



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES
GASTADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A
ELÍAS IBARRA MARTÍNEZ



MÉXICO, D.F.

2008

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Prof. Dr. Rodolfo Torres Barrera
Vocal	Prof. Dr. Alejandro Villalobos Hiriart
Secretario	Profa. Dra. Georgina Fernández Villagómez
1er. Suplente	Prof. Dr. Víctor Manuel Luna Pabello
2º. Suplente	Prof. Dr. Euberto Hugo Flores Puebla

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
Facultad de Ingeniería, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Georgina Fernández Villagómez

SUSTENTANTE:

Elías Ibarra Martínez

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado todas las herramientas necesarias para mi educación, me ha brindado cobijo y todo cuanto he necesitado para ser el profesionista que siempre he soñado ser, no tengo modo de agradecer todo cuanto he aprendido y he sido capaz de superar gracias a la oportunidad que he obtenido al estar en esta institución.

Un agradecimiento especial a la Doctora Georgina Fernández Villagómez por su guía, consejos y por el apoyo que nunca me faltó de su parte, gracias a ese apoyo he logrado mis objetivos. Agradezco mucho su interés y el gusto con el que amablemente me he recibido.

Gracias a la Facultad de Química por darme un sin fin de herramientas, un amor, amigos y sobre todo experiencias que me han ayudado a convertirme en una persona llena de vida.

Gracias a mis profesores que me guiaron con sus enseñanzas y consejos, me han ayudado a entender que la mejor decisión no existe, pero que siempre debo de tomarla yo y estar convencido.

Gracias a todas las personas del laboratorio de Ingeniería Ambiental y Sanitaria por su amable recepción y su apoyo para la realización de esta tesis, a la laborista Livia por su apoyo en toda esta aventura de realizar una tesis, sus consejos y apoyo cuando más confundido he estado, me dio un consejo para seguir adelante; yo siempre puedo.

Dedicatorias

Quisiera dedicar esta tesis especialmente a mis padres Felipe y Alicia quienes me han dado todas las herramientas para afrontar la vida, me han acompañado en cada paso que me he propuesto dar, siempre he contado con su apoyo infinito y sobre todo con el amor de ambos, que han sido los pilares con los que mi mundo se ha movido, ustedes son los responsables de hacerme una persona de bien, a pesar de la distancia física que nos separa, siempre me han apoyado y estado conmigo con su amor y cariño.

Salí a cumplir un sueño que no pensé alcanzar y les agradezco que me hayan ayudado a encontrar el camino por el cual cumpliría mis sueños y alcanzaría mis metas.

Esta tesis es un paso que estoy seguro que ustedes siempre soñaron, no me queda más que entregarles el resultado de su esfuerzo, “tu educación es lo único que te podemos dejar, más haya de las cosas materiales, con algo que tu te puedas defender, sentirte bien y sobre todo ser feliz”, esas palabras se han cumplido, termina un ciclo y sin ustedes no habría sido posible.

A mis hermanos Israel y Edreí, que más puedo decirles los quiero con mi alma entera, los hermanos no los escogemos pero ustedes me cayeron del cielo y siempre me han apoyado, Isra gracias por tu cariño, siempre has sido parte importante de mi vida, gracias por tu apoyo, Edre tu eres la persona más tierna que conozco, tu amistad y tu cariño han sido indispensables para cumplir esta meta, ahora que vivimos juntos he aprendido más de ti, te conozco mejor y te quiero aún más.

Yuliana a tu lado aprendí que la vida es un azar pero tu eres mi destino, encontré no solo una amiga, sino alguien que me supo aguantar y querer mucho, gracias por tu apoyo, horas de desvelo, horas en las que con tu amor me has cubierto y me has levantado cuando yo mismo no podía más.

Eres una persona que admiro muchísimo por tu calidad, pensamientos y por aventarte a la vida.

Gracias por impulsarme a seguir mis sueños hasta el final, por creer en mí, a tu lado en esta carrera crecí a pasos agigantados como persona y profesionista, tu huella en mi vida esta escrita en piedra, logre mi objetivo y llegué a la meta tomado de tu mano como tantas otras ocasiones y sin ti no sería posible.

Hemos caminado juntos y recorrido este camino, eres la cálida vida que le faltaba a la mía para seguir adelante.

A mis tíos Pablo y Lucero por recibirme en su hogar y hacerme parte de el gracias por el cariño con el que me han tratado y recibido en su hogar, es difícil expresarles lo agradecido que estoy con ustedes por su apoyo para hacer mis estudios, desde hace 10 años han estado al pendiente de mi, una pequeña manera de retribuirles ese apoyo es que vean el resultado con esta tesis que también esta dedicada a ustedes.

Tía Rosalía: muchas gracias por siempre apoyarme, por tu interés en que creciera como persona, ese cariño que ha nacido de ti me ha ayudado a mantenerme en pie. Siempre has sido muy buena persona conmigo, esos viajes que hemos tenido me han hecho ver que trabajando fuerte sobre un objetivo y con deseo se puede llegar muy lejos, me enseñaste un mundo desconocido para mi y desear conocerlo más, como tú, ese mundo que ansioso espera por mi, logre con tú apoyo llegar a concluir mi licenciatura gracias.

A mi amigo Alberto muchas gracias por tu apoyo, tu ayudaste a cambiar en mi el pensamiento de la vida y entender que puedo ser mejor y contar con personas especiales como tú, amigo muchas gracias por estar presente desde el CCH hasta ahora jamás te podré pagar todo lo que has hecho por mi.

A mis amigos que me apoyaron en el transcurso de la licenciatura, aquellos con los que luche todos los días en la universidad, y que más allá de las clases me brindaron su amistad, amigos que me hicieron pasar momentos de mucha felicidad y me animaron a continuar, ustedes me han hecho llegar hasta hoy, ustedes tienen idea de lo mucho que me ha costado por haber estado día con día, siempre confiaron en mi, les agradezco a Ana Laura, Daniel Rayo, Juan Carlos Hernández, Saúl Chavolla, Kitzia, Alma, Adriana Pérez, Amparo, Annel, Maria Helena, Guadalupe Macuil y Angélica, han sido personas que han estado en momentos clave de mi vida y los han puesto para que nunca salgan de ella, gracias por su apoyo y confianza.

A la profesora María del Pilar Constanza Ortega Bernal, a los profesores Mayo Gines Martínez Kahn, Marcelino Gómez Velasco y José Antonio Ortiz Ramírez, ustedes han confiado en mi y aportado conocimientos más allá del aula que fueron determinantes para llegar hasta la conclusión con esta tesis, sus enseñanzas de la vida han sido permanentes.

ÍNDICE

Índice	v
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	2
1.2 Objetivo General	2
1.3 Objetivos Específicos	2
CAPITULO 2 HISTORIA DE LOS ACEITES	3
2.1 Grasa y Aceite	3
2.2 Composición de los aceites y grasas	3
2.3 Producción de Aceites Vegetales	8
2.3.1 Métodos de Extracción de Aceites Vegetales	9
2.3.2 Métodos de Refinado	10
2.4 Tipos de Aceites	12
2.5 Aceites Utilizados para la producción de Biodiesel	12
2.6 Panorama de los aceites	16
2.6.1 Mercado internacional	16
2.6.2 Historia de la producción de aceites en México	20
2.6.3 Mercado Nacional	21
CAPITULO 3 HISTORIA DE LOS BIOCOMBUSTIBLES	24
3.1 Métodos de producción de Biodiesel	26
3.1.1 Pirolisis	27
3.1.2. Microemulsión	28
3.1.3 Transesterificación	29
3.1.4 Principales factores que afectan la producción de Biodiesel	36
3.2 Características Físicas y Químicas	37
3.3 Comparación con el Diesel	38

3.4 Mercado Internacional	42
3.5 Mercado Nacional	43
CAPÍTULO 4 MATERIALES Y MÉTODOS	48
4.1 Materiales y reactivos	48
4.1.1 Materiales	48
4.1.2 Reactivos	49
4.2 Diseño estadístico del experimento	49
4.2.1 Diseño Base (NaOH)-Base (NaOH)	50
4.2.2 Diseño Ácido (H ₂ SO ₄)-Base (NaOH)	51
4.3 Método de producción NaOH y Metanol	53
4.4 Método de producción H ₂ SO ₄ y Metanol	58
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	63
5.1 Resultados obtenidos	63
5.1.1 Catalizador - Hidróxido de Sodio	63
5.1.1.1 Análisis de Varianza para Catalizador Básico	79
5.1.2 Catalizador - Ácido Sulfúrico	81
5.1.2.1 Análisis de Varianza para Catalizador Ácido	97
5.2 Figuras de resultados	98
5.3 Análisis de resultados	108
5.3.1 Sistema de trabajo	108
5.3.2 Primera Etapa	108
5.3.3 Segunda Etapa	110
5.3.4 Lavados	111
5.3.5 Etapa final	112
5.3.6 Análisis de Varianza.....	113
5.3.7 Productos finales	114
CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	116
6.1 Conclusión General	116

6.2 Conclusiones específicas	116
6.3 Recomendaciones	118
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXO A	127
ANEXO B	130
GLOSARIO	131
LISTA DE FIGURAS	
Figura 2.1 Estructura básica de triglicéridos.....	4
Figura 2.2 Principales productores de semilla de soya (Comisión Nacional Sistema Producto, Oleaginosas) (ANIAME, 2007)	17
Figura 2.3 Producción mundial de oleaginosas (millones de toneladas) (<i>Oil World.</i>) (ANIAME, 2007)	17
Figura 2.4 Producción mundial de aceites en 2006-2007 (Ministerio de Comercio Exterior, Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea) (ANIAME, 2007)	18
Figura 2.5 Producción mundial de aceites vegetales (USDA, 2005) (Centro de Información sobre el Paraquat)	18
Figura 2.6 Principales semillas producidas, siembra (FAO, 2005) (Centro de Información sobre el Paraquat)	19
Figura 2.7 Localización de la Industria Aceitera en México (ANIAME, 2007)	22
Figura 2.8 Principales estados productores de aceites vegetales en México (ANIAME, 2007)	22
Figura 2.9 Mercado Nacional de producción de oleaginosas (millones de toneladas) (Comité Nacional Sistema - Producto, Oleaginosas) (ANIAME, 2007)	23
Figura 3.1 Reacción de transesterificación	29

Figura 3.2	Diagrama de flujo general para la producción de biodiesel por transesterificación (Larosa, Mayo 2004)	31
Figura 3.3	Proceso I: Simulación por computadora de proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales vírgenes con uso de NaOH como catalizador (Zhang, Enero 2003)	33
Figura 3.4	Proceso II: Simulación por computadora de pretratamiento ácido para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado (Zhang, Enero 2003)	34
Figura 3.5	Proceso III: Simulación por computadora de proceso para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales usados con el uso de H ₂ SO ₄ (Zhang, Enero 2003)	35
Figura 5.1	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 1)	66
Figura 5.2	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 1)	66
Figura 5.3	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 1)	67
Figura 5.4	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 1)	67
Figura 5.5	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 1)	68
Figura 5.6	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 2)	71
Figura 5.7	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 2)	71
Figura 5.8	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 2)	72
Figura 5.9	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 2)	72
Figura 5.10	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 2)	73
Figura 5.11	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 3)	76
Figura 5.12	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 3)	76
Figura 5.13	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 3)	77
Figura 5.14	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 3)	77
Figura 5.15	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 3)	78
Figura 5.16	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 1)	84
Figura 5.17	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 1)	84
Figura 5.18	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 1)	85

Figura 5.19	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 1)	85
Figura 5.20	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 1)	86
Figura 5.21	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 2)	89
Figura 5.22	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 2)	89
Figura 5.23	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 2)	90
Figura 5.24	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 2)	90
Figura 5.25	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 2)	91
Figura 5.26	Glicerina Formada Etapa 1 (lote 3)	94
Figura 5.27	Glicerina Formada Etapa 2 (lote 3)	94
Figura 5.28	Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 3)	95
Figura 5.29	Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 3)	95
Figura 5.30	Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 3)	96
Figura 5.31	Sistema de filtrado	98
Figura 5.32	Comparación AVU sin filtrar y filtrado	98
Figura 5.33	Aceite nuevo y AVU filtrado	98
Figura 5.34	Sistema A	98
Figura 5.35	Sistema B	98
Figura 5.36	Biodiesel y glicerina de la primera etapa lote 1	98
Figura 5.37	Prueba 1 AV	99
Figura 5.38	Prueba 2 AV	99
Figura 5.39	Etapa 1 Lote 1 Experimentos 1 y 2	99
Figura 5.40	Etapa 1 Lote 1 Experimentos 3 y 4	99
Figura 5.41	Etapa 1 Lote 1 Experimentos 14 y 16	100
Figura 5.42	Etapa 1 Lote 1 Experimentos 13 y 15	100
Figura 5.43	Etapa 1 Lote 2 Experimentos 17 y 19	101
Figura 5.44	Etapa 1 Lote 2 Experimentos 18 y 20	101
Figura 5.45	Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 1 y 5	102
Figura 5.46	Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 2 y 6	102

Figura 5.47	Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 3 y 7	103
Figura 5.48	Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 4 y 8	103
Figura 5.49	Separación de Fases Etapa 2	104
Figura 5.50	Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 14	104
Figura 5.51	Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 15	105
Figura 5.52	Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 16	105
Figura 5.53	Comparación de agua de lavado con NaOH como catalizador	106
Figura 5.54	Comparación de agua de lavado con H ₂ SO ₄ como catalizador	106
Figura 5.55	Realización de baño maría para todos los experimentos	107
Figura 5.56	Biodiesel Final	107

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Aceites vegetales principales y su composición en ácidos	5
Tabla 2.2	Ácidos grasos saturados	6
Tabla 2.3	Ácidos grasos insaturados	6
Tabla 2.4	Algunos componentes de los aceites y grasas	8
Tabla 2.5	Características de residuos peligrosos inflamables (NOM-052-SEMARNAT-2005)	15
Tabla 2.6	Cronología de la industria aceitera en México	20
Tabla 3.1	Estándares vigentes para la producción de Biodiesel	26
Tabla 3.2	Algunas Características Físicas y Químicas del biodiesel (Larosa J., Mayo 2004)	37

Tabla 3.3	Desventajas del uso de biodiesel en motores diesel (WEARCHECK IBERICA)	41
Tabla 4.1	Factores y niveles para el experimento Base-Base.....	50
Tabla 4.2	Tabla de experimentos.....	50
Tabla 4.3	Condiciones para cada experimento Base-Base.....	51
Tabla 4.4	Factores y niveles para el Diseño Ácido-Base.....	52
Tabla 4.5	Tabla de experimentos.....	52
Tabla 4.6	Condiciones para cada experimento Ácido-Base.....	52
Tabla 5.1	AVU inicial y Metanol inicial para todos los lotes	63
Tabla 5.2	Volumen de Metóxido Etapa 1 para todos los lotes.....	63
Tabla 5.3	Volumen de Metóxido Etapa 2 para todos los lotes	63
Tabla 5.4	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 1)	64
Tabla 5.5	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 1 (lote 1)	64
Tabla 5.6	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 1)	64
Tabla 5.7	Lavados (lote 1)	65
Tabla 5.8	Biodiesel Final lote 1	65
Tabla 5.9	pH lote 1	65
Tabla 5.10	Balance de materia global lote 1	65
Tabla 5.11	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 2)	69
Tabla 5.12	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 2)	69
Tabla 5.13	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 2)	69
Tabla 5.14	Lavados lote 2	70
Tabla 5.15	Biodiesel Final lote 2	70
Tabla 5.16	pH lote 2	70
Tabla 5.17	Balance de materia global lote 2	70
Tabla 5.18	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 3)	74

Tabla 5.19	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 3)	74
Tabla 5.20	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 3)	74
Tabla 5.21	Lavados (lote 3)	75
Tabla 5.22	Biodiesel Final lote 3	75
Tabla 5.23	pH lote 3	75
Tabla 5.24	Balance de materia global lote 3	75
Tabla 5.25	Datos para el análisis de varianza (catalizador Básico)	80
Tabla 5.26	Resultados del análisis de varianza	80
Tabla 5.27	AVU inicial y Metanol inicial para todos los lotes	81
Tabla 5.28	Volumen de Ácido Sulfúrico Etapa 1 para todos los lotes	82
Tabla 5.29	Volumen de Metóxido Etapa 2 para todos los lotes	82
Tabla 5.30	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 1)	82
Tabla 5.31	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 1)	82
Tabla 5.32	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 1)	83
Tabla 5.33	Lavados (lote 1)	83
Tabla 5.34	Biodiesel Final lote 1	83
Tabla 5.35	pH lote 1	83
Tabla 5.36	Balance de materia global lote 1	83
Tabla 5.37	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 2)	87
Tabla 5.38	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 2)	87
Tabla 5.39	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 2)	87
Tabla 5.40	Lavados (lote 2)	88
Tabla 5.41	Biodiesel Final lote 2	88
Tabla 5.42	pH lote 2	88
Tabla 5.43	Balance de materia global lote 2	88

Tabla 5.44	Masa de Hidróxido de Sodio (lote 3)	92
Tabla 5.45	Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 3)	92
Tabla 5.46	Volumen de Glicerina y volumen de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 3)	92
Tabla 5.47	Lavados (lote 3)	93
Tabla 5.48	Biodiesel Final lote 3	93
Tabla 5.49	pH lote 3	93
Tabla 5.50	Balance de materia global lote 3	93
Tabla 5.51	Datos para el análisis de varianza (catalizador Ácido)	97
Tabla 5.52	Resultados del análisis de varianza	97

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

Es una necesidad tener combustibles alternos los cuales puedan proporcionar un abasto confiable y total, entendiendo como total no tener escasez del mismo para poder incursionar en la sustitución de los combustibles fósiles, al menos en un porcentaje que permita observar un avance razonable en este rubro.

Estos biocombustibles han sido estudiados desde hace aproximadamente 50 años y sus estudios han sido diversos y sobre todo han aportado información valiosa para aquellos países en los cuales su aplicación y uso es hoy en día una realidad.

El biodiesel se ha promovido como un energético confiable, limpio, y en países que no tienen cantidades suficientes de petróleo o que tienen un gasto mayor en la inversión de importación de combustibles fósiles, resulta una vía muy provechosa y útil la generación de un biocombustible. Tal es el caso de Brasil que es el segundo mayor productor de bioetanol en el mundo y que ha sabido aprovechar las virtudes de este biocombustible el cual proviene de la caña de azúcar.

Como un factor ambiental ha resultado necesario desarrollar tecnología que evite la contaminación y, siendo los combustibles fósiles los más utilizados y también los principales productores de CO₂, resulta aún más necesario su uso para evitar el deterioro atmosférico y mantenerse a la vanguardia.

El agua es contaminada con los aceites y grasas ya sea de origen fósil o vegetal, y como un medio de recuperación el aceite se puede utilizar para la producción de biodiesel. Diariamente de los hogares se producen residuos los cuales son arrojados al agua y dentro de ellos están los aceites que: dañan tuberías y al llegar al mar no permiten la respiración de los animales marinos.

Su recolección primaria podría ser, si no en hogares si en lugares donde se sirven alimentos, estos lugares descargan sus aceites vegetales y/o animales al alcantarillado público.

1.1 JUSTIFICACIÓN

En el país es necesario encontrar fuentes de energía alternas ya que como se ha observado con el paso de los años este tipo de fuentes son más limpias además de ser una fuente que se tiene al alcance.

Debido a que los aceites vegetales usados son normalmente desechados al alcantarillado. En presente trabajo se mostrará un uso aún más favorable para este residuo, convirtiéndolo en un energético, comparando sus propiedades físicas y químicas, así como también comparando los métodos de producción alcalino (el más usado a nivel mundial) y el ácido (de menor número de pasos pero más difícil de controlar). También se pretende comprobar la eficiencia al producirlo a partir de aceites vegetales usados.

1.2 OBJETIVO GENERAL

-Llevar a cabo la producción de biodiesel partiendo de aceites vegetales gastados, a nivel laboratorio, empleando un método ácido y otro alcalino.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Realizar una investigación bibliográfica sobre el biodiesel en los últimos 5 años consultando medios electrónicos e impresos.

-Realizar un diseño de experimentos considerando la eficiencia de producción de biodiesel partiendo de aceite usado.

-Experimentar con dos métodos de obtención de biodiesel uno en medio ácido y otro en medio alcalino.

CAPITULO 2

HISTORIA DE LOS ACEITES

Los aceites han sido utilizados desde la antigüedad como un lubricante natural. El aceite más antiguo probablemente sea el de ajonjolí, se sabe que lo usaban los egipcios. Los griegos usaron aceite de oliva y en Atenas el olivo era considerado un árbol sagrado y fue símbolo de la vida de la ciudad. También es bien sabido que los aceites vegetales han sido usados en el paso del tiempo para condimentar o para freír la comida.[Aceites Santa Ana] [El olivo, un árbol para la historia]

2.1 GRASA Y ACEITE

Los aceites y las grasas constituyen una de las tres principales clases de productos alimentarios. Las otras dos son las proteínas y los carbohidratos [Lauson, 1999].

Los aceites y las grasas se encuentran naturalmente en muchos de los alimentos como productos lácteos, carnes, aves, frutos secos, pescado y semillas oleaginosas vegetales. Son muy importantes en el procesamiento de muchos alimentos preferidos por los consumidores. Ejemplos de éstos son las papas fritas francesas, aliños para ensaladas, una infinita variedad de panes y bollos y productos para postre [Lauson, 1999].

2.2 COMPOSICIÓN DE LOS ACEITES Y GRASAS

Todos los aceites y grasas son predominantemente triésteres del glicerol con ácidos grasos, comúnmente denominados triglicéridos. El término "lípidos" engloba todo e incluye a los triglicéridos, esteroides (incluido el colesterol) fosfatidos, monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres, alcoholes grasos, ceras, terpenos, vitaminas liposolubles y otros productos [Lauson, 1999].

Triglicéridos (Componente Mayoritario)

Los aceites y grasas son insolubles en agua, sustancias hidrofóbicas en el reino animal y vegetal compuestos principales de los ésteres grasos de glicerol, también llamados triglicéridos [Yusuf et al, 1994].

Estos triglicéridos se componen de glicerol y ácidos grasos. Cuando todos los ácidos grasos en un triglicérido son idénticos se les denomina “simple”. Sin embargo, los triglicéridos más comunes son los “compuestos” en los que dos o tres residuos diferentes de ácidos grasos están presentes en la molécula. Se muestran abajo las representaciones de un triglicérido simple y de uno compuesto [Ziller, 1996].

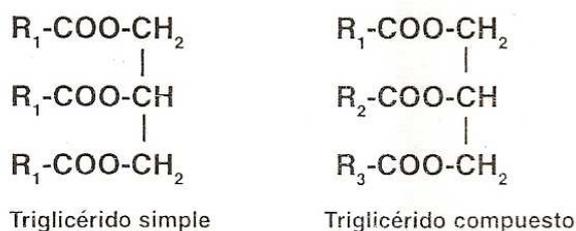


Figura 2.1 Estructura básica de triglicéridos [Ziller, 1996]

Monoglicéridos y diglicérido (Componente minoritario)

Son mono- y di-ésteres de ácidos grasos y glicerol. Ambos son importantes agentes emulgentes y se emplean frecuentemente en alimentación con este propósito. Se preparan comercialmente haciendo reaccionar glicerol con triglicéridos o esterificando glicerol con ácidos grasos y se encuentran de manera natural en cantidades minoritarias en los aceites vegetales y grasas animales [Lauson, 1999] [Ziller, 1996].

Ácidos grasos libres

Cualquier ácido graso no unido a glicerol o a algunas otras moléculas en un aceite o grasa se denomina “ácido graso libre”. Algunos aceites no refinados presentan un alto contenido en ácidos grasos libres aproximadamente el 95% del peso de la

mayoría de las grasas alimentarias (Tabla 2.1). Estos niveles se reducen en el proceso de refinado. Las grasas y aceites refinados preparados para consumo humano tienen un contenido de ácidos grasos libres de unas pocas centésimas de porcentaje [Lauson, 1999] [Ziller, 1996].

Tabla 2.1 Aceites vegetales principales y su composición en ácidos

	BUTÍRICO	CAPROICO	CAPRÍLICO	CÁPRICO	LÁURICO	MIRÍSTICO	PALMÍTICO	ESTEARÍCO	ARAQUIDÓNICO	PALMITOLEICO	OLEICO	GADOLEICO	LINOLEICO	LINOLENICO
Grasa o aceite	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	20:0	16:1	18:1	20:1	18:2	18:3
Aceite de soja							11	4			24		54	7
Aceite de maíz							11	2			28		58	1
Aceite de algodón						1	22	3		1	19		54	1
Aceite de palma						1	45	4			40		10	
Aceite de cacahuate ²							11	2	1		48	2	32	
Aceite de oliva							13	3	1	1	71		10	1
Aceite de canola (aceite de colza bajo en ácido erúxico)							4	2			62		22	10
Aceite de cártamo							7	2			13		78	
Aceite de cártamo rico en oleico							5	2			80		12	
Aceite de girasol							7	5			19		68	1
Aceite de girasol rico en oleico							4	4			81		9	
Aceite de coco		1	8	6	47	18	9	3			6		2	
Aceite de aceite de semilla de palma			3	4	48	16	8	3			15		2	
Manteca de cacao							26	34	1		34		3	
Mantequilla ³	4	2	1	3	3	11	27	12		2	29		2	1
Manteca de cerdo						2	26	14		3	44	1	10	
Sebo de vacuno ⁴						3	24	19		4	43		3	1
Aceite de Menhaden ⁵						9	19	4		13	16	2	2	1

¹ Los datos de composición fueron obtenidos por cromatografía de gases y cedidos por empresas filiales del Instituto de las grasas del Shortening y Aceites Comestibles, Inc. Los ácidos grasos (designados por su número de átomos de carbono: número de dobles enlaces) presentes en cantidades traza fueron excluidos. Los ácidos grasos componentes no suman el 100% debido al redondeo.

² El aceite de cacahuate contiene un 4-5% de C22:0 y C24:0

³ La mantequilla contiene un 3% de C15:0 y C17:0

⁴ El sebo de vacuno contiene un 2% de C15:0 y C17:0 y un 2% de C14:1 y C17:1

⁵ Información procedente de Bimbo, A. P., JAOCS, 64:706, 1987. El aceite de menhaden contiene un 13% de C20:5 (EPA) y un 8% de C22:6 (DHA). Y C22:1, C18:4, C20:4 y C22:5 comprenden un 6%.

Fuente: Ziller, 1996

Los ácidos grasos presentes en los aceites y grasas comestibles se clasifican por su grado de saturación en:

- Ácidos grasos saturados (Tabla 2.2): contienen solamente enlaces carbono-carbono simples, que se denominan “saturados” y son los menos reactivos químicamente [Ziller, 1996].

Tabla 2.2 Ácidos grasos saturados

ÁCIDOS GRASOS SATURADOS				
Nombre sistemático	Nombre común	Nº de átomos de carbono*	Punto de fusión °C	Origen típico
Etanoico	Acético	2	–	–
Butanoico	Butírico	4	–7,9	Mantequilla
Hexanoico	Caproico	6	–3,4	Mantequilla
Octanoico	Caprílico	8	16,7	Aceite de coco
Decanoico	Cáprico	10	31,6	Aceite de coco
Dodecanoico	Láurico	12	44,2	Aceite de coco
Tetradecanoico	Mirístico	14	54,4	Mantequilla, aceite de coco
Hexadecanoico	Palmitico	16	62,9	La mayoría de grasas y aceites
Octadecanoico	Esteárico	18	69,6	La mayoría de grasas y aceites
Eicosanoico	Araquídico	20	75,4	Aceite de cacahuete
Docosanoico	Behénico	22	80,0	Aceite de cacahuete

* En muchos aceites y grasas están presentes en cantidades traza ácidos grasos saturados de longitud par e impar.

Fuente: Ziller, 1996

- Ácidos grasos insaturados (Tabla 2.3): si un ácido graso contiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono se le denomina “insaturado” [Ziller, 1996].

Tabla 2.3 Ácidos grasos insaturados

Nombre sistemático	Nombre común	Nº de dobles enlaces*	Nº de átomos de carbono	Punto de fusión	Origen típico
9-Decenoico	Caproleico	1	10	–	Mantequilla
9-Dodecenoico	Lauroleico	1	12	–	Mantequilla
9-Tetradecenoico	Miristoleico	1	14	18,5	Mantequilla
9-Hexadecenoico	Palmitoleico	1	16	–	Algunos aceites de pescado, grasa de vacuno
9-Octadecenoico	Oleico	1	18	16,3	La mayoría de grasas y aceites
9-Octadecenoico	Elaídico	1	18	43,7	Mantequilla
11-Octadecenoico	Vaccénico	1	18	44	Mantequilla
9,12-Octadecadienoico	Linoleico	2	18	–6,5	La mayoría de grasas y aceites
9,12,15-Octadecatrienoico	Linoléico	3	18	–12,8	Aceites de soja y canola
9-Eicosenoico	Gadoléico	1	20	–	Manteca de cerdo
5,8,11,14-Eicosatetraenoico	Araquidónico	4	20	–49,5	Algunos aceites de pescado
5,8,11,14,17-Eicosapentaenoico	–	5	20	–	Algunos aceites de pescado
13-Docosenoico	Erúcido	1	22	33,4	Aceite de canola
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoico	–	6	22	–	Algunos aceites de pescado

* Todos los dobles enlaces están en la configuración cis excepto en los ácidos elaídico y vaccénico que son trans.

Fuente: Ziller, 1996

Fosfátidos

Son polialcoholes (generalmente glicerol) combinados con ácidos grasos, ácido fosfórico y un compuesto nitrogenado. La lecitina y la cefalina son los fosfátidos más comunes en las grasas comestibles. En la lecitina, la base nitrogenada es la colina y en la cefalina, la hidoxietilamina. En la práctica, el proceso de refinado elimina los fosfátidos de las grasas y aceites [Ziller, 1996], ver Tabla 2.4.

Esteroles

Los esteroles, también denominados alcoholes esteroideos. Aunque los esteroles se hallan tanto en las grasas animales como en los aceites vegetales (Tabla 2.4), existe una clara diferencia entre ellos. El colesterol es el esteroles mayoritario en las grasas animales pero se encuentra en cantidades de trazas en los aceites vegetales. Los esteroles de los aceites vegetales se denominan colectivamente fitoesteroles. El sitosterol y el estigmasterol son los esteroles vegetales más conocidos. Los tipos y cantidades de esteroles de los aceites vegetales varían con el origen del aceite [Ziller, 1996].

Alcoholes grasos

Una pequeña cantidad esterificada con ácidos grasos está presente en las ceras encontradas en algunos aceites vegetales. Se encuentra en cantidades mayores en algunos aceites marinos [Ziller, 1996].

Tecoferoles

Son otro componente minoritario en las grasas de origen vegetal. Sirven como agentes antioxidantes pues retardan el enranciamiento y como fuente esencial de vitamina E [Ziller, 1996] ver Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Algunos componentes de los aceites y grasas

Aceite o grasa	Fosfátidos (ppm)	Steroles (ppm)	Colesterol (ppm)	Tecoferoles (ppm)	Tecotrienoles (ppm)
Semilla de soia	2.2 ± 1.0	2965 ± 1125	26 ± 7	1293 ± 300	86 ± 86
Canola	2.0 ± 1.0	8050 ± 3230	53 ± 27	692 ± 85	—
Maíz	1.25 ± 0.25	15,050 ± 7100	57 ± 38	1477 ± 183	355 ± 355
Semilla de algodón	0.8 ± 0.1	4560 ± 1870	68 ± 40	865 ± 35	30 ± 30
Girasol	0.7 ± 0.2	3495 ± 1055	26 ± 18	738 ± 82	270 ± 270
Cartamo	0.5 ± 0.1	2373 ± 278	7 ± 7	460 ± 230	15 ± 15
Cacahuete	0.35 ± 0.05	1878 ± 978	54 ± 54	482 ± 345	256 ± 216
Olivo	<0.1	100	<0.5	110 ± 40	89 ± 89
Palma	0.075 ± 0.025	2250 ± 250	16 ± 3	240 ± 60	560 ± 140
Cebo	<0.07	1100 ± 300	1100 ± 300	—	—
Manteca	<0.05	1150 ± 50	3500 ± 500	—	—
Coco	<0.07	805 ± 335	15 ± 9	6 ± 3	49 ± 22
Corazón de palma	<0.07	1100 ± 310	25 ± 15	3 ±	30 ± 30

Fuente: Ziller, 1996

Carotenoides y clorofilas

Son sustancias coloreadas presentes naturalmente en grasas y aceites. Su color varía desde el amarillo al rojo intenso. A veces, el nivel de clorofila naturalmente presente en un aceite vegetal puede ser suficiente para darle una coloración verdosa. Los niveles de la mayoría de estos compuestos se reducen durante el procesamiento normal de los aceites para darles un color, aroma y estabilidad aceptables [Ziller, 1996].

2.3 PRODUCCIÓN DE ACEITES VEGETALES:

Los aceites vegetales se obtienen expresamente de semillas que son sometidas a refinación de manera previa a su uso como aceites de consumo. Ya que es importante su producción y su uso en la producción de biodiesel, es importante saber como se produce.

2.3.1 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITES VEGETALES

En la industria, la extracción de aceites de semillas oleaginosas es comúnmente realizada por un prensado mecánico de manera hidráulica o por un prensado simple, después se continúa con una extracción por solventes [Kartika, 2005].

Previamente las semillas oleaginosas deben ser limpiadas y descascarilladas. Después son troceadas y molidas antes de la extracción de su aceite por cualquiera de los dos sistemas citados [Industria, Aceites y grasas, aceites de semillas oleaginosas, 2007].

En principio se distinguen dos sistemas de extracción del aceite de semillas oleaginosas:

Extracción mecánica

El prensado hidráulico es comparativamente más eficiente pero es un proceso por lotes. Recientemente, la aplicación de extracción de aceites de manera continua usando tecnología de extrusión ha captado la atención de los investigadores. Extensos estudios en el proceso de extrusión aplicado a semillas aceitosas usando un doble tornillo de extrusión para generar aceite y éster ácido de grasas ha sido llevado a cabo de manera exitosa [Kartika, 2005].

En este tipo de extracción, las semillas molidas pasan a un acondicionador para obtener un producto homogéneo que pasa a la prensa de tornillo donde a elevadas presiones y en un solo paso se procede a la separación del aceite de la torta proteínica. El aceite obtenido es limpiado de impurezas grandes en un tamiz vibratorio. Gracias al sistema de vibraciones no es necesario parar para limpiar el tamiz, ya que las impurezas no se pegan a la superficie del tamizado. El abrillantamiento y limpieza final del aceite se llevan a cabo en el filtro, con lo que se tiene así un aceite crudo filtrado [Industria, Aceites y grasas, aceites de semillas oleaginosas, 2007].

