglicérido (%masa) | --- | --- | ≤0.2 | ≤0.4 | ≤0.2 | ≤0.1 | ≤0.2 |
| Triglicérido (%masa) | --- | --- | ≤0.2 | ≤0.4 | ≤0.1 | ≤0.1 | ≤0.2 |
| Glicerol libre | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.02 | ≤0.05 | ≤0.02 | ≤0.02 |
| Glicerol total | ≤0.25 | ≤0.24 | ≤0.25 | ≤0.25 | --- | --- | ≤0.24 |
| Índice de yodo | --- | ≤120 | ≤115 | ≤115 | --- | ≤125 | --- |

Por lo tanto, considerando los parámetros propuestos por Enweremadu (2009), en este proyecto se propone realizar también las siguientes pruebas, para completar la evaluación:

- Contenido de metanol
- Contenido de ésteres
- Contenido de monoglicéridos
- Contenido de diglicéridos
- Contenido de triglicéridos
- Glicerol libre
- Glicerol total

Los resultados obtenidos en las pruebas que se realizaron para la materia prima, se muestran en la Tabla 4.2. El valor de % de ácidos grasos libres, fue proporcionado por Biofuels México.

Tabla 4.2. Caracterización de la materia prima utilizada por la planta piloto

| Prueba | Humedad | % de ácidos grasos libres | Viscosidad Cinemática (mm²/s) | Viscosidad Absoluta (g/cm s) | Densidad |
|---------------|----------------|----------------------------------|---|-------------------------------------|-----------------|
| Materia prima | 0.5 | 1.0 | 38.12 | 0.360 | 0.945 |

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de las pruebas realizadas a la materia prima, con otros aceites comestibles estudiados para la producción de biocombustibles.

Tabla 4.3. Características fisicoquímicas de otros aceites reportados [Plascencia, 2010]

| Aceite | Densidad (g/cm³) | Viscosidad cinemática (mm²/s) | Viscosidad absoluta (g/cm s) | % de ácidos grasos libres |
|--------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|----------------------------------|
| ACD común | 0.924 | 36.4 | 0.336 | 1.32 |
| Soya | 1.13 | 40.8 | 0.461 | - |
| Semillas de caucho | 1.14 | 58.1 | 0.6623 | 0.19 |
| Palma | 0.88 | 44.2 | 0.389 | 0.08 |

Los valores son similares, lo que nos confirma que la materia prima seleccionada cuenta con características fisicoquímicas equivalente a los de aceites establecidos ya previamente para la producción de biodiésel de buena calidad.

Para terminar el análisis de calidad de la materia prima se definen a continuación las técnicas detalladamente de las pruebas propuestas. Las pruebas de índice de acidez, humedad y % de ácidos grasos libres, fueron ya explicadas detalladamente dentro de las fases para el pretratamiento de la materia prima.

A continuación se explican detalladamente las demás técnicas para cada una de las pruebas.

- **Contenido de ésteres**

Material

- 2 matraces de saponificación
- Probeta graduada de 50 ml
- Bureta de 25 ml
- Pinzas para bureta
- Pipeta de 10 ml. Vaso de precipitados de 250 ml
- Matraz de destilación
- Refrigerante recto
- Mangueras de hule
- Matraz Erlenmeyer de 350 ml
- Agitador de vidrio

Reactivos

- Etanol al 90%
- Indicador de fenolftaleína
- Hidróxido de potasio 0.1 M
- Solución alcohólica de KOH 0.5 M
- Ácido clorhídrico 0.5 M

Procedimiento

1. Colocar 2 grs. de muestra de aceite a un matraz de saponificación y añadir 5 ml de etanol al 90% y cinco gotas de indicador de fenolftaleína.
2. Titular la acidez libre con solución alcohólica de KOH 0.1 molar (t1). El índice de acidez es el número de mgs. De KOH requeridos por cada gramo de aceite.
3. Añadir 20 ml. de solución alcohólica de KOH 0.5 molar al líquido neutralizado y hervir a reflujo durante 1 hora.
3. Añadir cinco gotas de fenolftaleína y titular con HCl 0.5 molar (t2).
4. Realizar otra determinación pero sin considerar la muestra (t3)

- **Contenido de mono-, di-, y triglicéridos**

La norma EN 14105 se utiliza para determinar simultáneamente el contenido de glicerol, mono-, di y triglicéridos por cromatografía gaseosa (CG), con una columna resistente de alta temperatura de composición no-polar como fase estacionaria. El cromatógrafo debe tener un inyector “on-column” para la correcta introducción de los triglicéridos en la columna cromatográfica, manteniendo así la representatividad de la muestra.

Se necesitan dos patrones internos para calibrar la columna y los análisis: el primer patrón (P1) es el 1,2,4-butanotriol (P1) para determinar y calibrar el contenido de glicerol, y el segundo patrón (P2) es 1,2,3-tricaproilglicerol (tricaprina) que se usa para detectar y analizar el contenido de mono-, di y triglicéridos. Previamente al análisis las muestras son derivatizadas con N-metil-N-trimetilsilil-trifluoracetamida (MSTFA) para mejorar las propiedades cromatográficas de los glicéridos analizados. Sustancias de referencia tales como glicerol, monooleína, monopalmitina, monoestearina, dioleína y trioleína son usadas para obtener curvas de calibración apropiadas.

La presencia de estos glicéridos indica una reacción incompleta, por eso dependen de los procesos de producción. Pueden ser reducidos optimizando las condiciones de la reacción o destilando el producto final. Un valor alto de mono y diglicéridos puede causar depósitos en los inyectores y en los cilindros, debido a que poseen altos puntos de fusión y cristalizan a bajas temperaturas. Por otro lado valores altos de triglicéridos indican que hay aceite o grasa sin reaccionar, lo que produce un incremento en la viscosidad.

Los valores máximos permitidos son: 0.8% p/p para monoglicéridos y 0.2% p/p para diglicéridos y triglicéridos. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente y por lo tanto no los evalúan.

▪ **Índice de peróxido**

Procedimiento

1. Pesar de 2 a 3 gramos de aceite y agregue 12 ml de mezcla solvente (60 % de ácido acético glacial y 40% de cloroformo), 0,5 ml de solución saturada de KI y 10 ml de HCL 0,1 N. Agitar por rotación, tapar y guardar en la oscuridad por 5 minutos.
2. Añadir 10 ml de agua, 0,5 ml de solución de almidón como indicador y titular con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N hasta la desaparición del color azul. Al aproximarse al final de la titulación se debe agitar vigorosamente para liberar todo el yodo de la capa de cloroformo.
3. Realizar un blanco de titulación con todos los reactivos menos la muestra, la cual sustituirá por agua destilada. Este volumen debe ser restado al volumen obtenido en la titulación.
4. Calcular el índice de peróxido de acuerdo a la ecuación (4-1)

$$lp = \frac{N \times (V - B) \times 1000}{P} \quad (4-1)$$

Donde:

lp: índice de peróxido, como miliequivalentes de O_2 por 1000 gr. de muestra.

N: normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

V: ml de tiosulfato consumidos en la titulación de la muestra

B: ml de tiosulfato consumidos en la titulación del blanco.

P: peso de la muestra

▪ **Índice de yodo**

Procedimiento

- 1.- Pesar muestra según su probable índice de yodo
- 2.- Introducir muestra en frasco de yodo
- 3.- Adicionar solución de CHCl_3 - CH_3COOH
- 4.- Calentar un poco si la Muestra es sólida

- 5.-Adicionar 20.0 ml de reactivo Wijs
- 6.- Adicionar unas gotas de solución de KI sobre tapón de frasco de yodo
- 7.- Correr un blanco
- 8.- Llevar muestra y blanco a oscuridad por 1 hora
- 9.- Agitar periódicamente
- 10.- Adicionar 20 ml de KI al 15% y 100 ml de agua
- 11.- Titular el yodo en muestra y blanco con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

El índice de yodo se determinar a partir de las ecuaciones (4-2) y (4-3):

$$I.Y. = \text{g Yodo absorbidos} / 100 \text{ g de muestra} \quad (4-2)$$

Esta reacción es del tipo redox, presenta cambio de 2 electrones.

$$PM I_2 = 254 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ eq-g} = 254/2 = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ meq-g} = 0.127 \text{ g}$$

$$I.Y = (VB - VM) \times N (\text{tiosulfato}) \times 0.127 \frac{\text{g}}{\text{meq}} \times 100 \quad (4-3)$$

Donde:

VB: Vol. de tiosulfato de sodio gastado en la valoración del blanco.

VM: Vol. de tiosulfato de sodio gastado en la valoración de la muestra.

▪ **Índice de saponificación**

Es una medida aproximada del peso molecular promedio de los ácidos grasos. Se define como el “número de mg de KOH necesarios para saponificar 1 g de grasa”. No es exacto para apreciar dicho peso molecular, ya que se incluyen los ácidos grasos libres junto con los glicéridos.

Procedimiento:

1. Pesar alrededor de 2,5 ml de muestra (filtrada si el aceite no es transparente) en un erlenmeyer de 250-300ml
2. Pipetear 25 ml de la solución de KOH
3. Conectar el condensador y hervir hasta que la grasa este completamente saponificada (aproximadamente 30 minutos)
4. Enfriar y titular con HCl 0,5 N usando fenolftaleína (1 ml) como indicador

5. Correr un blanco junto con las muestras usando la misma pipeta para medir la solución de KOH
6. Reportar el índice de saponificación como los mg de KOH requeridos para saponificar un g de grasa, con la ecuación (4-4)

$$\text{índice de saponificación} = \frac{(V_B - V_M) * N * 56,1}{\text{peso de la muestra}} \quad (4-4)$$

Donde:

V_b = volumen de HCl 0,5 N gastado para titular el blanco

V_m = volumen de HCl 0,5 N gastado para titular la muestra

- ***Materia insaponificable***

Procedimiento

1. Se pesan 5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer. Se añaden 30 ml de alcohol y 5 ml de solución de hidróxido de potasio. Al matraz se le adapta el refrigerante en posición de reflujo y se calienta suavemente durante 60 minutos hasta completar la saponificación.
2. Se transfiere a un cilindro de extracción y se lava con alcohol hasta la marca de 40 ml. Se continúa añadiendo agua caliente y después fría, hasta completar un volumen de 80 ml. Se lava el matraz con una pequeña cantidad del éter de petróleo y se añade al cilindro agregando aún otros 50 ml del éter.
3. Se tapa el cilindro de extracción y se agita vigorosamente durante 1 minuto; se deja reposar hasta que las capas estén completamente definidas. Se usa el sifón para eliminar la capa superior sin que se incluya nada de la capa inferior.
4. Se transfiere la capa etérea a otro embudo de separación de ml que contenga 5ml de alcohol etílico (1:9) con el objeto de evitar la posible pérdida del éter de petróleo.
5. Se repite la extracción, cuando menos 6 veces más, usando porciones de 50 ml del éter y agitando vigorosamente en cada extracción.

6. Se lavan los extractos combinados en un embudo de separación 25 ml de alcohol etílico (1:9) y agitación constante, y se elimina la capa de alcohol después de cada lavado. El lavado se suspende cuando la solución del lavado esté neutra a la fenolftaleína. Se debe tener cuidado en no eliminar nada de la capa de éter.
7. Se pasa el extracto etéreo a un vaso previamente pesado y se evapora a sequedad en un baño de agua. Se secan en una estufa a 105°C se deja enfriar en el desecador y se pesa repitiendo ambas operaciones hasta obtener peso constante.
8. Una vez pesado el residuo se disuelve con 50 ml de alcohol etílico (95%) neutro caliente (aprox. 50 °C). Se añade 1 ml de solución indicadora de fenolftaleína y se titula en caliente con solución de hidróxido de sodio aproximadamente 0.02N.

El contenido de materia insaponificable en tanto por ciento se calcula con la fórmula (4-6) obteniendo el valor de G2 a partir de la ecuación (4-5)

$$G2 = V \times N \times 0.282 \quad (4-5)$$

$$\text{materia insaponificable en \%} = \frac{G1 - G2}{G} \times 100 \quad (4-6)$$

Donde:

G2 = Gramos de ácidos grasos en el extracto.

V = Volumen de la solución de hidróxido de sodio empleado en la titulación de los ácidos grasos, en ml.

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio.

G1 = Peso del residuo, en gramos.

G = Peso de la muestra empleada, en gramos.

