



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Optimización del proceso de obtención de
biodiesel a partir de aceite de cocina
usado.**

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

**PRESENTA:
FRANCISCO JAVIER BRAVO DE ANDA**



MÉXICO, D. F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Lucio Antonio Reyes Chumacero

VOCAL: Profesor: Rocio Pozas Horcasitas

SECRETARIO: Profesor: Lino Joel Reyes Trejo

1er SUPLENTE: Profesor: José Luis Galvan Madrid

2° SUPLENTE: Profesor: Guillermina Yazmin Arellano Salazar

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

1) DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA UNAM. LABORATORIOS L-208 DE QUÍMICA ORGÁNICA Y L-111 DE FISICOQUÍMICA.

2) LABORATORIO DE PRODUCTOS NATURALES, ÁREA DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE PREPARATORIA AGRÍCOLA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHAPINGO.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Lino Joel Reyes Trejo

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Benito Reyes Trejo

SUSTENTANTE:

Francisco Javier Bravo de Anda

ÍNDICE

Índice de Gráficas.....	V
Índice de Tablas.....	VII
Índice de Figuras.....	IX
Índice de Diagramas.....	X
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo general.....	3
2.2 Objetivos particulares.....	3
3. HIPÓTESIS.....	3
4. MARCO TEÓRICO.....	4
4.1 Problemática energética mundial.....	4
4.2 Problemática energética en México.....	6
4.3 Impacto ambiental de los combustibles fósiles.....	7
4.4 Energías renovables.....	9
4.5 Biocombustibles.....	12
4.5.1 Clasificación de biocombustibles.....	13
4.6 Ejemplos de biocombustibles.....	15
4.6.1 Producción de biocombustible a partir de aceites.....	17
4.7 Biodiesel.....	18
4.7.1 Materias primas para la obtención de biodiesel.....	19

4.7.2 Composición química de los aceites.....	20
4.7.3 Materia prima para la producción de biodiesel.....	21
4.7.4 Costos de producción de biodiesel.	24
4.7.5 Ventajas del uso de biodiesel.....	25
4.8 Transesterificación de triglicéridos.....	27
4.8.1 Transesterificación en medio ácido.....	28
4.8.2 Transesterificación heterogénea.....	30
4.8.3 Transesterificación catalizada por enzimas.....	31
4.8.4 Transesterificación supercrítica.....	32
4.8.5 Transesterificación con ayuda de disolvente (Biox).....	33
4.8.6 Transesterificación en medio básico.....	34
4.9 Parámetros que afectan el rendimiento de la reacción de transesterificación en medio básico.....	37
4.9.1 Relación MeOH/AVU (% v/v).....	37
4.9.2 Cantidad de NaOH (% m/m)	38
4.9.3 Tiempo de reacción.....	39
4.9.4 Temperatura de reacción.....	40
4.10 Parámetros de calidad en el biodiesel.....	40
5. METODOLOGÍA.....	50
5.1 Materia Prima.....	50
5.2 Pretratamiento del AVU.....	50
5.2.1 Pretratamiento acuoso.....	51
5.2.2 Pretratamiento en medio básico.....	51

5.2.3	Pretratamiento en medio ácido.....	51
5.3	Obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal usado de cocina.....	52
5.3.1	Efecto de la concentración de metanol	53
5.3.2	Efecto de la concentración de catalizador (NaOH)	54
5.3.3	Efecto del tiempo de reacción.....	54
5.3.4	Efecto de la temperatura de reacción.....	54
5.4	Caracterización del aceite, el biodiesel y las mezclas diesel/biodiesel.....	56
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
6.1	Propiedades del aceite vegetal usado de cocina.....	59
6.1.1	Índice de acidez del aceite vegetal usado.....	59
6.1.2	Entalpía de combustión del aceite vegetal usado.....	60
6.1.3	Densidad del aceite vegetal usado.....	60
6.1.4	Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado.....	61
6.2	Pretratamiento del aceite vegetal usado.....	63
6.2.1	Pretratamiento acuoso.....	63
6.2.2	Pretratamiento en medio básico.....	63
6.2.3	Pretratamiento en medio ácido.....	64
6.2.4	Comparación de los métodos de pretratamiento.....	64
6.3	Reacción de transesterificación y la variación de parámetros.....	66
6.3.1	Relación MeOH/AVU (% v/v).....	67
6.3.2	Cantidad de NaOH (% m/m).....	70

6.3.3 Tiempo de reacción.....	72
6.3.4 Temperatura de reacción.....	74
6.3.5 Condiciones óptimas de reacción.....	76
6.4 Propiedades del biodiesel y sus mezclas a partir del aceite vegetal usado de cocina.....	77
6.4.1 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos.....	77
6.4.2 Densidad.....	79
6.4.3 Viscosidad cinemática.....	81
6.4.4 Índice de acidez.....	84
6.4.5 Entalpía de combustión.....	85
7. CONCLUSIONES.....	87
8. BIBLIOGRAFÍA.....	88
9. ANEXO.....	98

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Demanda mundial de petróleo por sector en el 2012.....	5
Gráfica 2. Oferta y demanda de petróleo a nivel mundial (miles de barriles al día).....	5
Gráfica 3. Balance Nacional de Energía: Consumo final de energía por sector.....	7
Gráfica 4. Distribución del consumo de energía mundial en el 2010.	9
Gráfica 5. Densidad del aceite vegetal usado en función de la temperatura.....	61
Gráfica 6. Viscosidad cinemática de aceite vegetal usado en función de la temperatura.....	62
Gráfica 7. Índice de acidez del AVU sometido a diferentes pretratamientos	65
Gráfica 8. Efecto del porcentaje en volumen, de metanol/AVU para la transesterificación. Condiciones de reacción: 60 minutos, 60 °C, con 0.5 g de NaOH.....	69
Gráfica 9. Efecto del porcentaje en peso, de NaOH/AVU para la transesterificación. Condiciones de reacción: 60 minutos, 60 °C, con 15 ml de MeOH.....	71
Gráfica 10. Efecto en el tiempo de reacción para la transesterificación. Condiciones de reacción: 60 °C, con 15 ml de MeOH y 0.6 % m/m de NaOH.....	73
Gráfica 11. Efecto en la temperatura de reacción para la transesterificación. Condiciones de reacción: 15 ml de MeOH, 0.6 % m/m de NaOH y 60 minutos.....	75
Gráfica 12. Comparación de la densidad entre el aceite vegetal usado y el del biodiesel.....	79
Gráfica 13. Variación en la densidad del biodiesel y sus mezclas con diesel.....	80
Gráfica 14. Variación de la densidad del biodiesel y sus mezclas con diesel dependiendo de la temperatura.....	81

Gráfica 15. Comparación de la viscosidad cinemática entre el aceite vegetal usado y el biodiesel.....	82
Gráfica 16. Variación en la viscosidad cinemática del biodiesel con sus mezclas con diesel.....	83
Gráfica 17. Variación de la viscosidad cenemática del biodiesel y sus mezclas con diesel dependiendo de la temperatura.....	84
Gráfica 18. Disminución en el índice de acidez de aceite vegetal usado a biodiesel.....	85
Gráfica 19. Comparación en la entalpía de combustión de diferentes mezclas de biodiesel y sus mezclas con diesel.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reservas probadas de crudo de los principales países productores.....	6
Tabla 2. Nombre, estructura y abreviatura de los ácidos grasos más comunes.	21
Tabla 3. Distribución del costo de la producción de biodiesel.	25
Tabla 4. Condiciones de reacción para la transesterificación en medio ácido.	30
Tabla 5. Condiciones de reacción para la transesterificación heterogénea.....	31
Tabla 6. Condiciones de reacción para la transesterificación catalizada por enzimas.....	32
Tabla 7. Condiciones de reacción para la transesterificación supercrítica.....	32
Tabla 8. Condiciones de reacción para la transesterificación en medio básico.....	36
Tabla 9. Especificaciones europeas y americanas para biodiesel (B100) y sus mezclas con diesel (B6-B20).....	42
Tabla 10. Propiedades del diesel fósil (PEMEX)	43
Tabla 11. Determinación del índice de acidez del aceite vegetal usado.....	59
Tabla 12. Densidad del aceite vegetal usado a diferentes temperaturas.....	60
Tabla 13. Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado a diferentes temperaturas.....	62
Tabla 14. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento acuoso.....	63
Tabla 15. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento en medio básico.....	64
Tabla 16. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento ácido.....	64
Tabla 17. Índice de acidez del aceite vegetal usado con los diferentes pretratamientos.....	65

Tabla 18. Variación de parametros en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. La condición subrayada fue la óptima para cada caso.....	67
Tabla 19. Rendimiento de las variaciones de metanol para la reacción de transesterificación.....	68
Tabla 20. Rendimiento de las variaciones de hidróxido de sodio para la reacción de transesterificación.....	70
Tabla 21. Rendimiento de la variaciones del tiempo de reacción de la transesterificación.....	73
Tabla 22. Rendimiento de las variaciones de la temperatura de reacción de la transesterificación.....	74
Tabla 23. Porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos contenidos en el biodiesel proveniente de aceite vegetal usado.....	78
Tabla 24. Densidad del aceite vegetal usado y el biodiesel a 20 ° C.....	79
Tabla 25. Densidad de las diferentes mezclas diesel-biodiesel a 20 ° C.....	80
Tabla 26. Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado y el biodiesel a 40 ° C.....	82
Tabla 27. Viscosidades de las diferentes mezclas diesel-biodiesel a 40 ° C.....	83
Tabla 28. Entalpía de combustion del biodiesel y sus mezclas con diesel.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa mundial representando la población por país en millones de habitantes del año 2012.	4
Figura 2. Ejemplo de una molécula de triglicérido. A la izquierda el glicerol, en la parte superior el ácido palmítico, en medio el ácido oléico y en la parte inferior el ácido alfa linoléico.	20
Figura 3. Reacción de transesterificación.....	27
Figura 4. Proceso para la reacción de transesterificación en medio ácido.....	28
Figura 5. Mecanismo de reacción de la reacción de transesterificación en medio ácido.....	29
Figura 6. Proceso para la reacción de transesterificación supercrítica.....	33
Figura 7. Proceso para la reacción de transesterificación con ayuda de cosolvente.....	34
Figura 8. Mecanismo de reacción de la transesterificación en medio básico.....	35
Figura 9. Proceso para la reacción de transesterificación en medio básico....	36

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.....	52
Diagrama 2. Variación de parámetros para la reacción de transesterificación.....	55

1. INTRODUCCIÓN

La energía es fundamental para el desarrollo de las civilizaciones modernas, la mayoría de esta proviene de combustibles fósiles y es bien sabido que estos son una fuente finita de energía. La disminución de los combustibles fósiles y la creciente dificultad para obtenerlos ocasiona un efecto negativo en el mercado. De igual manera, el daño ambiental y los problemas de salud que la combustión de gasolinas fósiles produce ha unido los esfuerzos de gobiernos, empresas privadas, instituciones académicas y organizaciones no gubernamentales para buscar fuentes alternas de energía, especialmente con características similares a la fósiles.

Una de las fuentes alternas de energía más prometedoras es la biomasa. Los aceite vegetales y las grasas animales, provenientes de esta, han atraído en particular la atención como fuente para producir un combustible similar al fósil. Este combustible alternativo se conoce como biodiesel.

El biodiesel es biodegradable, no es tóxico, su balance de emisión de CO₂ es casi nulo y puede usarse en motores de diesel sin ninguna modificación. Sin embargo, el uso de alimentos (aceites vegetales y grasas animales) para la producción de biodiesel ha recibido fuertes críticas ya que existen millones de personas que mueren al año por causa del hambre. De igual manera, el aumento en la demanda del aceite vegetal ocasionaría una tala innecesaria de bosques y selvas lo que llevaría a la destrucción de ecosistemas enteros.

El uso de aceite vegetal usado (AVU) para la producción de biodiesel resuelve el problema anterior y reduce problemas como la contaminación de cuerpos de agua, el bloqueo de sistemas de drenaje y la venta de segunda mano de este residuo.

Aunque producir biodiesel de punta es menos rentable que producir combustible fósil, se han llevado varios estudios a cabo para mejorar el rendimiento y la calidad del primero.

Considerando que el aceite vegetal usado de cocina es una mezcla de varios aceites, que provienen de diferentes fuentes y están sometidos a diferentes condiciones, las características de este varía y por lo tanto las características del biodiesel que se produce.