Extracción con disolventes

La extracción por solventes es el proceso principal para aceites vegetales oleaginosos. Las semillas de aceites pretratadas se ponen en contacto con un solvente puro (normalmente hexano comercial) o una mezcla de solventes. La mayoría de los extractores comerciales para extracción por solventes de aceites vegetales son diseñados para llevar a cabo su proceso en multietapas. Aunque la extracción principal por solventes es relativamente simple, esta envuelta por un complejo mecanismo, especialmente para el comportamiento de los materiales aceitosos, debido a la estructura celular de los cuerpos vegetales [Carri´n, 2007].

Debido a la dificultad de explicar el fenómeno se han desarrollado modelos matemáticos para explicar el proceso, algunos autores de estos modelos son: Karnofsky, 1986; Majumdar, et al, 1995; Pramparo, et al, 2002. [citados por Carri´n, 2007]

2.3.2 MÉTODOS DE REFINADO

De acuerdo a la NOM-155-SCFI-2003, los aceites y grasas vegetales son el producto obtenido a partir de las plantas permitidas para aceites vegetales comestibles, aptos para el consumo humano, que haya sido sometido a extracción y, en su caso, refinación, lavado, deodorizado, blanqueado, deodorizado, winterización, entre otros procesos.

Refinación

Se realiza para reducir el contenido en ácidos grasos libres y para eliminar otras impurezas como fosfátidos. Con mucho, el método de refinado más importante y más ampliamente extendido es el tratamiento de la grasa o el aceite con una solución alcalina. Se produce así una importante reducción de los ácidos grasos libres a través de su conversión en jabones solubles en agua. Los fosfátidos son

solubles en el aceite sólo en forma de anhídridos y por medio de su hidratación con el cáustico y otra solución de refinado se separan fácilmente. Después del refinado con álcali, la grasa o el aceite son lavados con agua para eliminar el jabón residual [Ziller, 1996].

Blanqueado

Se refiere al proceso de eliminación de sustancias coloreadas para purificar aún más la grasa o aceite. El método típico de blanqueado es por adsorción de las sustancias productoras de color en un material adsorbente. El material más ampliamente utilizado es tierra con arcilla de blanqueado activada con ácido [Ziller, 1996].

Deodorizado

Es un proceso de destilación con vapor y a vacío con el objeto de eliminar componentes traza que proporcionarían olores y sabores no deseados a los aceites y grasas. Normalmente se realiza después del refinado y el blanqueado. Se eliminan componentes relativamente volátiles empleando vapor de agua. En el caso de los aceites vegetales, quedan suficientes tocoferoles en el producto final tras la deodorización para asegurar su estabilidad [Ziller, 1996].

Winterizado (fraccionamiento)

Fraccionamiento es la eliminación de sólidos a temperaturas seleccionadas. La modalidad de fraccionamiento más utilizada es la cristalización, en la que la mezcla de triglicéridos se separa en dos o más fracciones de diferentes puntos de fusión basándose en la solubilidad a temperaturas dadas. El término utilizado es “fraccionamiento en seco” [Ziller, 1996].

La winterización o invernación es un método en el que una pequeña cantidad de material se cristaliza y es separada del aceite por filtración para evitar la formación de turbidez en el aceite líquido a temperatura de refrigeración. Originalmente este

proceso se aplicaba al aceite de algodón sometándolo a temperaturas invernales, de ahí el término invernización [Ziller, 1996].

2.4 TIPOS DE ACEITES

Los aceites vegetales provienen de diferentes y múltiples fuentes sin embargo los aceites más utilizados para la producción de biodiesel son los aceites de cocina (en el caso de estudio aceite de cocina usado).

2.5 ACEITES UTILIZADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Como materia prima, el aceite vegetal usado ha sido empleado con anterioridad para la producción de biodiesel en algunos países como Australia con una producción de 9 millones de litros al año [CSIRO, 2007].

Aceite de Girasol

Se obtiene de la semilla *Helianthus annuus*, la cual es nativa de Norteamérica. Las semillas tienen un alto contenido de aceite (40-50%), su composición de ácidos grasos dependen de las condiciones de desarrollo, aún cuando su síntesis puede ser controlada a nivel genético; de esta forma, los lípidos de semillas desarrolladas a temperaturas elevadas contienen menos ácidos grasos polinsaturados [Nagao, 1982, citado por González, 2004].

El porcentaje de ácido linoléico presente en este aceite es muy alto, de aquí su gran importancia ya que se trata de un ácido graso esencial que debe ser suministrado por la dieta; sin embargo este nivel tan elevado hace al aceite susceptible al deterioro oxidativo, reduciendo así su estabilidad [Budín, 1993]. En general el aceite de girasol tiende a ser menos estable que muchos aceites incluyendo el de soya [Nagao, 1990, citado por González, 2004] [Afaf, 1994, citado

por González, 2004]. El aceite crudo de girasol es ligeramente ámbar en color, y después de su refinación es amarillo [Chow, 1997, citado por González, 2004] [Allen, 1990, citado por González, 2004].

Aceite de Soya

El aceite de soya se obtiene de la leguminosa *Glycine max*, originaria de los países orientales. El contenido de aceite de soya varía del 13 al 26% en base seca. El aceite crudo puede ser obtenido por presión o por extracción con solventes presentando una coloración ámbar, el cual después de la refinación, se vuelve amarillo brillante, el color de la mayoría de los aceites [Guerrero, 1992].

Aceite de Canola

El nombre de canola fue adoptado en 1979 en Canadá y se aplicó a los cultivos de las variedades de semillas de nabo modificadas genéticamente [Canola Council of Canadá]. La canola contiene aproximadamente de 40 a 45% de aceite; la composición de ácidos grasos en este aceite tiene particular interés por su alto contenido de ácido oléico, el cual es similar al de aceite de oliva. En general, el aceite de canola se encuentra en nivel intermedio en cuanto al contenido de ácidos grasos poli-insaturados (30-35%), sin embargo este nivel es menor que el aceite de soya y girasol [CSIRO, 2007] [Ohlson Ragnar, 1992, citado por González, 2004].

Aceite de Colza

La colza (*Brassica napus*) es una planta de la familia de las crucíferas. Los principales países productores de colza son la India y China. De la extracción del aceite de colza queda una masa de residuos que representan el 60% del peso de la semilla. Este aceite se emplea también en la industria siderometalúrgica [Luna, 2002].

Aceite de Palma

La palma de aceite (o palma africana) cuyo nombre científico es *Elaeis guineensis* Jaq. forma parte del grupo de cultivos que han sido impulsados durante el proceso de diversificación de la estructura productiva en Chiapas. Su contenido de aceite es de aproximadamente el 21% del contenido total de la semilla [SAGARPA, Cultivo de Palma, 2003].

En México, la explotación de la palma de aceite es una actividad relativamente reciente, en 1952 el gobierno mexicano importó 30,000 semillas de Honduras, mismas que fueron sembradas en la costa de Chiapas, con las cuales se establecieron las primeras 200 Ha. En la finca “La Lima”, municipio Villa Comaltitlán, en el predio del Sr. Juan Bernstorff [SAGARPA, Cultivo de Palma, 2003].

Reacciones del aceite vegetal durante su uso

El cambio de las propiedades de los aceites y grasas durante su calentamiento generan que sus propiedades sean diferentes a través de diferentes reacciones como son [Boskou, 1999]:

Hidrólisis: El agua es introducida dentro de la grasa por la carne, causando hidrólisis en los enlaces éster de la grasa, produciendo diglicéridos, monoglicéridos y ácidos grasos libres.

Oxidación: La oxidación en los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados permite la formación de una variedad de compuestos polares: aldehídos, cetonas, ácidos, peróxidos por mencionar algunos.

Polimerización: Ácidos grasos insaturados pueden ser químicamente unidos (polimerizados) por varias reacciones. Algunos productos de oxidación (por ejemplo, epóxidos) pueden reaccionar para formar dímeros.

Humo, ignición: Como la concentración de ácidos grasos se incrementa en las grasas que se fríen, la temperatura de humo, puntos de ebullición y de ignición disminuyen, el punto de humo normal es de 212 °C pero con el 1% de ácidos grasos libres disminuye a 152 °C. El punto de ebullición era de alrededor de 250 °C y disminuyó 138 °C, el punto de ignición era de 100 °C y disminuyó a 56 °C.

La NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, menciona las características de CRETIB¹ y establece los parámetros para definir cuáles son los residuos peligrosos indicando en el punto 5.2, “Se consideran como peligrosos los residuos clasificados en las tablas 1 (anexo 2), 2 (anexo 3), y 3 y 4 (anexo 4), así como los considerados en el punto 5.5”. Así pues el punto 5.5 menciona: “Además de los residuos peligrosos comprendidos en las tablas 1 (anexo 2), 2 (anexo 3), y 3 y 4 (anexo 4), se considerarán peligrosos aquellos que presenten una o más de las siguientes características: corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad y/o biológico infecciosas...”, viendo así que en el punto 5.5.5 que menciona los residuos considerados inflamables por las características enlistadas en la tabla 2.5, el punto 5.5.5.2 que coincide con las características de ignición de los aceites después de ser utilizados. Por lo tanto, se establece que un aceite vegetal usado es un residuo peligroso.

Tabla 2.5 Características de residuos peligrosos inflamables (NOM-052-SEMARNAT-2005)

5.5.5.1 En solución acuosa contiene más de 24% de alcohol en volumen.

5.5.5.2 Es líquido y tiene un punto de inflamación inferior a 60°C.

5.5.5.3 No es líquido pero es capaz de provocar fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos (a 25°C y a 1.03 kg/cm²).

5.5.5.4 Se trata de gases comprimidos inflamables o agentes que estimulan la combustión.

¹ Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad, Biológico Infeccioso

2.6 PANORAMA DE LOS ACEITES

2.6.1 MERCADO INTERNACIONAL

La producción mundial de oleaginosas se ha enfocado en los últimos años a la producción para la producción de biodiesel, motivo por el cual ha aumentado en gran manera sobre todo en países de la unión Europea y aquellos que no cuentan con un suministro basto de combustibles fósiles o de petróleo lo cual hace que los costos de importación de estos materiales sean más caros que producir un combustible como el biodiesel.

La semilla de colza se produce principalmente por la Unión Europea. En el 2005 se produjeron 13,2 millones de toneladas métricas. Alemania y Francia son los principales productores de esta semilla. Para el caso de la semilla de girasol la producción en el 2005 fue de 3.6 millones de toneladas métricas(TM) y Francia, Hungría y España fueron los principales productores. Para el periodo 2006/07 la Unión Europea produjo 6.2 millones de TM, y se proyecta que para este año la producción será de tan solo 5.8 millones de TM. En cuanto a la soya (Figura 2.1) el principal productor de soya son, los Estados Unidos con un 46.25 millones de TM para el periodo de 2004/05.

Como se puede observar en la figura 2.2 la producción mundial de semillas oleaginosas se ha incrementado, principalmente por el consumo humano y por el auge de este tipo de biocombustible. Se espera que el crecimiento desmedido por el consumo del biodiesel no dispare un desabasto para el consumo humano y pueda proporcionar cantidades suficientes.



Figura 2.2 Principales productores de semilla de soya (Comisión Nacional Sistema Producto, Oleaginosas) (ANIAME, 2007)

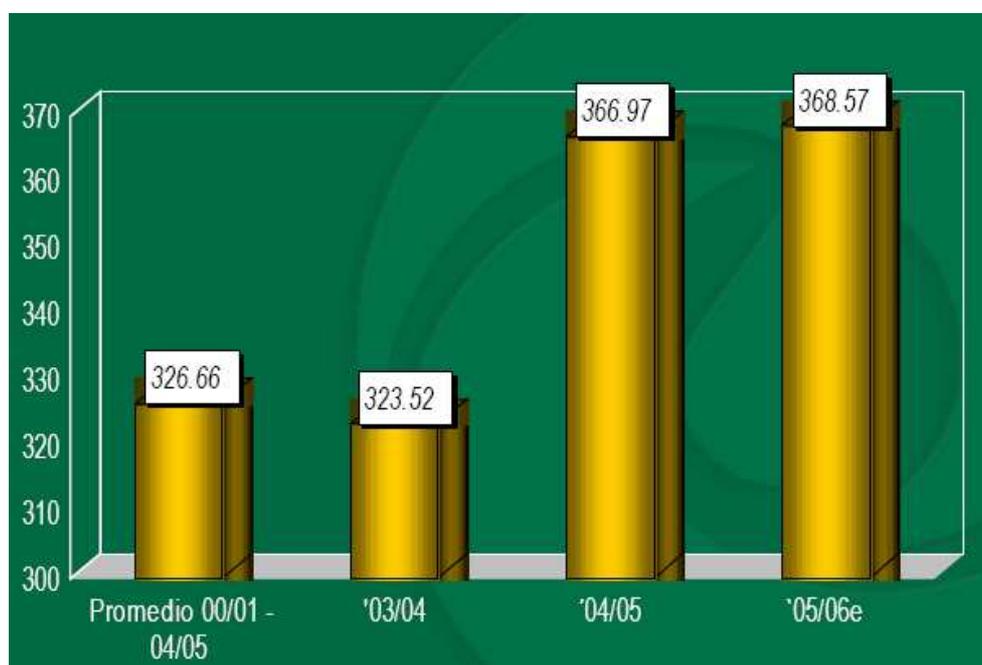


Figura 2.3 Producción mundial de oleaginosas (millones de toneladas) (*Oil World.*) (ANIAME, 2007)

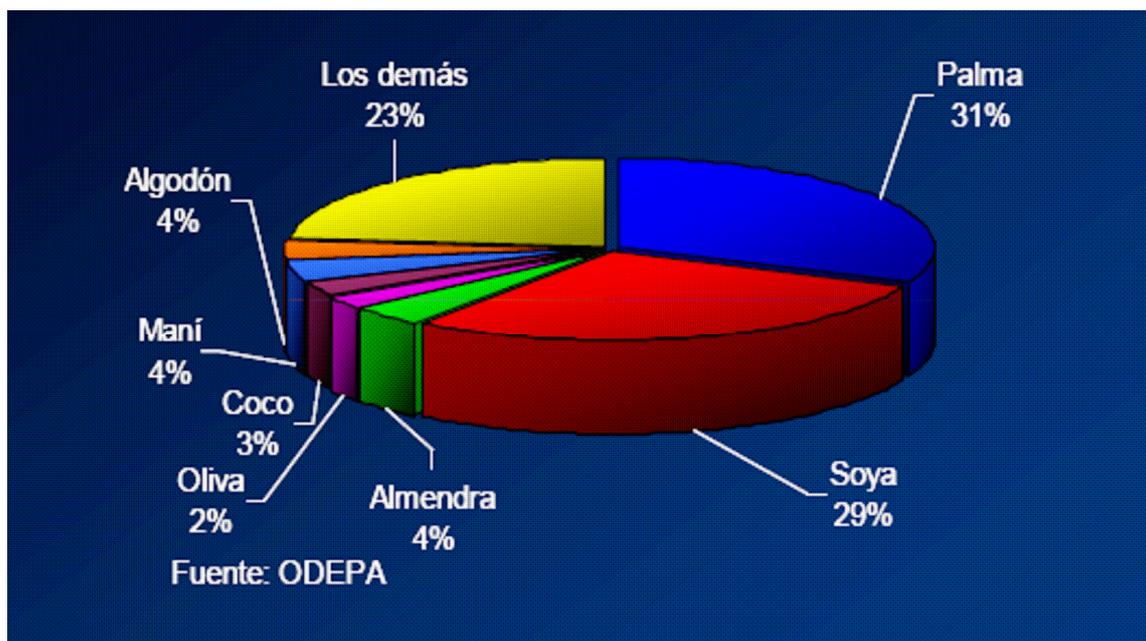


Figura 2.4 Producción mundial de aceites en 2006-2007 (Ministerio de Comercio Exterior, Acuerdo de Asociación entre Centroamérica y la Unión Europea) (ANIAME, 2007)

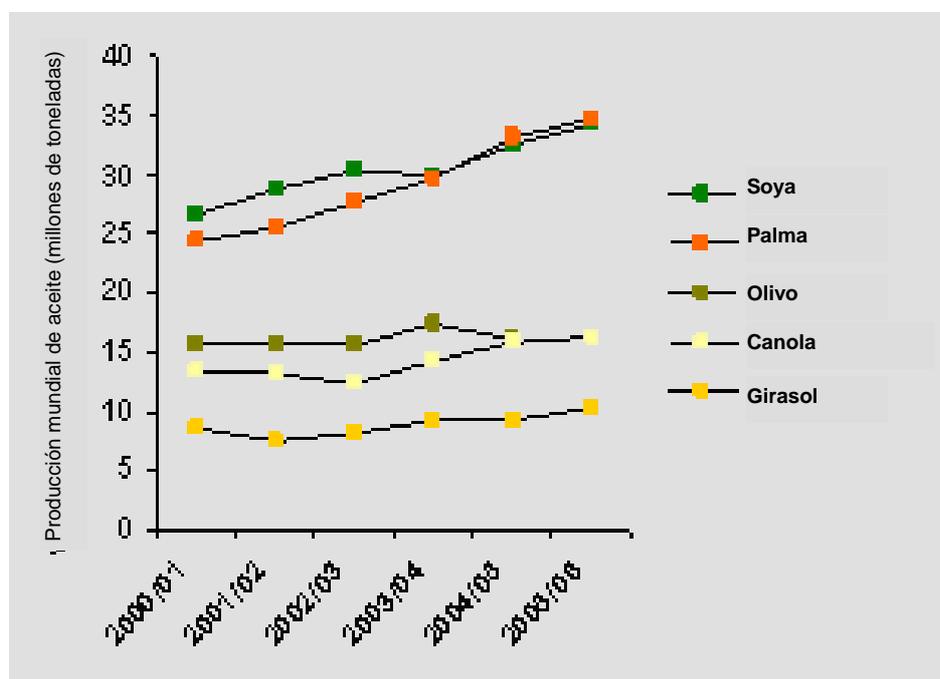


Figura 2.5 Producción mundial de aceites vegetales (USDA, 2005) (Centro de Información sobre el Paraquat)

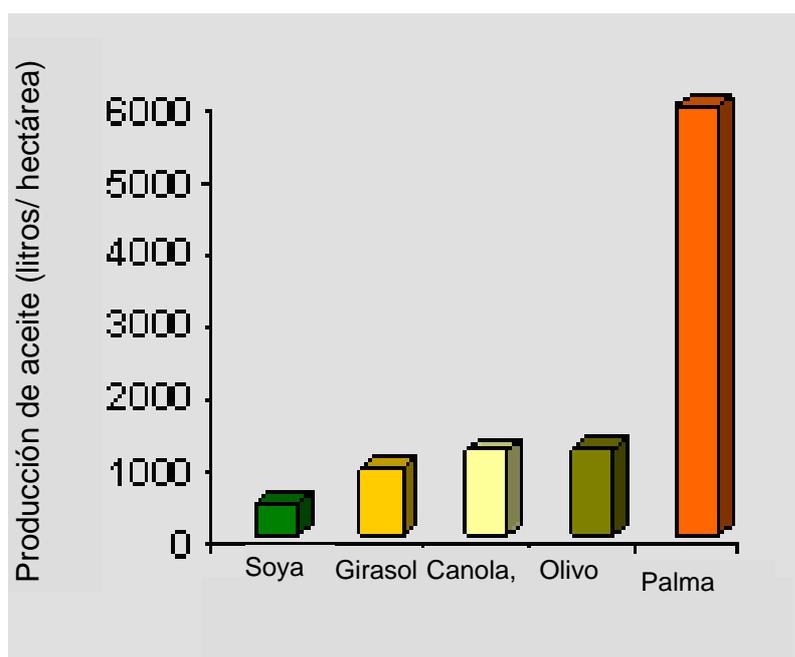


Figura 2.6 Principales semillas producidas, siembra (FAO, 2005) (Centro de Información sobre el Paraquat)

Para satisfacer el aumento en la demanda de aceites, el área sembrada de oleaginosas tendrá que seguir creciendo. En Sudamérica se espera que la proporción de tierra dedicada al frijón y soya alcance niveles muy altos, especialmente en Brasil. Los productores latinoamericanos de frijón y soya establecerán un liderazgo acelerado sobre las otras regiones en la producción de tortas. En cuanto al aceite de palma, Indonesia pronto superará a Malasia; estos dos países, en conjunto, ampliarán el liderazgo de Asia en la producción de aceite. Sin embargo, el aceite de soya seguirá siendo la principal fuente de aceite en el mundo. China e India serán los países dominantes con déficit de aceite. Los superávits de aceite de Indonesia, Argentina y Brasil pronto serán iguales al de Malasia. En frijón y soya, Estados Unidos continuará fuertemente sesgado hacia la exportación de semillas, Argentina seguirá favoreciendo la exportación de los productos procesados y Brasil continuará exportando tanto productos procesados como semilla. El aceite de palma actualmente juega un papel importante en la sustitución del aceite de canola que es usado para biodiesel en la Unión Europea [Cropley, 2005].

2.6.2 HISTORIA DE LA PRODUCCIÓN DE ACEITES EN MÉXICO

La tabla 2.6 muestra la cronología de la industria del aceite en México.

Tabla 2.6 Cronología de la industria aceitera en México

1887	Surge la Industria Aceitera en México
1887-1960	Obtención de aceites de algodón y de ajonjolí inicia proceso de sustitución de grasas animales hacia aceites y grasas vegetales.
1960-1970	Producción de aceite vegetal a partir de semilla de cártamo.
1970-1980	Consolidación de políticas proteccionistas del Gobierno. Producción de aceite y pasta de soya.
1980's	Años de turbulencia económica; se fortalecen los controles de precios.
1986	Apertura comercial. Ingreso de México al GATT (OMC); primer acercamiento a la globalización.
1990-1991	Liberalización del régimen comercial y arancelario de la industria aceitera mexicana; esquema de aranceles congruente y se sustituyen permisos previos por aranceles.
1992	Liberalización de los precios de aceites comestibles.
1994	Entrada en vigor del TLCAN: desgravación arancelaria. Nueva visión empresarial.
2003	Libre comercio de bienes y servicios con Estados Unidos y Canadá.

Fuente: Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles, A.C. (ANIAME, 2007)

2.6.3 MERCADO NACIONAL

Problemas de la agricultura en México

La agricultura mexicana enfrenta desafíos estructurales desde hace varias décadas [ANIAME, 2007]:

- Alto costo del crédito, problemas de comercialización y transporte.
- Políticas agrarias gubernamentales de antaño que promovían autosuficiencia alimentaria por cuestiones históricas, políticas.
- Sólo se apoyó a un reducido grupo de cultivos

Producción de Aceites

En México existe un margen reducido de aceites y semillas que se cultivan, motivo por el cual no se ha aprovechado la basta gama de semillas a nivel mundial, ni las condiciones favorables que experimenta México para la producción de otras clases de aceites, además de que se sigue teniendo un mercado local de consumo. La producción anual de oleaginosas –soya, cártamo, girasol y canola- la generan ocho entidades del país, pero el 85 por ciento de ésta se concentra en Tamaulipas, Sonora, Chiapas, San Luis Potosí y Jalisco [SAGARPA, 2004] (Figura 2.6). Dentro de los aceites producidos por estos estados están: el aceite de girasol, cártamo, canola, algodón y palma Africana (Figura 2.7).

En cuanto a la demanda de oleaginosas, está creciendo más rápido en las economías emergentes de manera local que en los mercados tradicionales de Europa, Japón y América del Norte [SAGARPA, 2004].



Figura 2.7 Localización de la Industria Aceitera en México (ANIAME, 2007)

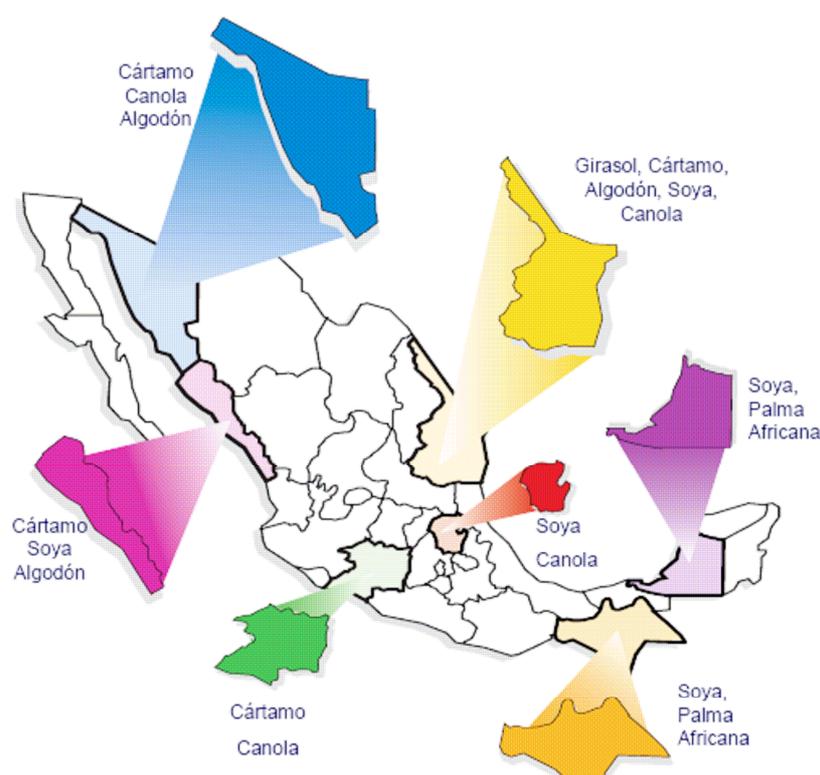


Figura 2.8 Principales estados productores de aceites vegetales en México (ANIAME, 2007)

La industria aceitera en el país ha tenido un gran desarrollo aunque aún falta desarrollar la capacidad de estas industrias para tener un abastecimiento suficiente para cubrir la necesidad de consumo humano así como también el uso para la producción de biodiesel. Como es posible apreciar en la figura 2.8 el mercado aún no está desarrollado a su capacidad óptima para poder costear un desarrollo sustentable de la producción del energético para llegar a una inclusión en el mercado internacional [SAGARPA, 2004].

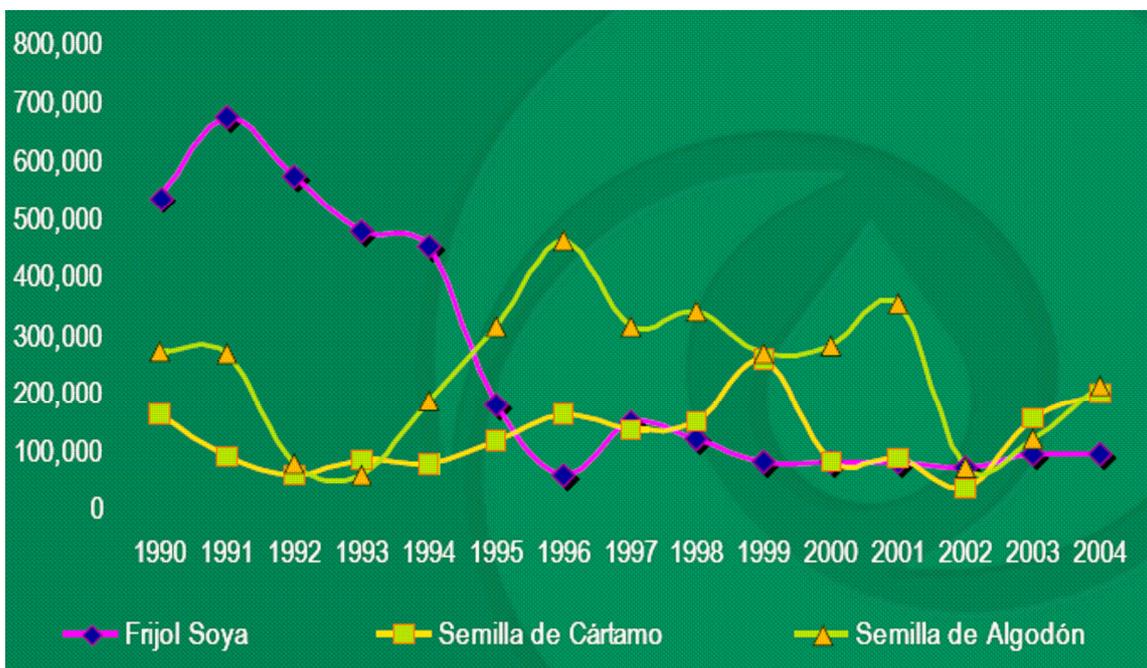


Figura 2.9 Mercado Nacional de producción de oleaginosas (millones de toneladas) (Comité Nacional Sistema-Producto, Oleaginosas) (ANIAME, 2007)

CAPITULO 3

HISTORIA DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

El uso de los biocombustibles líquidos es tan antiguo como los mismos combustibles de origen fósil y los motores de combustión. El uso del concepto de una planta para operar los motores de combustión interna es tan antiguo como la gasolina y el diesel, combustibles sin los cuales no se concibe la vida hoy en día. Rudolf Diesel descubrió el motor de ignición por compresión y fue mostrado por primera vez en la exhibición mundial de París en 1900. El combustible elegido para accionar el nuevo motor fue “aceite de cacahuete” [Kemp, 2006].

Sin embargo el uso del aceite para accionar los motores de combustión interna tuvo que ser aplazado y además remplazado por el uso de uno de los derivados del petróleo, el diesel, que en el momento era un producto de menor costo, razonablemente eficiente y fácilmente disponible [Kemp, 2006].

Así fue postergado el uso de este biocombustible durante décadas hasta que se encontraron los beneficios principalmente por el lado de la ecología ya que es un producto que proviene de fuentes de energía renovables, que bien se pueden usar de manera pura o como aceites vegetales usados (AVU), los cuales en México tienen muy pocos usos [Kemp, 2006].

Uno de estos usos es su refinamiento el cual implica un proceso en el que el aceite vuelve a ser utilizado, sin embargo ante la presencia de un mercado tan inestable como el del petróleo que es una fuente de energía no renovable es más necesario el uso de estos aceites para producir energéticos [Kemp, 2006].

Otro de los sucesos históricos fue cuando Henry Ford hizo el primer diseño de su automóvil Modelo T en 1908, esperaba utilizar el etanol como combustible. Ford estaba tan convencido de que las fuentes renovables eran la llave del éxito de sus automóviles que construyó una planta para hacer etanol y formó una asociación

con la Standard Oil Company para poner estaciones de distribución [Yokayo biofuels, 2007] [Biocarburentes Magazine, 2006].

Durante 1920 y 1924, la Standard Oil Company comercializó un 25% de etanol en la gasolina vendida en el área de Baltimore, de hecho Ford promovió el uso de etanol en los 30's. Sin embargo, los elevados precios del maíz, junto con las dificultades de almacenamiento y transporte, hicieron abandonar el proyecto. A finales de la década de los veinte y durante la década de los treinta, se hicieron esfuerzos para recuperar sin éxito esta iniciativa. A raíz de esta decaída en la utilización del etanol, Henry Ford y diversos expertos unieron fuerzas para promover su recuperación. Se construyó una planta de fermentación en Atchinson (Kansas) con un potencial para fabricar 38.000 litros diarios de etanol para automoción. Durante los años treinta, más de 2.000 estaciones de servicio en el Mediano Oeste vendieron este etanol hecho de maíz que denominaron "gasoil". No obstante, la competencia de los bajos precios del petróleo obligó al cierre de la planta de producción de etanol a mediados de los años cuarenta. Como consecuencia, se acabó el negocio de los granjeros americanos y el gasoil fue sustituido definitivamente por el petróleo [Yokayo biofuels, 2007] [Biocarburentes Magazine, 2006].

Biodiesel

El biodiesel como fuente de energía alterna presenta ventajas sobre su competidor más cercano; el etanol, para el cual se requieren hacer modificaciones mayores e irreversibles a los motores para su uso directo presentando así un costo más elevado.

El Biodiesel como combustible alterno, cuenta con estándares para su producción y para las pruebas a realizarse para obtener un producto estándar, la Tabla 3.1 muestra algunos de estos estándares y los países que los aplican. En México no se cuenta aún con un estándar para este combustible.

Tabla 3.1 Estándares vigentes para la producción de biodiesel.

Norma vigente	País de origen
IRAM 6515 – 1	Argentina
ASTM D 6751	USA
SS 15 54 36	Suecia
DIN V 51606	Alemania
ÖN C 1191	Austria
JORF 14.9.1997	Francia
UNI 10635	Italia
CSN 656507	República Checa

Fuente: Universidad de Buenos Aires, 2007.

3.1 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE BODIESEL

El principal problema de los aceites vegetales es que presentan una viscosidad diez veces mayores que los combustibles diesel a partir de petróleo. Esto, unido a otros inconvenientes como los elevados puntos de inflamación y la tendencia a la degradación oxidativa o térmica que genera depósitos en los inyectores, impide su uso directo en los motores de diesel sin que estos sufran un daño. Por ello es necesario adaptar los aceites para el uso en esos motores [Delgado, 2007].

La dilución, por ejemplo de aceite de girasol con combustible diesel (1/3 v/v), proporciona al combustible una viscosidad de 4.47 mPa a 40 °C. Sin embargo este valor de viscosidad es grande en comparación al máximo permitido por las especificaciones de la ASTM de 3.66 mPa, pero es marcadamente menor al del aceite de girasol (31 mPa). Sin embargo, Ziejewski (1984) [citado por Yusuf et al, 1994] concluyó que la mezcla no era recomendable por un uso continuo en el

motor de inyección de diesel porque la boquilla del inyector podría pegarse y dañarse [Yusuf et al, 1994].

Así pues para evitar estos sucesos existen tres procesos que permiten a partir de aceites vegetales, producir combustibles que se aproximen a las características y la calidad del Diesel fósil. Estos son: la pirólisis, la microemulsión y la transesterificación [Yusuf et al, 1994].

3.1.1 PIRÓLISIS

Se refiere al cambio químico brindado a través de la acción del calor. El craqueo es generalmente definido como la ruptura en compuestos simples, usualmente como resultado del calentamiento. Industrialmente, el término pirólisis y craqueo térmico son usados de manera similar [Hanna, 1987, citado por Yusuf et al, 1994]. Los hidrocarburos de C16 y mayores, son sólidos a temperatura ambiente. Sin embargo el calentamiento de estos hidrocarburos entre 300 y 400 °C, las largas cadenas son reducidas en mezclas de varios fragmentos de distintos tamaños. La viscosidad de los hidrocarburos depende de la longitud de la cadena de carbonos, y la viscosidad, es reducida [Yusuf et al, 1994].