▪ ***Determinación de impurezas insolubles***

Procedimiento

1. Se trata una porción de ensayo con un exceso de n-hexano o éter de petróleo, luego se filtra la solución obtenida. Se lava el filtro y el residuo con el mismo solvente, se seca a 103 °C y se pesa.
2. Se seca el papel filtro y el recipiente con su tapa o el crisol, en el horno a 103 °C. Se deja enfriar en el desecador y se pesa con aproximación a 0,001 g.
3. Se añaden 200 ml de n-hexano o éter de petróleo al matraz que contiene la porción de ensayo, se tapa el matraz y se agita. Para aceite de castor (ricino), la cantidad de solvente se puede incrementar con el fin de facilitar la operación: y esto puede requerir el uso de un matraz más grande. Se deja en reposo a una temperatura aproximada de 20 °C durante 30 min.
4. Se filtra la porción de ensayo a través del papel en un embudo adecuado, o a través del crisol, utilizando succión si es necesario.
5. Se lava el papel o el crisol vertiendo a través de ellos pequeñas cantidades del mismo solvente que se indicó, pero no más del necesario para que el filtrado final esté libre de grasa o aceite. Se calienta el solvente, si es necesario, a una temperatura máxima de 60 °C, para disolver cualquier grasa solidificada que se haya quedado retenida en el filtro.
6. Si se utiliza papel filtro, se retira del embudo, se coloca en el recipiente, se deja evaporar en el aire la mayor parte del solvente que queda en el papel y se completa la evaporación en el horno a 103 °C. Se retira el recipiente del horno, se cierra con su tapa, se deja enfriar en el desecador y se pesa con aproximación a 0,001 g.
7. Si se usa un crisol, se deja evaporar en el aire la mayor parte del solvente remanente y se completa la evaporación en el horno a 103 °C. Se retira del horno, se deja enfriar en el desecador y se pesa con aproximación a 0,001 g.
8. Si se desea determinar el contenido de impurezas orgánicas es necesario el uso de un papel filtro libre de cenizas, previamente seco y pesado. En

este caso el papel que contiene las impurezas insolubles se debe incinerar y la masa de la ceniza obtenida se sustrae de la masa de las impurezas insolubles. El contenido de impurezas orgánicas, expresado como un porcentaje por masa, se calcula multiplicando esta diferencia en la masa por $100/m_0$, donde m_0 , es la masa en gramos de la porción de ensayo.

9. Si se están analizando aceites ácidos, el crisol de vidrio se recubre con tierras diatomáceas como se indica a continuación. En un vaso de precipitados de vidrio, de 100 ml, se prepara una mezcla aguada que consiste en 2 g de tierras diatomáceas y aproximadamente 30 ml de éter de petróleo. Se vierte la mezcla en el crisol bajo presión reducida, con el fin de obtener una capa de tierras diatomáceas sobre el filtro de vidrio. Se seca el crisol durante 1 h en el horno a 103 °C. Se deja enfriar en el desecador y se pesa con aproximación a 0,001 g
10. Se realizan dos determinaciones en porciones de ensayo tomadas de la misma muestra de ensayo.

Cálculos

El contenido de impurezas insolubles, w , se determina con la ecuación (4-7)

$$W = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100\% \quad (4-7)$$

Donde:

m_0 = es la masa de la porción de ensayo, en gramos;

m_1 = es la masa del recipiente con su tapa y el papel filtro o crisol, en gramos;

m_2 = es la masa del recipiente con su tapa y el papel filtro que contiene el residuo seco o el crisol y el residuo seco, en gramos

▪ **Contenido de fósforo**

En la determinación del fósforo se utiliza un procedimiento colorimétrico, que es un método general para determinar este elemento en diferentes tipos de matrices, y que se basa en la transformación del fósforo de la muestra en

fosfomolibdato amónico. Las muestras de leche se tratan con ácido perclórico para la obtención de fosfato, y a continuación se adiciona el reactivo molibídico lo que da lugar a la formación del fosfomolibdato amónico (amarillo):



La cantidad de fósforo se determina midiendo el absorbancia a 400 nm. Si se desea incrementar la sensibilidad, se añade un reductor apropiado, por ejemplo amidol o hidracina, para formar azul de molibdeno, midiendo entonces la absorbancia a 720 nm [Herráez y Aucejo, 2009].

- **Contenido de agua**

Esta prueba se realiza de acuerdo a la norma ISO 12937 (2000), de manera general se realiza de la siguiente manera.

Después de que la muestra pasa por un proceso de preparación, se usa una jeringa limpia y se llena y vacía al menos tres veces con la muestra. Inmediatamente retirar de 1ml a 2ml de porción de la muestra, limpiar la aguja con un pañuelo de papel y pesar la jeringa y su contenido con una aproximación de 0.1 mg.

Se pincha la aguja con el septo del valorador, iniciando la valoración y con la punta de la aguja justo debajo de la superficie del líquido, inyectar todo el contenido de la jeringa. Retirar la jeringa, limpiar la aguja con un paño limpio y volver a pesar la jeringa con una aproximación de 0.1 mg. Después de que el punto final se alcanza, reportar el agua valorada indicada en la pantalla del valorador.

Cálculos. Se calcula la fracción de masa de agua, w , expresada como un porcentaje de acuerdo la ecuación (4-10)

$$W = \frac{100m_2}{m_1 \times 10^6} = \frac{m_2}{m_1 \times 10^4} \quad (4-10)$$

Donde:

m_1 : es la masa de la porción de prueba, expresada en gramos (g)

m_2 : es la masa de agua mostrada por el valorador (μg)

- **Contenido de glicerol libre y total**

El glicerol libre es determinado por Cromatografía de Gases de acuerdo a la norma EN 14105. El glicerol total es calculado a partir de la contribución del glicerol libre y de las cantidades medidas de mono-, di, y triglicéridos. La mayoría del glicerol se separa del biodiésel por decantación o centrifugación, pero el glicerol puede permanecer en forma de gotas suspendidas o disuelto en la fase éster. Las grandes cantidades de alcohol aumentan la solubilidad del glicerol en el biodiésel.

Su presencia normalmente se debe a una mala purificación del biodiésel. Se soluciona mejorando o aumentando los pasos de lavado, por lo que se recomienda lavar con agua caliente o con agua acidulada.

Niveles altos de glicerol pueden causar problemas de depósitos en el inyector, así como colmatación de filtros. Pueden dañar los sistemas de inyección debido a los compuestos inorgánicos y jabones que se acumulan en la glicerina. Si la cantidad de glicerol es superior al 0.5% esta puede afectar al contenido del residuo carbonoso.

Para el glicerol libre la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.02% p/p, y para el glicerol total se establece un valor máximo de 0.25% p/p. La norma americana equivalente es la ASTM D6584.

- **Contenido de metanol**

Para determinar el contenido de metanol en el biodiésel, las muestras son calentadas a 80°C en viales herméticamente sellados para evaporar el metanol presente. Un volumen de la fase gaseosa es analizado por cromatografía de gases, usando 2-propanol como patrón interno. Metanol libre de FAME es usado como referencia para obtener la curva de calibración.

La mayoría de alcoholes usados en la transesterificación son más solubles en la fase de glicerol que en la fase éster y por eso son eliminados con el glicerol. Sin embargo, después de la separación, casi 2-4% del alcohol permanece en la fase éster.

Procesos de evaporación y lavados con agua son usados para eliminar los restos de alcohol. Las cantidades de alcohol en el biodiésel son usualmente bajas y no causan problemas en el funcionamiento del biocombustible pero disminuyen el punto de ignición, y enmascaran la viscosidad y la densidad. Además también pueden causar corrosión en las piezas de zinc y de aluminio. Para el contenido de metanol la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.20% p/p. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

- **Densidad**

La medida de la densidad, tanto para el diésel como para el biodiésel, se realiza mediante el método del aerómetro. La muestra que se va a analizar debe estar a una temperatura especificada y se trasvasa a una probeta a la misma temperatura. Se introduce el aerómetro en la muestra y se deja estabilizar. Una vez alcanzado el equilibrio térmico se lee en la escala del aerómetro. Se lee la temperatura de la muestra y se convierte la lectura del aerómetro a 15°C utilizando tablas de medición estandarizadas. Si fuese necesario se coloca la probeta en un baño a temperatura constante para evitar variaciones durante el experimento.

El biodiésel generalmente es más denso y menos compresible que el diésel, esta diferencia afecta el poder calorífico y el consumo del combustible. La densidad del

biodiésel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces. De otra manera depende de su pureza, ya que disminuye con contaminantes de baja densidad como el metanol o gomas

La densidad es un parámetro determinante del porcentaje de biodiésel máximo en la mezcla. Por tanto se puede dar el caso de mezclas que no cumplen con la norma. Eso ocurrirá con mezclas que contengan un alto porcentaje de biodiésel, o aquellas en las cuales la densidad de diésel sea próxima al límite superior permitido.

Para la densidad la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 860 – 900 kg/m³. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

- **Viscosidad**

La medida de la viscosidad se realiza utilizando un viscosímetro de Oswald, con el que se determina la viscosidad cinemática y se calcula la viscosidad dinámica. Se introduce un volumen exacto de la muestra a analizar en un viscosímetro capilar calibrado, a una temperatura conocida y controlada, generalmente dentro de un baño maría. Aplicando una presión o mediante aspiración se succiona la muestra sobre la marca superior, y se deja fluir por gravedad. Con un cronómetro se mide el tiempo que tarda el menisco de la muestra en fluir desde la marca superior hasta la inferior. La viscosidad es calculada como un producto del tiempo por la constante del viscosímetro. La viscosidad dinámica se calcula multiplicando la viscosidad cinemática por el valor de la densidad de la muestra a la misma temperatura.

El combustible puro o la mezcla con biodiésel deben poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, esta propiedad le da características de lubricidad al sistema de combustible. Por otro lado, también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las

características del sistema de inyección. El biodiésel generalmente presenta viscosidades mayores a las del diésel, ya que la viscosidad del biodiésel aumenta con la longitud de la cadena del éster y el grado de saturación. Una alta viscosidad puede afectar la atomización del combustible por lo que causa una mala combustión y formación de depósitos en el motor. La alta viscosidad también puede facilitar la dilución del lubricante.

Para la viscosidad (40°C) la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 3.5 – 5.00 mm²/s. La norma americana equivalente es la ASTM D445 y acepta un intervalo entre 1.9 – 6.0 mm²/s

Para finalizar, en la materia prima los valores se van a comparar de acuerdo a la Tabla 4.4, realizada a partir de la ASTM D6751, la Norma Europea EN 14214 y los fundamentos establecidos por Matthys (2003).

Tabla 4.4. Valores establecidos para el análisis de calidad de la materia prima [ASTM D6751, EN 14214 y Matthys, 2003].

| Propiedad | Unidad | Límites | | Método de ensayo |
|-----------------------------|--------------------|---------|--------|-----------------------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido de éster | %(m/m) | 96.5 | --- | EN14103 |
| Densidad a 15°C | Kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidad a 40°C | Mm ² /g | 3.50 | 5.00 | EN ISO 3104 ASTM D445 |
| Índice de acidez | mg KOH/g | --- | 0.50 | EN 14104 ASTM D664 |
| Índice de yodo | g de yodo/100g | --- | 120 | EN 14111 |
| Contenido de metanol | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14110 |
| Contenido en monoglicéridos | %(m/m) | --- | 0.80 | EN 14105 |
| Contenido de diglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Contenido de triglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Glicerol libre | %(m/m) | --- | 0.02 | EN 1405 EN 14106 ASTM D6584 |
| Glicerol total | %(m/m) | --- | 0.25 | EN 1405 ASTM D6584 |
| Contenido de fósforo | mg/Kg | --- | 10.0 | EN 14107 ASTM D4951 |
| Material insaponificable | ppm | 3 | 5 | Matthys, 2003 |
| Contenido de insolubles | % | | 0.8 | Matthys, 2003 |
| Índice de peróxido | meq/Kg | | 2.0 | Matthys, 2003 |

4.2.-Puesta en marcha de la planta

Previa a la instalación de la planta piloto de acuerdo a todas las indicaciones técnicas de esta, así como las establecidas para su funcionamiento, se definen las siguientes áreas:

- Área de almacenamiento de materia prima.
- Área de almacenamiento de reactivos.
- Área de recolección de residuos.
- Área de almacenamiento del producto final, biodiésel.

Una vez definidas estas, se procede a la instalación de la planta piloto para después realizar la recolección de la materia prima, siendo el caso establecer esta planta piloto dentro de Ciudad Universitaria, en la Figura 3.6 se muestra parte de la planta piloto.

Los puntos de recolección serían las cafeterías de esta, un estudio previo sobre los ACD de diferentes cafeterías de Ciudad Universitaria [Plascencia, 2010], establece el fuerte precedente de factibilidad, para utilizar estos ACD como materia prima para esta planta piloto.

En este proyecto la materia prima es evaluada con los parámetros básicos ya establecidos:

- Humedad
- Densidad
- % de ácidos grasos libres
- Viscosidad cinemática
- Viscosidad absoluta

Más sin embargo, se plantea que se realicen las siguientes pruebas para definir la calidad de la materia prima, puesto que es necesario tener controlados cada uno de los factores que puedan afectar el producto final, tal como se explica anteriormente en la Tabla 2.6, hay propiedades fisicoquímicas que pueden alterar tanto el proceso de producción, como el producto final.

Como es el hecho de que tener una alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina produciendo jabones; la presencia de fósforo genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiésel; la presencia de agua genera hidrólisis del aceite produciendo AGL y en presencia del catalizador, producción de jabones.

Para evitar efectos en la calidad final del biodiésel, se debe valor que un alto índice de peróxido indica un proceso de oxidación en marcha, es decir que el biodiésel ya en proceso de degradación oxidativa; un alto índice de yodo puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frío; un bajo índice de yodo indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización y mayor número de cetano teniendo una mejor calidad de combustión; lo insoluble en el aceite resulta en insolubles en el biodiésel, lo que puede causar problemas en el motor.