La presente investigación, tiene como finalidad investigar las condiciones óptimas para la producción de biodiesel a partir de una muestra representativa de aceite vegetal usado en medio básico y estudiar las propiedades del producto para determinar si podría ser usado de manera comercial en México según las normas internacionales.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Optimizar el proceso de obtención de biodiesel en medio básico (NaOH), empleando metanol (MeOH) y aceite vegetal usado (AVU) de cocina.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener las condiciones óptimas de pretratamiento de un AVU, empleando esterificación, lavado con agua y decantación de jabones.
- Obtener las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación básica del AVU pretratado. Considerando volumen de MeOH, cantidad de NaOH, tiempo y temperatura de reacción.
- Evaluar la calidad del biodiesel obtenido y sus mezclas con diesel fósil, determinando algunos de sus parámetros de calidad: densidad, perfil de ésteres metílicos, viscosidad cinemática, índice de acidez y entalpía de combustión.

3. HIPÓTESIS

El aceite vegetal usado de cocina representará una fuente viable de materia prima para producir biodiesel con las características adecuadas que imponen las normas internacionales para ser utilizado como un sustituto parcial o total del diesel fósil.

4. MARCO TEÓRICO

4.1 PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA MUNDIAL

Hoy en día, según el Buró de Censo de los Estados Unidos (BOC, 2014), existen 7.187 billones de personas que habitan el mundo. Se estima que para el 2050 la población mundial ascienda a 9.3 billones de habitantes y unque las tasas de crecimiento poblacional han disminuido en años recientes, la población mundial aumenta 1.2% al año, agregando así aproximadamente a 82 millones de habitantes en ese tiempo (Curson, 2012).

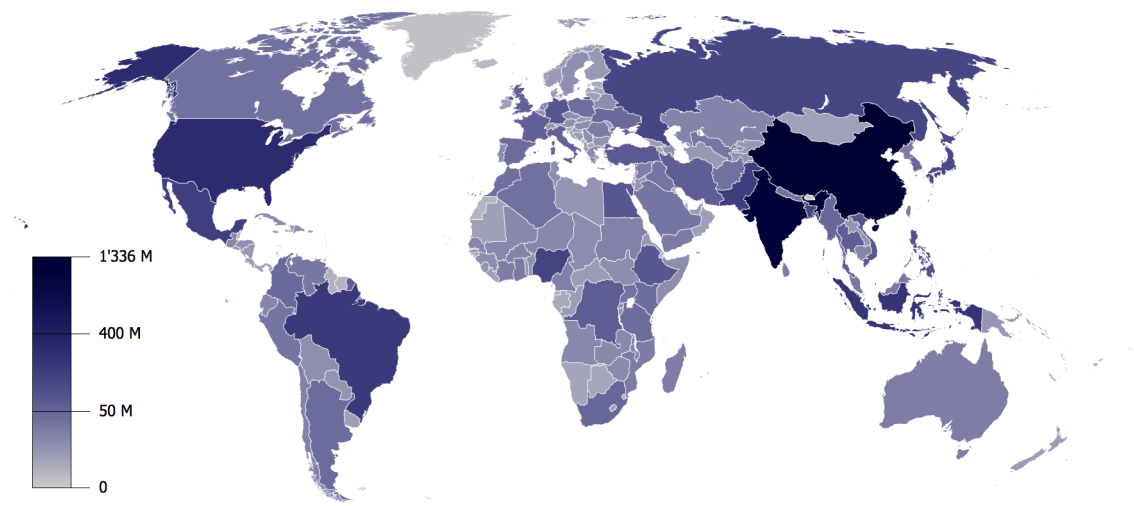
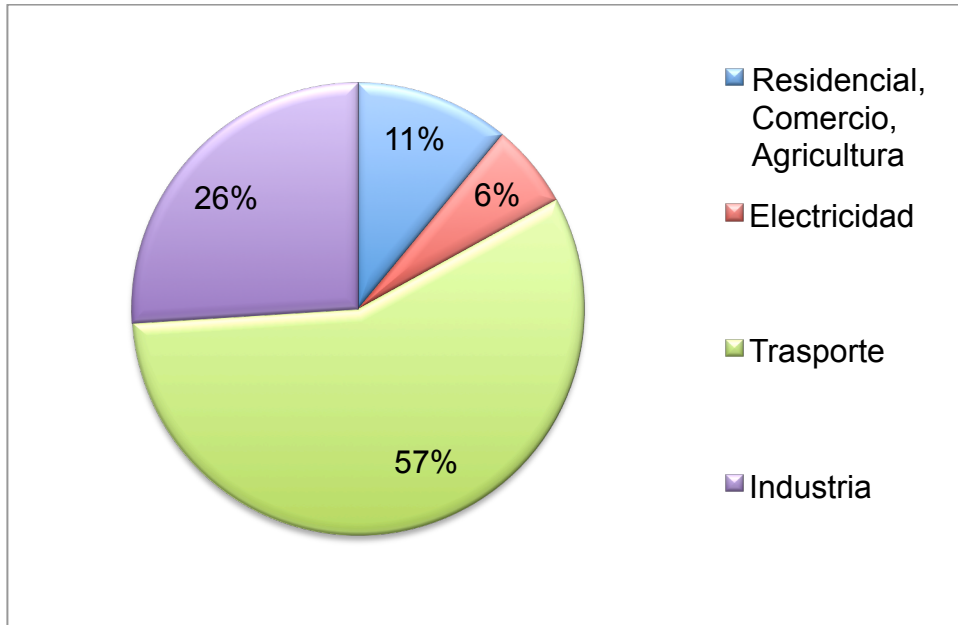


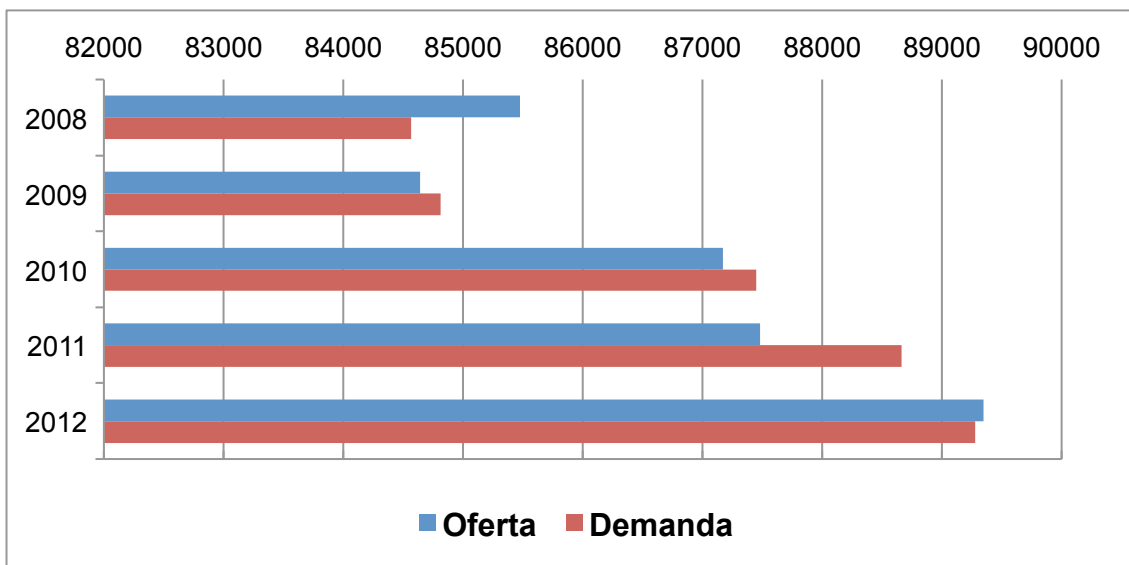
Figura 1. Mapa mundial representando la población por país en millones de habitantes del año 2012.

Cualquier actividad humana requiere el uso de combustible y para cumplir con la demanda de la población se debe de producir cada vez más de esta fuente de energía. Actualmente el 80% del combustible que se utiliza en el mundo proviene de fuentes fósiles: carbón, gas natural y petróleo (Armaroli *et al*, 2011). Hoy en día el sector que más energía requiere, es el sector del transporte (Sawin *et al*, 2012), ver gráfica 1.



Gráfica 1. Demanda mundial de petróleo por sector en el 2012.

Aunque el petróleo es una fuente básica de energía, este tiene varios inconvenientes. El primero y más importante desde el punto de vista económico, es que es una fuente no renovable de energía. Durante el transcurso de los años, la población ha logrado cubrir la demanda mundial de energía (EIA, 2013), aunque no específicamente del petróleo, teniéndose que apoyar en otros tipos de energía como el carbón, ver gráfica 2.



Gráfica 2. Oferta y demanda de petróleo a nivel mundial (miles de barriles al día).

Según PEMEX, el país que tiene mayores reservas de crudo probadas en todo el mundo es Arabia Saudita con 264, 520 miles de millones de barriles, seguido de Venezuela con 211, 170 miles de millones de barriles. Mexico se encuentra en el lugar 17 de los países productores con 11, 362 miles de millones de barriles (PEMEX, 2012), ver tabla 1.

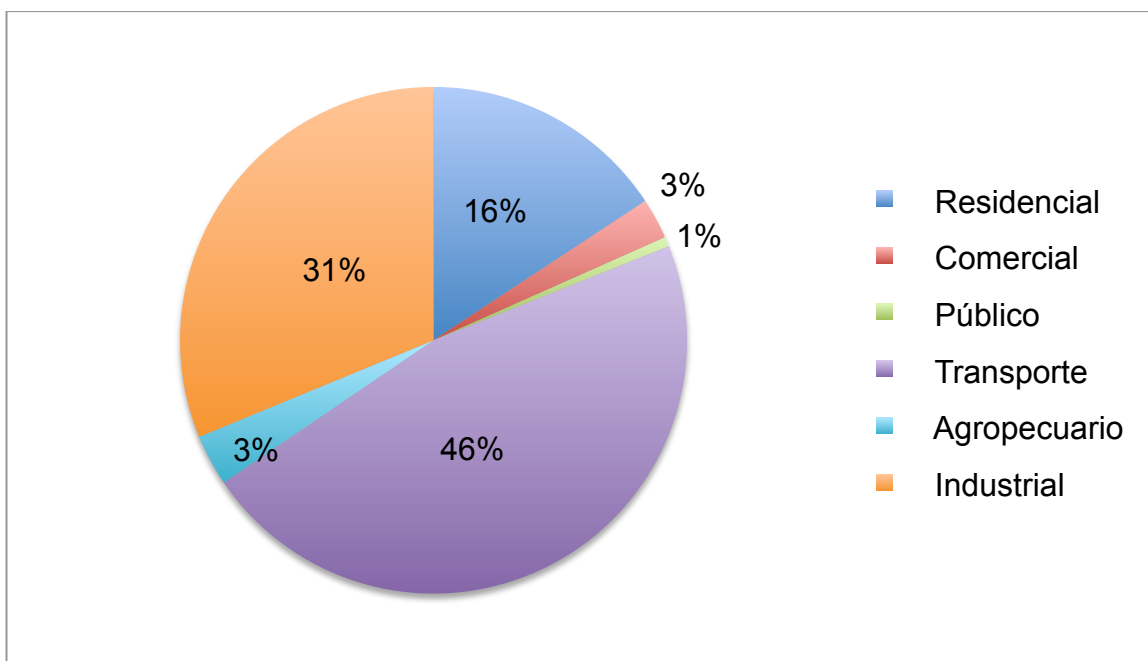
Tabla 1. Reservas probadas de crudo de los principales países productores.

Posición	País	Crudo (mmb)
1	Arabia Saudita	264 520
2	Venezuela	211 170
3	Canadá	173 625
4	Irán	151 170
5	Irak	143 100
6	Kuwait	101 500
7	Emiratos Arabes Unidos	97 800
8	Rusia	60 000
9	Libia	47 100
10	Nigeria	37 200
11	Kzajstán	30 000
12	Qatar	25 380
13	Estados Unidos de América	20 682
14	China	20 350
15	Brasil	13 987
16	Argelia	12 200
17	México	11 362

4.2 PROBLEMÁTICA ENERGÉTICA EN MÉXICO.

La población en México creció cinco veces en los últimos 60 años. En 1950 había 25.8 millones de personas mientras que en el 2010 se estimaron 112.3 millones (INEGI, 2006). Lo cual implica una mayor demanda de energía. En México, el 90% de la energía que se consume proviene de fuentes fósiles, 62% del petróleo y 28% del gas natural (PEMEX, 2012). A diferencia de México, en los países desarrollados el porcentaje de energía proveniente de fuentes fósiles ha llegado a disminuir hasta un 60% (PEMEX, 2012). En 2011, las importaciones de crudo se expandieron en un total de 29 billones de dólares, 6 veces mas que en el 2000, dependiendo así, de otras economías dejándonos a la intemperie energética mundial (Reyes *et al*, 2012).