Para el craqueo térmico de aceites vegetales, las temperaturas oscilan entre 250 y 300 °C y rangos relativamente altos son requeridos para alcanzar grandes cantidades de combustible líquido. La ruptura puede ocurrir en cualquier unión C-C resultando en la mezcla de todos los posibles tamaños y fragmentos [Yusuf et al, 1994].

Bagby (1987) y Schwab (1987) [citados por Yusuf et al, 1994] descompusieron térmicamente soya y aceite de girasol aplicando el método estándar ASTM (1990) para destilación de productos de petróleo. El destilado recolectado del aceite de la semilla fue 70% (v/v) en comparación con el 95% (v/v) del aceite diesel, cuyas especificaciones son 282 °C temperatura mínima para 90% y 338 °C como

temperatura máxima de corte. El análisis del destilado mostró que 31.3% peso eran diolefinas, 5.5% peso insaturados totales, 12.2% peso ácidos carboxílicos. Las propiedades del combustible en la descomposición térmica en productos fue substancialmente mejorada comparada con emplear aceite vegetal como fuente de evaluación por su baja viscosidad y alto número de cetanos [Yusuf et al, 1994].

Al final se produce una mezcla de alcanos, alquenos, alcadienos, aromáticos y ácidos carboxílicos, la cual es similar al gasóleo derivado del petróleo [Delgado, 2007].

3.1.2 MICROEMULSIÓN

La microemulsión es un sistema que consiste en un líquido dispersado, con o sin un emulsificante, en un líquido inmiscible usualmente en cantidades mínimas [Yusuf et al, 1994].

El mecanismo para la microemulsión puede ser diferente. En la formación de la microemulsión, la estabilidad de la emulsión es determinada por la energía puesta en ella y el tipo y cantidad de emulsificador. La formación de la microemulsión parece ser dependiente de las interacciones entre las moléculas. Aunque estas interacciones no son claramente entendidas, una cantidad de energía es puesta o emulsificada puede producir el producto deseado [Yusuf et al, 1994].

La microemulsión muestra considerables promesas por proveer una baja viscosidad del combustible conteniendo cantidades substanciales de aceite vegetal. Los combustibles formulados por microemulsión tienen bajo número de cetanos y bajos valores de calentamiento comparado con el Diesel comercial [Bagby, 1987, citado por Yusuf et al, 1994].

3.1.3 TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación fue conocida en 1864 cuando Tochleder describió la preparación de glicol por etanolisis de aceite de castor.

La transesterificación se refiere a la conversión de un ácido de éster orgánico en otro éster del mismo ácido. Investigadores han identificado las variables más importantes que influyen en la reacción de transesterificación, tal es el caso de la temperatura, tipo y concentración de catalizador, proporción del alcohol y grado de agitación [Peterson et al. 1992]. La reacción química de Transesterificación se muestra en la figura 3.1. La proporción de los reactivos, alcohol, catalizador y temperaturas usadas afectan el proceso en términos del tiempo de reacción y eficiencia de conversión [Freedman et al, 1984, citado por Yusuf et al, 1994].



Figura 3.1 Reacción de transesterificación [Delgado, 2007].

Debido al carácter reversible de esta reacción, es necesario un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos. Además, la formación de glicerina, inmisible con los ésteres formados, permite su separación de la fase reaccionante y desplazar así el equilibrio hacia la formación de ésteres [Delgado, 2007].

Una de las interferencias más comunes en la producción de biodiesel por la reacción de transesterificación son el efecto de los ácidos grasos libres y la humedad pues generan reacciones secundarias que disminuyen el rendimiento y forman jabones.

Procesos de producción

Los procesos de producción de biodiesel por transesterificación han sido estudiados ampliamente.

De manera general el diagrama de flujo para la producción de biodiesel se muestra en la figura 3.2, el proceso comercial es un proceso sencillo de realizar, variando significativamente solo el tipo de catalizador y el ácido mineral para la neutralización de la reacción [Larosa, 2004].

Se conocen al menos dos procesos principales los cuales son descritos en las figuras 3.3, 3.4 (proceso alcalino) y figura 3.5 (proceso ácido), en realidad las variaciones son mínimas pero esto da lugar a que el proceso aumente su costo o sea disminuido.

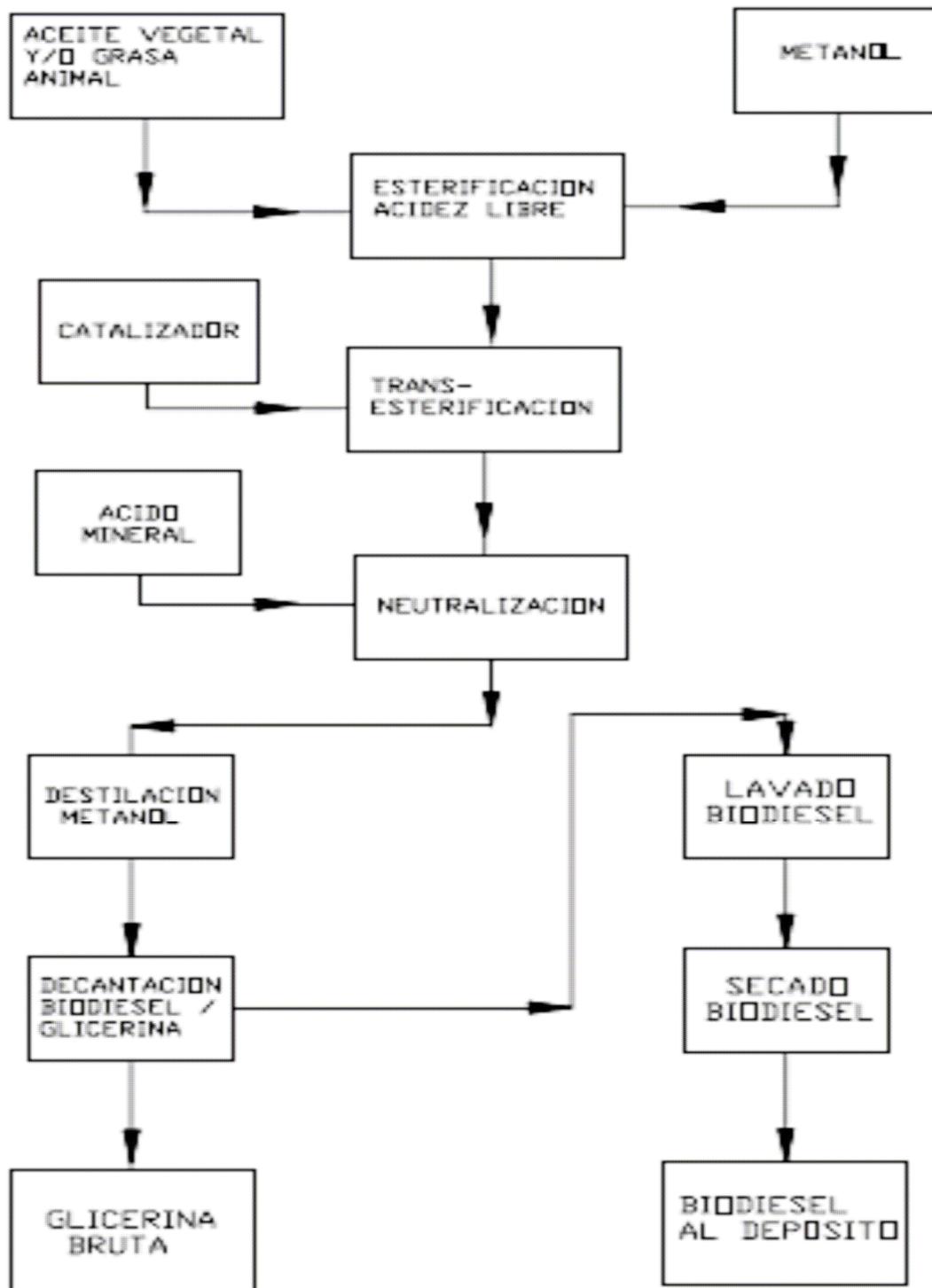


Figura 3.2 Diagrama de flujo general para la producción de biodiesel por transesterificación (Larosa, 2004).

Proceso de producción con NaOH

La producción de biodiesel con el uso de NaOH (sosa) como catalizador es el proceso más utilizado a nivel mundial debido a los bajos costos del catalizador. Para aceites vegetales vírgenes es el proceso predilecto, sin embargo para procesos donde el aceite vegetal está usado es un proceso que aumenta sus costos debido a que hay que realizar un pretratamiento de la grasa, como lo describe Zhang (2003), se realiza la simulación por computadora para realizar una comparación de los métodos de producción de biodiesel (figuras 3.3 y 3.4).

Proceso de producción con H₂SO₄

El proceso de producción con ácido sulfúrico como catalizador es otra de las opciones que se presentan para obtener biodiesel, sin embargo en comparación con el NaOH (para este caso estudiado por Zhang, 2003 figura 3.5) se muestra que es mejor el proceso (para aceites usados) utilizando H₂SO₄ como catalizador, ya que este proceso se realiza en un solo paso y para el caso del uso de NaOH se requieren dos pasos, uno de pretratamiento ácido de la grasa y otro donde ya entra la grasa al proceso donde se utiliza el NaOH.

El uso de H₂SO₄ disminuye en gran medida el costo de producción del biodiesel a partir de aceites vegetales usados pues elimina el uso de un pretratamiento para el aceite, excepto el uso de cribas para eliminar residuos sólidos los cuales podrían causar reacciones o interferencias con la producción.

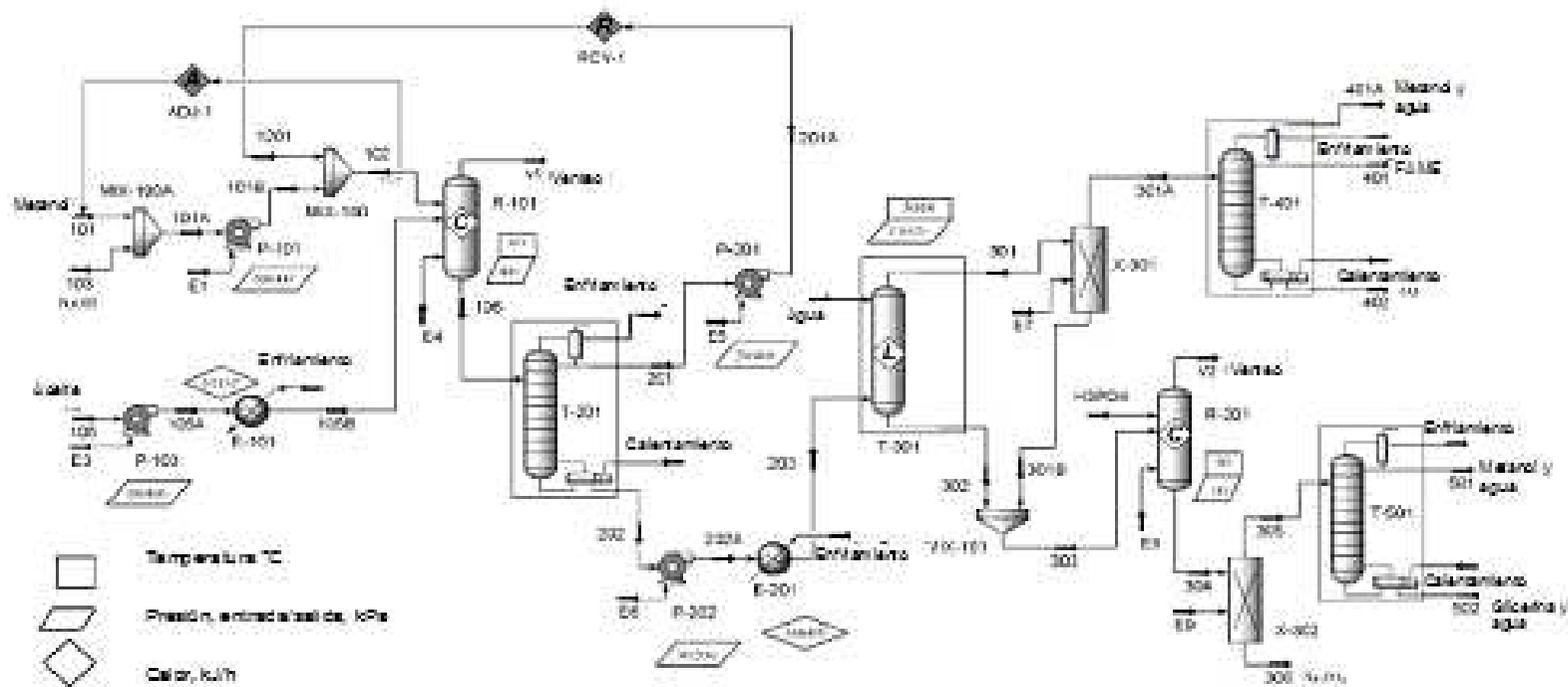


Figura 3.3 **Proceso I**: Simulación por computadora de proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales vírgenes con uso de NaOH como catalizador (Zhang, 2003).

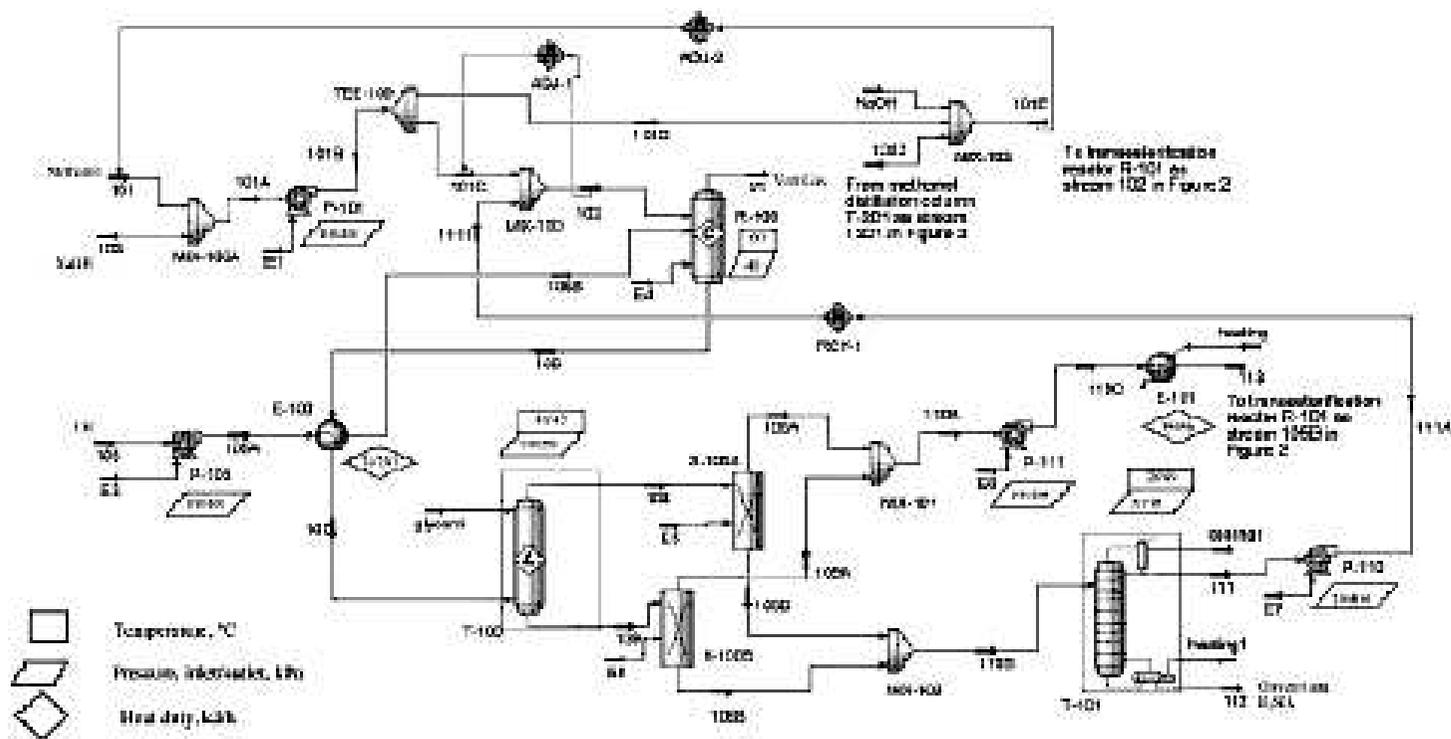


Figura 3.4 **Proceso II:** Simulación por computadora de pretratamiento ácido para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado (Zhang, 2003).

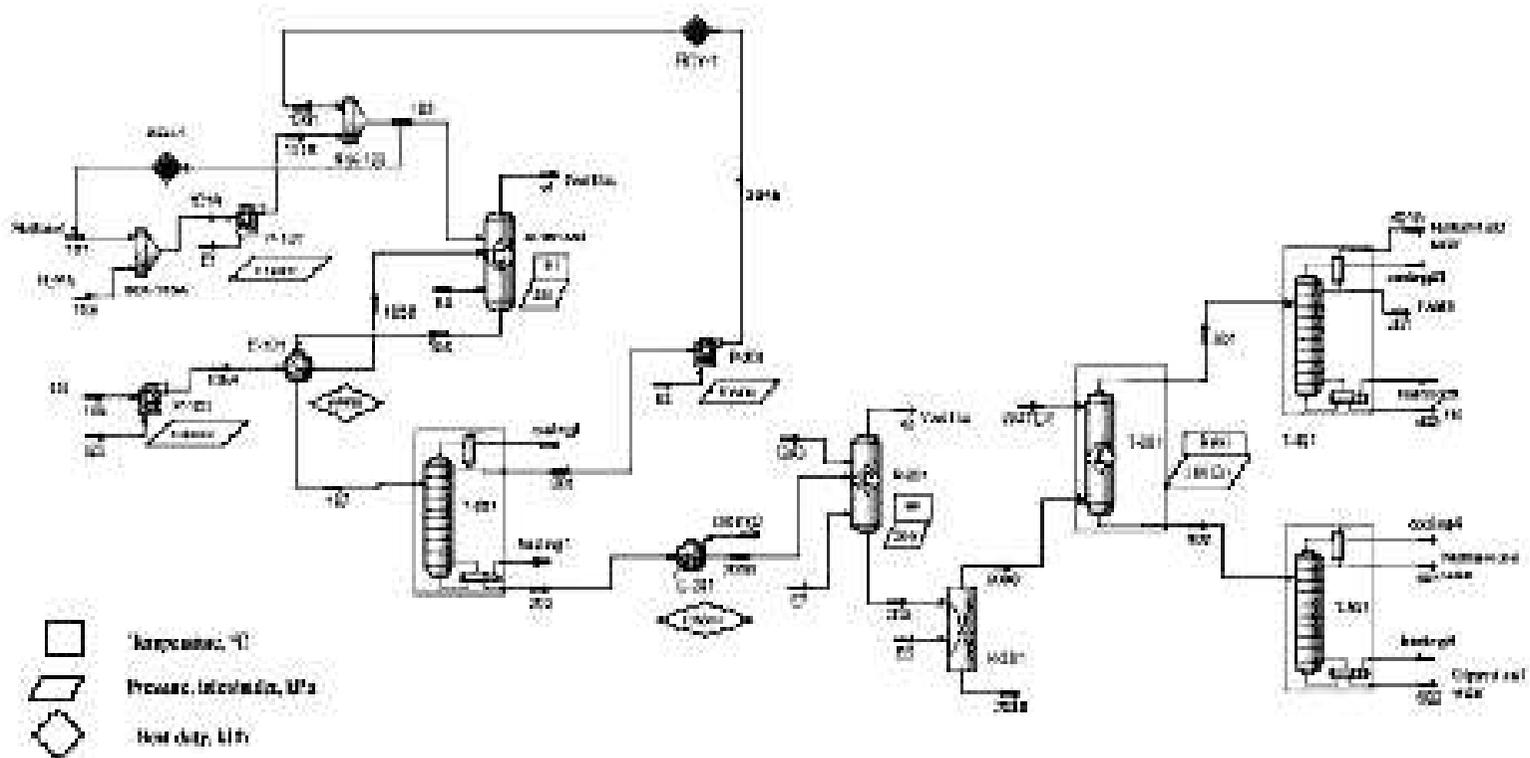


Figura 3.5 **Proceso III:** Simulación por computadora de proceso para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales usados con el uso de H_2SO_4 (Zhang, 2003).

3.1.4 PRINCIPALES FACTORES QUE AFECTAN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Aceite

El proceso de transesterificación requiere de tres moles de alcohol por mol de aceite vegetal y produce tres moles de éster ácido y un mol de glicerol. Freedman et al (1984) [citado por Yusuf et al, 1994] optimizó la reacción de transesterificación para condiciones de máxima conversión de ésteres grasos. Ellos encontraron que la proporción molar era 4:1 y 6:1 daba una conversión de aceite de girasol y de soya del 90-97% respectivamente, comparado con el 81% con una proporción de 3:1.

Alcoholes

Los alcoholes más frecuentemente utilizados como reactivos en la transesterificación son el etanol, metanol y butanol. Para tiempos de reacción en exceso de 1 hora, la eficiencia de conversión es esencialmente la misma para los tres alcoholes [Freedman et al, 1984, citado por Yusuf et al, 1994].

Las características del etil, metil y butil ésteres son significativamente diferentes; sin embargo, no son diferencias significantes encontradas en términos de diseño de motores [Goergin et al, 1987, citado por Yusuf et al, 1994]. Al parecer la selección del uso de estos alcoholes está más enfocada en el costo [Yusuf et al, 1994].

Catalizador

La efectividad del catalizador está determinada por la proporción molar del reactante y de la presencia de agua y ácidos grasos libres [Yusuf et al, 1994]. Proporciones molares altas (6:1) favorece el uso de hidróxido de sodio (NaOH) sobre el metóxido de sodio (NaOCH₃) mientras que en ratios molares pequeños (3:1) favorece el uso del metóxido de sodio [Freedman et al, 1984, citado por Yusuf et al, 1994], sin embargo el costo del NaOH es menor que el NaOCH₃.

Otro de los catalizadores utilizados para la producción de biodiesel es el ácido sulfúrico el cual aún en concentraciones bajas proporciona una producción de biodiesel en tiempos de reacción reducidos tal y como lo muestra Mamad et al (2002), que para una concentración de 2.5 molar y con un exceso de metanol los tiempos de reacción son de aproximadamente 4 horas.

Temperatura

La transesterificación puede suceder a temperaturas moderadas que pueden ser significativas para el tiempo de reacción. Un tiempo de 1 hora a 60 °C es equivalente a 4 h a 32 °C en términos de eficiencia de conversión de ésteres [Kusy 1982, Freedman et al 1984, citado por Yusuf et al, 1994].

3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS

En general las características del biodiesel con el diesel (D2) son muy parecidas sin embargo aquellas diferencias que se muestran de manera significativa son la parte de las emisiones así como las mostradas en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Algunas Características Físicas y Químicas del biodiesel

Datos físico - quimicos	Biodiesel	Diesel
Composición combustible	Ester metilico ac. Grasos C ₁₂ -C ₂₂	Hidrocarburo C ₁₀ -C ₂₁
Poder calorifico inferior, kcal/kg (aprox.)	9500	10800
Viscosidad cinemática, cst (a 40°C)	3,5 - 5,0	3,0 - 4,5
Peso especifico, g/cm ³	0,875 - 0,900	0,850
Azufre, % P	0	0,2
Punto ebullición, °C	190 - 340	180 - 335
Punto inflamación, °C	120 - 170	60- 80
Punto escurrimiento, °C	-15 / +16	-35 / -15
Número cetanos	48 - 60	46
Relación estequiométrica Aire/comb. p/p	13,8	15

Fuente: Larosa, 2004

3.3 COMPARACIÓN CON EL DIESEL

El combustible alternativo es indudablemente superior en muchos aspectos al diesel comercial, es por tal motivo que se ha considerado por países europeos así como Estados Unidos, y su uso se hace cada vez más común y próspero en el mundo. Sin embargo es ineludible el hecho de que, como cualquier combustible, tiene sus interferencias que deben ser observadas para su uso.

Algunos países como Australia realizan informes respecto a su crecimiento en materia de biodiesel, tal es el caso del informe CSIRO (2007) que además muestra la comparación entre las emisiones del biodiesel contra el diesel y el efecto de cada contaminante [CSIRO, 2007].

Ventajas del uso del Biodiesel

Algunas de las ventajas del uso del biodiesel son enlistadas a continuación y fueron presentadas por la Universidad de Buenos Aires (2007):

- Combustible renovable.
- No tóxico.
- Su degradación ambiental es mucho más rápida que la del gasoil (GO).
- Menores riesgos a la salud.
- Punto de inflamación muy superior al del GO.
- Completamente miscible con GO.
- Excelentes propiedades lubricantes.
- Único combustible alternativo que funciona en cualquier motor Diesel convencional.
- Se pueden utilizar como materia prima, aceites y grasas usadas.

Emisiones

Las emisiones producidas por el biodiesel son menores en comparación con el Diesel de fuente fósil y algunas de estas emisiones producidas por el biodiesel se enlistan a continuación [Larosa, 2004]:

- Monóxido de carbono (CO): la emisión durante la combustión del biodiesel en motores diesel es del orden del 50% inferior (comparada con aquella que produce el mismo motor con combustible diesel). Es conocida la toxicidad del monóxido de carbono sobre todo en las ciudades.
- Dióxido de azufre (SO₂): no se produce emisión de dióxido de azufre por lo tanto el biodiesel no contiene azufre. El dióxido de azufre es nocivo para la salud humana así como para la vegetación.
- Material particulado: esta emisión con el empleo del biodiesel se reduce del 65% respecto del combustible diesel. Las partículas finas son nocivas para la salud.
- Productos orgánicos aromáticos: el biodiesel no contiene productos aromáticos (benceno y derivados) siendo conocida la elevada toxicidad de los mismos para la salud.
- Balance de dióxido de carbono (CO₂): el dióxido de carbono emitido durante la combustión del biodiesel es totalmente reabsorbido por los vegetales. Por lo tanto el biodiesel puede ser considerado un combustible renovable.

Toxicidad

El impacto de este producto en la salud humana es un importante criterio para su empleo en aplicaciones comerciales. El efecto sobre la salud puede ser medido en términos de toxicidad del producto para el cuerpo humano así como el impacto sobre la salud de las emisiones de escape de los motores. Los laboratorios de investigación WIL conjuntamente con la Universidad de Idaho investigaron la toxicidad del B20 y del B100 en ratas. Las pruebas mostraron que el biodiesel es menos tóxico que el petrodiesel [Larosa, 2004].

En el informe CSIRO (2007) se indica que no existen riesgos para la salud de emisiones tóxicas del biodiesel respecto a la mortalidad, toxicidad, fertilidad o

teratología (rama de la embriología y de la patología que trabaja con desarrollos anormales y de formaciones congénitas). Todas las emisiones tóxicas de gases de escape del biodiesel son inferiores respecto del petrodiesel, excepto para la acroleína. Aunque ésta es altamente tóxica el ligero incremento es compensado por el decremento de las emisiones de aldehídos tóxicos [Larosa, 2004].

Desventajas del uso de Biodiesel

Algunas de las desventajas que se presentan en el uso del biodiesel en motores se nombran a continuación así como también se muestran algunas otras en la tabla 3.3 [Universidad de Buenos Aires, 2007].

- Mayor nivel de emisiones de NO_x.
- Menor fluidez a temperaturas bajas.
- Menor estabilidad hidrolítica y oxidativa
(dificultad de almacenamiento por tiempos prolongados).
- Capacidad como solvente.
- Precio del aceite.

Tabla 3.3 Desventajas del uso de biodiesel en motores diesel

Característica Biodiesel	Efecto	Modo de Fallo
Ester metílico de ácido graso (FAME)	Provoca que las juntas de nitrilo se vuelvan más blandas, se hinchen, o se endurezcan y se rompan	Fugas de combustible
Metanol libre en el FAME	- Corroe Al y Zn - Disminuye el Punto de Inflamación	Corrosión del sistema de inyección (FIE)
Reactivos del proceso del FAME	K y Na forman compuestos sólidos	Bloqueo de las boquillas
Agua disuelta en el FAME	Reacción inversa de FAME a ácidos grasos	Colmatación de filtros
Agua libre en mezclas	- Corrosión - Presencia de bacterias - Aumento de la conductividad eléctrica del combustible	- Corrosión del FIE - Formación de fangos
Glicerina libre	- Corroe metales no férricos - Empapa los filtros de celulosa - Forma sedimentos en las partes móviles - Tiende a formar lacas.	- Obstruye los filtros - Coquizado del inyector
Mono y Di-glicéridos	Similar a la glicerina	
Ácidos Grasos libres	- Proporciona un electrolito y acelera la corrosión del Zn - Forma sales de ácidos orgánicos - Forma compuestos orgánicos	- Corrosión del FIE - Colmatación de filtros Sedimentos en partes
Aumentan los módulos de elasticidad	Aumenta la presión de la inyección	Reducción de la vida en servicio
Alta viscosidad a baja temperatura	- Genera un excesivo calor local en las bombas de distribución rotatorias - Aumento del estrés de los componentes	- Ataque a la bomba - Fallos prematuros - Pobre atomización del spray en la boquilla
Impurezas sólidas	Problemas potenciales de lubricidad	Vida de servicio reducida
Productos de Envejecimiento		
Ácidos corrosivos (fórmico y acético)	Corroen todas las partes metálicas	Corrosión del FIE
Ácidos orgánicos de peso molecular mayor	Similar a los ácidos grasos	
Productos de polimerización	Depósitos, especialmente en <u>mezclas de combustibles</u>	- Colmatación de filtros - Formación de lacas en zonas calientes

Fuente: Ciria, consultado, 2007.

3.4 MERCADO INTERNACIONAL

En la actualidad, son varios los países que se están sumando a la producción de este tipo de combustibles, en particular aquellos que no cuentan con la suficiente oferta de combustibles de origen fósil, y por lo tanto dependen de las importaciones para su abastecimiento. Sin embargo, los fuertes incrementos que han registrado los precios internacionales de este tipo de combustibles, sobretodo a partir de 1970, ha llevado a estos países a buscar sustitutos de menor costo [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

De los países que han impulsado el uso doméstico de los biocombustibles, hay dos que destacan tanto por los volúmenes producidos, como por las inversiones realizadas para su promoción. Estos son Estados Unidos, que obtiene el combustible principalmente a partir del procesamiento del maíz, y Brasil, donde se utiliza la caña de azúcar para producir etanol y el gobierno ha estado trabajando en conjunto con las principales armadoras de autos de ese país para utilizar una mayor cantidad etanol en los automóviles. También destaca Canadá, que cuenta con un programa piloto en el cual se está produciendo biodiesel a partir de los residuos de la industria maderera. En el mismo sentido, en Argentina el gobierno y la iniciativa privada están trabajando en un proyecto para obtener biodiesel a partir del procesamiento del girasol; Sudáfrica está obteniendo biocombustible a través del maíz y la destilación de la caña de azúcar. De igual forma, otros países como Francia, Australia, Nueva Zelanda, Bolivia y Perú, están realizando investigaciones e inversiones para fomentar la producción de este tipo de combustibles. Cabe destacar que, en la mayoría de los casos, de manera paralela a las iniciativas de los gobiernos, el poder legislativo en estos países ha generado un marco legal para impulsar estas iniciativas. Por ejemplo, en Francia, la ley No 2005-781, fija la orientación de la política energética, establece que se promoverá el uso de biocombustibles para que en 2010 su utilización sea superior al 5.75 por ciento del total de combustibles puestos en venta en el sector de transportación. En Colombia, en la ley 693 de 2001, se dictan normas sobre el uso de alcoholes carburantes, se crean estímulos para su producción, comercialización y consumo,

y se establece el uso de etanol mezclado con la gasolina corriente a partir del mes de septiembre de 2005; además, la Ley 788 de 2002 introduce las exenciones fiscales al componente alcohol de los combustibles oxigenados. En Perú, la Ley 28054, promueve el uso del etanol anhidro y el biodiesel como biocombustibles para ser utilizados comercialmente en mezcla con gasolina y diesel, respectivamente, y establece instancias y tiempos para la instrumentación de la ley [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

De este modo, el análisis del panorama internacional actual permite concluir que México se encuentra rezagado con respecto al marco legal, iniciativas, incentivos e instrumentos dirigidos al fomento y utilización de los bioenergéticos como parte estratégica de la economía del país [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

3.5 MERCADO NACIONAL

De acuerdo con el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México, México posee un importante potencial de energéticos renovables. Por ejemplo, el país recibe seis horas de exposición al sol, una cantidad equivalente al consumo nacional de un año. Esta energía se transforma en calor, viento, agua evaporada y en diversas formas de biomasa, que aunque la tecnología nueva permite un uso importante de estos bioenergéticos, hasta la fecha en México se usa marginalmente [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

En México, la forma más utilizada de bioenergía es el bagazo de caña, ya que en el 2001 se produjeron 92 petajoules lo que representó el 76 por ciento del consumo en la industria azucarera, el 7 por ciento de todo el sector industrial y el 2 por ciento de la energía final [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

Las perspectivas para los próximos 20 años y de acuerdo con el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), señalan que el mercado de los combustibles estará caracterizado por una amplia variedad de los mismos, fósiles y renovables. La introducción de combustibles renovables se hará de forma paulatina, para que sea posible utilizar los motores con que se cuenta en la actualidad. La biotecnología agrícola y marina contribuirán a desarrollar el volumen necesario de combustibles ultra limpios de alta capacidad energética [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

Adicionalmente, en materia de investigación, entre las seis grandes líneas de investigación que se afirmarán se encuentra el cuidado del medio ambiente y el desarrollo de combustibles limpio [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

El IMP señala que el desarrollo de combustibles alternos a partir de biotecnologías se logrará por medio de, entre otras medidas, desarrollar biocombustibles de contenido energético comparable con el de los combustibles fósiles; producir biocombustibles compatibles con la tecnología actual de motores en corto y mediano plazos; impulsar la investigación en la generación de biocombustibles alternos de bajo o nulo impacto ambiental (biodiesel, etanol, hidrógeno, metano) e impulsar un programa de apoyo e introducción paulatina de biocombustibles en la cadena productiva y de consumo a nivel nacional [Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, 2007].

En el 2006 en México se realizó el estudio “Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México”, coordinado por la Secretaría de Energía de México (SENER) y patrocinado por el Banco Interamericano de Desarrollo y la GTZ (Cooperación Técnica Alemana).

Así estas instituciones tuvieron hallazgos de gran importancia para México. Para el caso del biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo de realizar acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos,

económicos y medioambientales, de concentración con el sector agrario y agroindustrial así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico.

Para el proyecto se estudiaron los insumos para el combustible a la semilla de colza, soya jatropha, girasol, y cártamo, así como el uso de sebo animal y aceite reciclado. Se analizó la producción de biodiesel con dedicación exclusiva a este combustible o como anexos a plantas existentes para la extracción de aceites comestibles.