Las pruebas propuestas son las siguientes:

- Índice de acidez
- Contenido de fósforo
- Contenido de agua
- Índice de peróxido
- Índice de yodo
- Contenido de insolubles
- Índice de saponificación
- Materia insaponificable
- % de ácidos grasos libres
- Contenido de metanol
- Contenido de ésteres
- Contenido de monoglicéridos
- Contenido de diglicéridos
- Contenido de triglicéridos
- Glicerol libre
- Glicerol total

Estas pruebas se definen tomando en cuenta las características recomendadas para el aceite, como se describe anteriormente de acuerdo a Matthys (2003), debe tener bajo contenido de ácidos grasos libres, de insaponificables, de fósforo y de yodo.

De acuerdo al diagrama previamente definido en la Figura 3.2, se presenta el proceso de pretratamiento de la materia prima, para entonces llevar a cabo el proceso de transesterificación siendo el fundamento de esta planta piloto para la producción de biodiésel.

La planta piloto demuestra tener una capacidad de producción de 600-1,000 litros de biodiésel por lote, reflejado en un tiempo de reacción de 90 minutos por lote. Con el hecho de que si el reactor (Figura 4.1) se utiliza al máximo, podrá producir más de 50,000 litros por mes de biodiésel puro.



Figura 4.1. Planta piloto BME-800 para la producción de biodiésel

En la tabla 4.5 se compara los parámetros que establecen las diferentes técnicas de transesterificación con la técnica empleada en la planta piloto BME-800.

Tabla 4.5. Comparación de las principales características de las técnicas de transesterificación y la usada por BME-800[Biofuels México, 2011; SENER,2006]

| Método | Transesterificación alcalina | Esterificación ácida y transesterificación alcalina | Transesterificación alcalina con etanol | Prototipo BME-800 |
|-------------------------------------|----------------------------------|--|---|--|
| Alcohol | Metanol | Metanol | Etanol | Metanol |
| Catalizador | NaOH, KOH o metilato de sodio | H ₂ SO ₄ y NaOH, KOH o metilato de sodio | NaOH, KOH o metilato de sodio | KOH |
| Razón molar alcohol:aceite | 6:1 | 30-50:1 (esterificación) 6:1 (transesterificación) | 9:1-12:1 | 6:1 |
| Temperatura (°C) | 50-80 | 50-80 | 30-70 | 50-70 |
| Presión (bar) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Tiempo de reacción (min) | 60-20 | 60+60 | 60 | 60+15 |
| Sensibilidad a presencia de agua | Sí | Sí | Alta | Si |
| Sensibilidad a ácidos grasos libres | Sí | No | Sí | Si |
| Pretratamiento requerido | Neutralización aceite | Esterificación ácida es pretratamiento | Neutralización y secado de aceite | Neutralización posterior a la evaluación de la calidad de la materia prima |
| Remoción de catalizador | Neutralización y lavado con agua | Neutralización y lavado con agua | Neutralización y lavado con agua | Neutralización y lavado con agua |
| Remoción de jabones | Lavado con agua | Lavado con agua | Lavado con agua | Lavado con agua |
| Rendimiento de biodiésel | 96% | 97% | 95% | 96% |
| Calidad de glicerol | Baja | Baja | Baja | Baja |
| Efluentes | Alcalinos jabonosos | Ácidos y alcalinos-jabonosos | Alcalinos-jabonosos | Alcalinos jabonosos |

4.3.-Análisis del producto terminado

A continuación se presenta el estudio de calidad realizado al producto terminado de acuerdo al ASTM y otras normas mencionadas. Entre las determinaciones con mayor peso de confiabilidad se encuentran los análisis realizados por cromatografía en capa fina/detector de ionización de llama (CCP/DIF), la cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de infrarrojo cercano [Enweremadu y Mbarawa, 2009].

Se debe establecer que las propiedades del diésel y el biodiésel comerciales dependen tanto del proceso de fabricación como de la naturaleza de los lípidos a partir de los cuales se ha producido en el caso del último [López, 2010].

El biodiésel en función de la naturaleza de la fuente, animal o vegetal, proporcionará unas características particulares al nuevo combustible, las cuales son importantes de evaluar, por lo tanto se establece que las siguientes pruebas se deben realizar para confirmar la calidad del biodiésel obtenido, de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas.

Pruebas propuestas para el estudio de calidad del biodiésel:

- Contenido de éster
- Densidad a 15°C
- Viscosidad a 40°C
- Punto de inflamación
- Contenido de azufre
- Residuos de carbón
- Índice de cetano
- Contenido de cenizas sulfatadas
- Contenido de agua

- Contaminación total
- Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)
- Estabilidad a la oxidación 11°C
- Índice de acidez
- Índice de yodo
- Contenido de metanol
- Contenido en monoglicéridos
- Contenido de diglicéridos
- Contenido de triglicéridos
- Glicerol libre
- Glicerol total
- Metales del grupo I (Na + K)
- Metales del grupo II (Ca + Mg)
- Contenido de fósforo

En este proyecto se realizaron las pruebas de densidad, solubilidad en metanol, índice de acidez y viscosidad tanto absoluta como cinemática. En la Tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos para las pruebas de calidad realizadas.

Tabla 4.6. Caracterización del producto terminado

| Producto | Densidad (g /cm³) | Viscosidad Cinemática (mm²/s) | Viscosidad absoluta (g/cm s) | Solubilidad en metanol | Índice de acidez |
|-----------------|---|---|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| Biodiésel | 0.873 | 3.95 | 0.051 | 99.56% | 0.1 |

Los valores obtenidos de acuerdo a las pruebas de caracterización del biodiésel, demuestran que el producto final, está dentro de los parámetros establecidos en la norma ASTM D 6751 y EN 14214. En la Tabla 4.7 se muestran los parámetros de calidad para biodiésel de acuerdo a la norma ASTM D 6751.

Tabla 4.7. Valores definidos para la caracterización de biodiésel [A partir de Plascencia, 2010]

| Prueba de calidad | valores |
|------------------------------|------------------------------|
| Viscosidad cinemática a 40°C | 1.9 – 6.0mm ² /s |
| Densidad | 0.86 a 0.9 g/cm ³ |
| Índice de acidez (AGL) | 0.5 mg KOH/g |

En la Tabla 4.8 se muestran los valores para los mismos parámetros evaluados en este caso al diésel comercial

Tabla 4.8. Comparación de la caracterización del diésel comercial y el biodiésel [Ciria, 2010]

| Parámetro | Norma | Unidades | UNE EN 590* Diésel | Límite CEN/TC 19 Biodiésel |
|----------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Densidad (15°C) | EN ISO 12185 | g/cm ³ | 0.820 – 0.845 | 0.860 – 0.900 |
| Viscosidad cinemática 40°C | EN ISO 3104 | cSt | 2.0 - 4.5 | 3.5 – 5.0 |

El biodiésel obtenido, tiene unos valores que se encuentran dentro de los parámetros establecidos para el diésel comercial, demostrando la similitud entre estos para así entonces sustituir al diésel con este biodiésel.

En la Tabla 4.9 se muestra una comparación del biodiésel obtenido de este proyecto, con biodiésel obtenido a partir de aceite de maíz y canola, a su vez comparándolo con las especificaciones de calidad para el diésel y el biodiésel.

Tabla 4.9. Comparación entre valores de biodiésel a partir de maíz, canola y el producto final de este proyecto [Velasco y col., 2010]

| Prueba | Maíz | Canola | Biodiésel producto final | Especificaciones de calidad del biodiésel | Especificaciones del diésel |
|---|-------|--------|--------------------------|---|-----------------------------|
| Densidad (g / cm ³) | 0.876 | 0.877 | 0.873 | 0.860 – 0.900 | 0.860 – 0.900 |
| Viscosidad cinemática (mm ² / s) | 6.479 | 6.471 | 3.95 | 1.9- 6.5 | 2.0 – 4.5 |

Las pruebas de contenido de éster, densidad a 15°C, viscosidad a 40°C, índice de ácido, índice de yodo, contenido de metanol, contenido en monoglicéridos, contenido de diglicéridos, contenido de triglicéridos, glicerol libre, glicerol total y contenido de fósforo, fueron ya explicadas detalladamente en la materia prima, a continuación se detallan las demás técnicas para completar el estudio de calidad del biodiésel.

- **Contenido de metilésteres**

El contenido de metilésteres (% FAME) se mide usando cromatografía de gases (CG) con una columna de composición polar como fase estacionaria. Los metilésteres son separados de acuerdo a la longitud de sus cadenas (cantidad de C) y el número de dobles enlaces. La norma estandarizada EN 14103 considera los ésteres contenidos entre el miristato (C14:0) y el metil éster del ácido nervónico (C24:1). Se utiliza metilheptadecanoato (99.5% de pureza) como patrón interno.

Este parámetro nos indica la pureza que tiene el biodiésel. Un biodiésel de calidad debe ser mínimo un contenido de metilésteres del 96.5% p/p cuando es puro. Un bajo contenido de metilésteres indica unas condiciones de reacción no apropiadas, o la presencia de contaminantes tales como alcohol residual, glicéridos, glicerol, metales o componentes menores como tocoferoles,

fosfolípidos, esteril glucósidos (fitoesteroles), clorofilas, grasas solubles, vitaminas e hidrocarburos (alcanos, escualenos, carotenos e hidrocarburos policíclicos policarbonados).

Con este mismo método es posible determinar la composición original del aceite después de la transesterificación (EN 5508 y EN 5509). De igual manera también es posible determinar el contenido de ácido linolénico (C18:3). Este ácido insaturado está limitado por las especificaciones hasta un máximo de 12% p/p debido a que causa baja estabilidad oxidativa y depósitos en el motor. De igual manera sólo admite un máximo de metilésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces) de 1.0% p/p.

Las normas ASTM no tienen una norma equivalente, siendo uno de los objetivos más importantes y de mayor dificultad a la hora de producir biodiésel. Este análisis cromatográfico es aplicado a los metilésteres, pero ellos podrían necesitar modificaciones para analizar etil, isopropil o alquilésteres más grandes, donde se presenta un pequeño desplazamiento de picos en los cromatogramas.

- ***Contenido de agua***

La medida del contenido de agua se realiza mediante el método Karl Fisher por medio de valoraciones coulombimétricas. La muestra previamente pesada se introduce en el recipiente de valoración de un equipo Karl Fisher que induce la generación de yoduro en el ánodo por oxidación electroquímica.

Cuando se ha valorado toda el agua el exceso de yoduro se detecta mediante un electrodo de punto final electrométrico (la ausencia de yodo). De la cantidad de yoduro generado se calcula la cantidad de electricidad requerida de acuerdo con la Ley de Faraday. El contenido de agua es proporcional al yoduro generado.

El biodiésel puede contener pequeñas cantidades de agua disueltas o como gotas suspendidas. El agua se puede formar por condensación en el tanque de almacenamiento, ya que depende de cómo se manipule y transporte el combustible. El biodiésel es muy higroscópico y puede absorber hasta 40 veces más agua que el diésel.

El agua puede provocar dos problemas en el motor:

- Corrosión en los componentes del motor, generalmente herrumbre. El agua se acidifica y acaba atacando a los tanques de almacenamiento.
- Contribución al crecimiento de microorganismos. Forman lodos y limos que pueden colmatar los filtros. Además, algunos de estos microorganismos pueden convertir el azufre que posea el combustible en ácido sulfúrico, que corroe la superficie metálica del tanque.

Para el contenido de agua la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 500 mg/kg. La norma americana equivalente es la ASTM D2709

- ***Contenido de metales alcalinos***

El sodio y el potasio (Na y K) son determinados por espectrometría de absorción atómica de llama (Norma EN 14108 -14109), mientras que el magnesio y el calcio (Mg y Ca) son determinados por Espectrometría ICP. La presencia de metales alcalinos indica la presencia de catalizadores o jabones solubles en el producto que producen depósitos abrasivos que deterioran en el motor o taponan los filtros. También pueden catalizar reacciones de polimerización no deseadas.

Para el contenido de metales alcalinos ya sean del grupo I (Na y K) como del grupo II (Mg y Ca) la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 5.0 mg /kg. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

- ***Contaminantes totales***

La contaminación total del combustible es una medida del material insoluble después de su filtración. El combustible se calienta previamente a 40°C, y luego se usa un filtro estándar de 0.8 µm de celulosa. Un alto valor de impurezas insolubles causa taponamientos en los filtros del motor y en las bombas de inyección. La contaminación total en el biodiésel es principalmente causada por la presencia de jabones y sedimentos. La destilación del producto final puede ser una alternativa para reducir esta contaminación total.

Para el contenido de contaminación total la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 24.0 mg/kg. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

- ***Corrosión a la lámina de cobre***

La corrosión a la lámina de cobre es una medida de la tendencia del combustible a corroer las partes del motor o los tanques de almacenamiento que están hechos de material de cobre, o aleaciones de cobre como el bronce. La forma de medirla es sumergiendo durante 3 horas una lámina de cobre pulida en la muestra a analizar, que se ha calentado a 50°C. La lámina de cobre se retira y se compara su color con un patrón que posee diferentes niveles de corrosión. La corrosión en el biodiésel es principalmente causada por componentes sulfurosos y ácidos grasos libres (AGL).