En México, el sector de transporte es aquel que demanda más energía con 46% de la demanda total, como se muestra en la gráfica 3. Este sector representa el 42% de las emisiones de CO₂ en el país (Sheinbaum *et al*, 2013). México ocupa el lugar número 13 a nivel mundial en cuanto a emisiones de estos gases se refiere (CCIC, 2007).



Gráfica 3. Balance Nacional de Energía: Consumo final de energía por sector.

4.3 IMPACTO AMBIENTAL DE LOS COMBUSTIBLES FÓSILES

Se estima que la energía derivada de fuentes fósiles causa daños a la salud por aproximadamente 120 billones de dolares y daños al medio ambiente de entre 7 a 700 billones de dolares (Cohon *et al*, 2009) solo en los Estados Unidos. El impacto ambiental que ocasionan los combustibles fósiles se debe a varias razones. Una de ellas, es la emision excesiva de CO₂ a la atmosfera. En un estudio se calculó, que la concentración de este gas en la atmosfera hace 8,000 años era de 170 a 290 ppm. Hoy en día a pesar de los esfuerzos internacionales, como el Protocolo de Kyoto, la concentración de CO₂ oscila entre 280 y 383 ppm (Volk, 2008), no se habia tenido una concentración tan elevada desde hace 2.1 millones de años.

Esta concentración de CO₂ provoca problemas en la salud y fomenta el efecto invernadero, el cual ocasiona que la temperatura de la tierra aumente disolviendo los cuerpos de hielo en los polos cambiando así la dinámica biológica y geográfica.

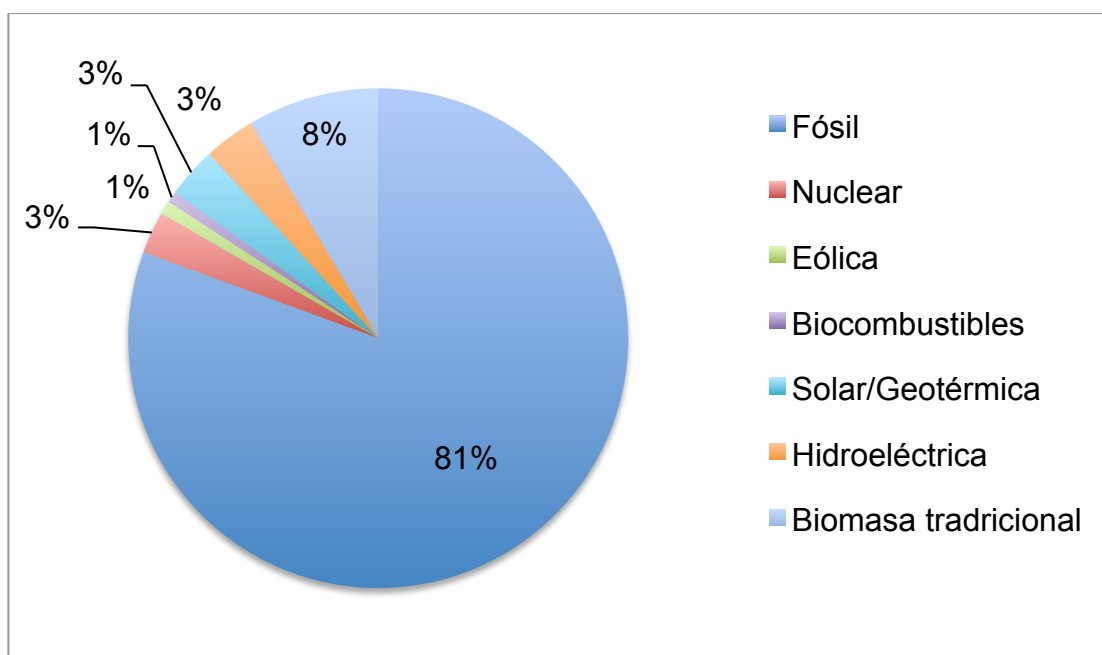
Otro problema que ocasionan los combustibles fósiles se relaciona con las emisiones de gases causantes de la lluvia ácida, como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x). Este fenómeno ocurre gracias a que la combustión de la gasolina no se lleva a cabo únicamente en un ambiente de oxígeno y el nitrógeno del aire también reacciona para formar óxidos de nitrógeno y posteriormente estos gases reaccionan con el agua de las nubes y precipitan en forma de ácido nítrico (Armaroli, *et al*, 2011). En cambio, los óxidos de azufre se forman ya que los combustibles fósiles contienen compuestos ricos en azufre que al igual que el nitrógeno se oxidan, para posteriormente formar ácido sulfúrico (H₂SO₄). La producción de estos ácidos resulta en un impacto negativo para el medio ambiente, ya que afectan a las plantas al reaccionar con metales esenciales que se encuentran en el suelo, liberando otros tóxicos. De igual manera estos ácidos cambian el pH de los cuerpos de agua afectando la vida marina y por lo tanto la producción de oxígeno (O₂).

El petróleo en sí, también es una sustancia nociva para el medio ambiente y la salud. Un ejemplo de lo anterior fue lo ocurrido en 1989 el 24 de marzo, cuando la compañía Exxon derramó cerca de 40, 000 toneladas de petróleo y este cubrió un área de 28, 000 km² de océano. El incidente causó la muerte de aproximadamente 250, 000 aves, 22 ballenas, 2, 800 nutrias, 300 focas y billones de peces (Guterman, 2009).

4.4 ENERGÍAS RENOVABLES

A diferencia del petróleo, las energías renovables representan una fuente ilimitada de energía. De igual manera, disminuyen el impacto ambiental y por ende no promueven fenómenos como acidificación de océanos, efecto de gas invernadero y problemas de salud.

Recientemente, en un estudio realizado se estimó que en el 2010 (Sawin *et al*, 2012), el 81% de la energía que se consumió en el planeta provino de fuentes fósiles. Únicamente el 16% de la energía que se consumió ese año en el planeta fue de fuentes renovables. Donde se encontraron la biomasa (8%), la hidroeléctrica (3%), la solar y geotérmica (3%), la nuclear (3%), la eólica (1%) y los biocombustibles (1%), ver gráfica 4.



Gráfica 4. Distribución del consumo de energía mundial en 2010.

Aproximadamente el 50% de la energía renovable que se utiliza en el planeta proviene de la biomasa, esta se utiliza en su mayor parte para la cocción de alimentos y la calefacción de viviendas en lugares rurales, pero aunque este tipo de energía tuvo una tasa anual de crecimiento del 1.3%, en algunas comunidades se esta viendo desplazada por métodos más modernos de producción de energía (Valle *et al*, 2012).

En México se consideran energías renovables aquellas reguladas por el artículo 3° fracción II de la LAERFTE (Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética), cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua o periódica (Valle *et al*, 2012).

Dependiendo de la fuente de la que procedan, las energías renovables se pueden clasificar (Valle *et al*, 2012) en:

- **Energía solar:** Se refiere al aprovechamiento de la energía solar proveniente de la radiación del sol para generar electricidad o calentar un fluido.
- **Energía eólica:** Se refiere a viento que es aprovechable para generar energía eléctrica o mecánica.
- **Energía geotérmica:** Energía proveniente del núcleo de la tierra en forma térmica.
- **Energía hidráulica:** Generación de electricidad a partir de energía producida por agua que fluye y cambia de nivel en forma natural o artificialmente.
- **Biomasa:** Cualquier materia orgánica de origen reciente que haya derivado de animales y vegetales como resultado del proceso de conversión fotosintético.

De los tipos de energía mencionados anteriormente, la proveniente de la biomasa es la más utilizada por la sociedad, esto se debe a que su aprovechamiento requiere de menos inversión económica y existen varias formas de aprovecharla. Los biocombustibles, provenientes de la biomasa, son recursos energéticos que pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos y su

finalidad es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante la reacción de combustión (Valle *et al*, 2012).

A diferencia de los combustibles fósiles, las energías renovables aportan mayores ventajas tanto económicas, como de salud, sociales y medio ambientales (Alatorre, 2009). Algunas de estas ventajas son:

- Reducción de los costos y riesgo económico de la energía.

Las energías renovables son opciones mucho más económicas y aunque aparentemente resulten ser más costosas, los riesgos relacionados con la variabilidad de costos para su producción son casi nulos, lo cual permiten amortiguar y reducir el costo de estas. Los bajos riesgos de las energías renovables se deben al hecho de que una vez realizada la inversión en infraestructura, los costos de operación permanecen prácticamente constantes.

- Aumento en la seguridad en el abasto de energía.

Las energías renovables desempeñan un importante papel como sustitutos de los combustibles fósiles y brindan seguridad al abasto de energía a la población.

- Contribución a la soberanía nacional energética

Las energías renovables permiten mantener los recursos no renovables, posponiendo el momento en el que México se convierta en un importador neto de energía y dependa de otros países.

- Acceso a servicios energéticos en áreas rurales.

Las energías renovables se contemplan como una solución al rezago energético que sufren las comunidades rurales, ya que estas son autosustentables y no se necesita más que una inversión inicial para su funcionamiento.

- Fomento del desarrollo económico y social.

Muchos proyectos de energías renovables se ubican en áreas rurales y tienen impactos positivos para el desarrollo social, económico y tecnológico.

- Mitigación del cambio climático.

Los biocombustibles reducen las emisiones de gases con efecto invernadero ya que la biomasa utilizada para producirlos absorbe el dióxido de carbono que liberará al llevarse a cambio la combustión de sus compuestos con valor energético. Lo que resulta en un balance neutral de emisiones.

- Reducción en el impacto al sector salud y medio ambiental.

Las energías renovables se conocen por emitir mínimas o nulas sustancias tóxicas como monóxido de carbono, óxidos de azufre, hidrocarburos y partículas de hollín.

4.5 BIOCOMBUSTIBLES

El interés en el desarrollo de nuevas tecnologías para producir otro tipo de combustibles surgió en varios países después de la crisis del petróleo en la década de los setentas. El sector de transporte necesitaba una fuente continua de energía que ayudara también a disminuir los problemas mencionados anteriormente. En general los biocombustibles aparecieron como una solución para enfrentar los problemas del mundo actual, como lo son la contaminación, el desarrollo de economías rurales y la independencia económica de los países (Ganduglia, 2009).

Aunque la materia prima para producir biocombustibles disminuye el costo de estos, aún se requiere de subsidios para competir económicamente de manera efectiva contra los combustibles fósiles (Timilsina *et al*, 2011). Promover el cultivo de plantas con valor energético para la producción de biocombustibles,

genera un problema ético ya que la mayoría de los países se encuentran en escasez de alimentos y los recursos energéticos se podrían utilizar para resolver este problema. Es importante entonces, un sistema que desarrolle biocombustibles utilizando materia prima no comestible para no ocasionar un aumento en los precios de los alimentos, al destinarse estos para la fines energéticos (Ganduglia, 2009).

Los biocombustibles se pueden clasificar dependiendo del insumo o materia prima del que provienen y la tecnología empleada para producirlos (Álvarez, 2009).

4.5.1 Clasificación de biocombustibles

- Biocombustibles de primera generación:

Los biocombustibles de primera generación provienen de insumos alimenticios ya sean de agricultura o ganadería.

Los insumos tiene un alto contenido de azúcares como almidón y también un alto contenido de aceite. Algunos ejemplos de la materia prima utilizada para producir estos biocombustibles son: azúcar de caña, aceite de coco, maíz, semilla de algodón, aceites provenientes de la cocción, grasas animales y desechos orgánicos sólidos, entre otros.

Este biocombustible se produce empleando tecnología convencional como la fermentación (carbohidratos), transesterificación (grasas) y digestión anaerobia (desechos sólidos orgánicos). De estas materias primas y con las reacciones mencionadas anteriormente se obtiene: metanol, etanol, y n-butanol para la fermentación; biodiesel para la transesterificación y biogas para la digestión anaerobia, que es una mezcla de metano con anhídrido carbónico.

La ventaja de estos combustibles es que son fáciles de producir y su baja producción de gases con efecto invernadero, pero en cambio, la desventaja es que recursos alimenticios se desvían para producir combustible.

- Biocombustibles de segunda generación:

Estos biocombustibles provienen de desechos agrícolas y forestales. Son una excelente alternativa ya que no son comestibles y están compuestos principalmente por celulosa. Algunos ejemplos son el bagazo de caña, la paja de trigo, el aserrín y las hojas.