Concluyeron que la producción de biodiesel a partir de semilla de colza y soya es técnicamente madura en todo el mundo. El biodiesel producido de jatropha es técnicamente viable aunque no se tiene tanta experiencia a nivel internacional; finalmente el biodiesel de palma tiene inconveniente de no permitir que los ésteres satisfagan los requerimientos de flujo en frío en regiones templadas.

El análisis económico muestra que en todos los casos los precios de producción del biodiesel son mayores que el costo de oportunidad del diesel comercializado por PEMEX. En este sentido, la situación en México no es muy diferente de la de otros países, pero es más evidente dado el bajo costo del diesel de petróleo, el cual cuenta incluso con subsidios especiales dentro del sector agrícola. Los costos de producción de biodiesel se encuentra en un rango de entre \$5.3 a \$12.4 pesos por litro equivalente. Los cultivos más competitivos son la palma, girasol y soya.

Este estudio sugiere una estrategia gradual de introducción del biodiesel en México. De manera inmediata, la introducción del biodiesel podría basarse sobre todo en el uso de materias primas de bajo costo como aceites y grasas recicladas. En el mediano plazo se requerirán esquemas de incentivos para la introducción del biodiesel de manera masiva a fin de permitir la sustitución de entre el 2% y 5% del diesel de petróleo después del 2012.

Para este escenario se maneja que se requiere establecer un marco legal para poder producirlo, así mismo necesita aumentar de manera muy significativa el

área de cultivos oleaginosos, puesto que México no cubre actualmente ni siquiera la demanda de aceites comestibles.

Se muestran así, que para sustituir el 5% del diesel de petróleo en el país sería necesario instalar 10 plantas industriales con capacidad de 100,00 toneladas /año cada una o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,00 toneladas /año cada una. Para optimizar el suministro de los cultivos agrícolas, y reducir el costo de distribución de biodiesel y sus subproductos. Sugiere la colocación de estas plantas en cercanía con refinerías o plantas productoras de aceites vegetales, pero para un comienzo podrá funcionar el uso de estos aceites comestibles usados que podrán recolectarse de diferentes sectores utilizando principalmente los mercados de comida como las mayores fuentes para proporcionar grandes cantidades y hacer una inclusión inmediata del biodiesel para su uso comercial.

Para México se llevo a cabo el sometimiento ante la cámara de senadores y diputados de la “Ley de Promoción y Desarrollo de los bioenergéticos” en 2007, la cual propiciaba la producción de bioetanol y de biodiesel y marcaba las leyes a seguir para estos biocombustibles, sin embargo en su momento esta ley fue detenida debido a que parecía que la misma tenía deficiencias que aún no habían sido cubiertas, sin embargo para el país será una opción que ayudará a desarrollar un campo inexplorado y que será de gran aporte tanto a la investigación así como a la generación de trabajos. Puede ser que estos motivos hayan sido observados recientemente, por lo cual, se ha aprobado la “Ley de Promoción y Desarrollo de los bioenergéticos” el primero de febrero de 2008.

En cuanto a la producción de Diesel, PEMEX reporta que el promedio anual de 2003 y 2007 de Diesel fue de: 3.9Mbd a 46.3 millones de barriles diarios(Mbd) [PEMEX, Volumen de las Importaciones de Productos Petrolíferos, Gas Natural y Petroquímicos, 2008].

El Volumen de Ventas internas de Diesel de 2003 fue de 240.7 Mbd siendo un monto de \$36,538.9 millones [PEMEX, Valor y Volumen de Ventas Internas de Productos Petrolíferos y Gas Natural, 2008], para 2007 el Volumen de ventas

internas de Diesel de 2007 fue de 314.5 Mbd siendo un monto de \$84,752 millones [PEMEX, Valor y Volumen de Ventas Internas de Productos Petrolíferos y Gas Natural, 2008].

Se observa un aumento en el volumen de importación y de venta interna de Diesel considerable, motivo por el cual el biodiesel como una fuente energética ayudaría a disminuir estas cifras, aunque en un principio se considera la inserción de mezclas B5, B10, B20(biodiesel 20%, diesel 80%), B40 de manera paulatina hasta llegar a B100 con el aporte de la producción de biodiesel a partir de aceites vírgenes ya que el aceite vegetal usado no sería suficiente para abastecer una demanda tan alta.

Para llegar a esta situación se requiere el apoyo por parte de Petróleos Mexicanos para realizar este tipo de empresas ya que el costo del biodiesel sería de \$5.011/L a \$5.76/L [Proyecto “Planta de producción de biodiesel a partir de aceites y grasas comestibles gastadas”, 2007]

Con una planta que tuviera una producción de 30,000 ton/año, el tiempo de recuperación de la inversión sería aproximadamente de 2 años con una tasa interna de retorno de 56% [Proyecto “Planta de producción de biodiesel a partir de aceites y grasas comestibles gastadas”, 2007], lo cual refleja que el biodiesel es una opción viable en México pero considerando la inserción de las mezclas antes mencionadas que permitiría su venta.

CAPITULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

4.1.1 MATERIALES

Los materiales que se utilizaron para los experimentos se presentan a continuación:

4 matraces Erlenmeyer de 250 ml	4 soportes universales
1 matraz kitazato de 1 litro	8 anillos de metal
1 matraz bola de fondo redondo	4 tapones para embudo
1 matraz redondo de fondo plano de 250ml	4 pinzas de tres dedos con nuez
1 matraz Erlenmeyer de 2 litros	4 agitadores magnéticos
1 vaso de precipitado de 250 ml	1 espátula
5 vasos de precipitado de 100 ml	2 termómetros con escala mayor a 150 °C
1 pipeta de 10 ml	Tiras de papel pH
1 pipeta de 5 ml	Papel parafilm
2 pipetas Pasteur	4 papeles filtro
1 probeta de 50 ml	Tela para filtrar (Dacron)
1 embudo bukner	1 propipeta
8 embudos de separación de 250 ml	1 bomba para vacío
42 frascos de vidrio de 100 ml	Balanza analítica
24 frascos de vidrio de 250 ml	Parrilla con 4 controles de agitación y 4 de calentamiento
5 viales de 10ml	Rotavapor
5 viales de 20ml	

4.1.2 REACTIVOS

1) Aceite Vegetal Usado.

Estos fueron proporcionados por un establecimiento, que utiliza el aceite vegetal comestible refinado de la marca “LA NIÑA” para su uso, el cual es una mezcla de: aceite de girasol y/o canola y/o soya y/o oleína de palma.

La proporción exacta de los componentes en porcentajes de cada uno de los aceites no es necesaria ya que como se planteó en el capítulo 3 el biodiesel es producido a partir de cualquier aceite vegetal y esto incluye su mezcla.

2) Aceite virgen (de la misma marca o fuente de suministro).

3) Hidróxido de Sodio en perlas o lentejas de 95% de pureza.

4) Ácido sulfúrico con pureza de 98%.

5) Agua (directa de la toma pública).

6) Metanol con 99.8% de pureza.

4.2 DISEÑO ESTADÍSTICO DEL EXPERIMENTO

El diseño estadístico se realiza por el método de factoriales completos.

El diseño factorial completo de tratamientos consiste en estudiar el efecto de factores presentes a determinados niveles y todas sus posibles interacciones.

Si hay k factores a 2 niveles el factorial completo tiene 2^k combinaciones de factores.

$2^3=8$ combinaciones

$2^4=16$ combinaciones

$2^5=32$ combinaciones

$2^6=64$ combinaciones

Para el caso de estudio serán utilizados 2 niveles y 2 factores siendo los factores; la temperatura y la cantidad de catalizador (NaOH ó H₂SO₄).

4.2.1 DISEÑO BASE (NAOH) - BASE (NAOH)

En el experimento base-base se trabajó con dos factores: Temperatura y Masa de NaOH, y para cada factor se establecieron dos niveles: alto (+) y bajo (-).

Por ser un diseño 2ⁿ, se tiene que:

$$2^n = 2 * 2 = 4 \text{ experimentos, } n=2$$

en donde n es el número de niveles.

En la siguiente tabla se presentan los valores asignados para cada nivel según el factor.

Tabla 4.1 Factores y niveles para el experimento Base-Base

Catalizador NaOH			
Factores \ Niveles		1	2
A	Temperatura T (°C)	(+) 50	(-) 40
B	Masa de NaOH (g)	(+) 1.625	(-) 0.625

En la tabla 4.2 se muestran las diferentes combinaciones de estos Factores y niveles.

Tabla 4.2 Tabla de experimentos

	Temperatura T (°C)	Masa de NaOH (g)
1	A (+)	B (+)
2	A (+)	B (-)
3	A (-)	B (-)
4	A (-)	B (+)

En la tabla 4.3 se presentan las condiciones a las cuales se llevará a cabo cada experimento. Estos experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 4.3 Condiciones para cada experimento Base-Base

	Temperatura T (°C)	Masa de NaOH (g)
1	50	1.625
2	50	0.625
3	40	0.625
4	40	1.625

Para el presente trabajo se mantuvieron constantes algunos parámetros que se enlistan a continuación:

- 1) Tiempo de reacción de 60 minutos para la primera etapa y 60 minutos para la segunda etapa [Journey to Forever, 2007].
- 2) Volumen de metanol total para el caso del catalizador alcalino (primera y segunda etapa) 43 ml [Journey to Forever, 2007], este volumen ya fue considerado con un exceso que se recomienda usar.
- 3) Volumen de metanol total para el caso del catalizador ácido (primera y segunda etapa) 40 ml.
- 4) Presión atmosférica de la Ciudad de México (598 mm Hg).

4.2.2 DISEÑO ÁCIDO (H₂SO₄) - BASE (NAOH)

En el experimento ácido-base se trabajó con dos factores: Temperatura y Volumen de H₂SO₄, y para cada factor se establecieron dos niveles: alto (+) y bajo (-).

Por ser un diseño 2ⁿ, se tiene que:

$$2^n = 2 * 2 = 4 \text{ experimentos, } n=2$$

en donde n es el número de niveles.

En la siguiente tabla se presentan los valores asignados para cada nivel según el factor.

Tabla 4.4 Factores y niveles para el Diseño Ácido-Base

Catalizador H₂SO₄			
Factores \ Niveles		1	2
A	Temperatura T(°C)	(+) 50	(-) 40
B	Volumen H ₂ SO ₄ (ml)	(+) 2	(-) 1

En la tabla 4.5 se muestran las diferentes combinaciones de estos Factores y niveles.

Tabla 4.5 Tabla de experimentos

	Temperatura T(°C)	Volumen H ₂ SO ₄ (ml)
1	A(+)	B(-)
2	A(-)	B(+)
3	A(-)	B(-)
4	A(+)	B(+)

En la tabla 4.6 se presentan las condiciones a las cuales se llevará a cabo cada experimento. Estos experimentos se realizaron por triplicado.

Tabla 4.6 Condiciones para cada experimento Ácido-Base

	Temperatura T(°C)	Volumen H ₂ SO ₄ (ml)
1	50	1
2	40	2
3	40	1
4	50	2

Para el presente trabajo se mantuvieron constantes algunos parámetros que se enlistan a continuación:

- 1) Tiempo de reacción de 60 minutos para la primera etapa y 60 minutos para la segunda etapa [Journey to Forever, 2007]
- 2) Volumen de metanol para la primera etapa 20 ml
- 3) Volumen de metanol para la segunda etapa 20 ml
- 4) Presión atmosférica de la ciudad de México (598 mm Hg)

4.3 MÉTODO DE PRODUCCIÓN NAOH Y METANOL

Método Base-Base

Es un proceso de dos etapas, ambas son en medio alcalino este proceso es el más comúnmente utilizado.

La primera etapa no es la transesterificación, sino la esterificación. El siguiente paso después de la esterificación es la transesterificación.

El alcohol, es metanol y se utilizará como catalizador la lejía o perlas de hidróxido de sodio. El hidróxido debe tener al menos un 95% de pureza. [Journey to Forever, agosto 2007].

Procedimiento

1.- Filtrar el aceite

A) Filtrar el aceite vegetal usado al vacío.

2.- Calentar para eliminar agua

A) Se calientan 100 ml de aceite hasta 50 °C, si comienza a haber formación de burbujas, se calienta hasta 100 °C por 15 ó 20 min con agitación continua.

B) Dejar reposar mínimo por 24 horas para su uso.

3.- Catalizador Básico

A) Por cada litro de aceite vegetal usado agregar 6.25 g de catalizador básico, en este caso NaOH [Journey to Forever, 2007].

Cálculos

$$M_{\text{NaOH}} = 100 \text{ ml AVU} (6.25 \text{ g NaOH} / 1000 \text{ ml AVU}) = 0.625 \text{ g de NaOH}$$

AVU= aceite vegetal usado

Nota: Ya que el resultado es 0.625 g de NaOH y es más complicado tomar este valor como el más alto para la tabla de experimentos, se tomará este valor como el menor, y 1.625 g de NaOH como el valor mayor ya que es más fácil de medir con el instrumental que se cuenta en el laboratorio.

4.- Preparación de Metóxido de sodio

- A) Mezclar la M_{NaOH} de acuerdo a la tabla de experimentos en perlas o lejía y el metanol hasta disolución del NaOH.
- B) Cantidad de metanol a utilizar.
- a. Normalmente 30 a 60% en volumen de la cantidad de aceite a convertir. Para este caso serán 50 ml.

5.- Calentar y mezclar (ETAPA 1)

- B) Calentar el aceite a T (según tabla de experimentos) y medirla cada 5 minutos.
- a. La temperatura T se variará de entre 40 y 50 °C de acuerdo a la tabla del diseño de experimentos.
- C) Agitar constantemente.
- D) Verter $\frac{3}{4}$ del metóxido de sodio en el aceite y agitar por 60 min y mantener temperatura T.

6.- Reposo y separación

A) Dejar reposar y enfriar en un embudo de separación por lo menos por 8 horas, preferentemente 24 horas.

Biodiesel= color miel

Glicerina= sustancia al fondo color marrón.

B) Retirar la glicerina formada y guardar para su cuantificación.

7.- Agregar metóxido (ETAPA 2)

A) Calentar el biodiesel de la ETAPA 1 hasta 40-50 °C según la tabla de experimentos.

B) Agregar el metóxido (1/2) que quedó de la primera etapa, sin utilizar y agitar por 60 min manteniendo la temperatura.

C) Dejar que repose por 12 horas en embudo de separación.

8.- Separación de glicerina

A) Agregar 50 ml de glicerina hasta disolver completamente la solución de biodiesel-glicerina (masa gelatinosa).

B) Colocar en un embudo de separación y dejar reposar 24 horas para su posterior cuantificación*.

C) Separar la glicerina del biodiesel.

D) Medir los volúmenes correspondientes.

*Cuantificación de glicerina

La cuantificación de la glicerina se llevará a cabo por diferencia de la glicerina marrón agregada y la glicerina cuantificada después de emulsificar la solución.

9.- Lavado y secado del biodiesel

A) Determinar el pH del biodiesel.

B) Medir el volumen de biodiesel a lavar.

C) Poner 50 ml de agua en un embudo de separación.

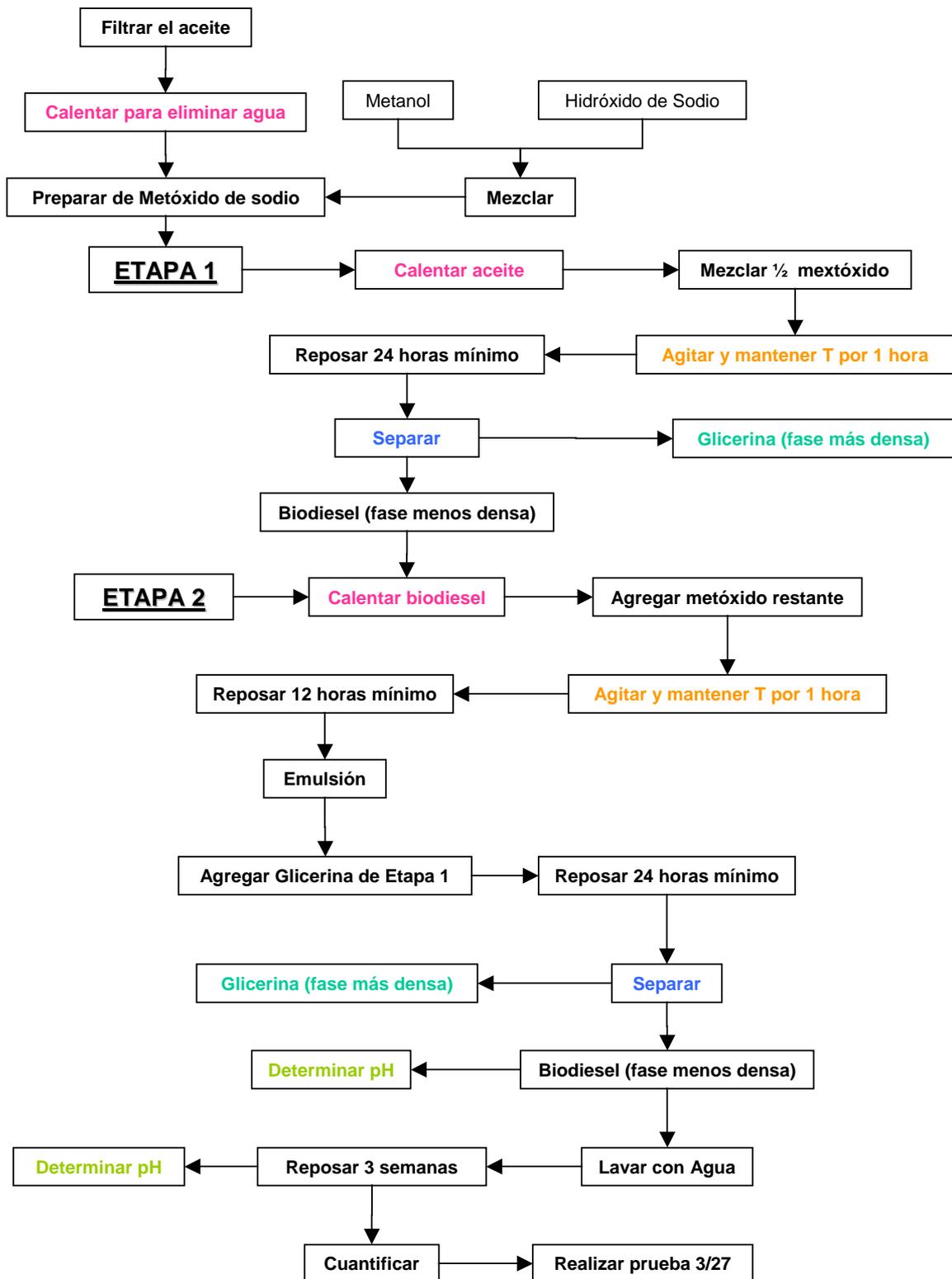
D) Agregar el biodiesel al agua y dejar reposar por 12 horas.

- E) Separar el agua (fase inferior) y repetir el proceso de lavado tantas veces como sea necesario (excepto los pasos A) y B)
- F) Determinar el pH al término de los lavados.
- G) Cuantificar la cantidad de biodiesel producido.

10.-Reposo del biodiesel.

- A) Dejar reposar el biodiesel por 3 semanas antes de su uso.
- B) Determinar pH.

DIAGRAMA DE BLOQUES CATALIZADOR BÁSICO



4.4 MÉTODO DE PRODUCCIÓN H₂SO₄ Y METANOL

Método Ácido-Base

Es un proceso de dos etapas, la primera ácida y la segunda alcalina, este proceso mejora enormemente el rendimiento de la reacción.

Es un procedimiento sencillo. La primera etapa no es la transesterificación, sino la esterificación. El siguiente paso después de la esterificación es la transesterificación, pero en condiciones ácidas es mucho más lenta que en condiciones alcalinas y no se completa porque depende mucho más del equilibrio [Journey to Forever, 2007]. La cantidad de metanol necesaria para que se completara la reacción encarecería mucho el precio del combustible, por eso es necesaria la etapa alcalina [Journey to Forever, 2007].

En la primera etapa se forma un compuesto a partir de un ácido y de un alcohol. El alcohol, como en otros procesos, es metanol, pero en vez de la lejía o perlas (de hidróxido de sodio) el catalizador es ácido sulfúrico. El ácido debe tener al menos un 95% de pureza [Journey to Forever, 2007].

En la segunda etapa hace falta lejía, para completar la reacción.

Procedimiento de la segunda etapa.

1.- Filtrar el aceite (ETAPA 1)

- A) Filtrar el aceite vegetal usado al vacío.

2.- Calentar para eliminar agua

- A) Se calientan 100 ml de aceite hasta 50 °C, si comienza a haber formación de burbujas, se calienta hasta 100 °C por 15 ó 20 min con agitación continua.
- B) Dejar reposar mínimo por 24 horas para su uso.

3.- Cantidad de metanol

- A) Normalmente 20 a 40% en volumen de la cantidad de aceite a convertir. Para este caso serán 20 ml.
- B) Agregar el metanol al aceite caliente.
- C) Batir por cinco minutos, se forma una emulsión.

4.-Catalizador ácido

- A) La cantidad de catalizador a usar serán 1 y 2 ml respectivamente.

5.- Calentar y mezclar

- A) Calentar la mezcla a T (según tabla de experimentos) y medirla cada 5 minutos.
 - a. La temperatura T se variará de entre 40 y 50 °C de acuerdo a la tabla de experimentos.
- B) Agitar constantemente por 60 min y mantener temperatura T.

6.- Reposo y separación

- A) Dejar reposar y enfriar en un embudo de separación por lo menos por 8 horas, preferentemente 24 horas.
 - Biodiesel= color miel.
 - Glicerina= masa gelatinosa al fondo color marrón.
- B) Retirar y medir el volumen de glicerina formada y guardar.

7.- Preparación de metóxido de sodio

- A) Medir 20 ml de metanol y 1.625 g de NaOH.
- B) Verter el NaOH en el metanol y mezclar hasta disolver completamente.

8.- Agregar Metóxido de sodio (ETAPA 2)

- A) Después de 24 horas de reposo agregar $\frac{1}{2}$ del metóxido en la mezcla y agitar por 10 min.
- B) Calentar la mezcla a T de acuerdo a la tabla de experimentos.
- C) Añadir el resto del metóxido de sodio (1/2) y agitar por 60 min.
- D) Dejar que repose por 12 horas en embudo de separación.

9.- Separación de glicerina

- A) Agregar 50 ml de glicerina hasta disolver completamente la solución de biodiesel-glicerina (masa gelatinosa).
- B) Colocar en un embudo de separación y dejar reposar 24 horas para su posterior cuantificación*.
- C) Separar la glicerina del biodiesel.
- D) Medir los volúmenes correspondientes.

*Cuantificación de glicerina.

La cuantificación de la glicerina se llevará a cabo por diferencia de la glicerina marrón agregada y la glicerina cuantificada después de emulsificar la solución.

9.- Lavado y secado del biodiesel

- A) Determinar el pH del biodiesel.
- B) Medir el volumen de biodiesel a lavar.
- C) Poner 50 ml de agua en un embudo de separación.
- D) Agregar el biodiesel al agua y dejar reposar por 12 horas.
- E) Separar el agua (fase inferior) y repetir el proceso de lavado tantas veces como sea necesario (excepto los pasos A) y B)).
- F) Determinar el pH al término de los lavados.

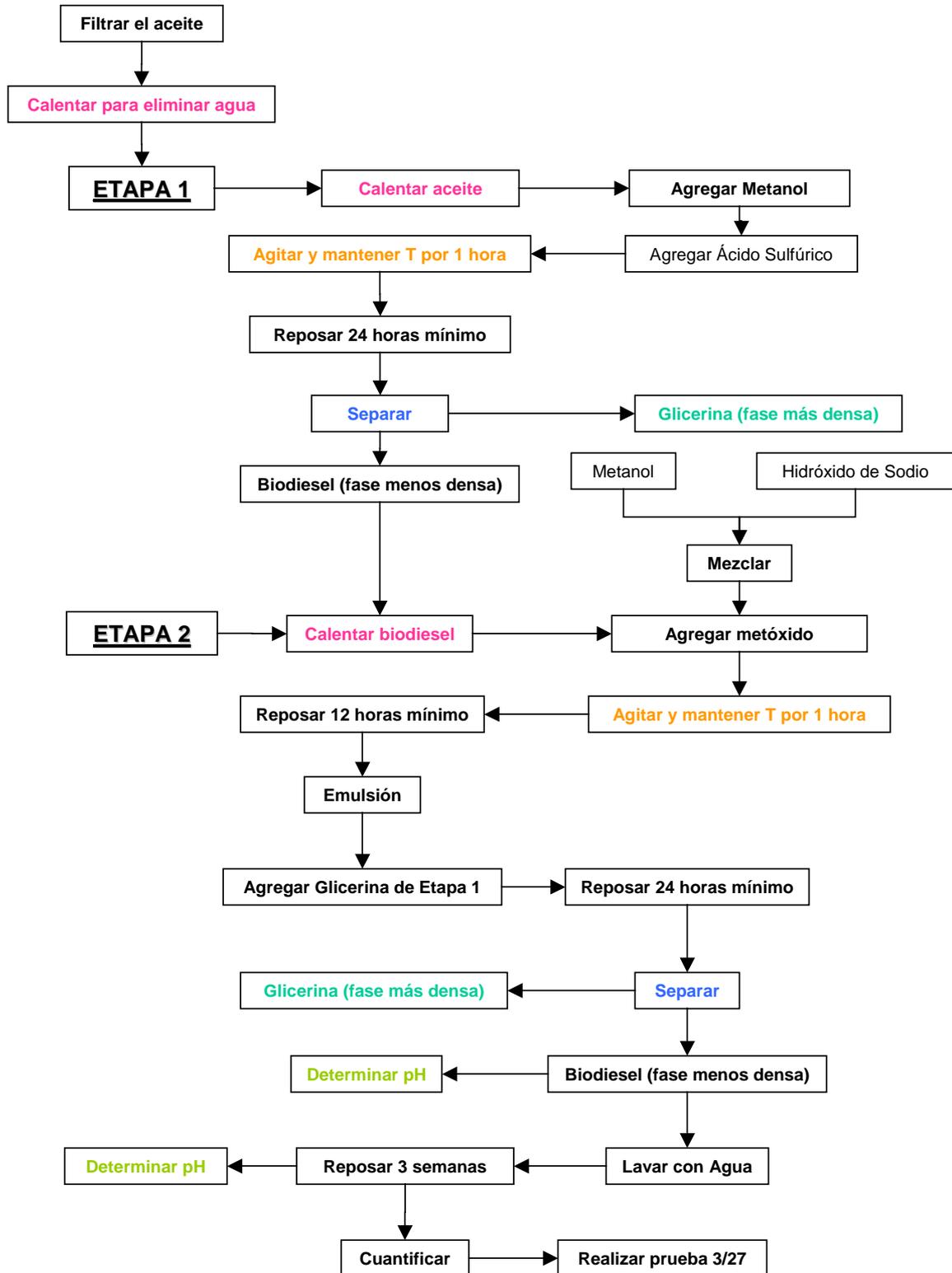
G) Cuantificar la cantidad de biodiesel producido.

10.-Reposo del biodiesel

A) Dejar reposar el biodiesel por 3 semanas antes de su uso.

B) Determinar pH.

DIAGRAMA DE BLOQUES CATALIZADOR ÁCIDO



CAPÍTULO 5
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 RESULTADOS OBTENIDOS.

5.1.1 CATALIZADOR-HIDRÓXIDO DE SODIO

Los resultados obtenidos para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal gastado utilizando catalizador básico fueron:

Tabla 5.1 Aceite vegetal usado inicial y Metanol inicial para todos los lotes

	1	2	3	4
Aceite vegetal usado (ml)	100	100	100	100
Metanol(ml)	43	43	43	43

Tabla 5.2 Volumen de Metóxido Etapa 1 para todos los lotes

	1	2	3	4
volumen de metóxido (ml)	32	32	32	32

Tabla 5.3 Volumen de Metóxido Etapa 2 para todos los lotes

	1	2	3	4
volumen de metóxido (ml)	11	11	11	11

Lote 1

Para la Etapa 1

Tabla 5.4 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 1)

	1	2	3	4
masa papel filtro(g)	0.9649	0.9756	0.9859	0.9989
masa total (g)	1.592	2.6063	1.6171	2.6283
masa NaOH (g)	0.6271	1.6307	0.6312	1.6294

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.5 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 1)

	1	2	3	4
volumen de glicerina (ml)	12	19	21	27
volumen de biodiesel 1 (ml)	100	100	100	75

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.6 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 1)

	1	2	3	4
volumen de glicerina (ml)	0	12	0	0
volumen de biodiesel 2 (ml)	83	81	90	66

Tabla 5.7 Lavados (lote 1)

	1	2	3	4
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	-	-	50	50

Tabla 5.8 Biodiesel Final lote 1

	1	2	3	4
Vol. Biodiesel final (ml)	83	78	78	59

Tabla 5.9 pH lote 1

	5	6	7	8
pH Etapa 2	8	8	8	8
pH Biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.10 Balance de materia global lote 1

	1	2	3	4
entrada	143	143	143	143
salida	95	109	99	86

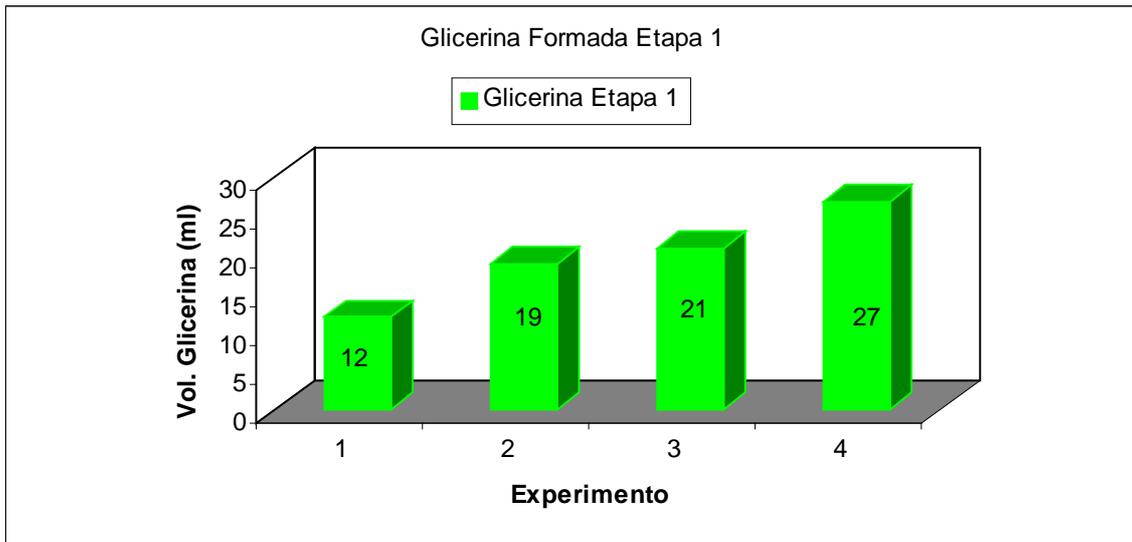


Figura 5.1 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 1)

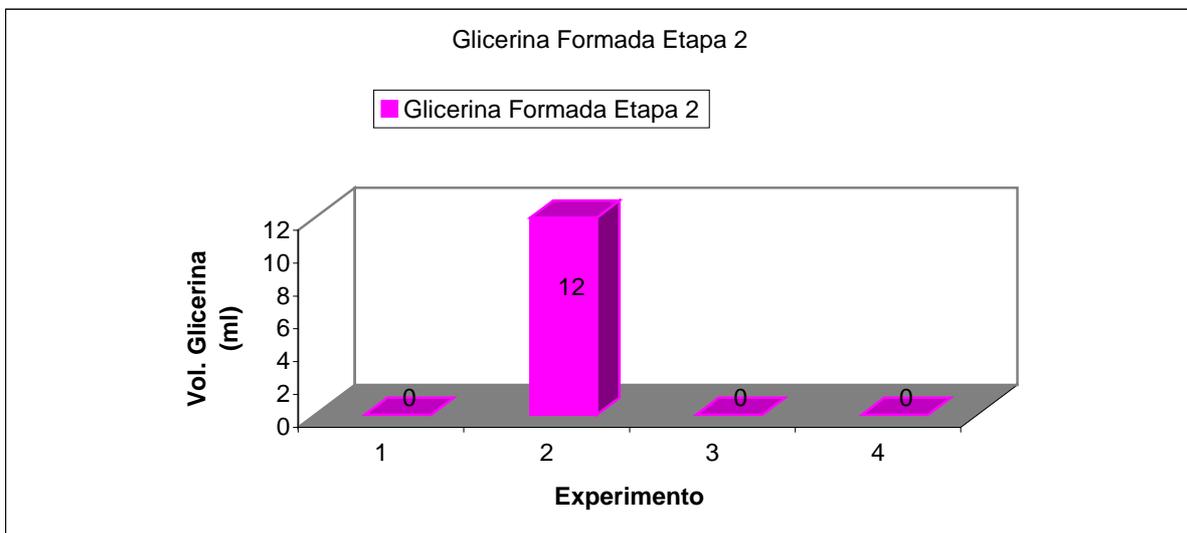


Figura 5.2 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 1)

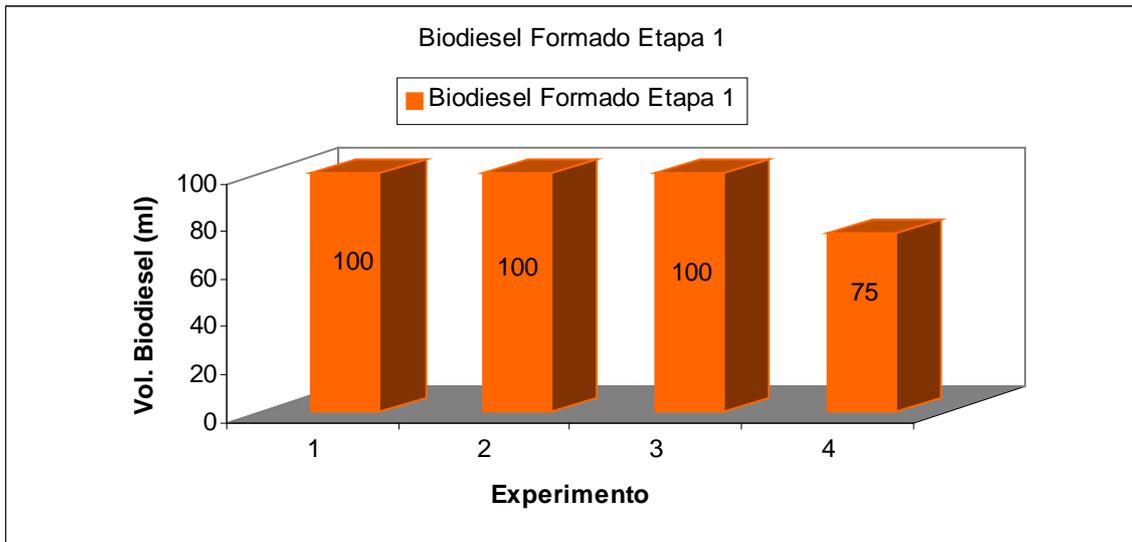


Figura 5.3 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 1)