La corrosión a la lámina de cobre la norma europea EN 14214 establece un valor de 1 grado de corrosión. La norma americana equivalente es la ASTM D130 y acepta un #3 de corrosión máximo.

- ***Estabilidad a la oxidación***

Sirve para determinar la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. Para determinar la estabilidad a la oxidación en el biodiésel se utiliza un equipo de oxidación acelerada llamado Rancimat. La muestra a analizar se coloca en un recipiente a través de la cual se hace pasar una corriente de aire purificado y se calienta a la temperatura determinada (110°C).

Durante la oxidación se liberan vapores que son recogidos por el aire en un matraz con agua destilada en el cual un electrodo mide la conductividad y su variación con el tiempo. Cuando la conductividad aumenta rápidamente finaliza el periodo de inducción y el tiempo transcurrido hasta un máximo (en horas), este valor representa la estabilidad a la oxidación.

El contacto con el aire es la mayor causa de oxidación, produciendo un aumento en el índice de acidez y la viscosidad del biodiésel. Esto también produce un oscurecimiento en el color y causa mal olor. En los aceites originales existen antioxidantes naturales, pero algunos de ellos son extraídos durante el refinado, por eso se permite el uso de aditivos para mejorar este parámetro. El número de dobles enlaces (ácidos poliinsaturados) en el biodiésel favorece la estabilidad a la oxidación.

La oxidación de un combustible suele venir acompañada de la formación de gomas solubles e insolubles que pueden colmatar los filtros y formar depósitos en las boquillas de los inyectores. Además, dicha estabilidad a la oxidación se puede ver alterada por los diversos contaminantes que pueden estar presentes en el biodiésel. Un tiempo inferior de estabilidad a la oxidación no aseguraría la estabilidad del biodiésel durante su almacenaje y distribución.

Para la estabilidad a la oxidación la norma europea EN 14214 establece un valor mínimo de 6.0 horas. Las normas ASTM establecen un valor de 3 horas como mínimo con el mismo procedimiento.

- ***Número de cetano***

Es un parámetro adimensional que sirve como medida de la calidad de la ignición de un combustible para un motor Diésel. Un mayor número de cetano indica una menor demora entre la inyección y la ignición del combustible. De esta manera se asegura un buen encendido en frío, una arrancada suave y un funcionamiento más silencioso del motor. Un Numero de Cetano (NC) bajo indica una combustión incompleta, lo que genera mayores emisiones de gases y partículas, además aumenta los depósitos en el motor. Algunos aditivos como los peróxidos pueden ser utilizados para aumentar el NC del combustible.

El NC de los metilésteres aumenta con la longitud de la cadena del ácido graso (o del éster) y disminuye con el número de dobles enlaces. Esto representa una ventaja para el aceite de palma y los sebos, como también el uso de alcoholes de cadena larga para transesterificar. El NC aumenta con el tiempo, así como algunos productos formados durante la oxidación son considerados como mejoradores del número de cetano.

Para determinar el número de cetano de un combustible se utiliza un motor estándar. Sin embargo, pocos laboratorios poseen este estándar debido a su alto precio. El rendimiento de la ignición es comparada con muestras de combustible de referencia con valores de NC conocidos. Números de Cetano de referencia de 100 y 15 han sido asignados al hexadecano ($C_{16}H_{34}$, conocido como cetano) y 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ($C_{16}H_{34}$, conocido como HMN), respectivamente.

Para el Número de Cetano la norma europea EN 14214 establece un valor mínimo de 51. La norma americana equivalente es la ASTM D613 y acepta un mínimo de 47.

- ***Punto de inflamación***

Es la temperatura más baja a la cual los vapores liberados por un líquido pueden formar una llama con el oxígeno del aire. El punto de inflamación (Flash Point) es una medida de la inflamabilidad de un combustible, por lo que es un parámetro de seguridad importante para su transporte y su almacenaje.

El método de determinación del flash point para el biodiésel y para el diésel es diferente, pero sólo difieren en el equipamiento utilizado, sin embargo el método es el mismo. En ambos casos la muestra se introduce en un recipiente agitado que se calienta con un incremento de temperatura constante. A intervalos regulares de temperatura se interrumpe la agitación y a través de un orificio se somete la muestra a una fuente de ignición, con el fin de que los vapores entren en ignición y la llama producida se propague sobre la superficie de la muestra. La temperatura más baja a la que este fenómeno ocurre se le denomina punto de inflamación.

El punto de inflamación del biodiésel es siempre superior al del gasoil, siendo en ocasiones por encima de 170°C. Esto es una ventaja importante en la utilización de este biocombustible. Bajos puntos de inflamación indican la presencia de alcohol residual en el biodiésel. Para el punto de inflamación la norma europea EN 14214 establece un mínimo permitido de 120°C. La norma americana equivalente es la ASTM D93 y acepta un mínimo de 93°C.

- **Destilación**

Esta norma establece los límites de las proporciones respectivas de las cantidades recuperadas por condensación cuando se destila el diésel o el biodiésel. La norma indica la temperatura máxima a la que se debe evaporar el combustible a unas condiciones de presión y temperaturas dadas. Un combustible tiene tres franjas de compuestos bien definidas:

- Los que destilan a temperaturas bajas que son los que caracterizan el momento de la arrancada y calentamiento del motor
- Los que destilan a temperaturas intermedias que son los compuestos que caracterizan la reacción del motor
- Los que destilan a mayor temperatura que son los más pesados que determinan la potencia que pueden generar este combustible

La curva de destilación señala el porcentaje de combustible que se evapora a determinada temperatura (T vs % v/v). El biodiésel tiene prácticamente un punto de destilación que se ubica en el rango más alto de la curva del diésel. Este parámetro se incorpora para controlar que el combustible no haya sido contaminado con materiales de mayor punto de evaporación. Aunque para el biodiésel la norma europea no aplica la norma, sirve para verificar mediante experimentación si las mezclas con diésel la cumplen.

La norma americana ASTM D6751 establece un máximo de 360°C para una temperatura de destilación del 90% v/v de combustible recuperado. Análogamente la norma ASTM D86 que rige para mezclas permite un máximo de 343°C para el mismo porcentaje recuperado.

- **Lubricidad**

La medida de la lubricidad para el diésel se realiza mediante un equipo con movimiento alternativo de alta frecuencia (HFRR). La muestra a analizar se coloca en un recipiente a la temperatura del ensayo. Una bola de acero sujeta en un péndulo vertical, aplica una carga sobre una placa fija horizontal. La bola del ensayo oscila con una frecuencia y longitud determinadas, manteniendo la superficie de contacto con la placa totalmente sumergida en el recipiente que contiene el fluido. La diferencia en el peso (o el diámetro) de la bola desgastada es una medida de la lubricidad del fluido. Si bien la normativa no exige la determinación de la lubricidad, podría hallarse de la misma manera que al diésel.

Para finalizar, el producto terminado debe ser evaluado de acuerdo a las pruebas descritas para tener un análisis de calidad que permita definir la factibilidad de este. A continuación en la Tabla 4.9, se definen los valores para cada uno de los parámetros establecidos tomando en cuenta la norma ASTM D6751 y la norma europea. En el ANEXO A, se definen detalladamente varias de las pruebas de calidad establecidas.

Tabla 4.10. Parámetros de calidad para el producto terminado [ASTM D6751, EN 14214].

| Propiedad | Unidad | Límites | | Método de ensayo |
|---|--------------------|--------------|----------------|------------------------------------|
| | | Mínimo | Máximo | |
| Contenido de éster | %(m/m) | 96.5 | --- | EN14103 |
| Densidad a 15°C | Kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675/12185 |
| Viscosidad a 40°C | mm ² /g | 3.50 | 5.00 | EN ISO 3104 ASTM D445 |
| Punto de inflamación | °C | 120 | --- | prEN ISO 3679 ASTM D93 |
| Contenido de azufre | mg/Kg | --- | 10.0 15/500 | prEN ISO 20846 ASTM D5453/D4294 |
| Residuos de carbón | %(m/m) | --- | 0.30 0.050 | EN ISO 10370 ASTM D4530 |
| Índice de cetano | --- | 51.0 47.0 | | EN ISO 5165 ASTM D613 |
| Contenido de cenizas sulfatadas | %(m/m) | --- | 0.02 | ISO 3987 ASTM D 874 |
| Contenido de agua | mg/Kg | --- | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminación total | mg/Kg | --- | 24 | EN 12662 |
| Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C) | Clasificación | Clase 1 | N.- 3 | EN ISO 2160 ASTM D130 |
| Estabilidad a la oxidación 11°C | Horas | 6.0 | -- | EN 14112 |
| Índice de acidez | mg KOH/g | --- | 0.50 | EN 14104 ASTM D664 |
| Índice de yodo | g de yodo/100g | --- | 120 | EN 14111 |
| Agua y sedimentos | %(volumen) | --- | 0.050 | ASTM D2709 |
| Contenido de metanol | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14110 |
| Contenido en monoglicéridos | %(m/m) | --- | 0.80 | EN 14105 |
| Contenido de diglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Contenido de triglicéridos | %(m/m) | --- | 0.20 | EN 14105 |
| Glicerol libre | %(m/m) | --- | 0.02 | EN 1405 |
| Glicerol total | %(m/m) | --- | 0.25 | ASTM D6584 |
| Metales del grupo I (Na + K) | mg/Kg | --- | 5.0 | EN 14108 |
| Metales del grupo II (Ca + Mg) | mg/Kg | --- | 5.0 | prEN 14538 |
| Contenido de fósforo | mg/Kg | --- | 10.0 | EN 14107 ASTM D4951 |

4.4.- Propuesta para el manejo de desechos de la planta de biodiésel

Una de las propuestas importantes a mencionar, es el uso de los residuos tales como la glicerina de la cual se propone la recolección de glicerina en contenedores, para su venta como insumo para otros procesos industriales, tal como se ha explicado anteriormente para para productos industriales o de otra área.

Es importante denotar la enorme cantidad de agua que se utiliza en el proceso de producción de biodiésel. Para hacer un litro de biodiésel, se gastan aproximadamente de 7 a 12 litros de agua potable y al acabar su proceso de fabricación, este líquido queda contaminado con alcoholes, grasas y aceites, que terminan en las alcantarillas. Es decir, se gasta agua potable y además se contamina.

Por esto, el utilizar el agua tratada, quitaría el uso de agua potable para la producción de biodiésel, además de que hay estudios en los que se demuestra que el agua tratada, no altera las propiedades del biocombustible obtenido, como es el caso del proyecto de producción de biodiésel a partir de ACD utilizando agua tratada de Lira y García-Arrazola (2011). Esta agua tratada puedes ser tratada nuevamente para seguirse usando de manera de ciclo dentro de la producción de biodiésel en esta planta piloto.

Más sin embargo, en este prototipo no se propone el uso del agua ya que se realiza un proceso de decantado o centrifugado, además del uso de filtros que la retengan los residuos (glicerina), por lo tanto este prototipo es beneficioso porque no desecha agua contaminada.

Capítulo 5. Conclusiones

El biodiésel a partir de aceites comestibles de desecho, demuestra ser una respuesta viable a la necesidad de encontrar un uso a este tipo de residuos. Siendo además una solución al impacto del deterioro ecológico que se vive tanto en México como en todos los países.

El biodiésel tiene beneficios tanto para evitar la contaminación por este tipo de desechos, así como la disminución de contaminantes atmosféricos. Esta planta piloto, cuenta con las capacidades ideales, para la producción de biodiésel a partir de aceites comestibles de desecho de buena calidad. Cuenta con un proceso de producción sencillo y eficiente, utilizando la transesterificación como fundamento de este proceso. Demuestra su calidad y confiabilidad puesto que al comparar los valores obtenidos de la caracterización del producto final, con las normas establecidas se encuentra dentro de los parámetros establecidos.

Las pruebas de calidad que se realizaron y se propusieron en este proyecto, se basan en los principios fisicoquímicos y normativas mundiales. En el caso de la materia prima se evaluaron las características fisicoquímicas que podían tener efectos negativos durante la producción del biodiésel, como es el caso de la formación de jabón y los efectos en el producto final. Se estableció una lista de pruebas a realizar para determinar los parámetros de calidad establecidos por la ASTM D6751 y por la norma europea EN 14214. Se hizo una recopilación de las dos normas, incluyendo los valores y parámetros establecidos por Matthys (2003), con lo cual se contemplaban las pruebas más importantes en base a este criterio para el análisis de calidad de la materia prima.

En el caso del producto terminado, es decir el biodiésel, se estableció una combinación de la norma ASTM D6751 y la norma europea EN 14214, donde se englobaron las pruebas importantes junto con su ensayo correspondiente, para

obtener un estudio de calidad fiable, para determinar la factibilidad del uso de este biodiésel para uso automotriz.

Esta planta piloto demuestra ser una opción viable para el abastecimiento de biodiésel del transporte en general, siendo posible su uso dentro de Ciudad Universitaria dentro del abastecimiento para los PumaBús.