Para producir biocombustible de estos insumos se requiere un nivel de complejidad tecnológica mucho mayor a comparación que con los biocombustibles de primera generación. Algunos ejemplos de los procesos son la sacarificación-fermentación y el proceso de Fischer-Tropsch (gasificación de compuesto y síntesis de biocombustible).

Algunos biocombustibles que se sintetizan con estos insumos son el etanol, metanol, gas de síntesis (anhídrido carbónico e hidrógeno), biodiesel y dimetil furano, entre otros.

La ventaja principal es que para generar estos biocombustibles no se necesita desviar fuentes de alimento para producirlos, pero la desventaja es que a comparación de los biocombustibles de primera generación, estos biocombustibles tienen una menor disminución neta de gases con efecto invernadero.

- Biocombustibles de tercera generación:

Estos biocombustibles provienen de insumos vegetales no comestibles y contienen una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos. Algunos ejemplos son los pastos perennes, árboles, plantas de crecimiento rápido y algas de rápido crecimiento. La ventaja es la absorción del anhídrido carbónico por los organismos para la producción de sustancias químicas con valor energético. La desventaja sin embargo es que para crecer plantas de este tipo se necesita desplazar cultivos con valor alimenticio.

- Biocombustibles de cuarta generación:

Estos biocombustibles provienen de bacterias modificadas genéticamente para producir sustancias con valor energético a partir de anhídrido carbónico u otra fuente de carbono. A diferencia de los biocombustibles anteriores, estos son sintetizados completamente por la bacteria.

Hoy en día estos biocombustibles están en etapa de experimentación y únicamente se conoce la ruta teórica de la síntesis del etanol a partir de anhídrido carbónico.

4.6 Ejemplos de biocombustibles

Los biocombustibles tienen como origen de producción la biomasa. Esta se puede transformar por medio de reacciones químicas, fenómenos físicos, biológicos o usarse directamente como se encuentran en la naturaleza.

Los biocombustibles sin importar su procedencia, pueden diferenciarse por su estado ya sea sólido, líquido o gaseoso.

Los biocombustibles líquidos son de suma importancia ya que la mayoría de las máquinas que utilizamos hoy en día están adaptadas a utilizar combustibles de tipo líquido. Estos son unos ejemplos de biocombustibles líquidos.

- Bioetanol

Este biocombustible proviene de la fermentación bacteriana. Existen bacterias que producen etanol como subproducto de la respiración bacteriana, o pueden modificarse genéticamente para producir este metabolito, cual sea el caso, el bioetanol, es etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) proveniente de un organismo vivo, que mezclado con gasolinas en cualquier proporción producen un combustible oxigenado con mejores características. No se necesita modificar los motores para su uso y disminuye la emisión de gases con efecto invernadero (Valle, 2012).

- Biometanol

El biometanol es producto de la gasificación de la biomasa a altas temperaturas (799 – 999 °C).

Este biocombustible al igual que el etanol se utiliza como una mezcla en la gasolina convencional y se puede utilizar en su totalidad con pocas modificaciones al motor.

El metanol se produce en una escala muy grande, sin embargo aproximadamente el 30 % se utiliza para la producción de formaldehído y el 30 % para la producción de MTBE (metil ter-butil éter). Sólo un pequeño porcentaje se utiliza como combustible.

La desventaja del biometanol ante el bioetanol es que su manejo requiere de mayor atención ya que es una sustancia tóxica para la salud y su punto de ignición es menor que el bioetanol (Demibras, 2011).

- Biobutanol

El biobutanol se obtiene mediante la fermentación bacteriana, en el cual los organismos sintetizan sustancias como el ácido acético y butírico para después transformarse en butanol.

El biobutanol tiene propiedades superiores a las del etanol y el metanol ya que tiene un mayor contenido energético, tiene una mejor relación aire-combustible, es menos volátil y explosivo, tiene un mayor punto de inflamación y baja presión de vapor que hace que sea más seguro de almacenar. Por otro lado, las desventajas de este es que tiene un número de octano menor al del etanol, no se le puede adicionar más del 15% de butanol al total del combustible y aparte es demasiado tóxico.

Aproximadamente la mitad de la producción mundial se utiliza en forma de acrilato de butilo y ésteres de metacrilato utilizados en los revestimientos de superficie de producción de látex, esmaltes, lacas de nitrocelulosa, adhesivos o incrustaciones, textiles, fibras y plásticos (Demirbas, 2011).

- Dimetil éter

El dimetil éter (DME) se puede producir a partir de gas natural, aceite, productos de desecho y biomasa, para mezclarse con metanol o etanol como aditivos para combustible. Tiene una viscosidad muy baja y su caracter lubricante es muy pobre (Demirbas, 2011).

- Bio-Oil

El Bio-Oil se obtiene a partir de la pirólisis rápida de biomasa. El tipo de biomasa que más se utiliza para producir este biocombustible son residuos forestales como el aserrín, corteza de árboles y virutas. También se produce a partir de residuos agrícolas como el bagazo de caña, cascara de arroz y fibra de coco (Xu *et al*, 2010)

4.6.1 Producción de biocombustible a partir de aceites

En el año 1900, en la Exposición Universal de París, Rudolf Diesel demostró que un motor de combustión interna que está diseñado para correr con diesel podía ser alimentado con aceites vegetales y tener un buen desempeño. Sin embargo el uso de los aceites vegetales para alimentar motores, se vió desplazado por el diesel ya que los derivados del petróleo resultaron ser más baratos (Shay, 1993).

Aunque los aceites pueden utilizarse directamente como combustible para los motores diseñados para el diesel, como se mencionó anteriormente, se demostró despues que la densidad y la viscosidad de estos ocasionan problemas en el motor. Es por esto que cambiar las características fisicoquímicas, es decir disminuir la viscosidad y la densidad, representó un reto para la comunidad científica por mucho tiempo.

Existen varias formas para producir biocombustible a partir de aceite. Algunas de estas son (Demirbas, 2011):

- Dilución

Este proceso es una dilución que se lleva a cabo con disolventes para reducir la viscosidad y disminuir los problemas que pueda llegar a tener, como la coquización del motor y depósitos que se puedan formar en este.

- Microemulsión

La microemulsión se lleva a cabo con alcoholes de cadena corta como el metanol y el etanol para lograr efectos parecidos que con la dilución.

- Pirrólisis

La pirrólisis se lleva a cabo a temperaturas y presiones muy elevadas, con ausencia de oxígeno. Puede o no utilizar catalizadores pero en general es un método limpio y fácil de llevarse a cabo pero requiere de una inversión inicial considerable.

4.7 Biodiesel

El biodiesel es un combustible que se deriva de aceites vegetales y grasas animales. Se puede utilizar como sustituto del diesel fósil y en sistemas de calentamiento. Es biodegradable, no tóxico y su manejo es seguro (Zlatica *et al*, 2008). Químicamente, el biodiesel está compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos, que se obtienen gracias a una reacción conocida como transesterificación o alcoholísis. En cambio el diesel fósil está constituido por hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos derivados del procesamiento del petróleo crudo. A pesar de su diferente composición y procedencia, el biodiesel y el diesel fósil tienen características similares. El biodiesel se puede mezclar en cualquier proporción con el diesel fósil, representando el porcentaje

de biodiesel en la mezcla después de la letra B. Es decir, una mezcla con 20% de biodiesel y 80% de diesel se representaría como B20 (Balat, 2011). Los motores modernos de diesel son muy sensibles a la calidad del combustible, por lo que es importante mantener una buena calidad del biodiesel. (Kargbo, 2010). La ASTM (American Society for Testing and Materials) por sus siglas en inglés, define al biodiesel como “un combustible formado por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales o grasas animales, llamado B100”. La SENER (Valle, 2012) en cambio, únicamente se limita muy atinadamente a definirlo como “combustible que se obtiene por la transesterificación de un ácido graso (aceite)”. Al biodiesel, se le asigna un valor después de la letra “B” para denotar la cantidad en porcentaje que tiene de biodiesel la mezcla de combustible. Por ejemplo B20 se refiere a 20% de biodiesel y 80% diesel fósil.

La materia prima ya sea aceite vegetal o grasa animal, contiene específicamente una sustancia llamada triacilglicéridos o mejor conocidos como triglicéridos los cuales sirven como punto de partida para producir biodiesel.

4.7.1 Materias primas para la obtención de biodiesel

El biodiesel se produce mediante la transesterificación de cualquier triglicérido. Esto incluye aceites vegetales, grasas animales y lípidos provenientes de algas. Se puede emplear una variedad muy extensa de materia prima para la producción de biodiesel. Hoy en día, sin embargo, las fuentes dominantes en los países productores más desarrollados en relación con este biocombustible son, aceite de soya para Estados Unidos, aceite de colza para Europa y aceite de palma para Asia (Thurmond, 2008).

Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, por sus siglas en inglés) un triglicérido es un éster derivado de una molécula de glicerol y tres ácidos grasos. Para los aceites vegetales en su mayoría son insaturados y de las grasas animales saturados.

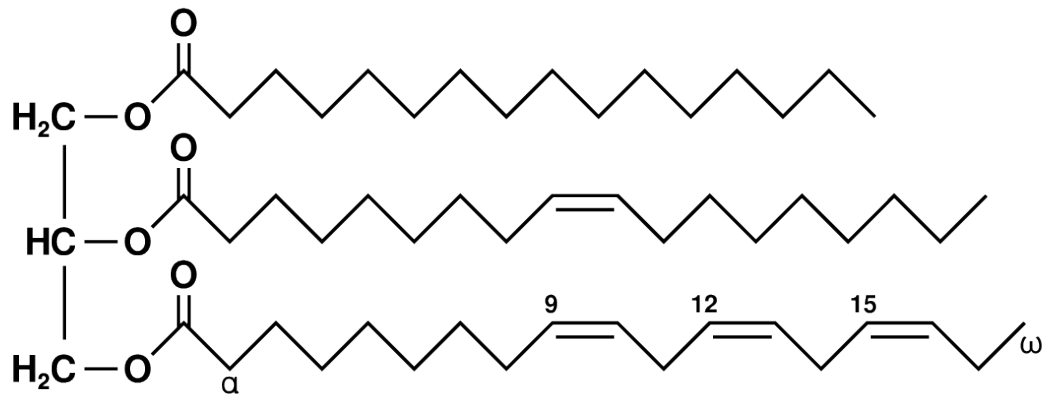


Figura 2. Ejemplo de una molécula de triglicérido. A la izquierda el glicerol, en la parte superior el ácido palmítico, en medio el ácido oléico y en la parte inferior el ácido alfa linoléico.

El uso directo del aceite en los motores de diesel trae consigo varias desventajas. Forman residuos carbonosos y gomas en el tanque de almacenamiento, afectan el funcionamiento de los inyectores y también producen una combustión incompleta gracias a su baja volatilidad y alta viscosidad que es hasta 15 veces mayor que el diesel fósil (Math *et al*, 2010).

4.7.2 Composición química de los triglicéridos.

Los triglicéridos son el resultado entre la unión química de una molécula de glicerol y 3 ácidos grasos. Son llamados comúnmente glicéridos o triglicéridos. Existen dos tipos de ácidos grasos, los saturados no contienen dobles enlaces y los ácidos grasos insaturados contienen uno o más enlaces dobles. Por ejemplo, los ácidos grasos más comunes son: esteárico, linoléico, oléico y palmítico (Gerpen *et al*, 2004), ver tabla 2.

Tabla 2. Nombre, estructura y abreviatura de los ácidos grasos más comunes.

Ácido graso (nombre común/nombre científico)	Estructura	Abreviatura
Ácido palmítico / Ácido hexadecanóico	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	C16:0
Ácido estearico / Ácido octadecanóico	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	C18:0
Ácido oléico / 9 (Z) - ácido octadecenoico	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	C18:1
Ácido linoléico / 9 (Z), 12 (Z) ácido octadecadienoico	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	C18:2
Ácido linolenico / 9 (Z), 12 (Z), 15 (Z) ácido octadecatrienoico	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	C18:3

4.7.3 Materia prima para la producción de biodiesel.

- Aceites comestibles

Los aceites comestibles son la materia prima más utilizada para la producción de biodiesel hoy en día. Las propiedades de estos dependen mucho del lugar de cultivo, el modo de cultivo y las condiciones climáticas donde se cultivaron (Karmakar *et al*, 2010)

En general el biodiesel que proviene de este tipo de aceites tiene un mayor índice de cetano que el diesel convencional. Por ejemplo, el aceite de coco tiene un índice de cetano de 52 y el aceite de algodón puede llegar hasta 60.