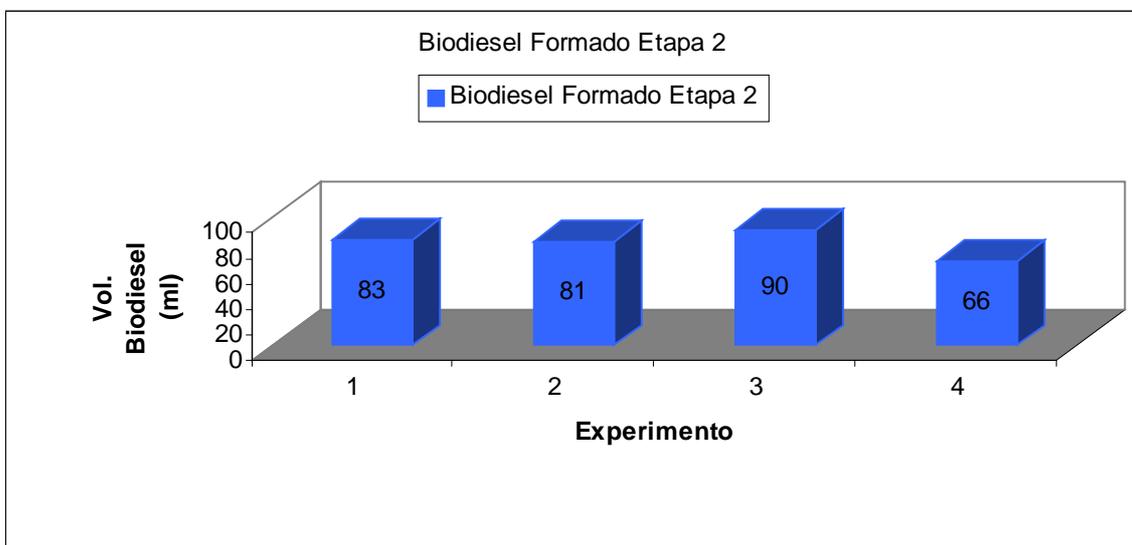


Figura 5.4 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 1)

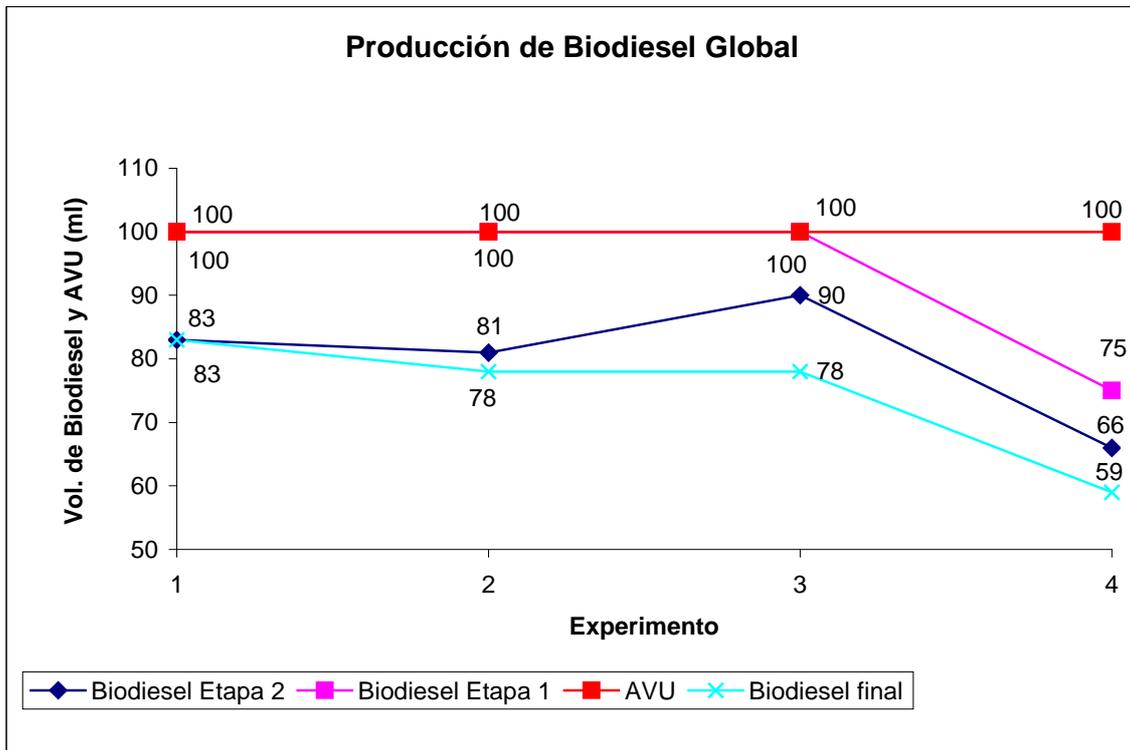


Figura 5.5 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 1)

Lote 2

Para la Etapa 1

Tabla 5.11 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 2)

	5	6	7	8
masa papel filtro(g)	0.8756	0.883	0.8946	0.918
masa total (g)	1.5	2.5148	1.5296	2.5462
masa NaOH (g)	0.6244	1.6318	0.635	1.6282

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.12 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 2)

	5	6	7	8
volumen de glicerina 1 (ml)	13	23	12	25
volumen de biodiesel 1 (ml)	110	100	109	78

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.13 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 2)

	5	6	7	8
volumen de glicerina (ml)	0	12	0	15
volumen de biodiesel 2 (ml)	90	76	87	65

Tabla 5.14 Lavados lote 2

	5	6	7	8
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	-	-	50

Tabla 5.15 Biodiesel Final lote 2

	5	6	7	8
Vol. Biodiesel final (ml)	88	75	85	72

Tabla 5.16 pH lote 2

	5	6	7	8
pH Etapa 2	8	8	8	8
pH Biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.17 Balance de materia global lote 2

	5	6	7	8
entrada	143	143	143	143
salida	101	110	97	112

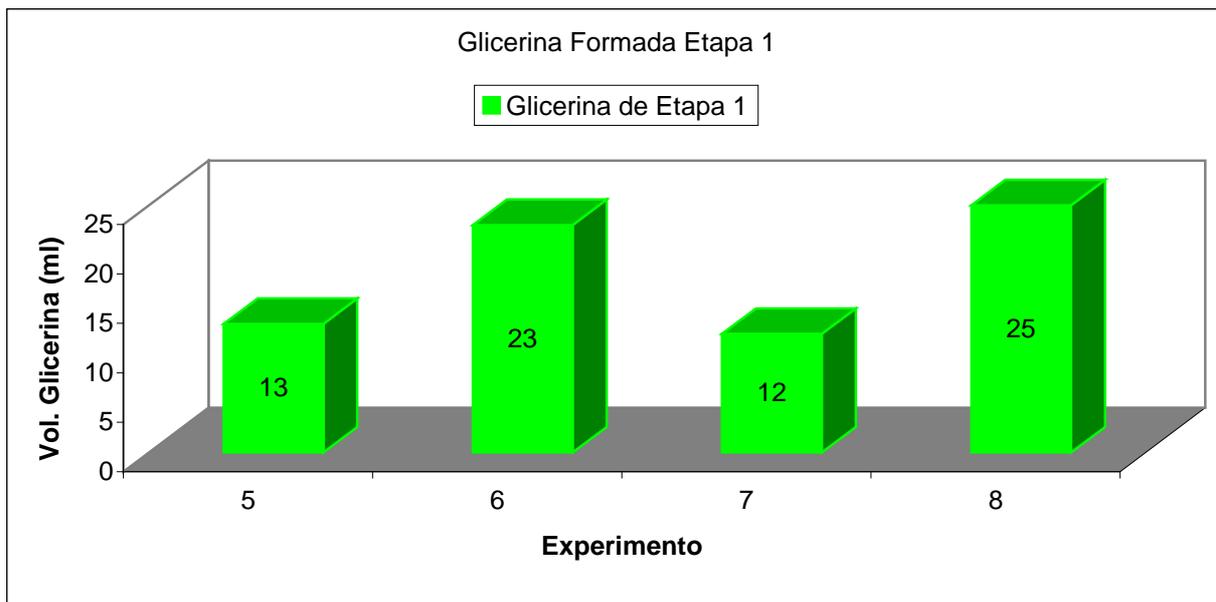


Figura 5.6 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 2)

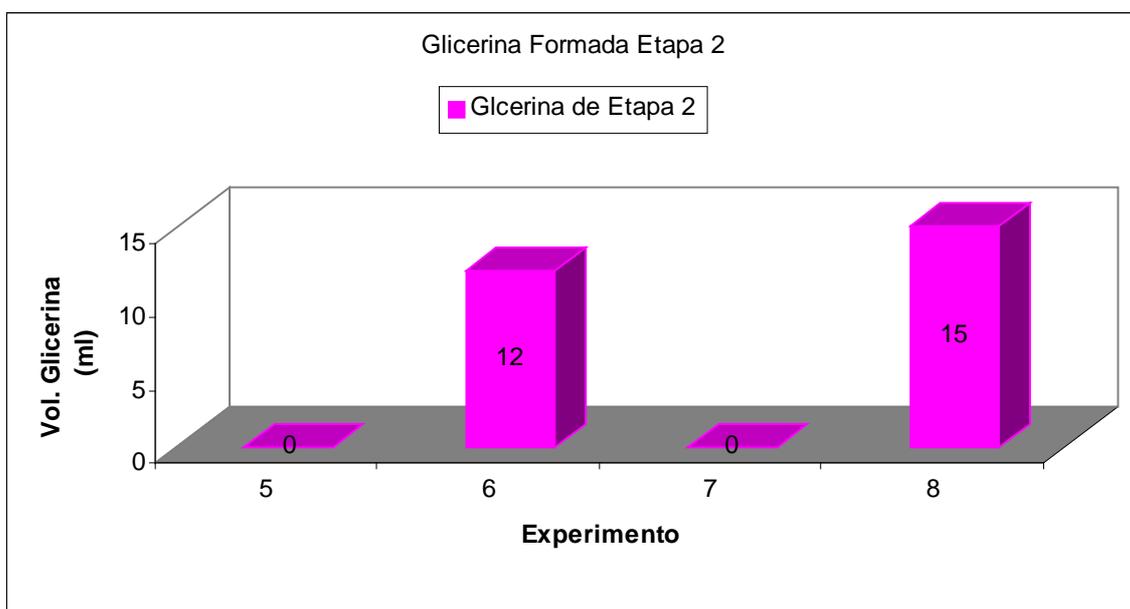


Figura 5.7 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 2)

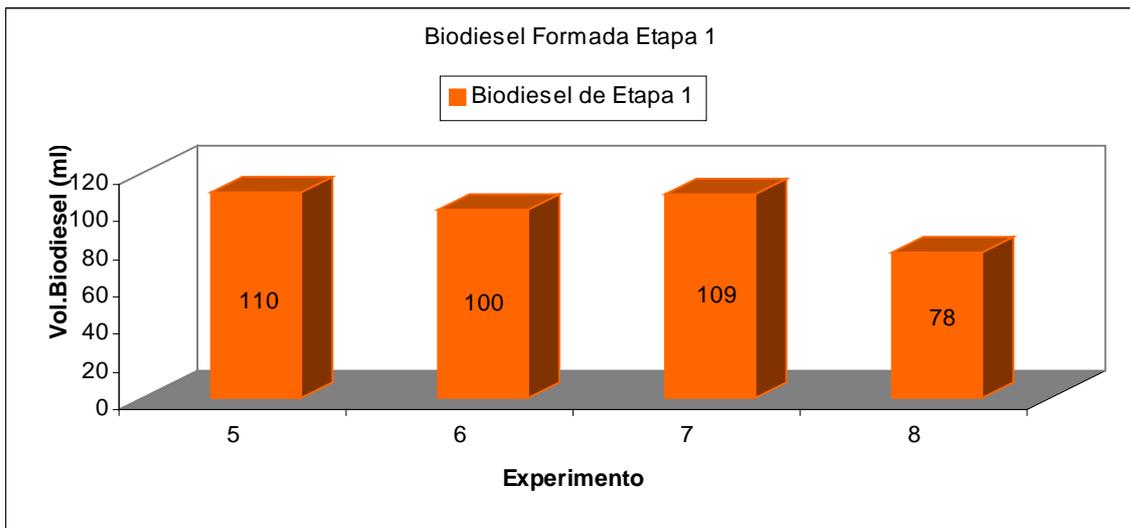


Figura 5.8 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 2)

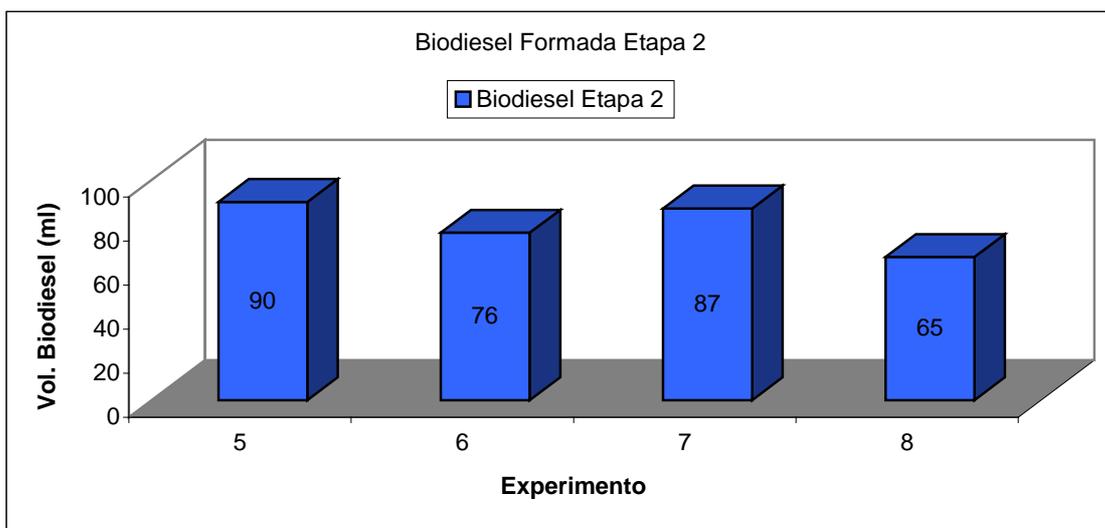


Figura 5.9 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 2)

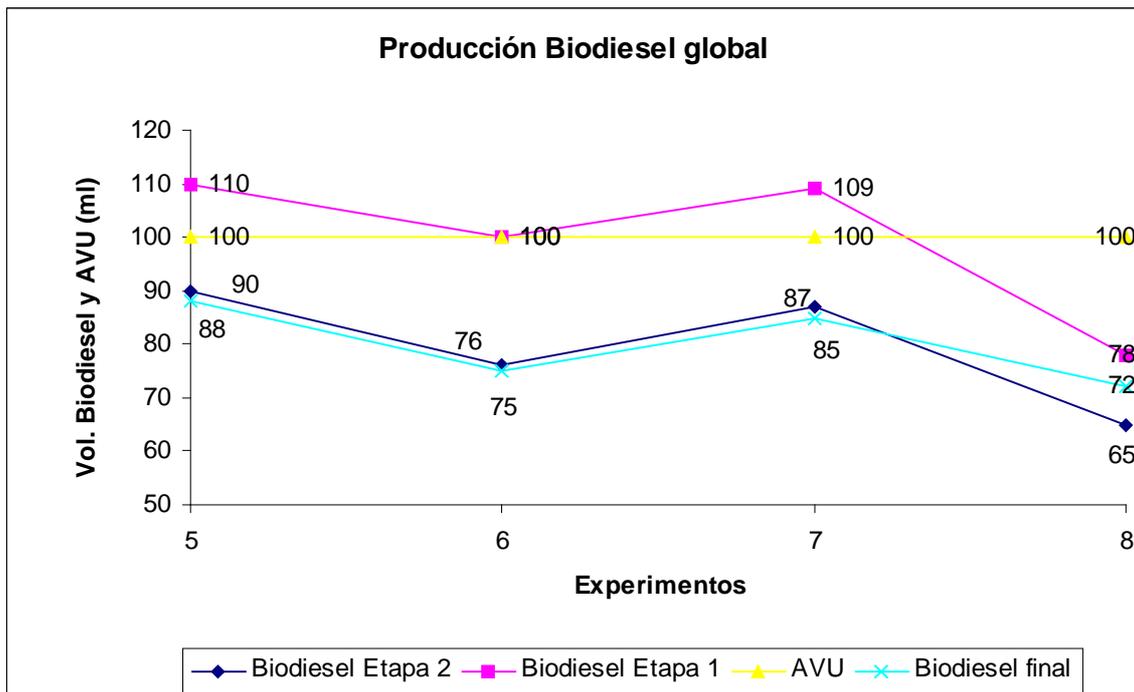


Figura 5.10 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 2)

Lote 3

Para la Etapa 1

Tabla 5.18 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 3)

	9	10	11	12
masa papel filtro(g)	0.8439	0.8638	0.8859	0.9134
masa total (g)	1.4703	2.4842	1.5123	2.5323
masa NaOH (g)	0.6264	1.6204	0.6264	1.6189

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.19 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 3)

	9	10	11	12
volumen de glicerina (ml)	15	13	21	24
volumen de biodiesel 1 (ml)	100	100	100	73

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.20 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 3)

	9	10	11	12
volumen de glicerina (ml)	0	12	0	0
volumen de biodiesel 2 (ml)	88	78	90	62

Tabla 5.21 Lavados (lote 3)

	9	10	11	12
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	-	50	50

Tabla 5.22 Biodiesel Final lote 3

	9	10	11	12
Vol. Biodiesel final (ml)	86	75	76	61

Tabla 5.23 pH lote 3

	9	10	11	12
pH Etapa 2	8	8	8	8
pH biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.24 Balance de materia global lote 3

	9	10	11	12
entrada	143	143	143	143
salida	101	100	97	85

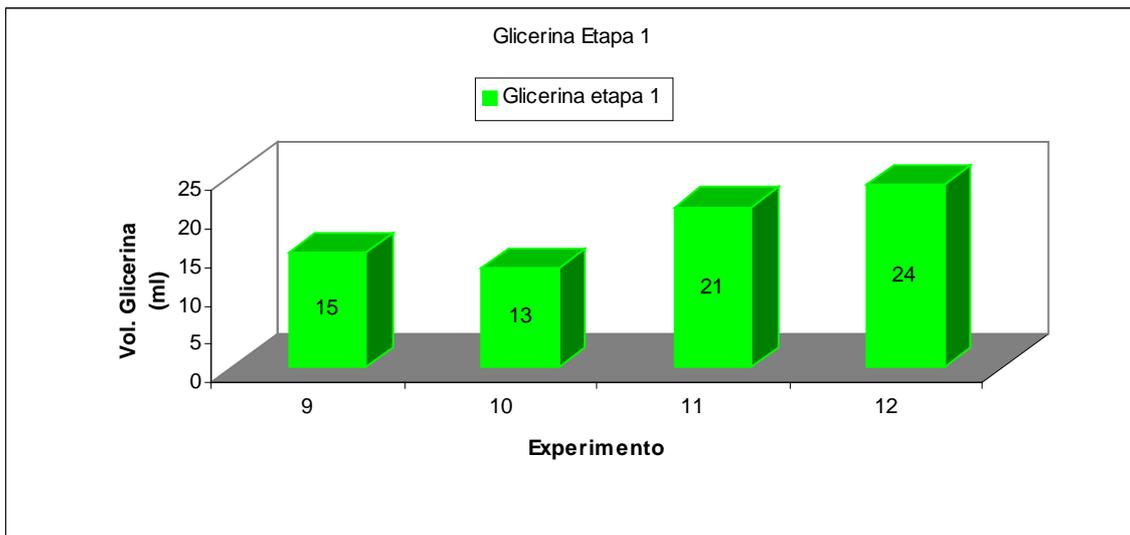


Figura 5.11 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 3)

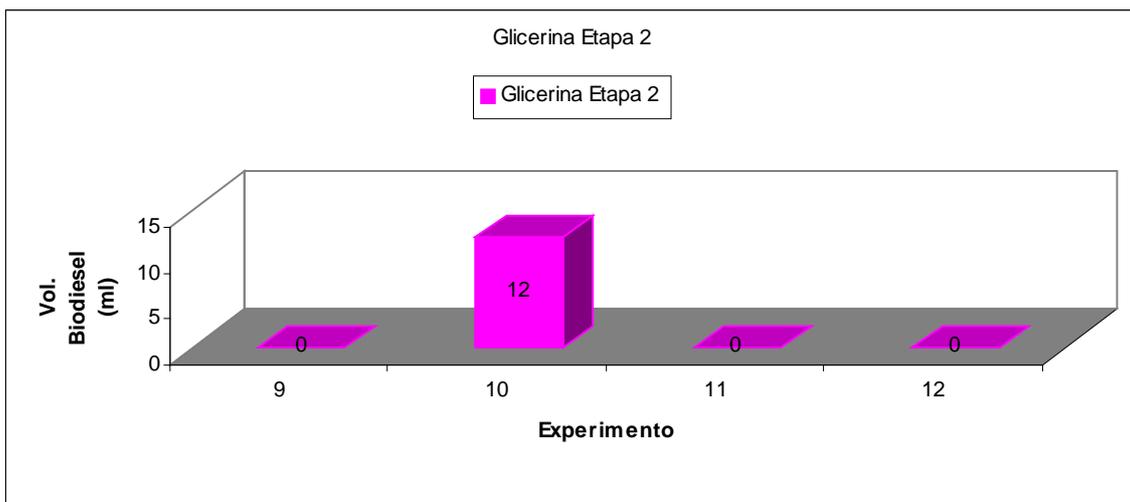


Figura 5.12 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 3)

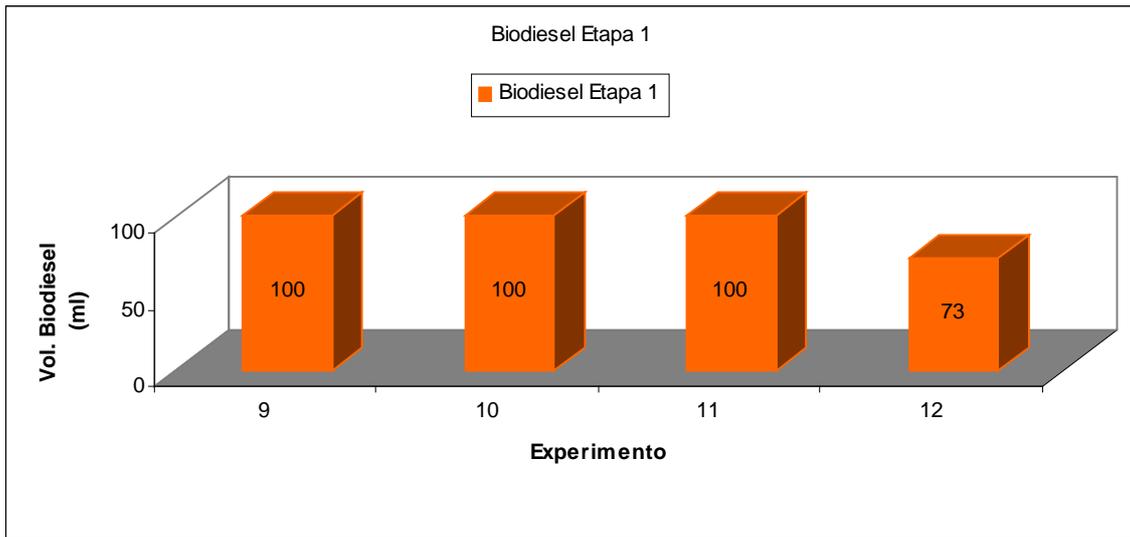


Figura 5.13 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 3)

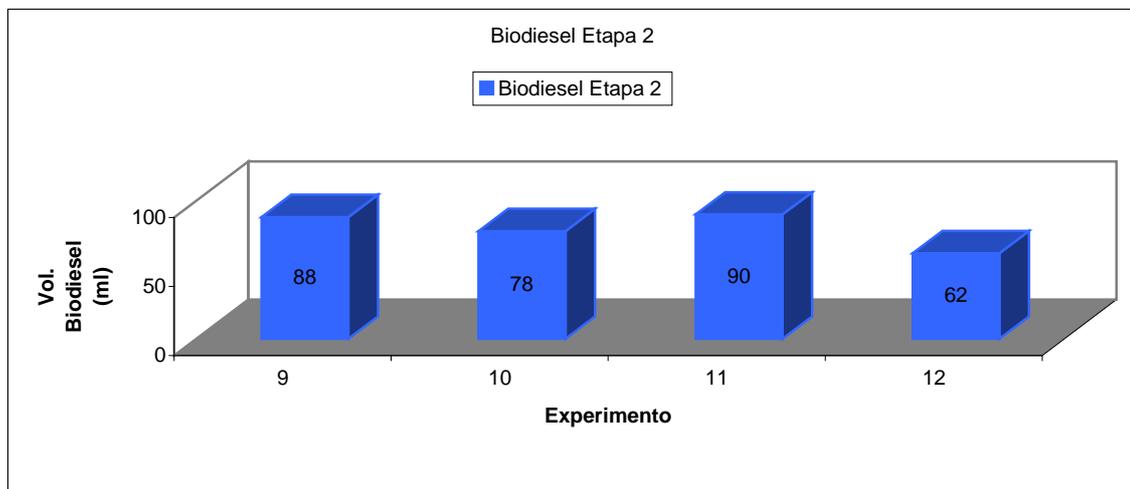


Figura 5.14 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 3)

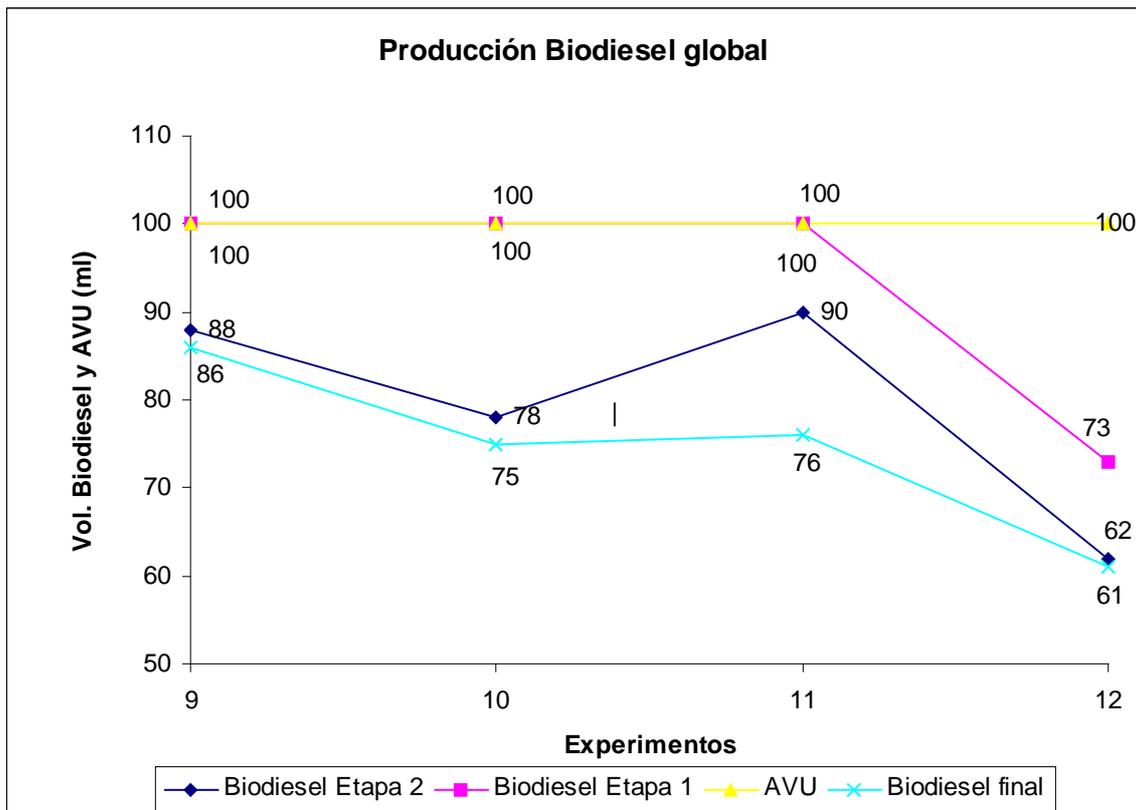


Figura 5.15 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 3)

5.1.1.1 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA CATALIZADOR BÁSICO

Variables

<i>C</i> = coeficiente	<i>SCError</i> = suma de cuadrados del error
<i>Contraste</i> = Suma(+)-Suma(-)	<i>SCM</i> = suma de cuadrados medios
<i>EF</i> = efecto	<i>SCTot</i> = suma de cuadrados total
<i>Fc</i> = Factor de corrección	<i>SCTV</i> = suma de cuadrado de todos los valores
<i>FC</i> = f calculada para prueba de Fisher	<i>y</i> = Volumen de biodiesel por cada 100 ml
<i>g.l.</i> = grados de libertad	
<i>K</i> = # de observaciones	
<i>n</i> = número de factores	
<i>SC</i> = suma de cuadrados	

Ecuaciones

$$FC(A) = SCM(A) - SCM(error)$$

$$Fc = \frac{(\sum y)^2}{k}$$

$$SC = \frac{Contraste^2}{k * 2^n}$$

$$SCTot = SCTV - Fc$$

$$SCError = SCTot - SC(A) - SC(B) - SC(AB)$$

$$SCM = \frac{SC(A)}{g.l.(A)}$$

$$EF = \frac{Contraste}{k * 2^{n-1}}$$

$$C = \frac{EF}{2}$$

$$g.l. = n - 1$$

$$g.l.error = g.l.Tot - g.l.(A) - g.l.(b) - g.l.(AB)$$

$$g.l.Tot = N - 1$$

$$SCTV = \sum(y^2)$$

Para FC y SCM se cambia la variable A (catalizador) por B (temperatura) para hacer los cálculos necesarios.