Este trabajo presenta como antecedente una evaluación de la planta BME-800, para su futuro uso dentro de Ciudad Universitaria, presentando la confiabilidad del producto final, biodiésel, al ser evaluado bajo las normas establecidas para su calidad.

Se plantea esta planta piloto como una solución a los efectos dañinos del diésel al ambiente, así como la concientización de las personas por buscar soluciones para detener el deterioro ambiental en las diferentes posibilidades posibles, de este modo fomentando el uso del biodiésel en la UNAM.

Referencias

Acosta, F., Castro, P. y Cortijo, E. 2008. Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiésel a pequeña escala. Ed. Soluciones Prácticas-ITDG. Págs. 20-26. Lima, Perú.

Ajila, M. V. y Chilibinga, M. B. 2007. Análisis de legislación sobre biocombustibles del desarrollo del biodiésel. Publicación de OLADE, Organización Latinoamericana de energía. Artículos técnicos. Págs. 17-26. Quito, Ecuador.

APPA, 2008. Capacidad, producción y consumo de biocarburantes en España. Situación y perspectivas. Publicación de Asociación de productores de energías renovables. Págs. 3-9. Madrid, España.

Arango, M., Moreno, N. Pareja, C., Martínez, F. y Perea, A. 2004. Transesterificación enzimática de la oleica de palma para la producción de grasas especiales en un reactor tipo Batch. *Revista Palmas*, 26(1): 270-275.

Bailey, A. 1951. Industrial oil and fat products. Interscience Publishers. 5ª edición. Págs. 690–708. Londres, Inglaterra.

Biodisol, 2011. Más energía, más producción. Publicación de la organización, Biodisol España. Madrid, España.

Biofuels, 2011. Planta piloto BME-800. Producción de biodiésel grado automotriz. Publicación de la organización, Biofuels de México. México, D.F. México.

BS, 2011. Biodiésel en el mundo, perspectivas y avances. Publicación de la organización, Biodiésel Spain en España. Madrid, España.

Castro, P. 2007. Opciones para la producción y el uso del biodiésel en el Perú. Ed. Soluciones prácticas ITDG. Págs. 113-124. Lima, Perú.

Ciria, I. J. 2010. Propiedades y características de combustibles diésel y biodiésel. Seminario-Taller, Biodiésel y Bioetanol. Págs. 8-12. Bogotá, Colombia.

CONAE, 2007. Biodiésel. Dirección de Ahorro de Energía en el Transporte. México. Publicación de la Comisión nacional para el ahorro de energía. Págs 9-10. México, D.F. México.

CONVENIN 1826, 1993. Productos del petróleo. Determinación del contenido de azufre por espectrometría de rayos-X. Publicación de la Comisión Venezolana de Normas Industriales. Caracas, Venezuela.

COVENIN 2583, 1989. Aceites lubricantes y aditivos. Determinación de cenizas sulfatadas. Publicación de la Comisión Venezolana de Normas Industriales. Caracas, Venezuela.

CORPODIB, 2010. Estado del arte de las tecnologías de producción de biodiésel. Publicación de la Corporación para el desarrollo industrial de la biotecnología y producción limpia. Págs. Págs. 355-357. Bogotá Colombia.

CORPOICA, 2007. Términos de referencia para la adquisición de una planta de biodiésel. Publicación de la Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria. Págs. 7-11. Bogotá, Colombia.

DOE, 2006. Biodiésel compatibility guide: A Guide for Biodiésel Material Compatibility from the National Biodiésel Board. Publicación del Departamento de Energía del gobierno de Estados Unidos de América. Págs. 9-21. Ciudad de Washington, EE.UU.

EN 14112, 2003. Fat and oil derivatives. Fat acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). Publicación de British Standards.

Enweremadu CC, Mbarawa MM. 2009. Technical aspects of biodiésel production and analysis from used cooking oil – A review. *Renew.Sustain. Energy Review.*, 13(5-6): 2205-2224.

Furtado, A. 2009. Biocombustibles y comercio internacional: una perspectiva latinoamericana. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Publicación de las Naciones Unidas. Págs. 13-29.

GAIA, 2008. Planta para la producción de biodiésel. Publicación de grupo de aviación, ingeniería y arquitectura. Págs. 3-6. Buenos Aires, Argentina.

García, J. y García, J. 2006. Informe de vigilancia tecnológica: Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol. Publicación de la Fundación para el conocimiento Madrid. Universidad Rey Juan Carlos y Universidad de Alcalá. Págs. 76-91. Madrid, España.

Groesbeck, C., McKinney, L., De Rouchey, J., Tokach, M., Goodband, R., Dritz, S., Nelssen, J., Duttlinger, A., Fahrenholz, A. y Behnke, K. 2008. Effect of crude glycerol on pellet mill production and nursery pig growth performance. *Journal of animal science.* 86(9):2228-22836.

Hernández, E. R. 2001. El infecto invernadero. Publicación de AIE, Agrupación de Ingenieros Ecologistas, de la Fundación CENATTEV. Págs 2-3. Buenos Aires, Argentina.

Herráez, R. y Aucejo A. 2009. Curso teórico-práctico de Análisis Industrial. Publicación de Universitat de València. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química. Págs. 14-25. Valencia, España.

IICA, 2010. Atlas de la agroenergía y biocombustibles en las Américas. Programa hemisférico en agroenergía y biocombustibles. Publicación del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Págs. 23-45. San José, Costa Rica.

ICONTEC, 2005. Petróleo y sus derivados. Gasolina para motores de combustión interna de encendido por chispa. Publicación de Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Págs 7-8. Bogotá, Colombia.

INDECOPI, 2005. Petróleo y derivados. Diésel. Especificaciones. Norma Técnica Peruana. Publicación de la Comisión de reglamentos técnicos y comerciales. Págs. 8-11. Lima, Perú.

INTA, 2010. Propuesta metodológica para la determinación de zonas aptas para la exportación de biodiésel de soja argentino. Publicación del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Págs. 20-32. Buenos Aires, Argentina.

INTI, 2010. Plantas de biodiésel de aceite vegetal usado. Condiciones técnicas para la aprobación INTI de plantas discontinuas para autoconsumo. Publicación del Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Págs. 6-11. Buenos Aires, Argentina.

IPCC, 2001. Third Assessment Report-Climate Change. Publicación de Intergovernmental Panel on Climate Change. EE.UU.

ISO 14042, 1999. Environmental management . Life cycle assessment. Life cycle impact interpretation. Publicación de International Organization for Standardization. Geneva, Suiza.

ISO 12937, 2000. Petroleum products. Determination of water. Coulometric Karl Fischer titration method. Publicación de International Organization for Standardization. Geneva, Suiza.

Lawson, H. 1999. Aceites y grasas alimentarias. Tecnologías, utilización y nutrición. Publicación de Acribia S.A. Págs. 3,6-13,42,44-46,50. Zaragoza, España.

Lechón, Y., Cabal H., De la Rúa, C., Lago, C., Izquierdo, L., Sáez R. y San Miguel M. 2006. Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles alternativos para el Transporte. Publicación del Ministerio de Medio Ambiente. Gobierno de España. Págs.89-100. Madrid, España.

Lira, H. L., García-Arrazola, R. 2011. Water footprint reduction of the manufacturing process of biodiesel using treated wastewater. Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Ciudad de México. México, D.F. México.

López, B. 2010. Estudio y desarrollo de una planta piloto para la obtención de biodiesel. Publicación de la Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Química. Págs. 79-91. Barcelona, España.

Markowitz, M. 2004. Consider Europe's most popular catalyst, ***Biodiesel Magazine***. 1: 20–22.

Martínez, J. y Fernández, A. 2004. Cambio climático: una visión desde México. Instituto Nacional de Ecología. Publicación de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Págs. 29-33 México, D.F. México.

Matthys, D. 2003. Producing Biodiésel A Simple Affair?, A Practical Guide To Read Before Building Your Plant. Publicación de Ghent, Bélgica: American Soybean Association. Págs. 23-25. Ghent, Bélgica.

Mittelbach, M. 1996. Diésel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiésel. **Bioresource Technology**. 56:7-11.

Moran, J. y Moran, M., 1994. Meteorology: The atmosphere and the science of weather. Macmillan College Publishing Co., Nueva York, EE.UU. Págs. 90-95.

Mortimer, C. E. 1983. Química. Grupo Editorial Iberoamérica. 5a edición. Págs. 60-61. México.

NOM, 2008. NMX-SAA-14040-IMNC-2008. Publicación del Diario Oficial de la Federación. México. D.F., México.

Pendino, S. A. 2008. Biodiésel. Perspectivas económicas y sociales para Argentina. Tesina de licenciatura en administración. Universidad Nacional de Rosario. Facultad de Ciencias Económicas y Estadística. Págs. 24-25. Rosario, Argentina.

Plascencia, M. 2010. Estudio de factibilidad para el uso de biodiésel en el transporte interno de Ciudad Universitaria a partir de aceites comestibles de desecho. Tesis de licenciatura de Ingeniería Química. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria. Págs. 70-73. D.F., México.

Posada-Duque, A. J y Cardona-Alzate, C. A. 2010. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. Publicación de la Pontificia Universidad Javeriana Colombiana. Págs. 103-127. Bogotá, Colombia.

Rodríguez-Alcalá, R. 2007. Biocombustibles en el Paraguay como cadenas de valor industrial. Parte del Proyecto Indicadores y Políticas de Competitividad Industrial en el Mercosur de la Red de Investigaciones Económicas del Mercosur (RED MERCOSUR). Publicación del Centro de Análisis y Difusión de la Economía Paraguaya (CADEP). 1:44-45. Asunción, Paraguay.

Ruiz F. N. 2007. Aplicación del análisis del ciclo de vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación. Tesis de doctorado en Ciencias Ambientales. Universitat Autònoma de Barcelona. Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals. Págs. 18-23. Barcelona, España.

RTCA, 2006. Biocombustibles. Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones. Reglamentos técnico centroamericano 75.02.43:06.

SEMARNAT, 2008. Análisis integrado de las tecnologías, el ciclo de vida y la sustentabilidad de las opciones y escenarios para el aprovechamiento de la bioenergía en México. Publicación de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Págs. 8-25. México, D.F. México.

SENER, 2006. Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiésel para el Transporte en México. Publicación de la Secretaría de energía. Págs.20-27. México, D.F. México.

SENER, 2010. Recomendaciones de especificaciones técnicas para el etanol y sus mezclas (E6) y la infraestructura para su manejo en México. Publicación de la Secretaría de Energía. Págs. 22-33. México, D.F. México.

SIMET, 2010. Patrones Nacionales - Mecánica. Publicación del Sistema de Información Metrológica. México, D.F. México.

SINC, 2011. "Trabajamos desde la química para frenar la división de células tumorales" Servicio de información y noticias científicas. España.

Torres, G. y Carrera, P. 2010. Informe de Biocombustibles. Publicación de Torres y Carrera consultores de comunicación. Págs.13-15. Madrid, España.

US-EPA, 2011. Ozone Depletion Glossary. Publicación de United States Environmental Protection Agency. EEUU.

Velasco, H. M., Arriaga, E. L., Niño, L. A., Sampieri, C. Á. y Pérez, P. A. 2010. Obtención de biodiésel a partir de aceite quemado de cocina por el método ácido-base. Publicación de Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Facultad de Ingeniería Química. Colegio de Ingeniería Ambiental. Págs. 6-9. Puebla, México.

Vicente, G., Martínez, M. y Aracil, J., 1998. Ésteres metílicos como combustible. Materias primas y propiedades. Tecno-Ambiente: Revista profesional de tecnología y equipamiento de ingeniería ambiental, ISSN 1133-4665. 85: 9-12.

Vicente, G., Martínez, M. y Aracil, J., 2001. Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral. Publicación de la Facultad de Ciencias Química de la Universidad Complutense. Departamento de Ingeniería Química. Págs. 297-303. Madrid, España.

WDA, 2009. Biodiésel: Producción y aplicaciones. Publicación de la organización Whitman Direct Action. Págs. 37-56. EEUUA.

ANEXO A

A.1. Determinación del punto de inflamación en vaso cerrado a partir de la norma ASTM D93

1. Objeto

Este método tiene por objeto la determinación del punto de inflamación, en vaso cerrado, de combustibles líquidos.

2. Alcance

Este método es aplicable a combustibles líquidos tales como los aceites combustibles y el gasóleo, así como a líquidos que tiendan a formar una película en las condiciones del ensayo. Puede emplearse también para detectar la contaminación de aceites lubricantes por pequeñas cantidades de productos volátiles. Este procedimiento no es aplicable a aceites secantes y parafinas líquidas empleadas como disolventes.

4. Fundamentos

El método consiste en calentar la muestra lentamente y a velocidad constante, mientras se le agita continuamente y dirige una pequeña llama sobre el vaso de la muestra, a intervalos regulares, interrumpiendo simultáneamente la agitación.

El punto de inflamación es la temperatura más baja, a la cual esa pequeña llama inflama los vapores producidos sobre la muestra.

5. Descripción

Equipo de medida y ensayos

- Aparato Pensky-Martens (Figura A.1).
- Termómetro calibrado de -10 a + 150 °C, con divisiones de 1°C.
- Termómetro calibrado de -10 a + 360 °C, con divisiones de 1 °C.