El biodiesel proveniente de estos aceites, tiene un punto flash mayor que el diesel, aproximadamente de 210 °C. De igual manera, el índice de acidez de los aceites vegetales comestibles es mucho menor que de otro tipo de aceites. Otras propiedades como el valor calorífico tiene un menor valor, de 10 al 20 % menor que el diesel convencional, por ejemplo el aceite de palma tiene un valor calorífico de aproximadamente 35 kJ/kg (Balaji *et al*, 2013).

- Aceites no comestibles

Los aceite no comestibles carecen de las características ideales para la producción de biodiesel como a diferencia de los aceites comestibles. Aún con esta desventaja son ampliamente utilizados ya que son mucho más baratos.

El calor calorífico de estos aceites en general es más alto que el de los comestibles, por ejemplo, el aceite de eucalipto tiene un valor calorífico de 43. 2 kJ/kg. La densidad de los aceites no comestibles oscilan entre 5 y 13% mayor al del diesel. De igual manera los aceites no comestibles como el de naranja, el de jojoba y el de keranja, entre otros, tienen un índice de cetano mayor al diesel convencional (Sharma *et al*, 2008).

Estos aceites tienden a tener un porcentaje de ácidos grasos libres mayor que el de los comestibles. Aceites como el de jatropha, eucalipto, naranja, karanja y aceites de algas están disponibles en grandes cantidades en países en desarrollo y tienen un potencial muy alto en estas zonas (Balaji *et al*, 2013).

- Residuos sólidos orgánicos

Estos residuos pueden provenir de una fuente vegetal o animal. Las grasas animales que se usan para freír o cocinar alimentos contienen triglicéridos que se pueden utilizar para producir biodiesel. El cebo de res y la manteca de cerdo son ricos en ácidos grasos saturados con una proporción similar a la del aceite de palma (Benjumea *et al*, 2009).

De igual manera, cuando las frutas son utilizadas para producir nectares o jugos, las semillas que sobran de este proceso pueden expresarse en prensas para una extracción física del aceite o se puede extraer por medio de disolventes. La extracción por disolventes no es muy recomendable ya que aumenta el precio del biodiesel y representa un mayor riesgo para el personal ya que estos son muy volátiles, explosivos e incluso tóxicos (Ocampo *et al*, 2007).

El problema con las grasas animales y los residuos orgánicos vegetales es que debe de llevarse a cabo antes de la producción un pretratamiento ya sea físico o químico, lo que eleva el costo de producción y produce un biodiesel con pobres características a diferencia de los otros tipos de aceites (Cvengros *et al*, 2003).

- Aceites residuales

Los aceites residuales prometen ser una fuente óptima de materia prima ya que a diferencia de los residuos sólidos estos no requieren de un pretratamiento tan extensivo para ser utilizados. Con la creciente oferta de restaurantes y hoteles gracias al aumento en la población, se producen muchos más residuos en la cocina. En cuanto a las propiedades resultantes del biodiesel, el valor calorífico es alto como el de los aceites no comestibles y el índice de cetano también supera el del diesel. En cambio el índice de acidez puede ser muy elevado, todo depende de que tanto se utilizó el aceite y a veces esto puede demandar que el aceite se trate antes de usarse como materia prima (Banarjee *et al*, 2009).

Utilizar aceite comestible para producir biodiesel ha recibido fuertes críticas por parte de organizaciones no gubernamentales ya que argumentan que resultaría en un incremento en la demanda de aceite comestible aumentando el precio de estos. De igual manera el aceite utilizado para producir combustible podría usarse para alimentar personas y más aún, la deforestación que pondría en peligro ecosistemas completos o el desplazamiento de cosechas comestibles. (Tan *et al*, 2011).

El aceite vegetal usado representa un problema medio ambiental, ya que al ser desechado, contamina cuerpos de agua como mares, ríos y lagos poniendo en peligro el crecimiento de la flora y fauna local, al mismo tiempo que disminuye el atractivo visual del ecosistema. De igual manera aunque el aceite vegetal usado se deseché por el sistema de drenaje el problema de contaminación persiste ya que bloquea las tuberías, ocasiona la proliferación de fauna indeseada como ratas e insectos y provoca problemas de limpieza en las plantas de tratamiento de agua (Chen *et al*, 2009).

Hoy en día el aceite vegetal usado se utiliza en México como aditivo en los alimentos de animales domésticos y de ganado. En el 2002 Estados Unidos prohibió esta actividad ya que esta práctica resulta en el ingreso de sustancias sumamente tóxicas como bifenilos policlorados y dioxinas a la cadena alimenticia en el caso de los animales de ganado y para los animales domésticos estas sustancias ocasionan una reducción en la esperanza y calidad de vida (Iglhaut *et al*, 1998).

Se han reportado casos en el que el aceite vegetal usado se filtra y se blanquea para ser vendido como aceite artesanal o aceite nuevo de cocina para consumo humano. Esto ocasiona grandes problemas de salud para la sociedad y es una actividad que esta penada por la ley.

El biodiesel puede producirse a partir de varias fuentes vegetales, sin embargo, el costo de los aceites crudos y su poca disponibilidad aumentan demasiado el costo de producción. Aproximadamente el 65% del costo de producción se debe a la materia prima, es por eso que utilizar aceite vegetal usado de cocina disminuye el costo de producción del biodiesel ya que el precio de este puede llegar a ser de 2 a 5 veces más barato que el aceite crudo, dependiendo de donde provenga (Basak *et al*, 2012).

4.7.4 Costos de producción de biodiesel.

El costo de la producción de biodiesel depende principalmente de dos factores. El primero es el método de producción y el segundo es el costo de la materia prima y los reactivos para llevar a cabo la reacción.

Se estima (Kemp, 2006) que el costo de producción del biodiesel es 1.5 veces mayor que el del diesel fósil. Como se puede observar en la tabla 3, la materia prima aporta la mayor parte del costo para producir biodiesel.

Tabla 3. Distribución del costo de la producción de biodiesel.

Material	Costos (%)
Materia Prima	70.6
Mantenimiento	4.0
Reactivos	12.6
Energía	2.7
Mano de obra	2.5
Depreciación.	7.6

El costo de los aceites crudos es muy alto debido a su poca disponibilidad y a que la mayoría son usados para alimentos de personas o animales de ganado. El costo de producción se puede disminuir dramáticamente usando aceites de muy bajo costo y no comestibles, como el aceite usado de cocina, las grasas animales o aceites vegetales no comestibles.

Utilizar aceite vegetal usado de cocina como materia prima para producir biodiesel disminuye el costo de producción del biodiesel de un 50 a 70%.

Otro factor relacionado con el costo de la producción es el método que se utilice. Existen varias formas para producir biodiesel y en general se elige un método sobre otro tomando en cuenta el capital, el aceite y la infraestructura con la que se cuenta.

4.7.5 Ventajas del uso de biodiesel

El biodiesel tiene muchas ventajas comparado con el diesel fósil. La principal ventaja es que proviene de una fuente renovable de energía. Es decir, a diferencia de las fuentes fósiles, el biodiesel proviene de materia orgánica que se produce constantemente en el planeta, específicamente de los aceites vegetales y las grasas animales. Esto quiere decir que la producción de biodiesel no se verá comprometida conforme pasen los años (Si-Yu *et al*, 2010). De igual manera, utilizar biodiesel como combustible brinda una seguridad energética y por lo tanto económica a los países que la producen y utilizan. Ya que utilizar mezclas de diesel con biodiesel alarga el tiempo de vida de los combustibles fósiles y brinda una certidumbre de que las actividades productivas pueden continuar llevándose a cabo con continuidad, aunado a

que utilizar mezclas puede provocar una lenta transición a una menor dependencia de combustibles fósiles (SENER, 2012).

La otra ventaja importante es desde el punto de vista medio ambiental. Las plantas llevan a cabo un proceso llamado fotosíntesis en el que absorben dióxido de carbono y lo aprovechan para producir oxígeno y biomoléculas necesarias para su desarrollo. Estas mismas plantas son las que producen el aceite que se utiliza como materia prima para producir biodiesel. Por lo tanto cuando el biodiesel se quema y emite dióxido de carbono, en teoría, es el mismo dióxido de carbono que la planta absorbió para llevar a cabo la fotosíntesis y producir los aceites. Por ejemplo, se estimó (SENER, 2006) que el ahorro de gases de efecto invernadero que se lograría con la implementación de B5 para todo el combustible de diesel ahorraría 7.5 toneladas de dióxido de carbono para el año 2014 en México. Gracias a que las características físicas y químicas del biodiesel son muy similares a las del diesel fósil, se puede utilizar el primero y aprovechar todas sus ventajas sin la necesidad de modificar el motor. Esto quiere decir que si se usa biodiesel en un vehículo o un generador que funcione con diesel, no se tiene que invertir económicamente para poder hacerlo.

El biodiesel comparado con el diesel emite menos gases que contienen azufre y aunque contiene mayor cantidad de nitrógeno el balance neto de gases resulta en una menor contaminación de lluvia ácida. Es también biodegradable, es decir si ocurre un derrame o una fuga no contamina como lo hace el diesel fósil y aunado a esto es mucho más seguro de manejar que el diesel ya que tiene un punto de inflamación mucho mayor que el diesel fósil (Phan *et al*, 2008).

Algunas ventajas indirectas que tiene el biodiesel es que fomenta el uso de las energías renovables y promueve la educación ambiental, preparando y afrontando a la sociedad para el uso de energías renovables que no tengan un impacto negativo al medio ambiente.

4.8 TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

La transesterificación es la reacción mediante la cual se produce el biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos). El proceso es relativamente simple y limpio. Esta reacción produce un subproducto (glicerina) que también tiene valor comercial (Enamul *et al*, 2011).

La transesterificación (Felizardo *et al*, 2006) es una reacción química que a su vez esta compuesta por 3 reacciones consecutivas y reversibles (figura 3).

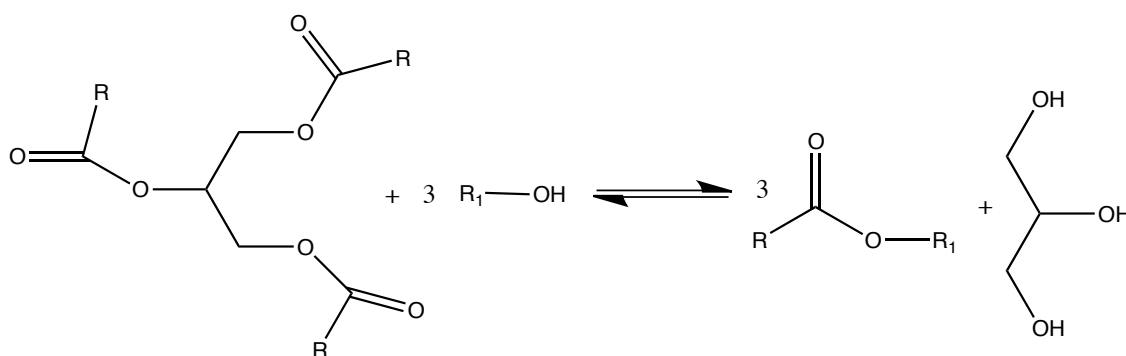


Figura 3. Reacción de transesterificación.

En la primera etapa, el triglicérido reacciona con un alcohol para formar un diglicérido. Después otra molécula de alcohol reacciona con el diglicérido para formar un monoglicérido y por último este reacciona con una molécula más de alcohol para formar glicerol liberando un alquil éster en cada etapa de la reacción dando un total de tres ésteres. Se cree que la etapa en la que se forma un alquil éster del monoglicérido es el paso determinante de la reacción ya que el monoglicérido es el intermediario más estable (Cetinkaya *et al*, 2004). Ya que la transesterificación es una reacción reversible, se debe de agregar alcohol en exceso para asegurar que el equilibrio de la reacción se desplace a los productos.

Para transformar los triglicéridos en ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol existen varias metodologías. En general se dividen por el tipo de catalizador o la ausencia de este y las condiciones de reacción.

4.8.1 Transesterificación en medio ácido.

En la transesterificación ácida, como su nombre lo indica, se utiliza un catalizador de tipo ácido como lo son el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido fosfórico (H_2PO_4), el ácido clorhídrico (HCl) y ácidos sulfónicos orgánicos ($HRSO_3$).

Aunque en este tipo de reacción, la esterificación de los ácidos grasos libres es bastante rápida, la transesterificación de los triglicéridos es muy lenta, tomando incluso días para completarse la reacción.