Tabla 5.25 Datos para el análisis de varianza (catalizador Básico)

Volumen Biodiesel (ml)						
A	B	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Sumatoria	Promedio
-	+	83	88	86	257	85.67
+	+	78	75	75	228	76.00
-	-	78	85	76	239	79.67
+	-	59	72	61	192	64.00
Suma total vol. biodiesel=					916	

Tabla 5.26 Resultados del análisis de varianza

	SC	g.l	SCM	FC
A	481.33	1	481.33	23.86777
B	243.00	1	243.00	12.04959
AB	27.00	1	27.00	1.33884
ERROR	161.33	8	20.17	
TOTAL	912.67	11	82.97	
F (tablas)=				5.32

Hipótesis

H0= no hay diferencia significativa

H1= existe diferencia significativa

F(tablas)>FC entonces H0

F(tablas)<FC entonces H1

La ecuación representativa para el uso de hidróxido de sodio como catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal gastado es:

$$y = 76.33 - 6.33A + 4.5B + 1.5AB$$

Donde *A* es la cantidad de catalizador básico, *B* es la temperatura y *y* es el rendimiento de la producción de biodiesel

5.1.2 CATALIZADOR-ÁCIDO SULFURICO

Los resultados obtenidos para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal gastado utilizando catalizador ácido fueron:

Cálculo de moles restantes de NaOH para la segunda etapa para todos los experimentos

$$n_{NaOH} = m_{NaOH} * PM$$

$$n_{NaOH} = 1.625g \left(\frac{1mol}{40g} \right) = 0.040625mol$$

$$n_{H_2SO_4 1ml} = V_{H_2SO_4} * \rho = m_{H_2SO_4} * PM$$

$$n_{H_2SO_4 1ml} = 1ml \left(\frac{1.84g}{ml} \right) = 1.84g \left(\frac{1mol}{98g} \right) = 0.01877mol$$

$$n_{H_2SO_4 2ml} = 2ml \left(\frac{1.84g}{ml} \right) = 3.68g \left(\frac{1mol}{98g} \right) = 0.033469mol$$

$$n_{R1} = n_{NaOH} - n_{H_2SO_4 1ml}$$

$$n_{R1} = 0.021855mol$$

$$n_{R2} = n_{NaOH} - n_{H_2SO_4 2ml}$$

$$n_{R2} = 0.007156mol$$

n_{R1} = número de moles restantes para 1 ml de H_2SO_4

n_{R2} = número de moles restantes para 2 ml de H_2SO_4

Tabla 5.27 AVU inicial y Metanol inicial para todos los lotes

	13	14	15	16
Aceite vegetal usado(ml)	100	100	100	100
Metanol(ml)	20	20	20	20

Tabla 5.28 Volumen de Ácido Sulfúrico Etapa 1 para todos los lotes

	13	14	15	16
volumen de ácido sulfurico (ml)	1	2	1	2

Tabla 5.29 Volumen de Metóxido Etapa 2 para todos los lotes

	13	14	15	16
volumen de metanol (ml)	20	20	20	20

Lote 1

Para la Etapa 1

Tabla 5.30 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 1)

	13	14	15	16
masa papel filtro(g)	0.9	0.9233	0.93	0.94
masa total (g)	2.52	2.5419	2.5577	2.56
masa NaOH (g)	1.62	1.6186	1.6277	1.62

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.31 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 1)

	13	14	15	16
volumen de glicerina 1	10	10	10	15
volumen de biodiesel 1	95	94	100	92

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.32 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 1)

	13	14	15	16
volumen de glicerina 2 (ml)	25	17	22	22
volumen de biodiesel 2 (ml)	78	81	93	77

Tabla 5.33 Lavados (lote 1)

	13	14	15	16
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50

Tabla 5.34 Biodiesel Final lote 1

	13	14	15	16
Vol. Biodiesel final (ml)	78	79	90	76

Tabla 5.35 pH lote 1

	13	14	15	16
pH segunda etapa	8	8	9	8
pH biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.36 Balance de materia global lote 1

	13	14	15	16
entrada	140	140	140	140
salida	113	106	122	113

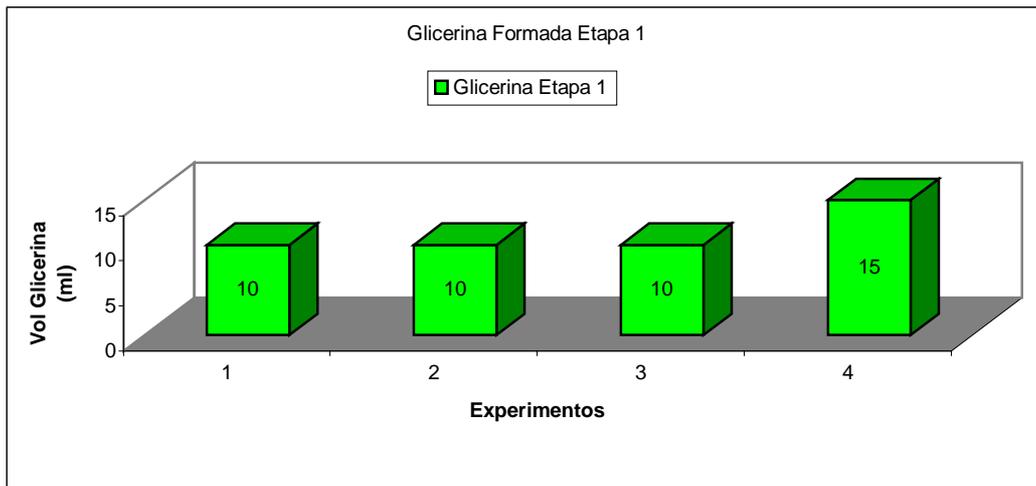


Figura 5.16 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 1)

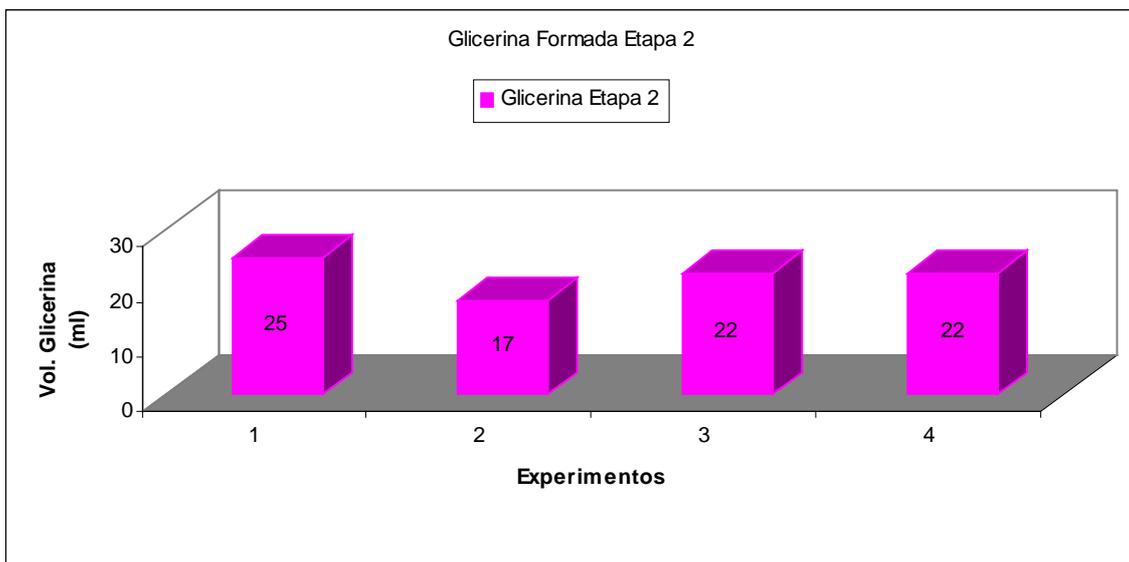


Figura 5.17 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 1)

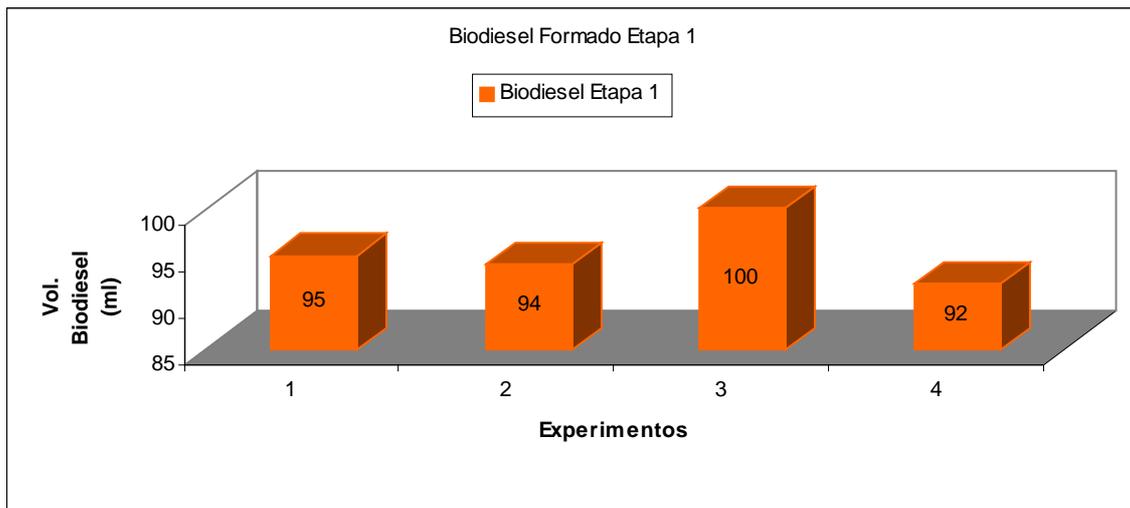


Figura 5.18 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 1)

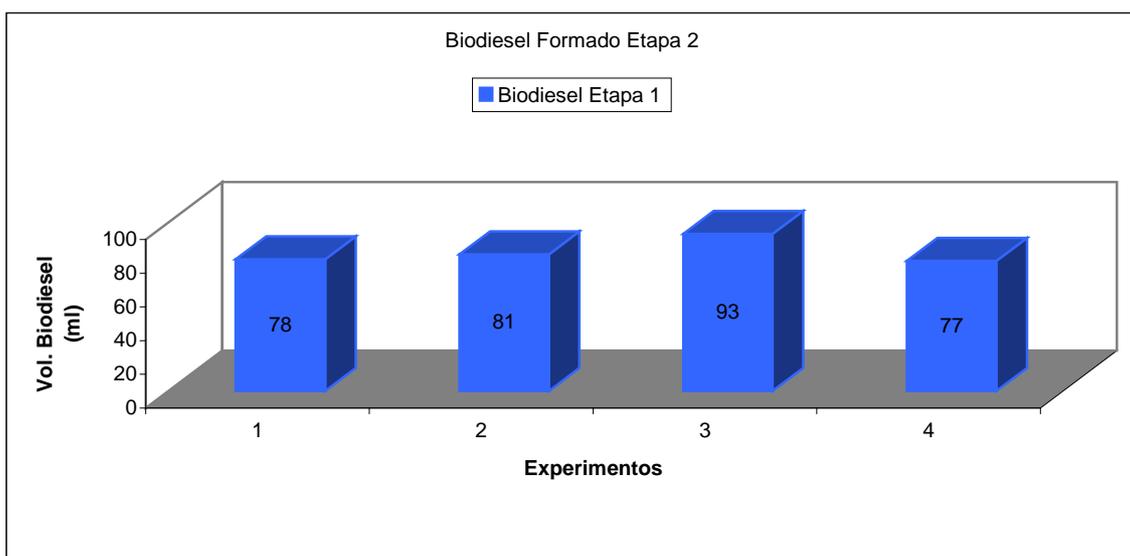


Figura 5.19 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 1)

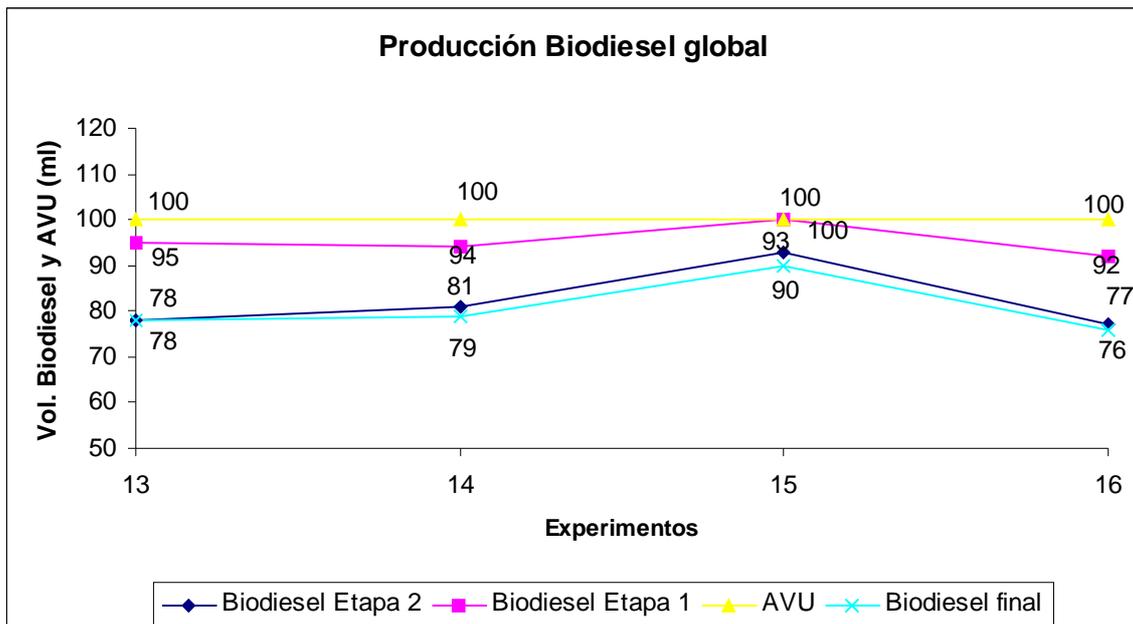


Figura 5.20 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 1)

Lote 2

Para la Etapa 1

Tabla 5.37 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 2)

	17	18	19	20
masa papel filtro(g)	0.9549	0.98	0.9852	0.9992
masa total (g)	2.5811	2.6	2.6096	2.62
masa NaOH (g)	1.6262	1.62	1.6244	1.6208

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.38 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 2)

	17	18	19	20
volumen de glicerina 1 (ml)	9	13	9	11
volumen de biodiesel 1 (ml)	100	95	89	100

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.39 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 2)

	17	18	19	20
volumen de glicerina 2 (ml)	30	24	27	36
volumen de biodiesel 2 (ml)	87	73	70	70

Tabla 5.40 Lavados (lote 2)

	17	18	19	20
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50

Tabla 5.41 Biodiesel Final lote 2

	17	18	19	20
Vol. Biodiesel final (ml)	84	71	68	70

Tabla 5.42 pH lote 2

	17	18	19	20
pH segunda etapa	7	8	7	7
pH biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.43 Balance de materia global lote 2

	17	18	19	20
entrada	140	140	140	140
salida	123	108	104	117

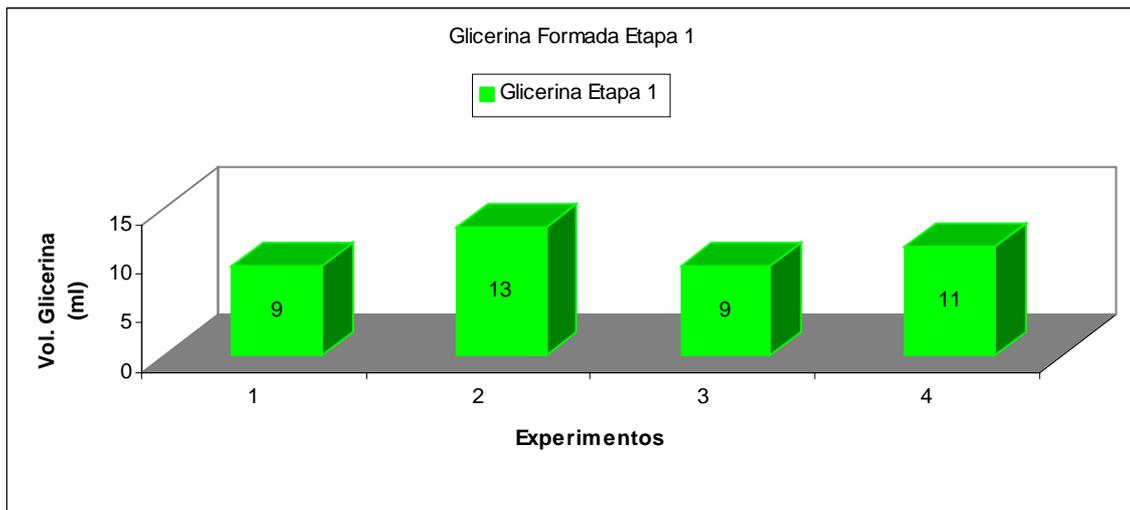


Figura 5.21 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 2)

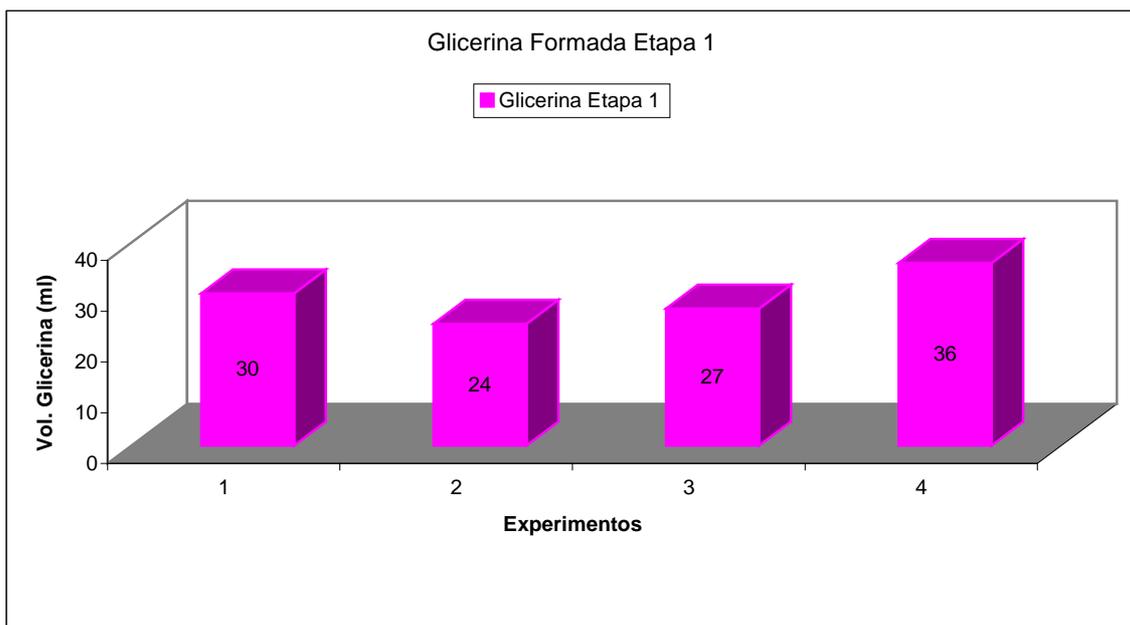


Figura 5.22 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 2)

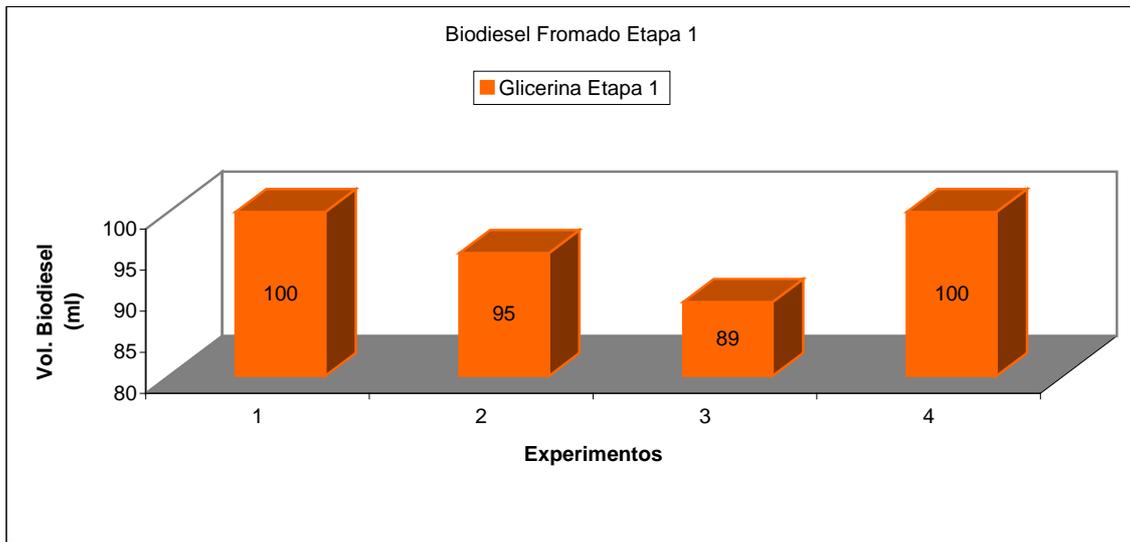


Figura 5.23 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 2)

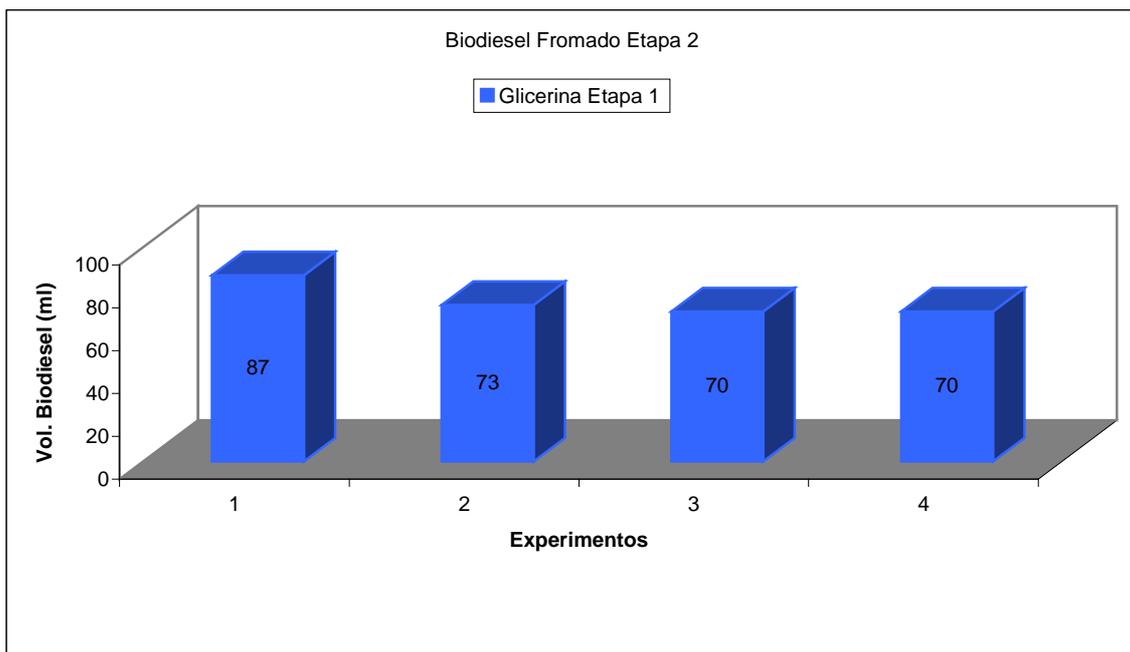


Figura 5.24 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 2)

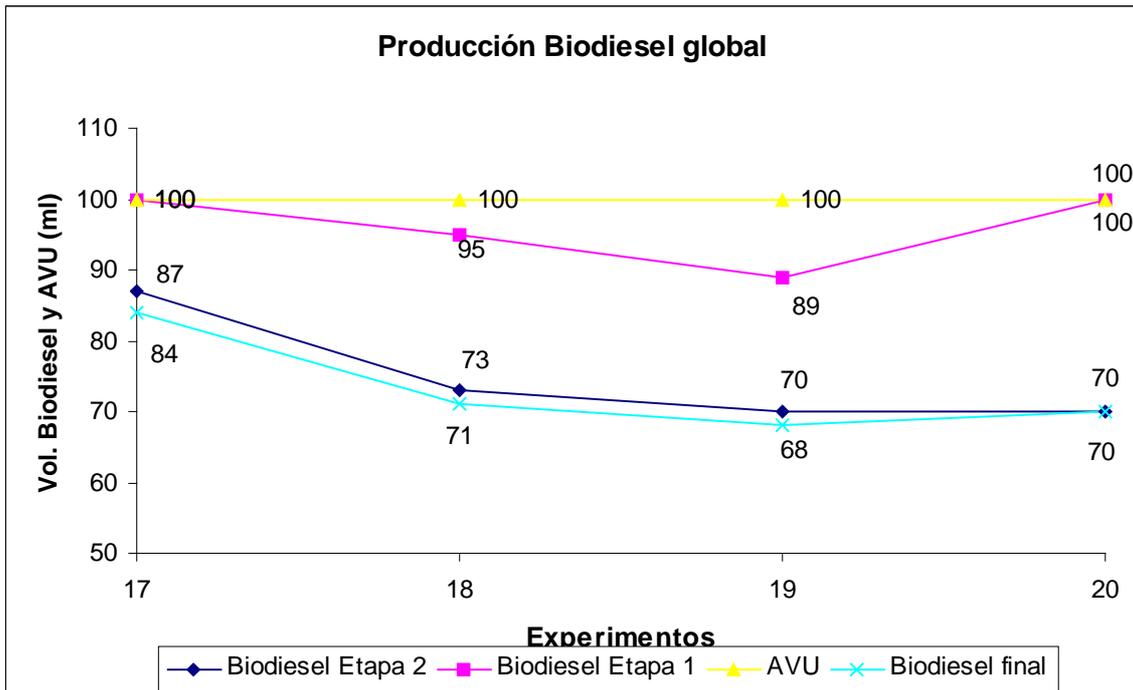


Figura 5.25 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 2)

Lote 3

Para la Etapa 1

Tabla 5.44 Masa de Hidróxido de Sodio (lote 3)

	21	22	23	24
masa papel filtro(g)	0.944	0.87	0.9673	0.9123
masa total (g)	2.5611	2.493	2.592	2.5324
masa NaOH (g)	1.6171	1.623	1.6247	1.6201

Resultados de la Etapa 1

Tabla 5.45 Volumen de Glicerina y de Biodiesel de Etapa 1 (lote 3)

	21	22	23	24
volumen de glicerina 1 (ml)	11	10	9	16
volumen de biodiesel 1 (ml)	98	95	100	90

Resultados de la Etapa 2

Tabla 5.46 Volumen de Glicerina y volumen de Biodiesel de la Etapa 2 (lote 3)

	21	22	23	24
volumen de glicerina 2 (ml)	25	20	24	24
volumen de biodiesel 2 (ml)	81	80	95	72

Tabla 5.47 Lavados (lote 3)

	21	22	23	24
Lavado 1				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 2				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50
Lavado 3				
Vol. Agua de lavado (ml)	50	50	50	50

Tabla 5.48 Biodiesel Final lote 3

	21	22	23	24
Vol. Biodiesel final (ml)	80	75	87	69

Tabla 5.49 pH lote 3

	21	22	23	24
pH segunda etapa	7	8	8	7
pH biodiesel final	7	7	7	7

Tabla 5.50 Balance de materia global lote 3

	21	22	23	24
entrada	140	140	140	140
salida	116	105	120	109

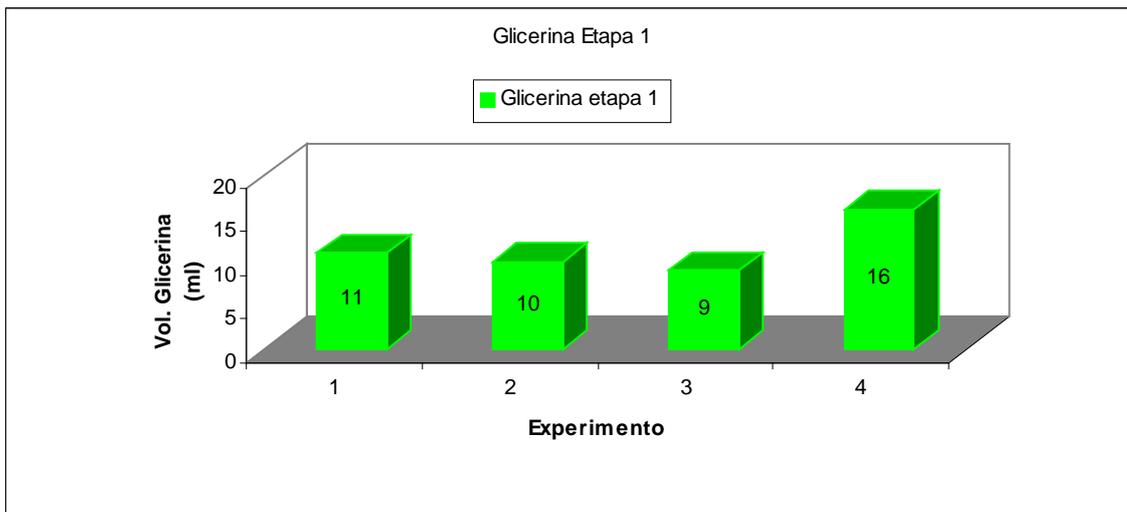


Figura 5.26 Glicerina Formada Etapa 1 (lote 3)

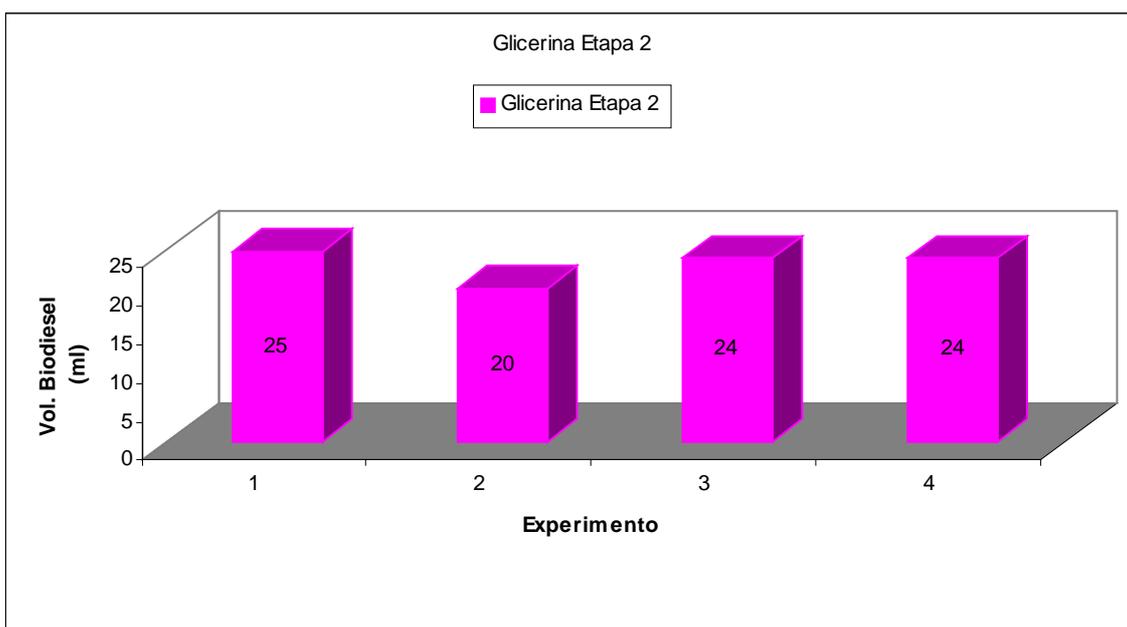


Figura 5.27 Glicerina Formada Etapa 2 (lote 3)

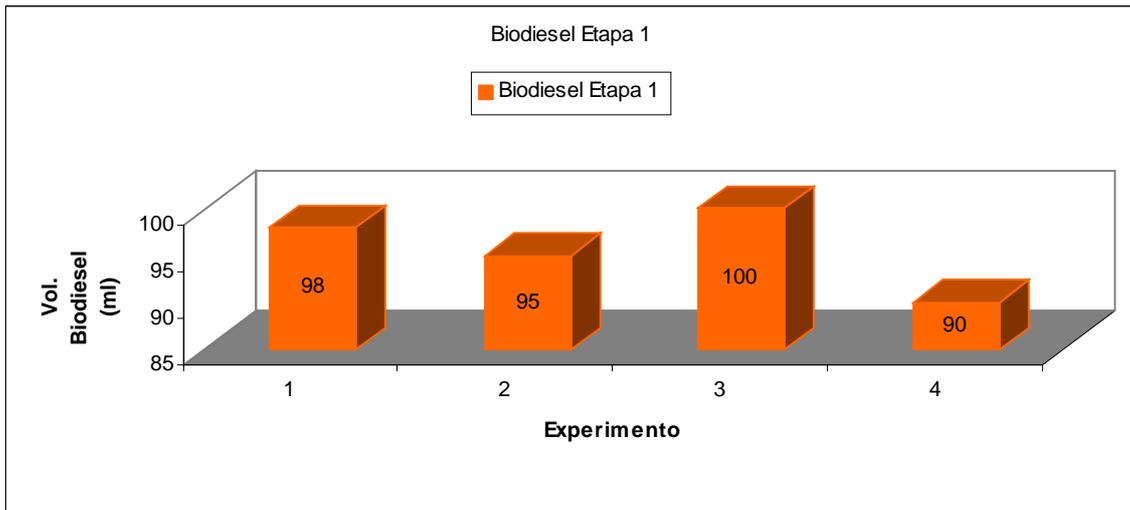


Figura 5.28 Biodiesel Formado Etapa 1 (lote 3)

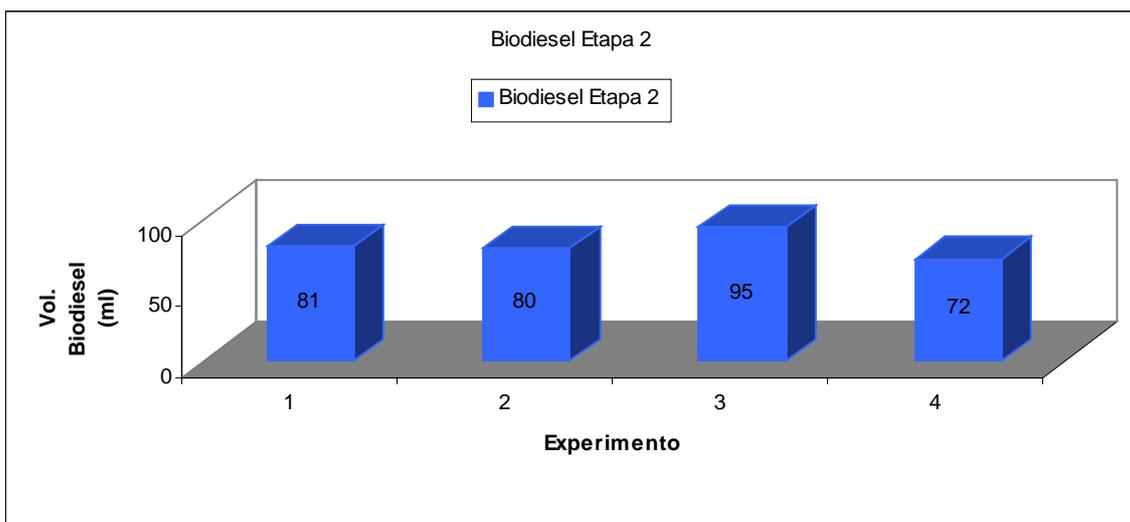


Figura 5.29 Biodiesel Formado Etapa 2 (lote 3)

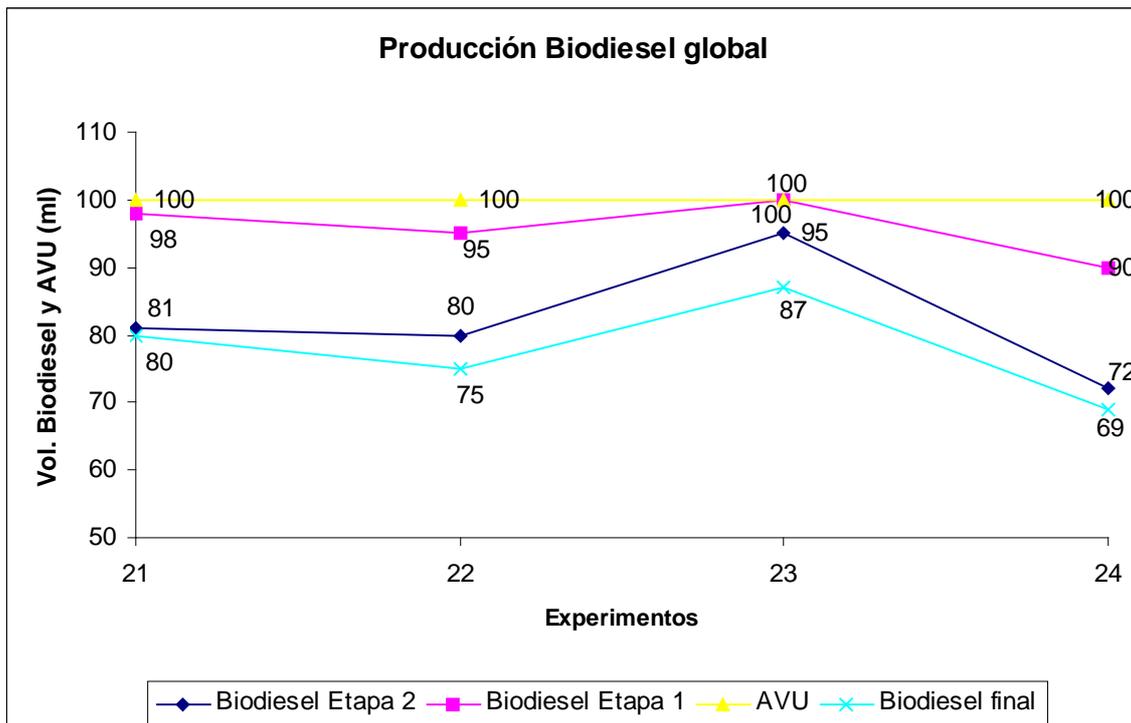


Figura 5.30 Comparación de producción de Biodiesel Total (lote 3)

5.1.2.1 ANÁLISIS DE VARIANZA PARA CATALIZADOR ÁCIDO

Las variables y ecuaciones que se utilizan para este análisis son las mismas que para el catalizador básico

Tabla 5.51 Datos para el análisis de varianza (catalizador Ácido)