Figura A.1. Aparato Pinsky-Martens

6. Realización del ensayo:

Preparación del material: Limpiar concienzudamente y secar el vaso y sus accesorios, asegurándose de que no queden trazas del disolvente que se utilizó para la limpieza.

7. Preparación de la muestra:

Los productos muy viscosos pueden calentarse hasta una fluidez razonable, antes de ser ensayados. Sin embargo, no deben calentarse más que lo absolutamente necesario y no llegar nunca a una temperatura de 17 °C por debajo del punto de inflamación esperado. Las muestras que contengan agua, disuelta o libre, se deben deshidratar con cloruro cálcico o filtrar a través de papel de filtro o tapón no prensado de algodón. Si se sospecha que la muestra contiene contaminantes volátiles, se omitirán los tratamientos anteriores. Las muestras no deben almacenarse en recipientes de plástico: polietileno, etc, ya que los productos volátiles pueden difundirse a través de las paredes de estos recipientes.

- Llenar el vaso con la muestra a ensayar, hasta el nivel de referencia marcado en su pared interior. La superficie de la muestra deberá estar exenta de burbujas.

- Cerrar el vaso de ensayo con su tapa y colocar el conjunto en el vaso envolvente.
- Colocar el termómetro adecuado al punto de inflamación esperado.
- Encender la llama de ensayo y ajustarla a un diámetro de aproximadamente 4 mm.
- Calentar la muestra a una velocidad tal que la temperatura vaya aumentando a razón de 5 a 6 °C/min.
- Accionar el agitador a razón de 90 a 120 rpm.
- La presentación de la llama de ensayo se debe hacer cada 1°C para puntos de inflamación de hasta 110 °C. Por encima de 110 °C, la presentación de la llama se hará cada 2 °C.
- La primera presentación de la llama de ensayo se hará a una temperatura entre 17 y 28 °C por debajo del punto de inflamación esperado.
- Cuando se trata de determinar si están presentes contaminantes volátiles, no es preciso tener en cuenta los límites dados para la primera presentación de la llama.
- Efectuar la presentación de la llama de ensayo de forma que la llama baje hasta el espacio abierto del vaso en 0,5 s, quede en esta posición baja durante 1 s y vuelva rápidamente a su posición inicial.
- Interrumpir la agitación durante la presentación de la llama de ensayo.
- Registrar como punto de inflamación la temperatura más baja, leída en el termómetro, a la que se manifiesta claramente la inflamación en forma de llamarada momentánea en el interior del vaso.
- No confundir la inflamación real con el halo azulado que rodea, a veces, la llama de ensayo.

A.2. Viscosidad cinemática de aceites por el método del viscosímetro Cannon-Fenske a partir de la norma Norma ASTM-445-72

1. Objeto

Este método tiene por objeto la determinación de la viscosidad cinemática de los aceites u otros líquidos transparentes.

2. Alcance

La viscosidad cinemática se determina en líquidos newtonianos, entre los que se encuentran los aceites, en los que la velocidad de deslizamiento es proporcional a la fuerza que se produce. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad.

Con un juego completo de viscosímetros se pueden determinar viscosidades comprendidas entre 0,4 y 20.000 cSt (Tabla A-1). La determinación se ha de efectuar a temperatura suficiente para que el aceite fluya libremente.

Tabla A.1. Viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes

| Serie | Intervalo cSt |
|-------|------------------|
| 25 | 0,4 a 2 |
| 50 | 0,8 a 4 |
| 75 | 1,6 a 8 |
| 100 | 3 a 15 |
| 150 | 7 a 35 |
| 200 | 20 a 100 |
| 300 | 50 a 200 |
| 350 | 100 a 500 |
| 400 | 240 a 1200 |
| 450 | 500 a 2500 |
| 500 | 1600 a 8000 |
| 600 | 4000 a 20000 |

3. Fundamentos

La viscosidad cinemática es la resistencia a fluir de un líquido sometido a la acción de la gravedad y en el que la altura piezométrica es proporcional a su densidad. La unidad de viscosidad cinemática en el sistema CGS es el stoke (St) igual a 1

cm²/s. En la práctica se utiliza el centistoke (cSt). Los valores de la viscosidad cinemática se basan en el valor patrón para el agua destilada a 20 °C = 1,0038 cSt. El fundamento del método consiste en medir el tiempo necesario para que un volumen de líquido fluya por gravedad, a través del capilar de un viscosímetro calibrado. La viscosidad cinemática es igual al producto del tiempo medido por la constante de calibrado del viscosímetro.

4. Descripción

Equipo de medida y ensayos

- Viscosímetros calibrados, Cannon-Fenske para líquidos transparentes (Figura A.2), de las series adecuadas para estar en el rango de medida a la temperatura a la que se el ensayo.
- Soporte del viscosímetro, capaz de mantenerlo debidamente sujeto, y en posición vertical, dentro del baño.
- Baño termostático, transparente y de suficiente profundidad para que cualquier porción de muestra, en el viscosímetro, no quede durante el ensayo a menos de 20 mm por debajo de la superficie líquida del baño, ni a menos de 20 mm por encima del fondo del mismo.
- El control de temperatura deberá ser tal que la temperatura media del baño no varíe en más de 0.1 °C sobre la longitud del viscosímetro, o entre viscosímetros.
- Termómetros calibrados con divisiones de 0.05 °C.
- Cronómetro graduado con divisiones a 0.2 segundos ó menos.
- Vaso de precipitados de 150 ml.

5. Realización del ensayo

Preparación de la muestra: Si la muestra contiene partículas o lodos, filtrar unos 100 ml a través de un papel de filtro de poro grueso recogéndola en un vaso de 150 ml.

- Ajustar el baño a la temperatura del ensayo.

- Seleccionar un viscosímetro cuyo margen cubra la viscosidad esperada de la muestra. El tiempo de flujo no será inferior a 200 segundos.
- Colocar el viscosímetro en posición vertical invertida, introduciendo la rama B en el vaso que contiene la muestra filtrada, suficientemente fluida y exenta de burbujas de aire.
- Succionar suavemente mediante una pera de goma aplicada a la rama A hasta que la muestra llene los dos bulbos C y E. Entonces, levantar el viscosímetro, colocarlo en posición vertical y limpiar la pared externa del tubo B.
- Dejar que el aceite se desplace por el capilar G hasta el bulbo H.
- Colocar el viscosímetro en un soporte y ponerlo en el baño termostático de forma que la rama B esté perfectamente vertical y el bulbo C completamente sumergido.
- Esperar 15 minutos para que la muestra tome la temperatura del baño.
- Conectar un tubo de goma a la rama B del viscosímetro y succionar por él hasta que el aceite alcance un nivel superior al engrase D.
- Quitar el tubo de goma y dejar caer libremente el aceite.
- Medir el tiempo que tarde en pasar el nivel de aceite del engrase D al engrase F.
- Repetir los tres puntos anteriores.
- Si los dos tiempos medidos coinciden dentro del 0.2% de desviación, utilizar la media aritmética para calcular la viscosidad.

6.Cálculo

Calcular la viscosidad cinemática en cSt aplicando la ecuación A-1:

$$V = c \times t \quad (A-1)$$

en donde:

V = Viscosidad cinemática, en cSt.

c = Constante de calibrado del viscosímetro, a la temperatura del ensayo, en cSt/s.

t = Tiempo de paso, en segundo

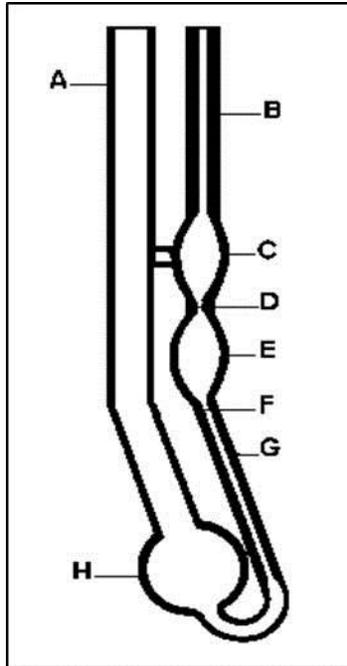


Figura A.2. Viscosímetro Cannon-Fenske para líquidos transparentes [ASTM-445-72]

A.3. Determinación del residuo carbonoso en combustibles líquidos por el método de Conradson a partir de la norma ASTM D 189-65

1. Objeto

Este método tiene por objeto describir el procedimiento para determinar la cantidad de residuo carbonoso en los combustibles líquidos.

2. Alcance

Para los combustibles líquidos que tengan un residuo carbonoso superior al 8% es aconsejable tomar para el ensayo 3 gramos de muestra, ya que pueden presentarse dificultades debidas a salpicaduras y al desbordamiento del líquido fuera del crisol de porcelana.

3. Fundamentos

Cuando un combustible líquido se somete, en crisol de porcelana cerrado, a una alta temperatura con defecto de aire para provocar su combustión, las fracciones más pesadas se carbonizan, produciéndose una coquización. El peso del residuo obtenido al final de la coquización constituye el residuo carbonoso.

4. Descripción

Equipo de medida y ensayos

- Equipo de CONRADSON (Figura A.3).
- Crisol de porcelana de diámetro interior 47.5 mm en la boca y 30 ml de capacidad
- Mechero de gas tipo Meker o equivalente.
- Bolas de vidrio de 2.5 mm de diámetro.

5. Realización del ensayo

1. De acuerdo al equipo CONRADSON (Figura A.3.)
2. Colocar 2 bolas de vidrio en el crisol de porcelana (5).
3. Añadir a dicho crisol 5 ± 0.005 g de la muestra a ensayar y tapanlo. El combustible líquido a ensayar debe estar exento de humedad u otras materias en suspensión.
4. Colocar el crisol (5) así preparado, en el centro del crisol (4), el cual se colocará sobre la arena nivelada del fondo del crisol (3).
5. Poner seguidamente las tapas de los crisoles (4) y (3), dejando la del crisol exterior (3) poco ajustada de forma que permita la evacuación de los vapores formados.
6. Independientemente colocar sobre el trípode (8) el soporte triangular (7) y encima el bloque aislante (6).
7. Colocar el conjunto de crisoles preparado como anteriormente se ha descrito en el centro del bloque aislante (6), cubriendo todo el conjunto con la caperuza cilíndrica (2) a fin de obtener un calentamiento uniforme durante la operación.

8. Aplicar una gran llama con el mechero de gas (9), de forma que la duración del período de preignición sea de $10 \pm 1,5$ minutos. Un tiempo más corto determinaría una destilación demasiado rápida que formaría espuma y daría una llama demasiado alta.
9. Cuando se vea aparecer humo por la parte alta de la chimenea, inclinar el mechero para que la llama del gas inflame los vapores de la muestra al tocar en las paredes del crisol (3).
10. A continuación quitar el mechero temporalmente y antes de colocarlo de nuevo, regular el gas de forma que los vapores ardan uniformemente, llegando la llama por encima de la chimenea pero sin pasar del estribo del alambre (1).
11. La duración de la combustión de los vapores debe ser de 13 ± 1 minutos. Debe considerarse más importante el período de combustión que la altura de la llama en caso de no poderse cumplir exactamente las dos condiciones.
12. Cuando los vapores han cesado de arder y ya no se observa la salida de humos azules, regular la llama para mantener el calentamiento como al principio de la operación a fin de conseguir que el fondo y la parte inferior del crisol (3) adquieran color rojo cereza, manteniéndolo así durante 7 minutos exactamente.
13. La duración total del calentamiento debe ser de 30 ± 2 minutos, constituyendo una limitación adicional de las tolerancias relativas de los períodos de preignición y de combustión.
14. A continuación retirar el mechero y dejar enfriar el aparato (aproximadamente unos 15 minutos). Quitar la tapa de los crisoles (3) y (4), sacar el crisol de porcelana y colocarlo en un desecador. Enfriar y pesar.

6. Cálculo

El tanto por ciento de residuo carbonoso CONRADSON de la muestra de combustible líquido, vendrá dada por la ecuación A-2:

$$C = \frac{R}{M} \cdot 100$$

(A-2)

Donde:

M = Peso de la muestra, en g.

R = Peso del residuo, en g.