Otro problema en la transesterificación ácida es la producción de agua in situ que se mantiene en la mezcla de reacción y termina impidiendo que la reacción se complete (Marchetti *et al*, 2007).

Se ha llevado a cabo mucha investigación para producir biodiesel mediante la transesterificación en medio ácido, la figura 4 resume la producción de biodiesel mediante esta reacción y el trabajo realizado hasta ahora.

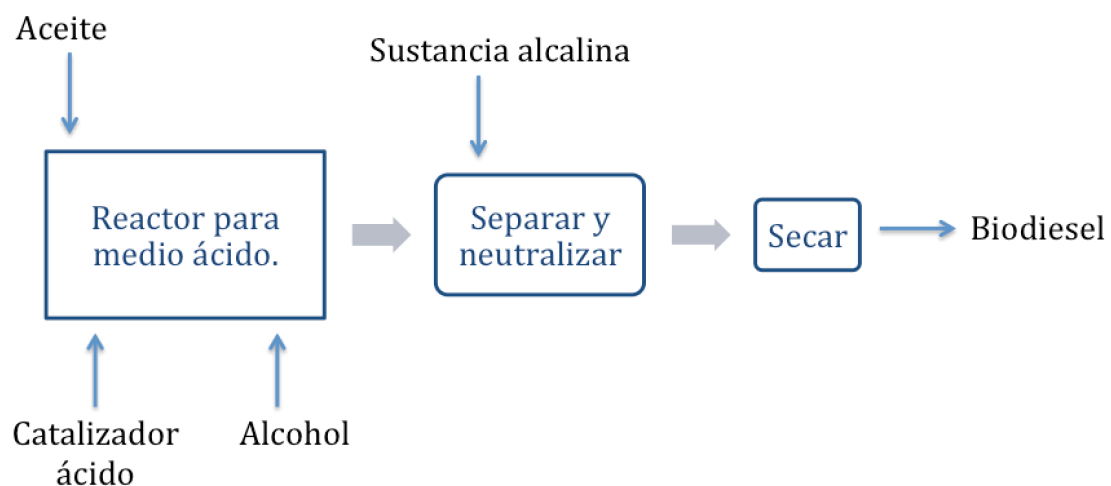


Figura 4. Proceso para la reacción de transesterificación en medio ácido.

La inversión que se debe llevar a cabo para obtener la infraestructura capaz de llevar a cabo esta reacción, aunado al tiempo de reacción, pueden hacer pensar que no es viable este método de producción, pero este tipo de transesterificación es muy empleada ya que estas desventajas se ven opacadas por el hecho de que no se debe de pretratar el aceite aunque este tenga un alto porcentaje de ácidos grasos libres y aún teniendo un alto índice de ácidos grasos libres, estos no reaccionan para formar jabones (Stamenkovic *et al*, 2007)

A continuación se ilustra (Reyes *et al*, 2013) el mecanismo de reacción para la transesterificación en medio ácido (figura 5) así como los parámetros de reacción (Math *et al*, 2010) (tabla 4).

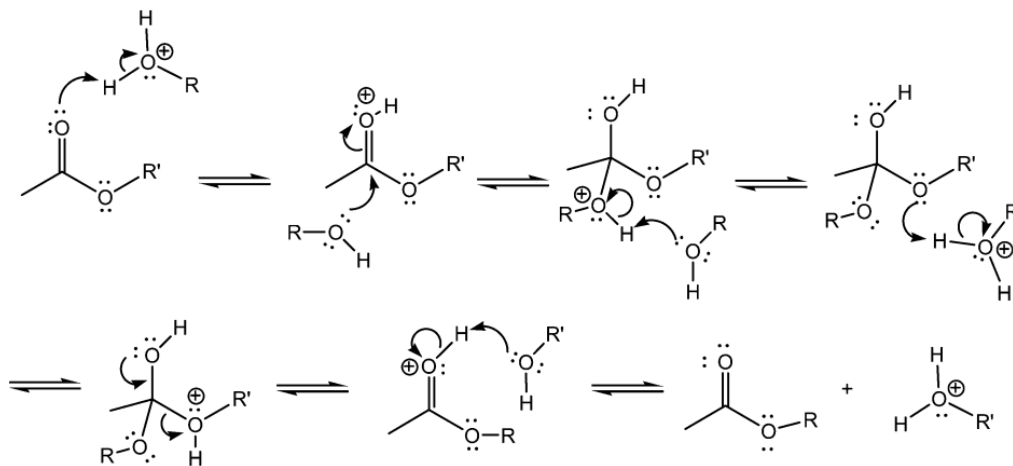


Figura 5. Mecanismo de reacción de la reacción de transesterificación en medio ácido.

Se ha reportado que el ácido sulfúrico es el mejor catalizador para este tipo de reacción y cualquier alcohol a excepción del metanol dan un buen rendimiento para esta reacción (Kinast *et al*, 2003).

Tabla 4. Condiciones de reacción para la transesterificación en medio ácido.

Parametro	Conversión ácida
Relación molar ROH/AVU	50/1
Tiempo de reacción	240 minutos
Temperatura de reacción	50 - 80 °C
Presión de reacción	4 atm
Catalizador	H ₂ SO ₄
Recuperación de glicerol	Difícil
Recuperación de EMAG	Difícil

4.8.2 Transesterificación heterogenea.

La transesterificación heterogenea recibe su nombre ya que el catalizador de la reacción es un compuesto sólido, este puede ser de naturaleza ácida o básica (Arzamendi *et al*, 2007).

La mayoría de los catalizadores son sólidos alcalinos u óxidos alcalinos, algunos son óxidos de estaño (SnO), de magnesio (MgO) y zinc (ZnO). Tambien se usan mezclas de óxido de zinc y aluminio (ZnO y Al₂O₃) para promover la transesterificación sin perdida de catalizador, pero el óxido de calcio (CaO) es comunmente usado ya que tiene un tiempo de vida muy largo, mayor actividad y las condiciones de reacción son moderadas.

Al comparar con la transesterificación homogénea, la heterogénea se lleva a cabo en condiciones extremas, por ejemplo, la temperatura de reacción puede variar de 70 °C hasta 200 °C lo cual permite lograr un rendimiento de hasta 95% con óxidos de magnesio (MgO), calcio (CaO) o titanio (TnO).

Otra ventaja es que la formación de jabones es casi nula aún cuando el aceite empleado para producir biodiesel tenga un alto índice de ácidos grasos libres. Hasta ahora no se conoce con certeza el mecanismo de reacción para la transesterificación heterogenea, pero las condiciones de reacción han sido muy estudiadas y se resumen a continuación en la tabla 5 (Singh *et al*, 2007).

Tabla 5. Condiciones de reacción para la transesterificación heterogénea.

Variable	Conversión heterogénea
Relación molar ROH/AVU	5/1
Tiempo de reacción	120 min
Temperatura de reacción	70 - 220 °C
Presión de reacción	1 - 100 atm
Catalizador	CaO, MgO, SnO, ZnO
Rendimiento	> 90 %
Formación de jabones	Muy poca

4.8.3 Transesterificación catalizada por enzimas

Se puede producir biodiesel mediante un catalizador enzimático llamado lipasa. Este proceso tiene muchas ventajas al compararse con los otros tipos de transesterificaciones ya que no genera jabones, es muy fácil separar el producto, la temperatura y presión para llevar a cabo la reacción son moderadas y además el catalizador se puede regenerar. Este tipo de reacción no es afectada por la cantidad de agua y el índice de ácidos grasos libres que tenga la mezcla de aceite (Hama *et al*, 2004).

Mucor meiji, *C. viscosum*, *Candida antarctica*, *Geotrichum candidum* y *Pseudomonas cepacia* son algunos de los organismos que producen la lipasa de manera natural. Se ha encontrado que dependiendo del origen del aceite y la procedencia de la enzima es el rendimiento que se obtiene (Abigor *et al*, 2000).

Aunque se ha llevado a cabo bastante investigación para optimizar las condiciones de reacción (tabla 6), la transesterificación catalizada por enzimas tiene varias desventajas. Por ejemplo, los rendimientos son bajos al compararse con los demás tipos de transesterificación, los tiempos de reacción son prolongados y el costo es elevado para producir la enzima en comparación con el precio del diesel (Schuchardt *et al*, 1998).

Tabla 6. Condiciones de reacción para la transesterificación catalizada por enzimas.

Variable	Conversión por enzima
Tiempo de reacción	350 450 min.
Temperatura de reacción	30 - 40 °C
Efecto de ácidos grasos	Ninguno
Rendimiento	80 - 90 %
Catalizador	Lipasa
Costo	Alto
Recuperación de glicerol	Facil
Purificación de EMAG	Ninguna

4.8.4 Transesterificación supercrítica

Este tipo de transesterificación supera las limitaciones de otros tipos de transesterificación ya que no necesita de catalizador para llevar a cabo la reacción como se menciona en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de reacción para la transesterificación supercrítica.

Variable	Conversión supercrítica
Tiempo de reacción	5 a 7 min.
Temperatura de reacción	340 - 385 °C
Presión de reacción	10 25 MPa
Rendimiento	98 %
Catalizador	Ninguno
Costo	Alto
Recuperación de glicerol	Facil

Este proceso requiere de muy poco tiempo bajo las condiciones de reacción a la que se somete la mezcla. Temperaturas de 350 – 400 °C y presiones mayores a 80 atmosferas son las necesarias para producir biodiesel. De igual manera tiene la ventaja de que, al terminar la reacción no se debe de purificar el producto ya que no se usa ningún catalizador. Sin embargo la relación molar alcohol/AVU es muy grande, puede llegar a ser hasta de 42:1 y esto aumenta el costo de producción, aunado al costo del equipo capaz de mantener estas condiciones (Kusdiana *et al*, 2004). También consume más energía que los

otros procesos y es por esto que se esta llevando bastante investigación para mejorar este tipo de producción de biodiesel (figura 6).

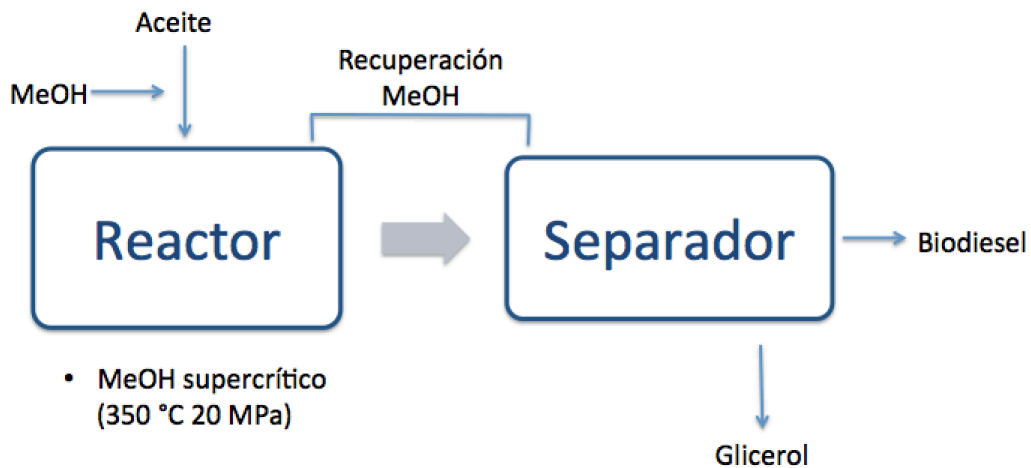


Figura 6. Proceso para la reacción de transesterificación supercrítica.

4.8.5 Transesterificación con ayuda de disolvente (Biox)

Gracias a la baja solubilidad del metanol en el aceite, la conversión de este en biodiesel se lleva a cabo lentamente. Es por eso que el Doctor David Boocook de la Universidad de Toronto esta desarrollando una metodología para llevar a cabo la transesterificación con ayuda de un cosolvente, en este caso, tetrahidrofurano (THF) para estabilizar el metanol. El THF es un disolvente muy común, su punto de ebullición es muy cercano al del metanol y se considera un solvente con polaridad intermedia. La primera reacción requiere de 5 a 10 minutos para completarse y temperaturas cercanas a los 30 °C. Primero el proceso convierte los ácidos grasos libres del aceite (hasta un 10% del contenido), seguido por la conversión de los triglicéridos cuando se adiciona el cosolvente. Esta reacción requiere aproximadamente 60 minutos, sumando 90 minutos para las dos etapas del proceso. El cosolvente puede ser reutilizado constantemente en el proceso (figura 7).