Volumen Biodiesel (ml)						
A	B	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Sumatoria	Promedio
-	+	78	84	80	242	80.67
+	+	79	71	75	225	75.00
-	-	90	68	87	245	81.67
+	-	76	70	69	215	71.67
Suma total vol. biodiesel=					927	

Tabla 5.52 Resultados del análisis de varianza

	SC	g.l	SCM	FC
A	184.08	1	184.08	4.04579
B	4.08	1	4.08	0.08974
AB	14.08	1	14.08	0.30952
ERROR	364.00	8	45.50	
TOTAL	566.25	11	51.48	
F (tablas)=				5.32

Hipótesis

H0= no hay diferencia significativa

H1= existe diferencia significativa

F(tablas)>FC entonces H0

F(tablas)<FC entonces H1

La ecuación representativa para el uso de ácido sulfúrico como catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal gastado es:

$$y = 77.25 - 3.92A + 0.58B + 1.08AB$$

Donde A es la cantidad de catalizador básico, B es la temperatura y y es el rendimiento de la producción de biodiesel

5.2 FIGURAS DE RESULTADOS



Figura 5.31 Sistema de filtrado



Figura 5.32 Comparación AVU sin filtrar y filtrado



Figura 5.33 Aceite nuevo y AVU filtrado



Figura 5.34 Sistema A

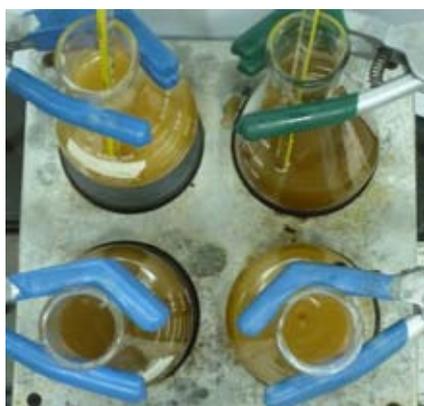
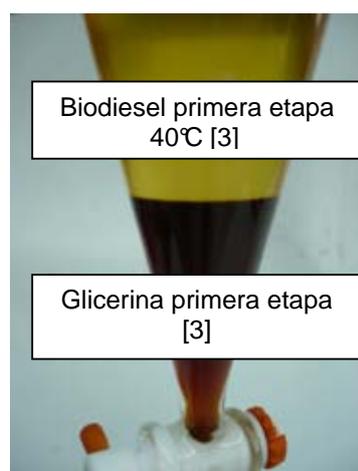


Figura 5.35 Sistema B



Biodiesel primera etapa
40°C [3]

Glicerina primera etapa
[3]

Figura 5.36 Biodiesel y glicerina de la primera etapa lote 1

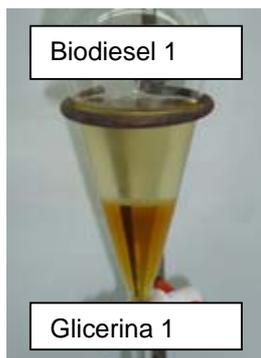


Figura 5.37 Prueba 1 AV

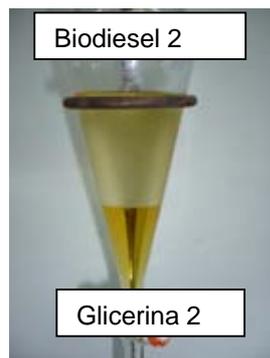


Figura 5.38 Prueba 2 AV

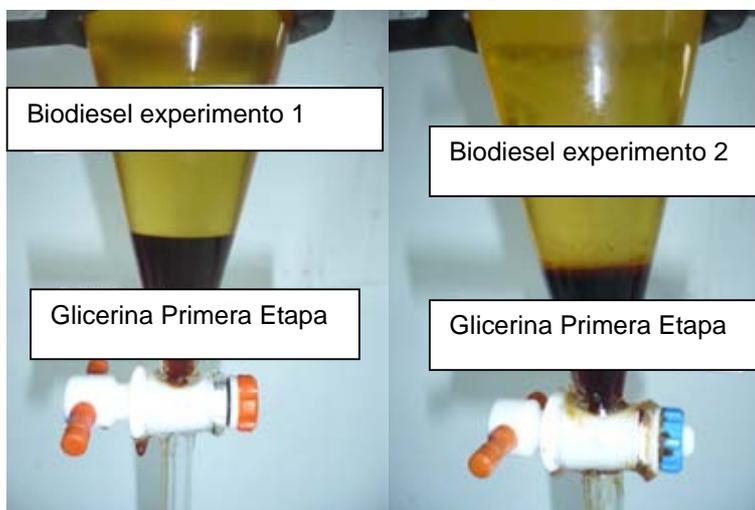


Figura 5.39 Etapa 1 Lote 1 Experimentos 1 y 2

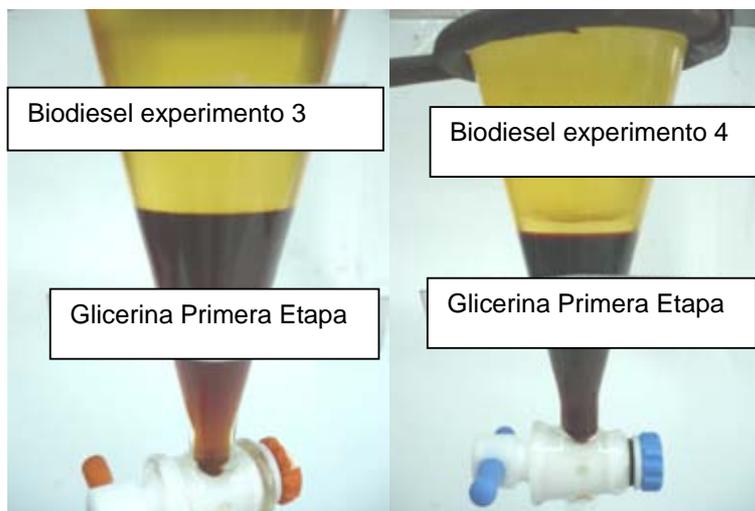


Figura 5.40 Etapa 1 Lote 1 Experimentos 3 y 4

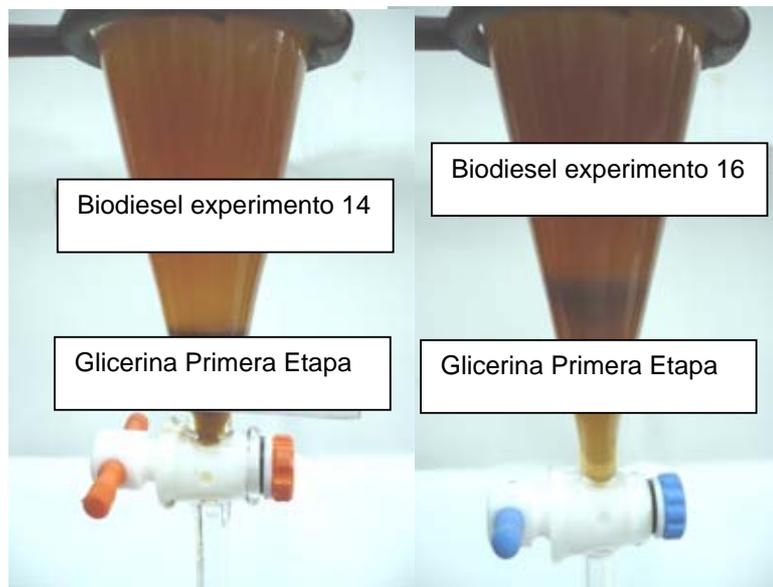


Figura 5.41 Etapa 1 Lote 1 Experimentos 14 y 16

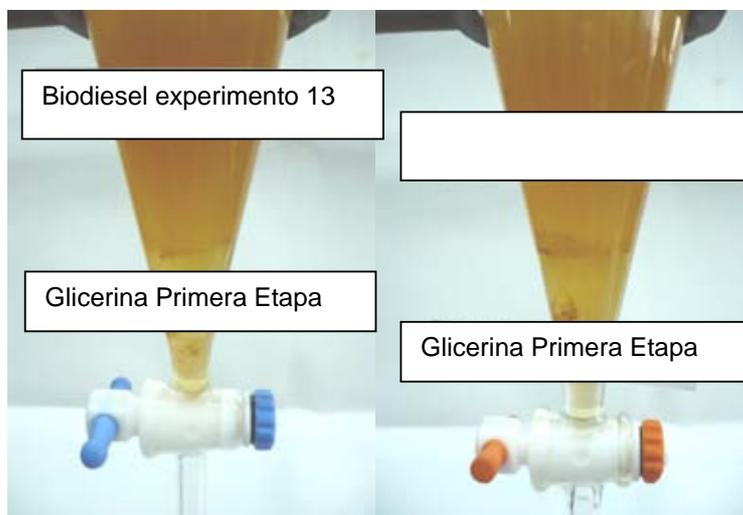


Figura 5.42 Etapa 1 Lote 1 Experimentos 13 y 15

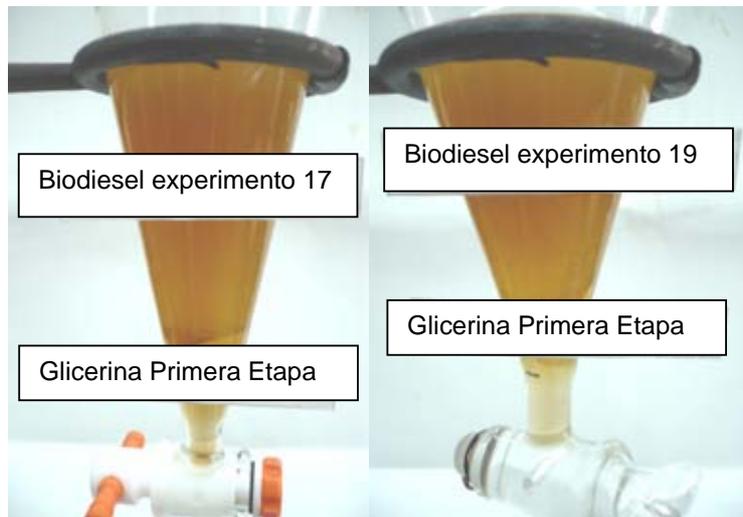


Figura 5.43 Etapa 1 Lote 2 Experimentos 17 y 19

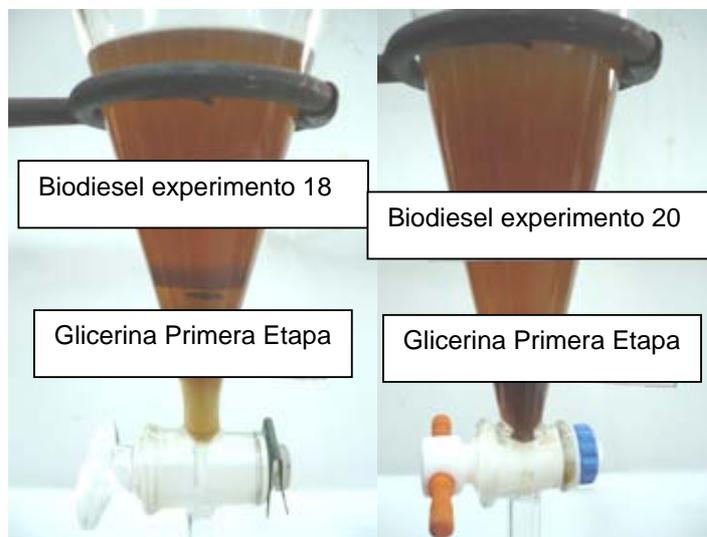


Figura 5.44 Etapa 1 Lote 2 Experimentos 18 y 20

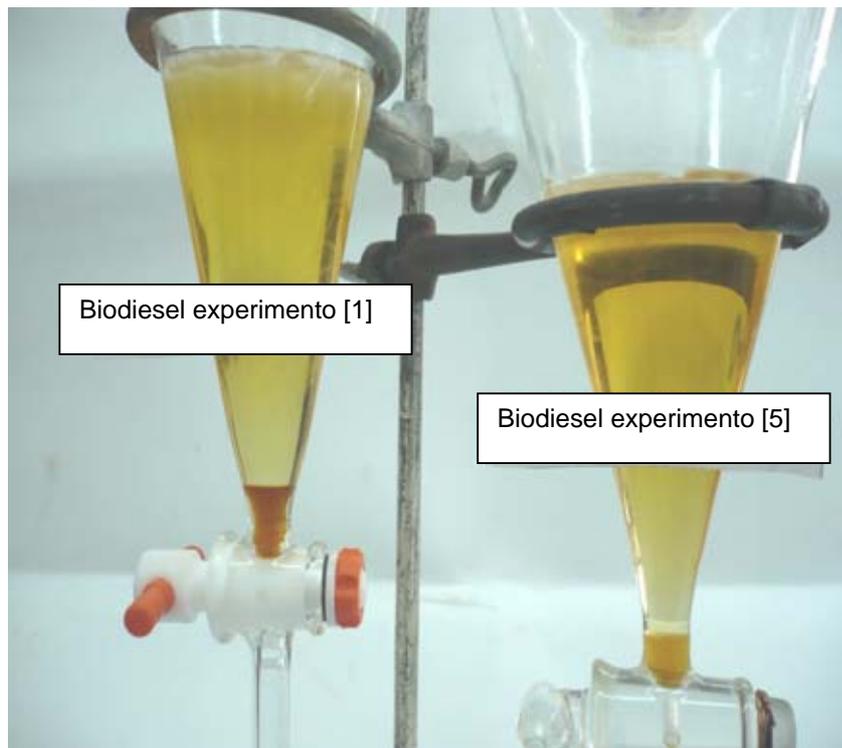


Figura 5.45 Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 1 y 5

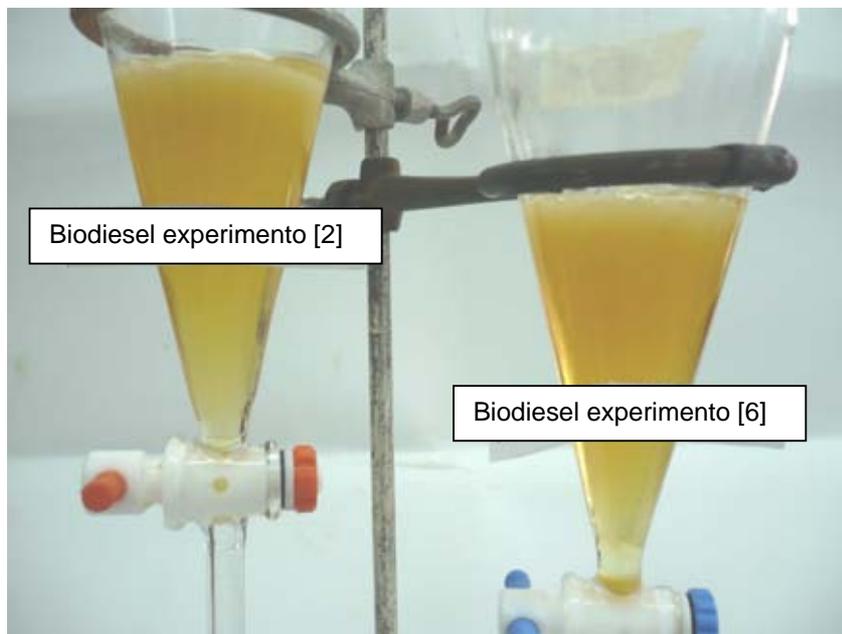


Figura 5.46 Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 2 y 6

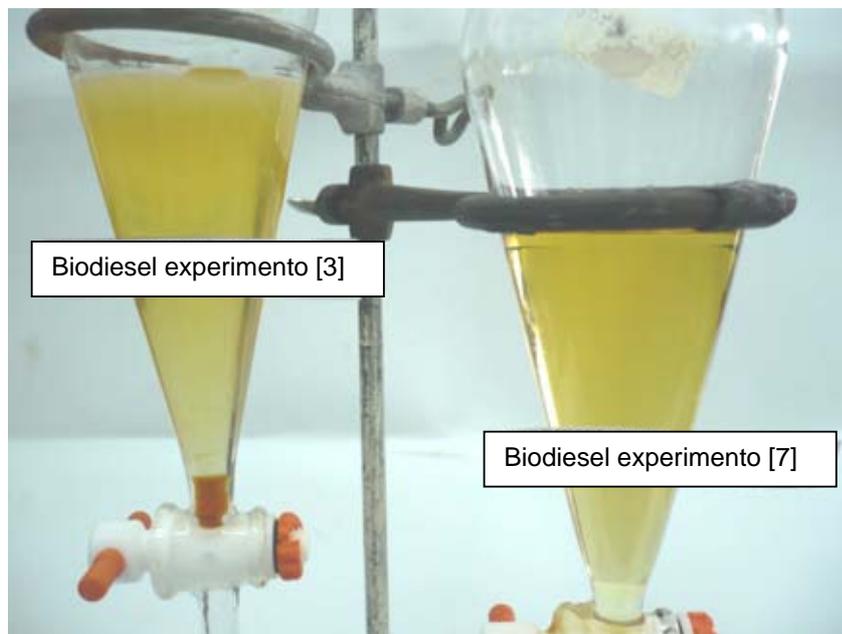


Figura 5.47 Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 3 y 7

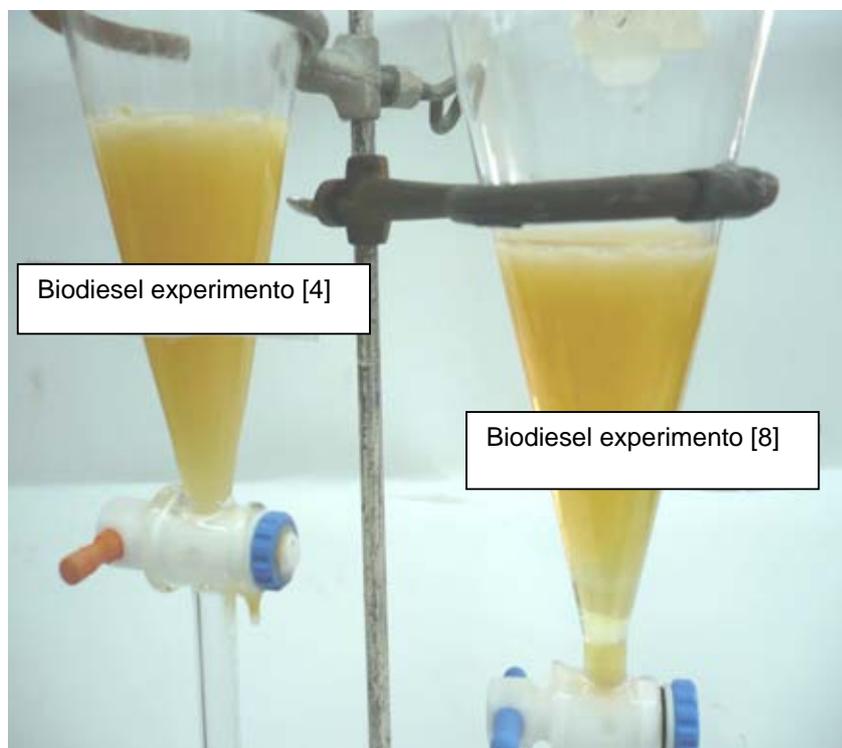


Figura 5.48 Masa gelatinosa de Biodiesel Segunda Etapa, experimentos 4 y 8

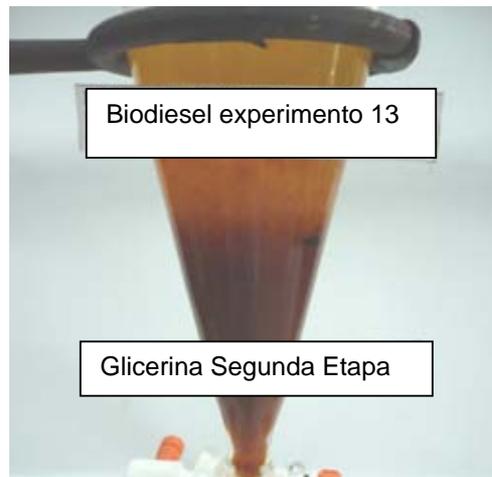


Figura 5.49 Separación de Fases Etapa 2

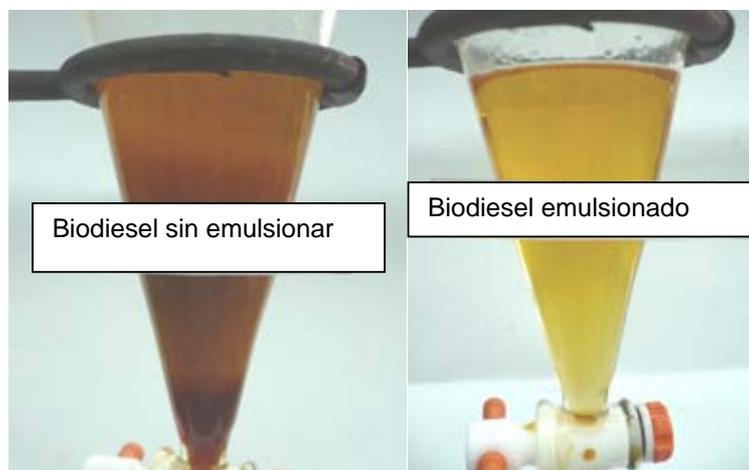


Figura 5. 50 Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 14



Figura 5.51 Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 15

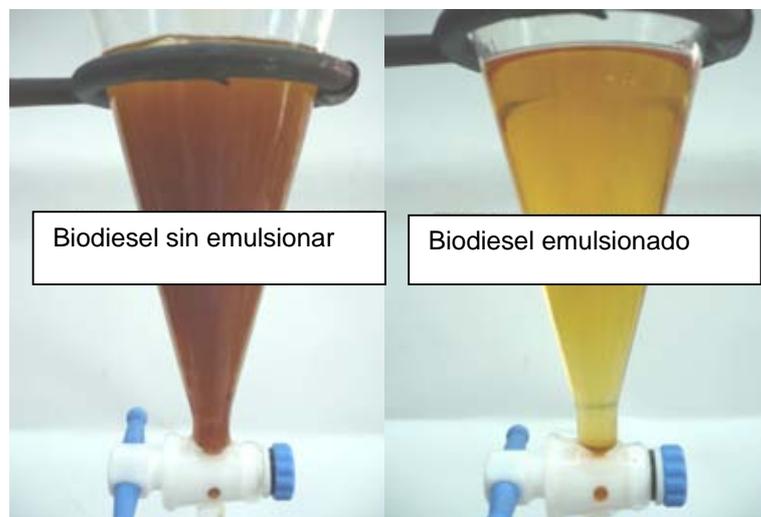


Figura 5.52 Comparación de Biodiesel segunda etapa experimento 16

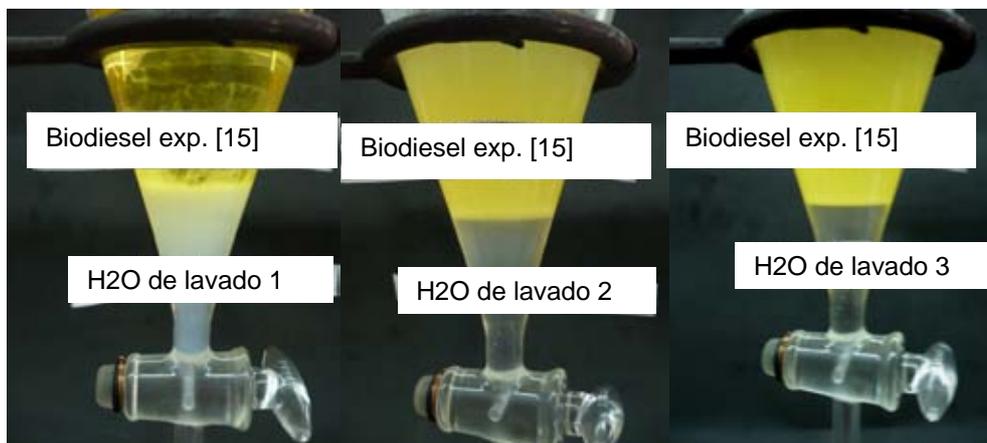


Figura 5.53 Comparación de agua de lavado con NaOH como catalizador



Figura 5.54 Comparación de agua de lavado con H₂SO₄ como catalizador



Figura 5.55 Realización de baño maría para todos los experimentos



Figura 5.56 Biodiesel Final

5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.3.1 SISTEMA DE TRABAJO

El sistema de filtrado que se utilizó experimentalmente se muestra en la figura 5.31. Se observó una diferencia de coloración notable con el filtrado (figura 5.32 y 5.33) y los residuos que se obtuvieron fueron depositados en la basura ya que por el momento no se le dio un tratamiento sin embargo una de las opciones a nivel industrial, donde las cantidades de este residuo son mayores sería su acumulación para una posterior disposición como residuo orgánico en la generación de biogás.

Un ejemplo del proceso y el tipo de proceso que se podría utilizar para la producción de biogás es presentado por la empresa BEKON, “Producción de biogás a través de fermentación seca de biomasa: La solución para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos urbanos e industriales”.

El sistema que se utilizó para la experimentación se muestra a continuación en las figuras 5.34 y 5.35, aunque este sistema tiene pérdidas de energía a sus alrededores el parámetro de la temperatura fue continuamente monitoreado para evitar diferencias que fueran significativas en el experimento.

5.3.2 PRIMERA ETAPA

Catalizador básico

En la figura 5.31 se muestra el biodiesel (color miel) de la primera etapa y la glicerina que se obtiene de color marrón.

En los tres lotes hubo mayor formación de glicerina en la primera etapa (figuras 5.1, 5.6, 5.11) y poca formación de glicerina en la segunda etapa (figuras 5.2, 5.7,

5.12). Esta diferencia podría ser debido a que la reacción de la producción de biodiesel se lleva casi en su totalidad en la primera etapa y que la segunda sólo fue para completarla.

La glicerina formada en la primera etapa tiene una coloración marrón, esto se debe a la condición del aceite de ser gastado, lo anterior se pudo comprobar ya que se realizaron dos pruebas con la misma marca de aceite pero virgen (figura 5.37 y 5.38) y se observó que la glicerina era de un color más claro en ambos casos, así como también el color del biodiesel fue diferente.

No se observó diferencia entre los experimentos, esto sirve para identificar que en la etapa 1 de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal gastado utilizando como catalizador hidróxido de sodio, un parámetro a evaluar para la formación de biodiesel podría ser la coloración: miel-biodiesel y marrón-glicerina (figuras 5.39 y 5.40)

Catalizador ácido

Para la primera etapa se observó que la cantidad de catalizador ácido es de gran influencia en la producción del biodiesel y que una cantidad insuficiente producía una pasta de glicerina marrón que era más sólida, esto no era bueno para la separación así como para el proceso en general pues no se podía cuantificar la cantidad de glicerina ni tampoco se producía solo biodiesel sino que tenía aceite sin reaccionar, la solución a esto fue el agregar una cantidad mayor a la reportada a utilizar, esto evito la formación de la pasta. La cantidad de ácido sulfúrico utilizado fue escogida por ensayo y error y se sugiere sea entre 1% y 2% del volumen de biodiesel [Mandar et al, 2007].

Se pudo evaluar de manera visual que existieron similitudes en cuanto a los lotes y a los mismos experimentos, a través de la coloración de los experimentos (figuras 5.41, 5.42, 5.43 y 5.44) .

5.3.3 SEGUNDA ETAPA

Catalizador básico

La cantidad de biodiesel de la etapa 1 para todos los lotes (figuras 5.3, 8, 13) fue mayor que en la segunda etapa (figuras 5. 4, 9, 14) y la formación de glicerina de esta última fue menor (figuras 5.2, 5.7, 5.12), puede explicarse que esta diferencia en la cantidad de biodiesel entre etapas se debe a que al principio había más metanol que se volatilizó en el proceso de calentamiento de la segunda etapa, el único experimento que presentó una diferencia notable es el 8, esto fue debido a que durante la segunda etapa se retiró una masa gelatinosa de color blanca que se formó, la cual fue separada y contabilizada.

Al emulsionarse esta masa gelatinosa se observó que se obtenía biodiesel, este experimento fue de gran ayuda ya que en todos los lotes después de reposar el tiempo establecido hubo formación de esta misma masa gelatinosa pero en un volumen mayor (figura 5.45, 5.46, 5.47, 5.48) por lo tanto se realizó el mismo procedimiento de emulsión [Collaborative Biodiesel Tutorial, 2008] para obtener el biodiesel, al final de esta etapa se agregaron los biodiesel sacados previamente en el proceso a cada uno de los experimentos, evitando así pérdidas.

Catalizador ácido

La segunda etapa se realizó con hidróxido de sodio [Journey to Forever, 2007], para evitar diferencias se colocó la misma cantidad de hidróxido de sodio para todos los lotes, por medio de la literatura se sabe que el ácido sulfúrico con el hidróxido de sodio llevan a cabo una reacción de neutralización, en este caso la reacción fue completa además de quedar un excedente para llevar a cabo la segunda etapa.

Algunas de las diferencias que se observaron fueron, que el biodiesel tenía una mayor formación de glicerina en la segunda etapa en comparación con el

catalizador básico (figuras 5.17, 5.22, 5.27), también se puede observar que se produce de nuevo glicerina con coloración marrón característica al utilizar el catalizador básico, sin embargo su aspecto era más pastoso y requirió de más tiempo para la separación de fases (figura 5.48).

También se observó que no había una clara diferencia entre las fases, por lo tanto se recurrió al uso de la emulsión, habiendo ya realizado previamente lotes de prueba para este catalizador, se probó por medio de la experimentación que al emulsionar el biodiesel de esta segunda etapa sucedía la misma separación de fases definida que con el catalizador básico.

Se puede observar en las figuras 5.50, 5.51 y 5.52, que aún sin una separación de fases definida en el tiempo establecido para la segunda etapa, el emulsionar el biodiesel favorece aún más esta separación ayudando así a disminuir el tiempo necesario para la separación de fases, aunque haría falta una experimentación en cuanto a tiempo y efectos para observar con mayor precisión la emulsión del biodiesel.

5.3.4 LAVADOS

El lavado se llevó a cabo con agua tomada de la red de distribución normal en el laboratorio, la fase superior es biodiesel y la inferior es agua.

Catalizador Básico

En general el lavado de los lotes no presentó mayor complicación, dentro de las observaciones que se pueden aportar son, que el agua que se separa de cada lavado disminuye su turbiedad, hasta ser translucido (figura 5.53). El agua que se separó en cada uno de los lavados fue dispuesta en la tarja, ya que gran parte de su composición son jabones [CORPODIB, Agosto 2008] [Journey to Forever, 2007].

Catalizador Ácido

Para este caso se observó que el biodiesel resultante en el primer lavado tenía una tensión superficial muy grande ya que al ingresar un agitador de vidrio, era complicado atravesar el biodiesel hacia el agua, conforme se realizaron los lavados la tensión superficial disminuyó y con la etapa final de calentamiento ayudó a que disminuyera aún más (figura 5.54).

Se recomienda que para el uso de ambos catalizadores se realice el lavado con agitación suave ya que esto evita que el biodiesel se mezcle con el jabón y el agua sólo pasa a través del biodiesel arrastrando consigo el jabón.

5.3.5 ETAPA FINAL

El biodiesel fue calentado a baño maría en una etapa final (Figuras 5.55, 5.56), todos los lotes con ambos catalizadores fueron calentados, al realizar esto se observó una separación más rápida de las fases, esto ayudó a disminuir el consumo de agua.

Cada experimento del lote 1 se puso en el rotavapor para comprobar si había presencia de metanol y no la hubo por lo tanto no se llevó a cabo una etapa de recuperación de metanol para este paso.

Al biodiesel final se le determinó su pH (tablas 5.9, 5.16, 5.23, 5.35, 5.42 y 5.49) para comprobar que estuviera entre el rango establecido de 7~7.5 [National Sustainable Agriculture Information Service, 2008]

5.3.6 ANÁLISIS DE VARIANZA

Catalizador Básico

De manera visual se observa una diferencia de acuerdo a la cantidad de catalizador y la temperatura; al trabajar con la mayor temperatura y la menor concentración de catalizador (en el rango que se experimentó) se obtiene el mayor volumen de biodiesel (Tabla 5.25), y el caso de menor volumen de biodiesel se presenta cuando se trabaja con la mayor concentración y la menor temperatura.

Al evaluar en la ecuación los valores de A y B, la mayor producción de biodiesel fue de 85.66 ml y se presenta cuando $A= 0.625$ g de hidróxido de sodio, $B= 50$ °C y que la menor producción se lleva a cabo en $A= 1.625$ g de hidróxido de sodio, $B= 40$ °C.

Al llevar a cabo el análisis de Fisher se observa que el valor de F de tablas es menor a FC por lo tanto se acepta H_1 para la masa de hidróxido de sodio. Esto quiere decir que el efecto del hidróxido de sodio afecta la producción de biodiesel.

Al realizar el análisis de Fisher, se observa que el valor de F de tablas es menor a FC por lo tanto se acepta H_1 para la temperatura. Esto quiere decir que el efecto de la temperatura afecta en la producción de biodiesel.

Cuando se hace el análisis de Fisher, se observa que el valor de F de tablas es mayor a FC por lo tanto se acepta H_0 para la interacción de la temperatura y masa de catalizador. Esto quiere decir que no hay interacción entre la temperatura y el hidróxido de sodio por lo tanto el efecto no es significativo en la producción de biodiesel.

Catalizador Ácido

De manera visual se observa una diferencia de acuerdo a la cantidad de catalizador y la temperatura; al trabajar con la menor temperatura y la menor concentración de catalizador (en el rango que se experimentó) se obtiene el mayor

volumen de biodiesel (Tabla 5.51), y el caso de menor volumen de biodiesel se presenta cuando se trabaja con la mayor concentración y la menor temperatura.

Al evaluar en la ecuación los valores de A y B, la mayor producción de biodiesel fue de 81.66 ml y se presenta cuando A= 1ml de ácido sulfúrico, B= 40 °C y que la menor producción se lleva a cabo en A= 2ml de ácido sulfúrico, B= 40 °C.

Al llevar a cabo el análisis de Fisher se observa que el valor de F de tablas es mayor a FC por lo tanto se acepta H0 para el volumen de ácido sulfúrico. Esto quiere decir que el efecto del volumen de ácido sulfúrico no afecta la producción de biodiesel.

Al realizar el análisis de Fisher, se observa que el valor de F de tablas es mayor a FC por lo tanto se acepta H0 para la temperatura. Esto quiere decir que el efecto de la temperatura no es significativo en la producción de biodiesel.

Cuando se realiza el análisis de Fisher, se observa que el valor de F de tablas es mayor a FC por lo tanto se acepta H0 para la interacción de la temperatura y el volumen de catalizador. Esto quiere decir que no hay interacción entre la temperatura y el ácido sulfúrico o bien que el efecto de esta interacción no es significativo en la producción de biodiesel.