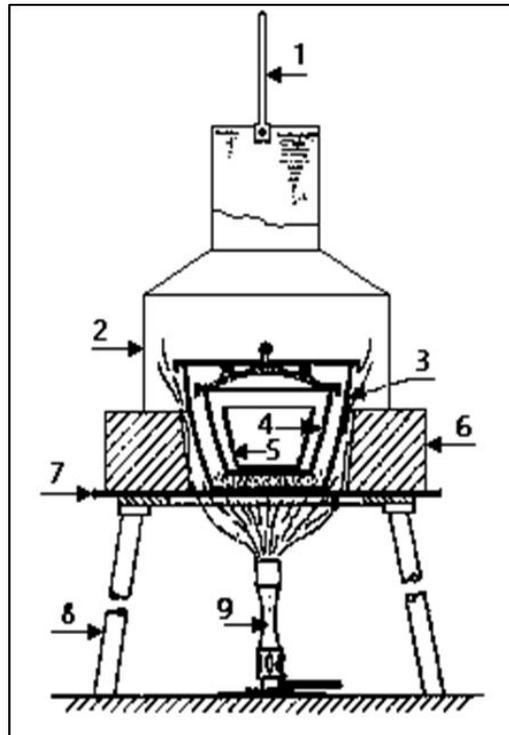


Figura A.3. Equipo de Conradson [ASTM D 189-65]

1. Estribo de alambre de hierro
2. Caperuza cilíndrica, de chapa de hierro
3. Crisol exterior, de hierro con capa de arena
4. Crisol intermedio de hierro
5. Crisol interior, de porcelana esmaltada o cuarzo
6. Bloque de amianto o caja de chapa
7. Soporte triangular, de hilo de cromo-níquel
8. Sopone o trípode
9. Mechero de gas tipo Meker o equivalente

A.4. Determinación de agua y sedimentos por el método por centrifugación a partir de la norma ASTM D96

1. Objeto

Este método tiene por objeto establecer el procedimiento para la determinación de agua y sedimentos en aceites y combustibles líquidos.

2. Alcance

Dado que la optimización de la calidad de los aceites empleados en determinados sistemas (engrase, refrigeración, etc.), es importante para el buen funcionamiento de estos. Es necesario determinar el contenido de agua y sedimentos, ya que la ausencia de estos últimos incide de forma favorable en la calidad tanto de los aceites como de los combustibles líquidos (aceite combustible, gasóleo, etc.).

3. Fundamentos

La centrifugación ha demostrado ser un método eficaz en la separación de emulsiones y suspensiones. Por lo tanto, es recomendable utilizar este método como alternativa al método de destilación. Dado que en determinados productos podría este último producir alteraciones en la composición o favorecer la precipitación de otros componentes que no son el objeto de este análisis.

4. Descripción

Equipo de medida y ensayos

- Centrífuga
- Tubos de centrífuga: (en forma de pera o en forma de cono) de 100 ml (Figura A.5).

Reactivos

- Tolueno

5. Realización del ensayo

1. Homogeneizar la muestra
2. Introducir en dos tubos de centrífuga 50 ml. de tolueno en cada uno de ellos.
3. Completar el volumen hasta 100 ml. con la muestra.
4. Agitar enérgicamente los tubos una vez llenos.
5. Colocar los tubos en el soporte de la centrífuga uno frente a otro para equilibrar peso.
6. Centrifugar durante 10 minutos a la velocidad indicada en la tabla 1, según el diámetro de la centrífuga. (1900 r.p.m.). Previamente: tener la precaución de mover a mano el soporte con los tubos (que gire a izquierdas).
7. Leer el volumen de agua y sedimento depositado en el fondo de cada bulbo
8. Repetir el centrifugado hasta lectura constante.

7. Cálculo

Expresar como resultado en % de agua y sedimento la suma del volumen de agua y sedimento de los dos tubos.

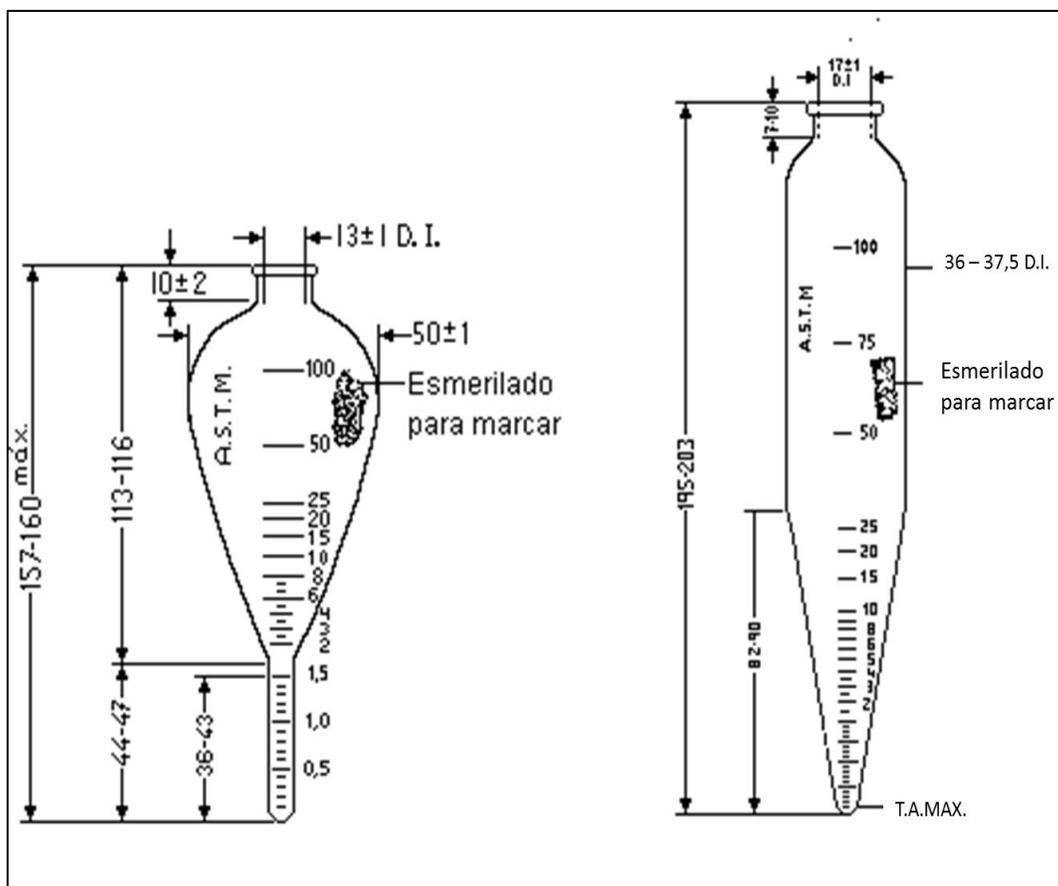


Figura A.4. Tubos de centrífuga

A.5. Contenido de cenizas sulfatadas

Este ensayo se puede realizar de acuerdo a la norma venezolana, COVENIN 2583 (1989) de la siguiente manera.

La muestra se quema y se incinera hasta que sólo quedan cenizas y carbón. Una vez enfriado el residuo se trata con ácido sulfúrico y se calienta a 775°C hasta que se complete la oxidación del carbón. Luego se enfrían las cenizas, se tratan de nuevo con ácido sulfúrico y se calientan a 775°C hasta obtener un peso constante.

Las cenizas sulfatas se calculan como porcentaje de la muestra original con la ecuación A-3:

$$\% \text{ de cenizas sulfatadas} = (w/W) \times 100 \quad (\text{A-3})$$

Donde:

w: gramos de cenizas sulfatadas

W: gramos de muestra.

A.6. Determinación de la estabilidad a la oxidación (prueba de oxidación acelerada) por la norma EN14112

Procedimiento

1. Armar el aparato como se muestra en la Figura A.5 y si el aparato está disponible de manera comercial, siga las instrucciones de fábrica.
2. Conecte la bomba del diafragma de gas (2) y ajuste el flujo a exactamente 10 L/h.
3. Elevar el bloque de calentamiento (8) hasta la temperatura deseada (normalmente de 110 °C) utilizando el tiristor y el termómetro de contacto (7) o mediante el uso de un controlador electrónico. La temperatura se mantendrá constante dentro de $\pm 0,1$ °C durante el período de prueba.
4. Verter un poco de glicerol en los orificios del bloque de calentamiento (8) con el fin de promover la transferencia de calor si es necesario.
5. Si un baño de calentamiento se utiliza, llevar a la temperatura deseada y comprobar en la forma descrita.
6. Llenar las celdas de medición (4) con 50 ml de agua destilada o desmineralizada usando una pipeta de medición.
7. Ver los electrodos (5) y ajustar sus señales usando un potenciómetro de calibración de modo que estén en el eje cero del papel de registro.
8. Ajuste la tasa de trabajo a 10 mm / h, y la frecuencia de medición en un punto de medición cada 20 s. Establecer el valor de medición de 200 uS / cm en el resultado máximo del 100%.

9. Con una pipeta, pesar lo mas cercano de 0.01 g, 3.0 g de la muestra acondicionada en el recipiente de reacción (3).
10. Encienda la bomba del diafragma de gas (2) y ajustar el flujo de nuevo exactamente a 10 L/h. Conectar el tubo de entrada de aire y el tubo de salida con los recipientes de reacción y las celdas de medición, utilizando las mangueras de conexión.
11. Colocar el recipiente de reacción con el tapón de cierre en el orificio previsto para ello en el bloque de calentamiento (8), el cual ha alcanzado la temperatura requerida.
12. Los pasos de preparación se deben hacer lo más rápidamente posible. Luego inmediatamente iniciar la grabación automática de datos o contar el tiempo de que las mediciones se iniciaron en el papel de la grabadora.
13. Finalizar las mediciones cuando la señal ha alcanzado el 100% de la escala del registro, por lo general 200 ms.

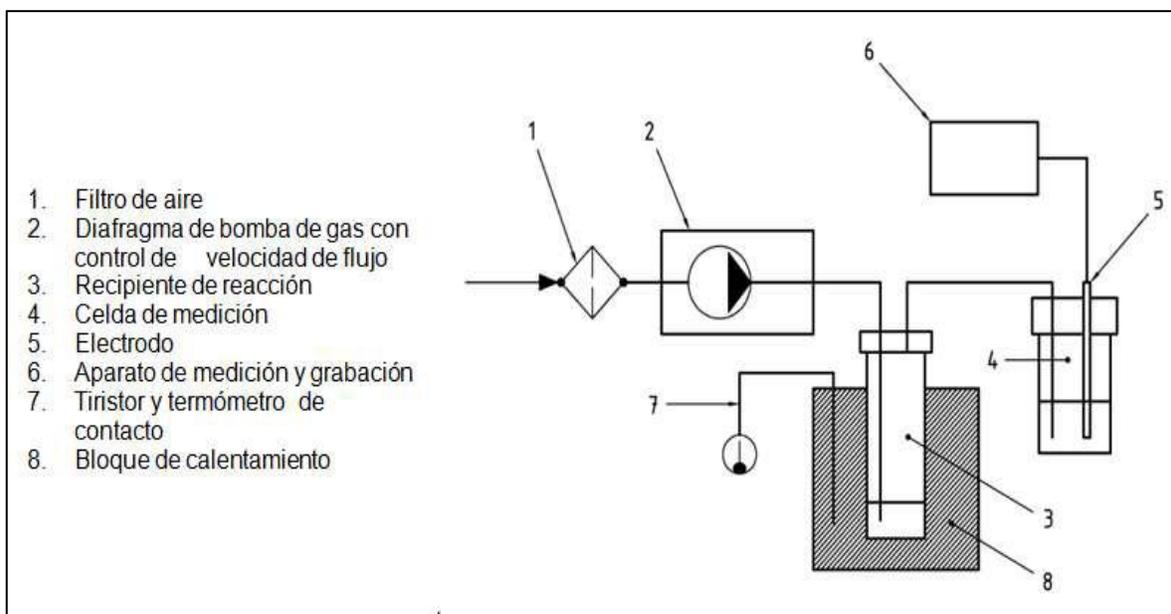


Figura A.5. Diagrama del aparato para el ensayo de estabilidad de oxidación [EN14112, 2003]

A.7. Determinación de agua por el método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica a partir de la norma ISO 12937:2000

1. Principio

Se observa por inspección visual la muestra a analizar. Si la muestra presenta un aspecto claro y brillante, sin gotas de agua ni partículas en suspensión, se inyecta, en el vaso de valoración de un aparato coulombimétrico Karl Fischer, una parte previamente pesada de la misma. En dicho aparato se genera coulombiméricamente yoduro en el ánodo. Cuando se ha valorado todo el agua, el exceso de yoduro se detecta mediante un detector de punto final electrométrico con lo que termina la valoración. Basándose en la estequiometría de la reacción, un mol de yoduro reacciona con un mol de agua, por lo que la cantidad de agua es proporcional a la cantidad total de corriente de acuerdo con la Ley de Faraday.

Si la muestra no presenta un aspecto claro y brillante o se observan gotas de agua o partículas en suspensión, se añade una cantidad de la solución de dioctilsulfosuccinato de sodio y se homogeniza con un agitador. Una parte pesada de esta mezcla se trata tal y como se describe anteriormente.

2. Procedimiento

Inmediatamente después de la preparación de la muestra, se usa una jeringa seca y limpia y se llena y vacía al menos tres veces con la muestra de laboratorio. Inmediatamente se llena la jeringa con una cantidad entre 1 ml y 2 ml de la muestra de laboratorio, se limpia la aguja con un pañuelo de papel y se pesa la jeringa y su contenido con una aproximación de 0,1 mg. Se pincha la aguja en el septum del valorador, iniciando la valoración y, con el extremo de la aguja justo por debajo de la superficie del líquido, se inyecta todo el contenido de la jeringa. Se saca la jeringa, secando la aguja con un pañuelo de papel limpio y se vuelve a pesar la jeringa con una aproximación de 0,1 mg. Cuando se alcanza el punto final, se anota el agua valorada indicada la pantalla del valorador.