Este proceso puede convertir no solo aceites vegetales de grano si no también aceite vegetal usado de cocina y grasas animales (Math *et al*, 2010)

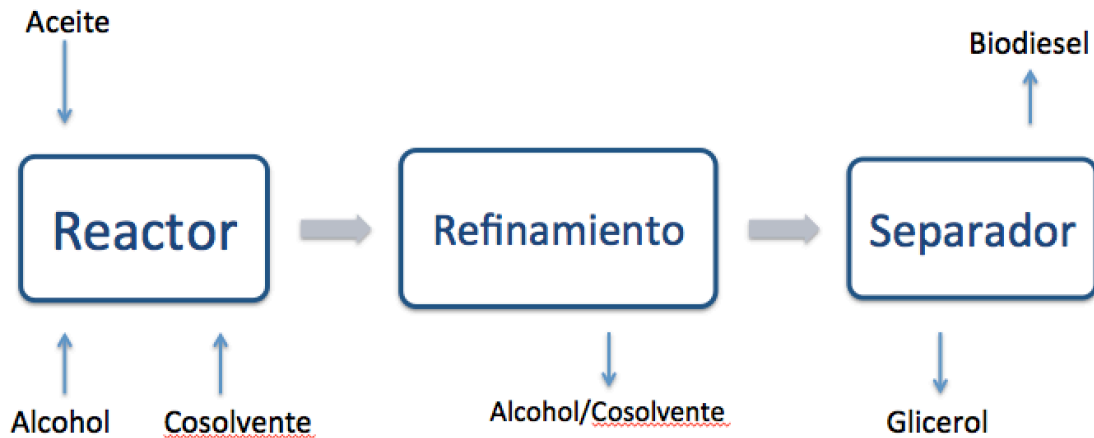


Figura 7. Proceso para la reacción de transesterificación con ayuda de cosolvente.

4.8.6 Transesterificación en medio básico

Para llevar a cabo la transesterificación en medio básico se utilizan catalizadores alcalinos. Algunos ejemplos son metóxido de sodio (MeONa), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH) y metóxido de potasio (MeOK) (Ma *et al*, 1999).

Hoy en día es el tipo de transesterificación más utilizada ya que la temperatura y la presión necesarias para llevar a cabo esta reacción son moderadas y también por que tiene una alta eficiencia de conversión. Este proceso necesita poco tiempo y la reacción no requiere de pasos intermedios.

Por otro lado, este tipo de proceso se vuelve menos efectivo cuando el contenido de ácidos grasos libres es mayor al 3%. Esto se debe a que los catalizadores forman jabones mediante la saponificación de ácidos grasos libres y dificulta la separación del glicerol del producto. La saponificación de igual modo reduce la cantidad de catalizador, ocasionando que se reduzca el rendimiento (Helwani *et al*, 2009).

El mecanismo de reacción de la transesterificación en medio básico se muestra a continuación en la figura 8 (Canakci *et al*, 2001).

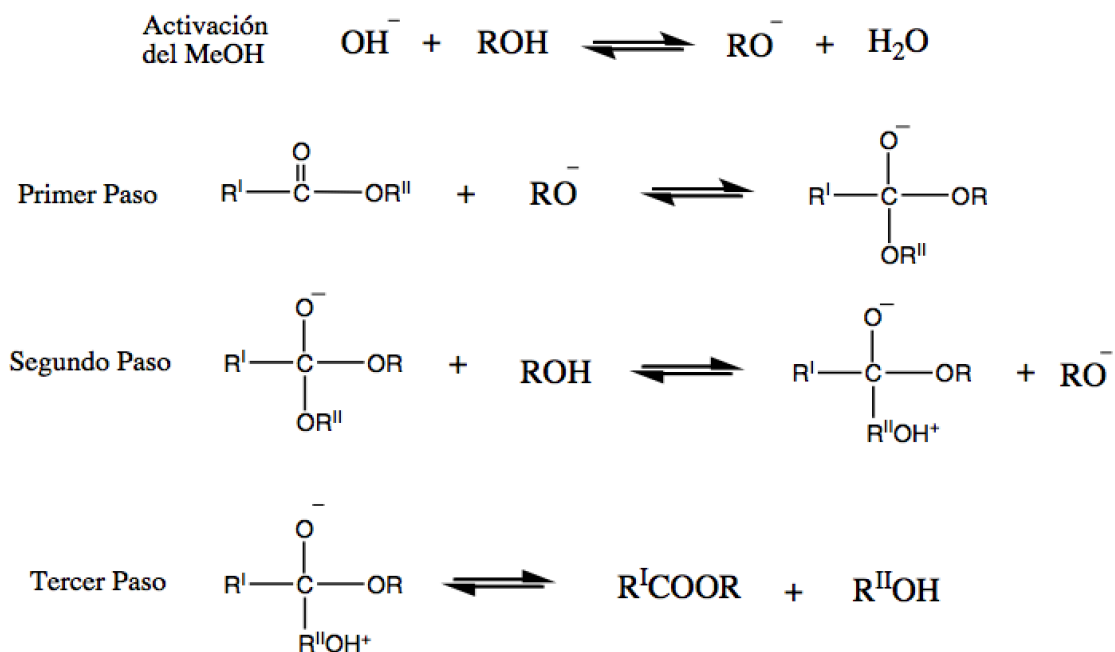


Figura 8. Mecanismo de reacción de la transesterificación en medio básico.

La figura 9 muestra el diagrama de flujo del proceso para producir biodiesel apartir de aceite vegetal usado de cocina utilizando la transesterificación en medio básico y la tabla 8 resume las condiciones de reacción para el mismo proceso (Marchetti *et al*, 2007).

Tabla 8. Condiciones de reacción para la transesterificación en medio básico.

Varibale	Conversión básica
Relación molar ROH/AVU	6/1
Tiempo de reacción	60 minutos
Temperatura de reacción	40 - 70 °C
Presión de reacción	1 a 4 atm
Tipo de catalizador	NaOH, KOH, MeOK, MeONa.
Carga del cataliazdor	0.5 a 2 % m/m
Recuperación del glicerol	Difícil
Recuperación de los EMAG	Difícil
Costo	Barato

En cuanto al método de producción, de todos los tipos de transesterificación mencionados antes, la transesterificación en medio básico es la más sencilla y la menos costosa, tanto en reactivos como en infraestructura necesaria para llevar a cabo la reacción.

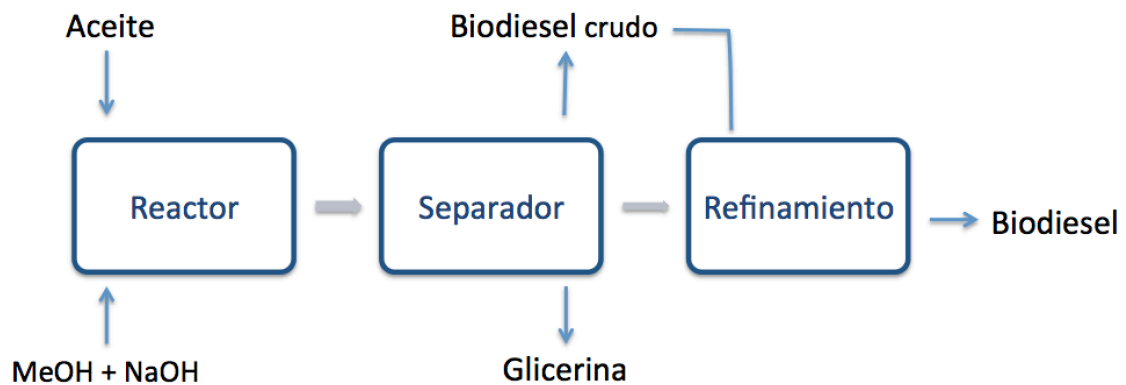


Figura 9. Proceso para la reacción de transesterificación en medio básico

4.9 PARÁMETROS QUE AFECTAN EL RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN EN MEDIO BÁSICO

Se ha reportado que la reacción de transesterificación depende de diferentes parámetros, entre estos tenemos: temperatura de reacción, tiempo de reacción, tipo de alcohol empleado, cantidad de alcohol, concentración de catalizador y concentración de la humedad en la materia prima. En cuanto al tipo de alcohol, se opta por utilizar metanol, ya que es mucho más barato que los otros alcoholes y es el de menor masa molecular requiriendo menos reactivo en peso para completar la reacción. La concentración de la humedad se descarta debido a que el AVU puede tener un pretratamiento para extraer cualquier cantidad de agua que pudiera llegar a tener (Banerjee *et al*, 2009).

Los valores óptimos para los parámetros restantes depende en gran parte de las propiedades físicas y químicas del aceite que se utilice.

4.9.1 Relación MeOH/AVU (% v/v)

Un parámetro que es determinante para obtener un buen rendimiento en la reacción es la cantidad de metanol que se le adiciona a la reacción. El metanol reacciona con el hidróxido de sodio (NaOH) para formar metóxido de sodio (MeONa) y agua (H₂O) *in situ*. Este metóxido es el que reacciona con el carbonilo del éster formado por la glicerina y un ácido graso y forma un enlace de éster metílico nuevo con la cadena alquílica del alcohol. La relación estequiométrica de la reacción es 3:1, pero se adiciona un exeso de metanol para asegurar que la reacción se lleve a cabo y desplazar el equilibrio hacia los productos. Se toma en cuenta que la reacción de transesterificación es reversible, por lo que se debe de agregar un exceso de metanol (Meng *et al*, 2008).

En la literatura se encuentra una amplia variedad de relaciones de MeOH/AVU que sugieren ser las adecuadas para la transesterificación en medio básico. La realidad es que depende de cada tipo de aceite y de sus características, por lo que cada aceite requiere de una relación en particular; por ejemplo, según

Centikaya y Karaosmanoglu, relaciones estequimétricas menores de 5:1 son insuficientes para la reacción de transesterificación (Cetinkaya *et al*, 2004).

Si se llegara a adicionar metanol en gran exceso, se toma el riesgo de dificultar la separación del biodiesel de la glicerina ya que el metanol que no reaccionó y que está presente en la mezcla incrementa la miscibilidad de estos, generando un biodiesel de menor calidad ya que contiene trazas de glicerina.

Este parámetro varía en un amplio intervalo dependiendo del tipo de transesterificación que se utilice, por ejemplo, la relación óptima para la transesterificación básica se encuentra alrededor de 5:1, mientras que la transesterificación ácida puede llegar a ser hasta de 250:1 (Zheng *et al*, 2006).

4.9.2 Cantidad de NaOH (% m/m)

Otro parámetro determinante de la reacción es la cantidad de catalizador, en este caso NaOH, que se le agrega a la mezcla de reacción. Como se mencionó anteriormente, el NaOH reacciona con el metanol para formar metóxido de sodio y agua. Al igual que en el caso del metanol, se encuentra en la literatura varias proposiciones acerca de la cantidad de catalizador que se le debe de adicionar a la reacción, estas pueden variar por un amplio intervalo; por ejemplo, Felizardo sugiere que la concentración óptima para llevar a cabo la reacción de transesterificación es de 0.6 % en peso, es decir, si se adicionan 100 gramos de aceite vegetal usado, se debe agregar 0.6 gramos de NaOH (Felizardo *et al*, 2006).

Este valor es mucho menor al encontrado por Georgogianni, el cual estudió el mismo efecto en la transesterificación básica y sus resultados demuestran que la condición óptima para llevar a cabo la reacción es de entre 1.0 y 1.1 % en peso (Georgogianni *et al*, 2007).

Se puede al igual que en el parámetro anterior, afirmar que la cantidad de catalizador a utilizar en la reacción está relacionado íntimamente con el tipo de aceite y sus características.

De llevarse a cabo la reacción con una cantidad menor de catalizador de la requerida, se corre el riesgo de que no se produzca el metóxido suficiente para transcurra la reacción, disminuyendo así el rendimiento y aumentando la cantidad de residuo de aceite que se podría encontrar en el producto. Dependiendo del índice de acidez del aceite, si este es muy elevado, el catalizador puede reaccionar con los ácidos grasos libres formando jabones y perjudicando a la reacción, no creando el metóxido necesario y aumentando la cantidad de contaminantes como jabones en el producto (Yuan *et al*, 2008).

Es por esto que es importante conocer el grado de acidez del aceite antes de producir biodiesel ya que aceites con un alto índice de acidez requerirán de mayores concentraciones de catalizador (Zheng *et al*, 2006).

Un efecto similar al descrito con respecto de los jabones, ocurre cuando se le agrega demasiado catalizador a la reacción, la formación de jabones crece exponencialmente y provoca que la separación sea más difícil. Si se agrega más catalizador del requerido, el tratamiento para purificar el aceite y disminuir su alcalinidad aumentaría los costos de producción (Meng *et al*, 2008).