5.3.7 PRODUCTOS FINALES

Del diseño de estadístico se obtuvieron dos ecuaciones una para cada catalizador, de las cuales se observa: para el caso del NaOH, que la mayor eficiencia se presenta con la temperatura de 50 °C y masa de hidróxido de sodio de 0.625 g con la cual se obtiene de manera teórica un 85.66% de eficiencia en la producción

Y para el catalizador ácido, con la temperatura de 40 °C y el volumen de 1ml de ácido, con la cual se obtiene de manera teórica un 81.6% de eficiencia en la producción.

El biodiesel como producto final tuvo una coloración miel y cristalino con el uso de ambos catalizadores. Se tomaron 5 experimentos al azar de todos los lotes para cada catalizador, se hizo la prueba de los 3/27 [Collaborative Biodiesel Tutorial, 2008] que sirvió para determinar que el producto final era biodiesel de buena calidad, el metanol utilizado fue recuperado por ebullición en un rotavapor.

En cuanto a producción se observó que había una mayor cantidad de biodiesel con el uso de hidróxido de sodio además de ser mucho más sencillo su manejo, sin embargo hace falta mayor experimentación e información para el uso de ácido sulfúrico, este ácido tuvo mayores variantes ya mencionadas con anterioridad y como parte de la solución para su manejo se presentan muchas opciones a lo largo de este análisis que podrían ser utilizadas de manera general para facilitar su uso, como la emulsión, el uso de una cantidad mayor de catalizador y el calentamiento del producto final.

El otro producto que se tuvo, considerado como subproducto de la reacción, fue la glicerina la cual tiene aplicaciones cosméticas en cremas, jabones humectantes, shampoo, en empresas farmacéuticas para algunos productos de aplicación cutánea, ocular.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIÓN GENERAL

- Se produjo biodiesel partiendo de aceites vegetales gastados, a nivel laboratorio empleando un método ácido y otro alcalino, observando que con el que se obtuvieron mejores resultados y fue más fácil su operación fue el NaOH.

Este catalizador es el más utilizado a nivel mundial para la producción de biodiesel

Para el uso del ácido sulfúrico como catalizador se ha realizado poca investigación y hasta el momento no se ha encontrado información reportada de su uso a nivel industrial sin embargo se observa que podría ser una opción factible aunque falta más investigación para descartar o aceptar este catalizador.

6.2 CONCLUSIONES ESPECÍFICAS

- Actualmente se cuenta con información en diversos medios para la producción de biodiesel, algunas asociaciones no lucrativas como Journey to Forever (2008) muestran una gama amplia de información para la producción de biodiesel y siendo un producto que ha sido estudiado desde la invención del motor Diesel se ha visto que su uso no ha sido suficiente para evitar la dependencia del Diesel, debido que se piensa que el consumo de aceites dejara sin este producto a las personas, por eso se

propuso el uso de este residuo que no tiene un uso específico en el país y que es desechado al alcantarillado.

En el 2007 el Distrito Federal, en la delegación Miguel Hidalgo, firmó un convenio con la empresa Biofuels de México para la recolección de aceite vegetal usado para freír alimentos, a fin de fabricar biodiesel y darle un mejor uso a este residuo [Resumen Informativo del D.F., Dirección de Comunicación Social del Gobierno del D.F. Dirección de Información de Síntesis, 2007].

Una campaña permanente es presentada por la empresa Capullo [Aceite Capullo, 2008] en la cual menciona que se disponga el aceite una vez a temperatura ambiente, en una botella de plástico cerrada y sea tirada a la basura, esto deja la puerta abierta al uso de este aceite que ya está dispuesto en botellas. Algunas de las opciones serían su recolección para disponerlo como biodiesel o recolectarlo para su reproceso.

En países como Francia, Alemania, EUA actualmente cuentan con un gran número de refinerías para este tipo de energético que han tenido una aplicación significativa en la disminución de generación de contaminantes como los NO_x y SO_x , el problema para la producción de este energético son los costos de producción, estos se podrían disminuir con la venta de la glicerina como energético, para uso farmacéutico y en cosméticos.

- Se realizó un diseño de experimentos de factoriales completos considerando la eficiencia de producción de biodiesel partiendo de aceite usado.
- Se experimentó con dos métodos de obtención de Biodiesel uno en medio ácido y otro en medio alcalino, en los cuales se observaron diferencias por las que se puede deducir que es más fácil el método alcalino.

En el presente trabajo se han mostrado algunas opciones para disminuir estas diferencias que podrían resultar en la pérdida de lotes enteros, esto conlleva a costos de producción mayores en el caso de una producción a gran escala.

6.3 RECOMENDACIONES

Se recomienda el uso de la emulsión para una mejor separación del biodiesel de la segunda etapa esto ayuda a disminuir los problemas con el uso de cualquiera de los catalizadores

También se recomienda la disposición de la glicerina en la producción de biogás utilizando un digestor anaerobio [Journey to Forever, 2008]. Este significativo uso de la glicerina ayudaría de manera importante a que el biodiesel fuera considerado como un buen combustible ya que aún su subproducto puede ser utilizado como un energético y ayudaría a disminuir los costos de producción a nivel industrial con el uso de este energético en la producción del biodiesel [SENER, 2006].

En el caso del agua de lavado se reporta en Journey to Forever (2008) que con la acumulación del agua de los lavados se concentra un jabón biodegradable el cual puede ser utilizado o vendido.

También esta reportado que el agua de lavado contienen muy alta DBO [DESMET BALLESTRA, 2008] que podría ser puesta con la glicerina para recuperar glicerina y jabones, evaporar el agua, condensada y rectificarla para su reutilización, también se reporta que contienen una baja DQO [DESMET BALLESTRA, 2008] que podrían ser tratadas en una planta de tratamiento de agua normal.

Otra solución podría ser el uso de resinas poliméricas como la que presenta la empresa Rohm and Haas (2008), con su producto Amberlite BD 10DRY la cual es una resina que sirve para realizar la purificación del biodiesel en seco y remueve jabones y trazas de catalizador así como glicerina residual, bajos niveles de agua y metanol vía adsorción.

Se recomienda realizar más experimentación con ácido sulfúrico como catalizador, con un diseño experimental con un número de niveles mayor para la cantidad de catalizador para así observar de mejor manera el efecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **Afaf Kamal –Eldin**, 1994, “Variation in Fatty Acido Composition of the Different lipids in Seed Oils from tour Sesamum Species”.J. Am Oil Chem. Soc. Vol 71. No.2, pp.135.
- **Allen Roberet, et al.**, 1990, Bailey’s Industrial Oil and Fat Products. Ed.jhn Wiley & Sons 4th Edition. Vol. L. USA, pp.316-319.
- **Bagby, M. O.**, 1987, Vegetable oils for diesel fuel: opportunities for development. ASAE paper no. 87, pp1588. American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI.
- **Budín John, Y. And Breene W. M.**, 1993, “factors Affecting the Shelf Stability of Sunflower Nuts”. J. Am. Oil Chem. Soc. Vol. 70. No. 5, pp.493
- **Boskou Dimitrios. et. al**, 1999, Frying of food, oxidation, nutriment, and Non. Nutrient antioxidants, Biologically Active Compound and High Temperatures, pp 86, 87.
- **Canola Council of Canadá.** “Canola. El nuevo chico en el barrio”. ANIAME. No. 1. México, pp- 22-25.
- **Chow Ching Kuang**, 1997, Fatty Acids in Foods And Their Health Implications. Ed. Marcel Dekker. USA, pp.237-241.
- **Clyde E. Stauffer**, Fats and Oils, USA, Ed. Eagan. Press, 1999, pp 3
- **Cropley John**, Reseña: Memorias XXXIII Congreso Nacional de Cultivadores de Aceite de Palma, Volumen 26 No. Especial, Cartagena, 2005.
- **Carrín M.E.**, 2007, Mathematical modeling of vegetable oil–solvent extraction in a multistage horizontal extractor, Journal of Food Engineering, pp 1.
- **Delgado Pouche Juan**, 2007 OCTANA-INMASA-ECOPROSA EXPO BIO OIL.
- **Freedman, B., Pryde, E. H. y Mounts, T. L.**, 1984, Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. JAOCS, 64, 1638-43.

- **González Zaragoza José Antonio**, 2004, Tesis Biodiesel, un combustible alternativo para México, UNAM.
- **Guerrero A.**, 1992, Cultivos herbáceos Extensivos Madrid. Mundi. Prensa 5ta Edición, pp. 25-37.
- **Hanna, M. A.**, 1987, Processing vegetable oils for non-food oil. Paper, presented at the 1987 Winter Meeting of American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI, no. 87, pp1584
- **Kartika I. Amalia, P.Y. Pontalier, L. Rigal**, 2005, Extraction of sunflower oil by twin screw extruder:Screw configuration and operating condition effects, Bioresurse Technology, pp 1-11.
- **Kemp William H.**, 2006, Biodiesel Basics and Beyond: A Comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm, Ed. Aztext Press, pp. 81-84.
- **Kusy, P. E.**, 1982, Transesterification of vegetable oils for fuels. *Proc. Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels*. American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI, pp. 127-37.
- **Lauson Harry**, 1999, Aceites y Grasas Alimentarios, Tecnología, Utilización y Nutrición, traducido por Dr, Francisco Javier Carballo García. Zaragoza, España. Ed. Acribia S.A., pp 1-65.
- **Larosa J. Rodolfo**, 2004, Proceso para la producción de BIODIESEL(metilester o esteres metílicos de ácidos grasos), refinación de glicerina.
- **Luna Bonilla Felipe**, 2002, El Biodiesel, fuente alterna de energía, Tesis Profesional Universidad Autónoma de Chapingo, pp. 9-10.
- **Mandar A. Kelkar**, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, 5 de Abril de 2007, Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation, Chemical Engineering Department, Institute of Chemical Technology, University of Mumbai.
- **Nagao Aabd Yamazaki M.**, 1990, "Iopid of Sunflower Sedes Produces in Japan" . J. Am. Oil Chem. Soc. Vol. 60. No.9., pp 1654-1658.

- **Peterson C. L., Reece D. L., Cruz R. y Thompson J.**, 1992, A comparison of ethyl and methyl esters of vegetable oil as diesel fuel substitute. Liquid-fuels from renewable resources. *Proc. Alternative Energy Conf.*, American Society of Agricultural Engineers, pp. 99-110.
- **Propuesta de Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, Diputados Federales**, 2007.
- **Proyecto “Planta de producción de biodiesel a partir de aceites y grasas comestibles gastadas”**, Julio 2007, Ibarra Martínez Elías, Garrido Martínez Daniel, Jiménez Colín Karina, Maya Romero Amparo, Nohpal Jiménez Xaman, Ruiz Arrieta Diana.
- **Ragnar Ohlson**, 1992, Modern Processing of Rapessed. K. Am. Oil Chem Soc. col. 69. no.3, pp.195-198.
- **Resumen Informativo del D.F., Dirección de Comunicación Social del Gobierno del D.F.** Dirección de Información de Síntesis, Organismos descentralizados, Delegación Miguel Hidalgo, 21 de enero de 2007.
- **Schwab A. W. y Pryde E. H.**, 1985, Triglyceride-methanol microemulsion. J. Dispersion Sci. Technol., 6 (5), pp 563-74.
- **Secretaría de Energía, SENER**, 2006, “Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México”.
- **SEMARNAT, NOM-052-SEMARNAT-2005**, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismo y los limites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- **SEMARNAT, NOM-155-SCFI-2003**, Leche, fórmula láctea y producto lácteo combinado-denominaciones, especificaciones fisicoquímicas, información comercial y métodos de prueba.
- **Yusuf Ali y M.A. Hanna**, 1994, Alternative diesel fuels from vegetable Oils, Great Britain, pp 1-11.
- **Zhang Y.**, 21 de Enero de 2003, M.A. Dub, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, Canadá, Bioresource Technology, pp 6-8.

- **Ziller Steve**, 1996, Grasas y aceites alimentarios, Traducido por Juan Luis de la fuente. Ed Acribia S.A. Zaragoza, España, pp 1-11, 34- 53.

Referencias electrónicas consultadas

- **ABC Biodiesel Venezuela**
<http://www.abcbiodiesel.com.ve/index.htm>, consultada 20/02/2007.
- **Aceite Capullo, ¿Sabes dónde tirar el aceite del sartén luego de freír algo en casa?**,
http://www.capullo.com.mx/index.asp?action=content.main&pID=2&id_content=156, consultada 26/06/2008.
- **Aceites Santa Ana** <http://www.aceitesantana.com/historia.htm> , consultada 02/02/2008
- **BEKON**, Energy Technologies GMBH& Co. KG, Producción de biogás a través de fermentación seca de biomasa: La solución para el tratamiento de residuos sólidos orgánicos urbanos e industriales. <http://www.bekon-energy.de/Spanisch/Info%20spanisch%20format%203.pdf>, consultada 25/08/2008.
- **Biodiesel, Alberta Research Council.**
<http://www.biofuels.arc.ab.ca/Biofuels/Specifications/EN+14214+2003/Default.ksi>, Acceso 18/03/2008
- **BIODIESEL FUEL GLOSSARY**, <http://www.spinninglobe.net/glossary.htm> consultada 12/03/2008.
- **Biocarburentes Magazine**, Biocarbu WEB, 2006, Bioetanol
<http://www.biocarburantesmagazine.com/index.php?option=content&task=view&id=12>, consultada 23/11/2007.
- **Centro de Información Paraquat**, Producción mundial de palma de aceite,
<http://paraquat.com/Default.aspx?tabid=1203> consultada 24/10/2007.
- **Ciria J. Ignacio**, WEARCHECK IBERICA, propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel

- <http://www.wearcheckiberica.es/Documentacion/Doctecnica/combustibles.asp>, consultada 30/11/2007.
- **Collaborative Biodiesel Tutorial**, Breaking Emulsions, <http://www.biodieselcommunity.org/breakingemulsions/>, consultada 20/01/2008.
 - **Collaborative Biodiesel Tutorial**, 3/27 Conversión Test, <http://www.biodieselcommunity.org/methanoltest/> consultada 20/01/2008.
 - **CORPODIB**, Corporación para el Desarrollo Industrial de la Biotecnología y Producción Limpia, Estado del Arte de las Tecnologías de Producción de Biodiesel, pp 350,351. <http://www.si3ea.gov.co/si3ea/documentos/documentacion/Biodiesel/Capitulo%207.pdf>, consultada 25/08/2008.
 - **DESMET BALLESTRA**, Tecnología para la producción de Biodiesel <http://www.greenpowerconferences.com/biofuelsmarkets/documents/GabrielAlonso.pdf>, consultada 25/08/2008.
 - **DINAMA**, *glosario de medio ambiente*, Uruguay http://www.mvotma.gub.uy/dinama/index.php?option=com_glossary&Itemid=120&catid=52&func=display&search=Demanda+bioquimica+de+oxigeno&search_type=1, consultada 13/03/2008.
 - **El olivo, un árbol para la historia** <http://www.herogra.net/Publicaciones/olivo2.htm> , consultada 02/02/2008
 - **Informe CSIRO** (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), Biodiesel could reduce greenhouse gas emissions, <http://www.csiro.au/news/BiodieselBlends.html>, acceso 10/12/2007.
 - **Industria, Aceites y grasas, aceites de semillas oleaginosas.** <http://www.agroinformacion.com/aceites-grasas.aspx>, consultada 20/09/2007.
 - **Journey to Forever**, Keith Addison, <http://journeytoforever.org/>, consultada 27/08/2007.

- **National Sustainable Agriculture Information Service** ATTRA, Biodiesel- A Primer, USA, <http://attra.ncat.org/attra-pub/biodiesel.html>, consultada 18/02/2008.

- **PEMEX, Volumen de las Importaciones de Productos Petrolíferos, Gas Natural y Petroquímicos,**
http://www.pemex.com/files/dcpe/petro/eimporpetro_esp.pdf , consultada 07/07/2008
- **PEMEX, Valor y Volumen de Ventas Internas de Productos Petrolíferos y Gas Natural,**
http://www.pemex.com/files/dcpe/petro/evalorventas_esp.pdf ,
http://www.pemex.com/files/dcpe/petro/evolumenventas_esp.pdf consultada 07/07/2008
- **Presentación de la Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles, A.C. (ANIAME).**
<http://www.infoserca.gob.mx/ponencias/ConferenciaASERCASept2003Dia positivas.pdf> , consultada 15/10/2007.
- **Rohm and Haas**, Specially Polymer Technology, Amberlite BD10DRY
http://www.biodiesel.com.ar/download/foroglobalbioenerros07/Nasi_Juan_Martin_Proceso_de_Purificacion_en_seco_Biodiesel.pdf, consultada 25/08/2008.
- **SAGARPA , Boletín 30 de Octubre 2004**
<http://www.sagarpa.gob.mx/cgcs/boletines/2004/octubre/B258.htm>, consultada 19/09/2007.
- **SAGARPA, Cultivo de la Palma en el Estado de Chiapas**
<http://www.sagarpa.gob.mx/dlg/chiapas/agricultura/Perennes/palma.htm>, consultado 20/08/07.

- **The National Biodiesel Board (NBB)**
http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/BDSpec.PDF acceso
08/01/2007
- **Universidad de Buenos Aires**, Facultad de Ingeniería, Apuntes de
Técnicas Energéticas, Biodiesel,
<http://www.fi.uba.ar/materias/6756/Biodiesel%201C%2007.pdf> consultada
15/08/07.
- **Yokayo biofuels**, 150 Perry Street, Ukiah, California, USA
http://www.ybiofuels.org/bio_fuels/history_biofuels.html, consultada
5/12/2007.

ANEXO A

Estandar ASTM, EN 14214:2003 y DIN/ISO para Biodiesel SPECIFICATION FOR BIODIESEL (B100) – ASTM D6751-07b

Property	ASTM Method	Limits	Units
Calcium & Magnesium, combined	EN 14538	5 max	ppm (ug/g)
Flash Point (closed cup)	D 93	93 min.	Degrees C
Alcohol Control (One of the following must be met)			
1. Methanol Content	EN14110	0.2 Max	% volume
2. Flash Point	D93	130 Min	Degrees C
Water & Sediment	D 2709	0.05 max.	% vol.
Kinematic Viscosity, 40 C	D 445	1.9 - 6.0	mm ² /sec.
Sulfated Ash	D 874	0.02 max.	% mass
Sulfur			
S 15 Grade	D 5453	0.0015 max. (15)	% mass (ppm)
S 500 Grade	D 5453	0.05 max. (500)	% mass (ppm)
Copper Strip Corrosion	D 130	No. 3 max.	
Cetane	D 613	47 min.	
Cloud Point	D 2500	Report	Degrees C
Carbon Residue 100% sample	D 4530*	0.05 max.	% mass
Acid Number	D 664	0.50 max.	mg KOH/g
Free Glycerin	D 6584	0.020 max.	% mass
Total Glycerin	D 6584	0.240 max.	% mass
Phosphorus Content	D 4851	0.001 max.	% mass
Distillation, T90 AET	D 1160	380 max.	Degrees C
Sodium/Potassium, combined	EN 14538	5 max	ppm
Oxidation Stability	EN 14112	3 min	hours

Workmanship Free of undissolved water, sediment, & suspended matter
BOLD = 8Q-9000 Critical Specification Testing Once Production Process Under Control

* The carbon residue shall be run on the 100% sample.

Fuente: The National Biodiesel Board (NBB), 2007

A continuación se presenta la especificación técnica del biodiesel en la que se indican los límites así como los métodos de ensayo según las normativas ASTM y DIN/ISO

Property	Test Method		Units	Limits
	United States	International		
Density @ 15°C	ASTM D1298	DIN/ISO 3675	Fuel Specific Properties g/cm ³	0.86-0.90
Viscosity @ 40°C	ASTM D445	DIN/ISO 3104	mm ² /s	4.0-6.0
Flash Point	ASTM D93	DIN/ISO 22719	°C	100 min
Cold Filter Plugging - Summer - Winter	ASTM D4539	DIN EN 116	°C	0 6 below ambient
Pour Point - Summer - Winter	ASTM D97	ISO 3016	°C	-9 max -20 max
Sulfur Content	ASTM D2622	ISO 8754	% weight	0.01 max
Distillation - 10% Evaporation - 90% Evaporation	ASTM D1160	ISO 340	°C	To Be Determined 345
Carbon Residue, Conradson (CCR)	ASTM D189	DIN/ISO 10370	% weight	0.5 max
Cetane Number	ASTM D613	ISO 5165		45 min
Ash Content	ASTM D482	DIN 51575 ISO 6245	mg/kg	0.02 max
Water Content	ASTM D1796	DIN51777-1 ISO3733	g/m ³	500 max
Particulate Matter	DIN 51419	DIN 51419		15
Copper Corrosion	ASTM D130	DIN/ISO 2160		No.1
Oxidation Stability	ASTM D2274	IP 306 mod.	mg/100 mL	15 max
Esterification			% volume	98.0 min
Acid Value	ASTM D664	DIN 51558	mg NaOH/g	0.5 max
Methanol Content	GC Method	DIN 51608	% weight	0.2 max
Monoglycerides	GC Method	DIN 51609	% weight	0.8 max
Diglycerides	GC Method	DIN 51609	% weight	0.2 max
Triglycerides	GC Method	DIN 51609	% weight	0.2 max
Free Glycerin	GC Method	DIN 51609	% weight	0.02 max
Total Glycerin	GC Method	DIN 51609	% weight	1.2 max
Iodine Number	DIN 53241 or IP 84/81	DIN 53241 or IP 84/81	cg I ₂ /g	110 max
Phosphorus Content	DGF C-V14	DIN 51440-1	mg/kg	0.2

Fuente: Larosa, 2004

EN 14214:2003

EN 14214:2003 (E) Automotive Fuels - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines - Requirements and Test Methods

Generally Applicable Requirements and Test Methods

Property	Unit	Minimum	Maximum	Test Method
Ester Content	% (m/m)	96.5		prEN 14103
Density @ 15 °C	kg/m ³ ;	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosity @ 40 °C	mm ²	3.5	5.0	EN ISO 310
Flash Point	°C	Above 101		ISO / CD 3679
Sulfur Content	mg/Kg		10	
Carbon Residue (10% Bottoms)	% (m/m)		0.3	EN ISO 10370
Cetane Number		51.0		EN ISO 5165
Sulphated Ash Content	% (m/m)		0.02	ISO 3987
Water Content	mg/Kg		500	EN ISO 12937
Total Contamination	mg/Kg		24	EN 12662
Copper Strip Corrosion (3hr @ 50 °C)	rating	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Thermal Stability				
Oxidation Stability, 110 °C	hours	6		pr EN 14112
Acid Value	mg KOH/g		0.5	pr EN 14104
Iodine Value			120	pr EN 14111
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)		12	pr EN 14103
Polyunsaturated (>= 4 double bonds) methyl esters	% (m/m)		1	
Methanol Content	% (m/m)		0.2	pr EN 14110
Monoglyceride Content	% (m/m)		0.8	pr EN 14105
Diglyceride Content	% (m/m)		0.2	pr EN 14105
Triglyceride Content	% (m/m)		0.2	pr EN 14105
Free Glycerol	% (m/m)		0.02	pr EN 14105 pr EN 14106
Total Glycerol	% (m/m)		0.25	pr EN 14105
Alkaline Metals (Na + K)	mg/Kg		5	pr EN 14108 pr EN 14109
Phosphorus Content	mg/Kg		10	pr EN 14107

Fuente: Biodiesel, Alberta Research Council, 2008

ANEXO B

TABLA DE DISTRIBUCIÓN F DE FISHER CON PROBABILIDAD DE 0.05

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	50	60	70	80	100	120
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	243.90	245.95	248.02	249.05	250.10	251.14	251.77	252.20	252.50	252.72	253.04	253.25
2	18.513	19.000	19.164	19.247	19.296	19.329	19.353	19.371	19.385	19.396	19.412	19.429	19.446	19.454	19.463	19.471	19.476	19.48	19.48	19.48	19.48	19.49
3	10.128	9.552	9.277	9.117	9.013	8.941	8.887	8.845	8.812	8.785	8.745	8.703	8.660	8.638	8.617	8.594	8.581	8.572	8.566	8.561	8.554	8.549
4	7.709	6.944	6.591	6.388	6.256	6.163	6.094	6.041	5.999	5.964	5.912	5.858	5.803	5.774	5.746	5.717	5.699	5.688	5.679	5.673	5.664	5.658
5	6.608	5.786	5.409	5.192	5.050	4.950	4.876	4.818	4.772	4.735	4.678	4.619	4.558	4.527	4.496	4.464	4.444	4.431	4.422	4.415	4.405	4.398
6	5.987	5.143	4.757	4.534	4.387	4.284	4.207	4.147	4.099	4.060	4.000	3.938	3.874	3.841	3.808	3.774	3.754	3.74	3.73	3.722	3.712	3.705
7	5.591	4.737	4.347	4.120	3.972	3.866	3.787	3.726	3.677	3.637	3.575	3.511	3.445	3.410	3.376	3.340	3.319	3.304	3.294	3.286	3.275	3.267
8	5.318	4.459	4.066	3.838	3.688	3.581	3.500	3.438	3.388	3.347	3.284	3.218	3.150	3.115	3.079	3.043	3.020	3.005	2.994	2.986	2.975	2.967
9	5.117	4.256	3.863	3.633	3.482	3.374	3.293	3.230	3.179	3.137	3.073	3.006	2.936	2.900	2.864	2.826	2.803	2.787	2.776	2.768	2.756	2.748
10	4.965	4.103	3.708	3.478	3.326	3.217	3.135	3.072	3.020	2.978	2.913	2.845	2.774	2.737	2.700	2.661	2.637	2.621	2.609	2.601	2.588	2.580
11	4.844	3.982	3.587	3.357	3.204	3.095	3.012	2.948	2.896	2.854	2.788	2.719	2.646	2.609	2.570	2.531	2.507	2.490	2.478	2.469	2.457	2.448
12	4.747	3.885	3.490	3.259	3.106	2.996	2.913	2.849	2.796	2.753	2.687	2.617	2.544	2.505	2.466	2.426	2.401	2.384	2.372	2.363	2.350	2.341
13	4.667	3.806	3.411	3.179	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.604	2.533	2.459	2.420	2.380	2.339	2.314	2.297	2.284	2.275	2.261	2.252
14	4.600	3.739	3.344	3.112	2.958	2.848	2.764	2.699	2.646	2.602	2.534	2.463	2.388	2.349	2.308	2.266	2.241	2.223	2.210	2.201	2.187	2.178
15	4.543	3.682	3.287	3.056	2.901	2.790	2.707	2.641	2.588	2.544	2.475	2.403	2.328	2.288	2.247	2.204	2.178	2.160	2.147	2.137	2.123	2.114
16	4.494	3.634	3.239	3.007	2.852	2.741	2.657	2.591	2.538	2.494	2.425	2.352	2.276	2.235	2.194	2.151	2.124	2.106	2.093	2.083	2.068	2.059
17	4.451	3.592	3.197	2.965	2.810	2.699	2.614	2.548	2.494	2.450	2.381	2.308	2.230	2.190	2.148	2.104	2.077	2.058	2.045	2.035	2.020	2.011
18	4.414	3.555	3.160	2.928	2.773	2.661	2.577	2.510	2.456	2.412	2.342	2.269	2.191	2.150	2.107	2.063	2.035	2.017	2.003	1.993	1.978	1.968
19	4.381	3.522	3.127	2.895	2.740	2.628	2.544	2.477	2.423	2.378	2.308	2.234	2.155	2.114	2.071	2.026	1.999	1.980	1.966	1.955	1.940	1.930
20	4.351	3.493	3.098	2.866	2.711	2.599	2.514	2.447	2.393	2.348	2.278	2.203	2.124	2.082	2.039	1.994	1.966	1.946	1.932	1.922	1.907	1.896
21	4.325	3.467	3.072	2.840	2.685	2.573	2.488	2.420	2.366	2.321	2.250	2.176	2.096	2.054	2.010	1.965	1.936	1.916	1.902	1.891	1.876	1.866
22	4.301	3.443	3.049	2.817	2.661	2.549	2.464	2.397	2.342	2.297	2.226	2.151	2.071	2.028	1.984	1.938	1.909	1.889	1.875	1.864	1.849	1.838
23	4.279	3.422	3.028	2.796	2.640	2.528	2.442	2.375	2.320	2.275	2.204	2.128	2.048	2.005	1.961	1.914	1.885	1.865	1.850	1.839	1.823	1.813
24	4.260	3.403	3.009	2.776	2.621	2.508	2.423	2.355	2.300	2.255	2.183	2.108	2.027	1.984	1.939	1.892	1.863	1.842	1.828	1.816	1.800	1.790
25	4.242	3.385	2.991	2.759	2.603	2.490	2.405	2.337	2.282	2.236	2.165	2.089	2.007	1.964	1.919	1.872	1.842	1.822	1.807	1.796	1.779	1.768
26	4.225	3.369	2.975	2.743	2.587	2.474	2.388	2.321	2.265	2.220	2.148	2.072	1.990	1.946	1.901	1.853	1.823	1.803	1.788	1.776	1.76	1.749
27	4.210	3.354	2.960	2.728	2.572	2.459	2.373	2.305	2.250	2.204	2.132	2.056	1.974	1.930	1.884	1.836	1.806	1.785	1.770	1.758	1.742	1.731
28	4.196	3.340	2.947	2.714	2.558	2.445	2.359	2.291	2.236	2.190	2.118	2.041	1.959	1.915	1.869	1.820	1.790	1.769	1.754	1.742	1.725	1.714
29	4.183	3.328	2.934	2.701	2.545	2.432	2.346	2.278	2.223	2.177	2.104	2.027	1.945	1.901	1.854	1.806	1.775	1.754	1.738	1.726	1.71	1.698
30	4.171	3.316	2.922	2.690	2.534	2.421	2.334	2.266	2.211	2.165	2.092	2.015	1.932	1.887	1.841	1.792	1.761	1.740	1.724	1.712	1.695	1.683
35	4.121	3.267	2.874	2.641	2.485	2.372	2.285	2.217	2.161	2.114	2.041	1.963	1.878	1.833	1.786	1.735	1.703	1.681	1.665	1.652	1.635	1.623
40	4.085	3.232	2.839	2.606	2.449	2.336	2.249	2.180	2.124	2.077	2.003	1.924	1.839	1.793	1.744	1.693	1.660	1.637	1.621	1.608	1.589	1.577
45	4.057	3.204	2.812	2.579	2.422	2.308	2.221	2.152	2.096	2.049	1.974	1.895	1.808	1.762	1.713	1.660	1.626	1.603	1.586	1.573	1.554	1.541
50	4.034	3.183	2.790	2.557	2.400	2.286	2.199	2.130	2.073	2.026	1.952	1.871	1.784	1.737	1.687	1.634	1.599	1.576	1.558	1.544	1.525	1.511
60	4.001	3.150	2.758	2.525	2.368	2.254	2.167	2.097	2.040	1.993	1.917	1.836	1.748	1.700	1.649	1.594	1.559	1.534	1.516	1.502	1.481	1.467
70	3.978	3.128	2.736	2.503	2.346	2.231	2.143	2.074	2.017	1.969	1.893	1.812	1.722	1.674	1.622	1.566	1.530	1.505	1.486	1.471	1.45	1.435
80	3.960	3.111	2.719	2.486	2.329	2.214	2.126	2.056	1.999	1.951	1.875	1.793	1.703	1.654	1.602	1.545	1.508	1.482	1.463	1.448	1.426	1.411
90	3.947	3.098	2.706	2.473	2.316	2.201	2.113	2.043	1.986	1.938	1.861	1.779	1.688	1.639	1.586	1.528	1.491	1.465	1.445	1.429	1.407	1.391
100	3.936	3.087	2.696	2.463	2.305	2.191	2.103	2.032	1.975	1.927	1.850	1.768	1.676	1.627	1.573	1.515	1.477	1.450	1.430	1.415	1.392	1.376
120	3.920	3.072	2.680	2.447	2.290	2.175	2.087	2.016	1.959	1.910	1.834	1.750	1.659	1.608	1.554	1.495	1.457	1.429	1.408	1.392	1.369	1.352

Fuente: Instituto Tecnológico de Chihuahua, 2008

GLOSARIO

Aceite: Es un material similar que es líquido a temperatura ambiente, algunos ejemplos de aceites son los de canola, germen de maíz, semilla de algodón, soja y girasol. [Lauson, 1999]

Aceites Vegetales Usados(AVU): En general a los aceites que han perdido sus propiedades iniciales.

Aceite Virgen (AV): Son los aceites que no han perdido sus propiedades iniciales por uso humano.

Biodiesel: Ester monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables (aceites vegetales o grasas animales), para ser utilizados en motores Diesel (ASTM).

Biodiesel (BD): es el combustible hecho a través de alcohol y derivado en esteres de aceites y grasas de fuentes biológicas renovables [Yusuf et al, 1994].

Biogas: Combustible generado a partir de la digestión anaerobia.

CRETIB: Corrosividad, Reactividad, Explosividad, Toxicidad, Inflamabilidad, Biológico Infeccioso [NOM-052-SEMARNAT-2005].

DBO: Demanda Bioquímica de Oxígeno, Es el oxígeno que requieren las bacterias para oxidar la materia orgánica soluble en condiciones controladas de prueba. (MANUAL DEL AGUA/NALCO) [DINAMA].

DQO: Demanda Química de Oxígeno, Medida de la cantidad de materia orgánica y de otras sustancias reductoras en el agua. (MANUAL DEL AGUA/NALCO) [DINAMA].

Éster: cualquier compuesto de cadena larga formado cuando un ácido y un alcohol son mezclados. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (Acetato de Metilo) este es un éster simple.

Esterificación: proceso para crear aceite vegetal(un triglicérido), y metóxido de sodio. Este proceso es idéntico a la transesterificación, solo que es un proceso previo.

FAME:Fatty Acid Methyl Ester.

Glicerina: Subproducto de la producción de biodiesel $\text{CH}_2\text{-OH--CH-OH--CH}_2\text{-OH}$.

Grasa: Es un lípido natural, este material es mas o menos sólido a temperatura ambiente (70-75 °F, 21, 1-23.9 °C) [Clyde, 1999].

H_2SO_4 : Ácido Sulfúrico.

Metanol: alcohol metílico- CH_3OH .

Metóxido de sodio: Compuesto formado de la disolución de hidróxido de sodio en metanol, corresponde a la fórmula $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ [ABC Biodiesel Venezuela, 2008].

NaOH: Hidróxido de Sodio.

pH: medición de la alcalinidad o acidez de una solución.

Transesterificación: proceso de crear esteres a partir de aceite vegetal (un triglicérido), y metóxido de sodio. Los productos son glicerina, metil estearato, metil oleato y metil linoleato (dependiendo del aceite que se utilice) [Yustuf et al, 1994].