3. Cálculos

Calcular la fracción másica de agua, w , expresada en porcentaje, usando la ecuación A-4:

$$w = \frac{100m_2}{m_1 \times 10^6} = \frac{m_2}{m_1 \times 10^4} \quad (\text{A-4})$$

Donde:

m_1 = es la masa de líquido inyectada con la jeringa expresada en gramos (g)

m_2 = es la masa de agua obtenida por el valorador, expresada en microgramos (μg)

A.8. Determinación del índice de yodo, de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FMAG) a partir de la norma UNE-EN 14111

1. Principio

Se disuelve una porción para análisis en un disolvente mixto y se añade a continuación el reactivo de Wijs. Tras un tiempo determinado, se añaden yoduro potásico y agua a la muestra y el yodo liberado se titula con una disolución normalizada de tiosulfato sódico.

2. Procedimiento

Se toman aproximadamente entre 0.13 g y 0.15 g de la muestra para análisis, pesada en el cacito de vidrio para pesar, con una precisión de ± 0.001 g.

1. Se introduce el cacito de vidrio para pesar que contiene la porción para análisis en un matraz de 500 ml y se disuelve utilizando 20 ml de disolvente. Se añaden 25 ml del reactivo de Wijs utilizando una pipeta de precisión. Se pone el tapón, se agita suavemente y coloca el matraz en un sitio oscuro.
2. Se prepara un blanco con disolvente y reactivo, pero omitiendo la porción para análisis.

3. Se coloca el matraz en una zona oscura durante 1 h. Al finalizar el tiempo de reacción se añaden 20 ml de la disolución de yoduro potásico y 150 ml de agua.
4. Se titula con la disolución patrón de tiosulfato sódico hasta que el color amarillo procedente del yodo casi haya desaparecido. Se añaden unas gotas de la disolución de almidón y se continúa con la titulación, justamente hasta que el color azul desaparezca tras una agitación muy enérgica. También se puede realizar una determinación potenciométrica del punto de equivalencia.
5. Al mismo tiempo se realiza un análisis en blanco utilizando la disolución del blanco.

El índice de yodo, expresado en g de yodo / 100 g de FMAG viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{12,69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m} \quad (\text{A-5})$$

Donde:

c es la concentración exacta de la disolución patrón volumétrico de tiosulfato sódico utilizada, en moles por litro

*V*₁ es el volumen de la disolución patrón volumétrica de tiosulfato sódico utilizada en el análisis en blanco, en mililitros

*V*₂ es el volumen de la disolución patrón volumétrica de tiosulfato sódico utilizada en la titulación de la muestra, en mililitros

m es la masa de la porción para análisis, en gramos

Los resultados se deben expresar ajustándolos a las unidades de g de yodo/100 g.

A.9. Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos de ésteres metílicos de ácidos grasos (FMAG) a partir de la norma UNE-EN 14105

1. Principio

Transformación del glicerol y de los mono- y diglicéridos en los derivados sililados, más volátiles, en presencia de piridina y de N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA).

Análisis de los derivados sililados mediante cromatografía en fase gaseosa en una columna capilar de tamaño pequeño, con una película de recubrimiento delgada, con un sistema de inyección acoplado a la columna o sistema equivalente, y mediante detección por ionización de llama.

Tras un proceso de calibración, se realiza la cuantificación en presencia de dos patrones internos:

- 1,2,4-butanotriol destinado a la determinación del glicerol libre
- 1,2,3-tricaproilglicerol (tricaprina) destinado a la determinación de los glicéridos (mono-, di- y tri-).

2. Preparación y análisis de las disoluciones de calibración

Utilizando una microjeringa, se añaden 100 μ l de MSTFA a cada una de las cuatro disoluciones de calibración, se cierran los viales herméticamente y se agita enérgicamente y evitando que se produzca contacto con humedad. Se deja en reposo durante 15 min a temperatura ambiente, y se añaden entonces 8 ml de heptano utilizando una probeta graduada. Se analiza 1 μ l de cada una de las mezclas de reacción mediante cromatografía en fase gaseosa, bajo las condiciones descritas anteriormente. Cada mezcla de reacción origina dos análisis cromatográficos. Las muestras son estables durante algunas horas después de haber sufrido la transformación química.

3. Preparación y análisis de la mezcla comercial de monoglicéridos

Utilizando microjeringas, se transfieren 200 μl de la mezcla comercial de monoglicéridos disueltos en piridina y 100 μl de MSTFA dentro de un vial de 10 ml. Se evita que se produzca contacto con humedad. Se cierra herméticamente el vial y se agita enérgicamente. Se deja en reposo durante 15 min a temperatura ambiente, y se añaden a continuación 8 ml de heptano. Se analiza 1 μl de la mezcla de reacción mediante cromatografía en fase gaseosa, de acuerdo con las condiciones descritas anteriormente.

4. Preparación y análisis de las muestras

Se pesan con precisión aproximadamente 100 mg de la muestra homogeneizada y se introducen dentro de un vial de 10 ml. Utilizando una jeringa, se añaden 80 μl de la disolución concentrada del patrón interno nº 1, 100 μl de la disolución concentrada del patrón interno nº 2 y 100 μl de MSTFA. Se evita que se produzca contacto con humedad. Se cierra herméticamente el vial y se agita enérgicamente. Se deja en reposo durante 15 min a temperatura ambiente, y se añaden a continuación 8 ml de heptano. Se analiza 1 μl de la mezcla de reacción mediante cromatografía en fase gaseosa, de acuerdo con las condiciones descritas en el apartado. Las dos porciones para análisis de cada muestra se someten a la reacción de transformación química, originando, cada una, dos análisis cromatográficos. Las muestras son estables durante algunas horas después de haber sufrido la transformación química.

5. Identificación

La realización de los análisis de las disoluciones de calibración bajo las mismas condiciones experimentales que las empleadas en el análisis de la muestra permite la identificación de los picos mediante comparación de los tiempos de retención. Debido al solapamiento que se produce entre las zonas de elución de los ésteres de metilo y de los monoglicéridos, se aconseja entonces inyectar la última mezcla comercial compuesta por monopalmitina, monoestearina y

monooleína, habiendo sido previamente sometida a la reacción de transformación química, con el objetivo de identificar los picos de los monoglicéridos.

6. Cálculo de los porcentajes de glicéridos

Los porcentajes (m/m) de los mono-, di- y triglicéridos se calculan utilizando las expresiones siguientes:

$$M = [am (\sum A_{mi}/A_{ei2}) + bm] \times (M_{ei2}/m) \times 100 \quad (A-6)$$

$$D = [ad (\sum A_{di}/A_{ei2}) + bd] \times (M_{ei2}/m) \times 100 \quad (A-7)$$

$$T = [at (\sum A_{ti}/A_{ei2}) + bt] \times (M_{ei2}/m) \times 100 \quad (A-8)$$

Donde

M, D, T : son los porcentajes (m/m) de mono-, di- y triglicéridos de la muestra;

$\sum A_{mi}$ $\sum A_{di}$ $\sum A_{ti}$: son las sumas de las áreas de los picos de los mono-, di- y triglicéridos;

A_{ei2} : es el área del pico del patrón interno nº 2;

M_{ei2} : es la masa del patrón interno nº 2 (miligramos);

M: es la masa de la muestra (miligramos);

am y bm: son constantes procedentes del método de regresión para el monoglicerol;

ad y bd: son constantes procedentes del método de regresión para el diglicerol;

at y bt: son constantes procedentes del método de regresión para el triglicerol.

7. Cálculo del porcentaje de glicerol total

El porcentaje (m/m) de glicerol total en la muestra se calcula con la ecuación A-9:

$$GT = G + 0.255 M + 0.146 D + 0.103 T \quad (A-9)$$

Donde

GT es el porcentaje (m/m) de glicerol total (libre y acomplexado) presente en la muestra;

G es el porcentaje (m/m) de glicerol libre presente en la muestra;

M es el porcentaje (m/m) de monoglicéridos presente en la muestra;

D es el porcentaje (m/m) de diglicéridos presente en la muestra;

T es el porcentaje (m/m) de triglicéridos presente en la muestra.

8. Cálculo del porcentaje de glicerol libre

El porcentaje (m/m) de glicerol libre en la muestra se calcula con la ecuación A-10:

$$G = [ag(Ag/Aei1) + bg] \times (Mei1/m) \times 100 \quad (A-10)$$

Donde

G es el porcentaje (m/m) de glicerol libre en la muestra;

Ag es el área del pico de glicerol;

Aei1 es el área del pico del patrón interno nº 1;

Mei1 es la masa del patrón interno nº 1 (miligramos);

m es la masa de la muestra (miligramos);

ag y bg son constantes procedentes del método de regresión para el glicerol

A. 10. Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linoleico a partir de la norma UNE-EN 14103

1. Principio

Determinación del porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos presente en la muestra mediante cromatografía en fase gaseosa realizada de acuerdo con la Norma EN ISO 5508, utilizando calibración interna (heptadecanoato metílico).
Determinación del porcentaje del éster metílico del ácido linolénico presente en la muestra mediante cromatografía en fase gaseosa realizada de acuerdo con la Norma EN ISO 5508.

2. Preparación de la muestra

Se pesan con precisión unos 250 mg de muestra y se introducen en un vial de 10 ml, a continuación se añaden 5 ml de la disolución de heptadecanoato metílico utilizando una pipeta.

3. Análisis cromatográfico

Las condiciones cromatográficas deben ajustarse (cantidades inyectadas, temperatura del horno, presión del gas de transporte, y velocidad de flujo de

inyección discriminada) de manera que se visualicen correctamente los picos de los ésteres metílicos de los ácidos lignocérico (C24) y nervónico (C24:1).

La integración debe realizarse desde el pico del miristato metílico (C14) hasta el del éster metílico del C24:1, considerando todos los picos, incluyendo los minoritarios.

4. Determinación del contenido de éster

El contenido de éster, C, expresado como fracción de masa en tanto por ciento, se calcula utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (A-11)$$

Donde

ΣA es el área total de los picos desde el del éster metílico de C14 hasta el del C24:1;

A_{EI} es el área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico;

C_{EI} es la concentración de la disolución de de heptadecanoato metílico utilizada, en miligramos por mililitro;

V_{EI} es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mililitros;

m es la masa de la muestra, en miligramos.

A.11. Determinación del contenido de sodio mediante espectrometría de absorción atómica a partir de la norma UNE-EN 14108

1. Principio

Se diluye la muestra de éster metílico de aceites vegetales con una disolución de xileno. El contenido de sodio en la muestra se determina de forma directa mediante espectrometría de absorción atómica de llama a una longitud de onda de 589 nm. Las disoluciones de calibración utilizadas se preparan a partir de una sal organometálica de sodio disuelta en una mezcla de xileno y aceite de base. Se

necesita añadir aceite de base a las disoluciones de calibración para mejorar sus condiciones de almacenamiento (los contenidos de elementos menores son inestables) y para asegurar la linealidad de la calibración.

2. Procedimiento

Preparación de la muestra

Se pesan aproximadamente 2 g (masa m en gramos) de la muestra de ésteres, con una precisión de 0.001 g, se introducen en un matraz aforado de 50 ml (volumen en ml) y se enrasa con xileno. Se toman dos porciones para análisis por cada muestra.

Preparación de la serie de disoluciones de calibración

a) Se preparan disoluciones de calibración con los siguientes contenidos de sodio:

0.1 mg/l- 0.2 mg/l -0.3 mg/l.

b) Utilizando la pipeta automática de volumen variable, se introducen 1.00 ml, 2.00 ml y 3.00 ml de la disolución de sodio de 5 mg/l en matraces aforados de 50 ml.

c) Utilizando una pipeta de polipropileno, se añaden a cada matraz 10 ml de la disolución de aceite de base en xileno de 200 g/l, y se enrasa con xileno. Se prepara el análisis de miembro cero o el blanco de la misma manera, pero sin la adición de ninguna disolución de sodio. Debido a su inestabilidad, las disoluciones de calibración se prepararán inmediatamente antes de medirse.

Preparación del espectrómetro

- se ajusta la longitud de onda en 589.0 nm y el ancho de banda en 0.5 nm;
- se procede a la aspiración de la disolución de calibración de 0.3 mg/l para optimizar los diferentes parámetros instrumentales.
- Se busca la máxima respuesta de la señal mediante el ajuste de:
- la mezcla de gases aire-acetileno;

- la velocidad de aspiración de la disolución;
- la posición del quemador;
- se procede a la aspiración del xileno presente en la botella de polipropileno para establecer la absorbancia cero del instrumento.

3. Resultados

Se determinan los contenidos de sodio de las dos porciones para análisis de la muestra, c_1 y c_2 , en mg/l, haciendo uso de la curva de calibración.

Los contenidos de sodio de la muestra, C_1 y C_2 , expresados en mg/kg, se calculan utilizando la ecuación A-12:

$$C = c \times \frac{V}{m} \quad (\text{A-12})$$

Donde

m es la masa (en gramos) de la porción para análisis de la muestra;

V es el volumen de la disolución de la muestra (en mililitros).

El contenido medio de sodio de la muestra C se calcula a partir de los valores C_1 y C_2 .

Los resultados se expresan en mg/kg, con una aproximación de 0,1 mg/kg.