4.9.3 Tiempo de reacción

El tiempo de reacción es un parámetro importante en la reacción de transesterificación por dos razones; la primera, al no darle el tiempo adecuado a la reacción puede resultar una conversión incompleta, lo que ocasionaría un menor rendimiento y un aumento en la contaminación del producto gracias al aceite residual en la mezcla de reacción.

La segunda y de forma contraria, al dejar que la reacción avance por un tiempo prolongado, se promueve la hidrólisis de los ésteres ocasionando la formación de jabones en la mezcla (Leung *et al*, 2006).

En la literatura se encuentran datos de tiempo de reacción óptimos desde 30 minutos (Basak *et al*, 2012) hasta tiempos de reacción de 250 minutos (Banerjee *et al*, 200).

4.9.4 Temperatura de reacción

El rendimiento de la reacción también está influenciado por la temperatura de reacción. La temperatura ambiente es suficiente para llevar a cabo la reacción de transesterificación como lo muestran Srivastava y Prasad (Srivastava *et al*, 2000). Sin embargo no se recomienda que la temperatura de reacción exceda el punto de ebullición del metanol, ya que aumentar la temperatura promueve la saponificación y por ende la formación de jabones (Encinar *et al*, 2005).

Cvengros y Cvengrosova encontraron que en una solución de NaOH con metanol para la transesterificación de aceite vegetal usado de cocina, la temperatura óptima de reacción es 65 °C (Cvengros *et al*, 2004).

4.10 PARÁMETROS DE CALIDAD EN EL BIODIESEL

Las propiedades del biodiesel dependen de dos factores principalmente: la forma de producción y la materia prima para producirlo. En ambas se debe asegurar que el combustible que se va a usar en los motores sea de calidad y no afecte la vida y el desempeño del motor.

Con el afán de asegurar lo anterior, se han creado normas internacionales para asegurar la calidad del biodiesel.

Cuando se caracteriza el biodiesel para determinar sus propiedades, se debe de tomar en cuenta que existen varios estándares para diferentes propiedades que han establecido diferentes organizaciones. En particular la ASTM (American Standard for Testing Material) y la CEN (European Committee for Standardization) son las organizaciones que se han dedicado a determinar las características adecuadas para el biodiesel.

La ASTM ha establecido estándares del biodiesel B100 que se encuentran en la ASTM D6751 y se muestran en la tabla 9. Al igual que para mezclas de combustible B5 a B20 con diesel fósil llamado ASTM D7467. Para las mezclas de B5 o inferiores se toman en cuenta los estándares normales del diesel fósil, es decir, la ASTM D975 (tabla 9).

La CEN en cambio, únicamente ha especificado estándares para B100 en la EN 14214 y no para mezclas de este combustible con diesel fósil, aunque la asociación europea permite mezclas de hasta un 7% (B7) y ser estandarizadas con la norma EN 590 que es la utilizada para el diesel fósil.

La tabla 9 proporciona una lista de especificaciones tanto de la ASTM como de la CEN para B100 y mezclas de este con diesel fósil. También se muestran los límites y los métodos de caracterización.

Tabla 9. Especificaciones europeas y americanas para biodiesel (B100) y sus mezclas con diesel (B6-B20).

Propiedad	B100		B5 – B20			
	USA (ASTM D6751-08)		Europa (EN 14214)		USA (ASTM D7467- 08)	
	Límite	Método	Límite	Método	Límite	Método
Contenido de agua (vol.%, max)	0.05	D 2709	0.05	EN 12937 ^a	0.05	D 2709
Contaminación total (mg/kg, max.)	-	-	24	EN 12662		
Viscosidad cinemática (40 °C mm ² /s)	1.9 – 6	D 445	3.5-5.0	EN 3104	1.9 – 4.1	D 445
Punto flash (°C, min)	93	D 93	101	EN 3679	52	D 93
Contenido de MeOH (wt.%, max.)	0.20 ^a	EN 14110	0.20	EN 14110	-	-
Índice de cetano (min)	47	D 613	51	EN 3987	40	D 613
Punto nube (°C)	Reporte ^d	D 2500	Reporte ^d	-	Reporte	D 2500
Cenizas sulfatadas (wt.%, max.)	0.020	D 874	0.020	EN 3987	-	-
Cenizas totales (wt.%, max.)	-	-	-	-	0.01	D 482
Contenido de Na + K (mg/kg, max.)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14108	-	-
Contenido de Ca + Mg (mg/kg, max.)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538	-	-
Azufre total (ppm, max)	15 ^b	D 5453	10	EN 20846	15	D 5453
Fósforo total (ppm, max)	10	D 4951	4	EN 14107	-	-
Índice de acidez (mg KOH/g, max)	0.50	D 664	0.50	EN 14104	0.3	D 664
Residuo de carbón (wt.%, max.)	0.05	D 4530	0.30E	EN 10370	0.35e	D 524
Glicerina libre (wt.%, max.)	0.02	D 6584	0.02	EN14105	-	-
Glicerina total (wt.%, max.)	0.24	D 6584	0.25	EN 14105	-	-
Monoglicéridos (wt.%, max.)	-	-	0.80	EN 14105	-	-
Diglicéridos (wt.%, max.)	-	-	0.20	EN 14105	-	-
Triglicéridos (wt.%, max.)	-	-	0.20	EN 14105	-	-
Destilación (T ₉₀ °C, max.)	36 ^c	D 1160	-	-	343	D 86
Contenido de ésteres (wt.%, min.)	-		96.5	EN 14103	6 – 20 vol %	D 7371
Índice de yodo (g I ₂ /100 g, max.)	-		120	EN 14111	-	-
Densidad (15 °C g/cm ³)	0.86 – 0.9	D 1298	0.86 -0.9	EN 3675	-	-
Calor de combustión (
Estabilidad a la oxidación (h @ 110 °C, min)	3.0	EN 14112	6.0	EN14112	6	EN 14112

^a Alternamente, el punto flash debe ser >130 °C.

^b Para mezclas con otros combustibles, contenidos de azufre son permitidos.

^c Equivalente atmosférico T-90 puntos.

^d Propiedades a bajas temperaturas no están especificadas estrictamente, pero deben acordarse entre el proveedor y el comprador.

^e Este límite esta basado en el 10% del combustible, no el volumen total.

^f 200s max para el uso en mezclas de diesel a bajas temperaturas (<-12 °C).

^g El método EN 12937 mide el total del agua en unidades de g/g pero no de sedimento.

Es importante que el biodiesel tenga características similares a las del diesel (tabla 10) ya que los motores están creados para utilizar diesel como combustible (Kent *et al*, 2012).

Tabla 10. Propiedades del diesel fósil (PEMEX)

Propiedades	Valor
Calor de combustión (kJ/g)	45.607
Densidad relativa a 20 °C	0.8256
Viscosidad a 40 °C (g/cm ³)	2.4181
Índice de cetano	53
Azufre %P máximo	0.021

- Densidad

La densidad es una propiedad muy importante que afecta el desempeño del biodiesel en el motor. El inyector introduce combustible según el volumen y el diámetro de este y no según la masa del combustible. Es decir, la cantidad de masa de combustible que se inyecta a una cámara de combustión depende de la densidad de este. Como los motores están diseñados para funcionar con una cantidad específica de combustible, la densidad es un parámetro crucial para el funcionamiento de un motor.

En general la densidad del biodiesel es un poco mayor que la del diesel fósil y aumentar el porcentaje de este en mezclas diesel/biodiesel aumentará la densidad de la mezcla. La densidad se ve directamente afectada por el nivel de insaturaciones que tengan los ácidos grasos que forman los ésteres, entre más insaturaciones tengan los ésteres, la densidad del biodiesel aumenta. De igual manera, se ha reportado que el tamaño de la cadena alquílica afecta la densidad del biodiesel, entre mayor sea el número de carbonos de la cadena, menor es la densidad del combustible hasta cierto punto, aunque lo anterior no aplica para todos los casos (Refaat, 2009).

No se ha encontrado relación entre el tamaño del alcohol utilizado para producir biodiesel y la densidad del combustible.

La densidad también ayuda para dar una idea de la entalpía de combustión del combustible. Mayores densidades indican mayor entalpía y una mejor

economía de combustible. También el rendimiento aire-combustible está relacionado con la densidad (Ciria, 2001).

- Viscosidad cinemática.

La viscosidad es una medida de la resistencia a fluir de un líquido ocasionada por la fricción interna del fluido en movimiento con respecto a una parte estacionaria del mismo (Knothe, 2005).

La viscosidad es una propiedad crítica para los combustibles ya que afecta el proceso de inyección de este en la cámara de combustión. En general, viscosidades altas llevan a una pobre atomización del combustible (Hasimoglu *et al*, 2008)

Una viscosidad alta puede generar gotas más grandes, vaporización pobre, dispersión de inyección y una mayor penetración en el cilindro. Todo esto ocasiona una combustión pobre y mayores emisiones contaminantes (Allen *et al*, 2000).

El biodiesel debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, le da características de lubricidad al combustible (Ciria, 2001).

La viscosidad del biodiesel casi siempre es mayor a la del diesel fósil. En sí, las mezclas aumentan su viscosidad en función de cuanto biodiesel tenga esta. Como la viscosidad está relacionada directamente con la temperatura, los problemas que el combustible pudiese llegar a tener por efecto de esta se hacen más notables en climas con temperaturas bajas (Knothe *et al*, 2007).

Se ha demostrado que mientras la temperatura disminuya, el B100 no se distribuye de igual manera sobre todos los inyectores y esto puede ocasionar problemas de desempeño y emisiones (Kegl, 2008).

La viscosidad del biodiesel incrementa con el número de carbonos de los ésteres (Refaat, 2009). Sin embargo no se ha reportado que el tamaño del alcohol contribuya a la viscosidad del compuesto. Solo algunos autores han reportado pequeños cambios de viscosidad conforme se cambia de metanol a etanol y propanol (Knothe, 2005).

Se ha reportado que mientras mayor sea la densidad del biodiesel, la viscosidad disminuye (Demirbas, 2008).

Otra cuestión que también afecta a la viscosidad, son las insaturaciones que tiene el compuesto, con isomería trans se obtiene una mayor viscosidad que con la cis (Alptekin *et al*, 2008).

- Índice de acidez

El índice de acidez determina la cantidad de ácidos grasos libres contenido en el biodiesel. Existen varias razones por las que el índice de acidez pueda ser alto en un biodiesel. La primera es porque la fuente que se utilizó como materia prima contenía un alto índice de acidez, algunos aceites como el de coco tienen un índice de ácidos grasos libres muy alto y de no tener un pretratamiento adecuado para removerlos, estos pueden permanecer incluso hasta el producto final. La segunda razón es por la degradación del combustible. Esto también nos da una idea del tiempo que el biodiesel ha sido almacenado.

Si el biodiesel posee un alto grado de acidez se formaran una cantidad importante de depósitos y se producirá mayor corrosión en el motor (Ciria, 2001).

- Cantidad de mono-,di- y triglicéridos.

La cantidad de mono-,di- y triglicéridos en el biodiesel nos da una idea de que tan completa fue la reacción y si algún parámetro de esta se encuentra fuera de rango. Se ha encontrado una relación entre la cantidades de glicéridos y el aumento en la viscosidad y residuos carbonosos del biodiesel.

Si el biodiesel excede los límites de mono-,di- y triglicéridos definidos en la norma europea, puede llegar a ocasionar depósitos en los inyectores, en los pistones y en las válvulas del motor. Si no se detecta esto a tiempo el motor podría quedar inservible (Mittelbach *et al*, 2004).

- Índice de yodo.

El índice de yodo se determina midiendo la cantidad de yodo (I_2) que reacciona por adición a un doble enlace carbono-carbono, por lo tanto este valor está directamente relacionado con las insaturaciones de los ésteres.

Aunque el Comité Europeo de Estandarización incluyó el índice de yodo como una especificación para asegurar la estabilidad a la oxidación del biodiesel, la ASTM optó por no hacerlo ya que el índice de yodo es una medición total de insaturaciones y la estabilidad a la oxidación está influenciada más por la cantidad de moléculas de ésteres alquílicos de ácidos grasos que tienen múltiples enlaces dobles.

Muchos autores argumentan que no hay necesidad de esta especificación ya que el número de cetano describe mejor las propiedades de estabilidad y de insaturaciones e incluso se puede conocer más de su estabilidad con un perfil de ácidos grasos (Lapuerta *et al*, 2009)

- Índice de cetano

El índice de cetano es una medida de la calidad de ignición y de combustión, que por ende influye en las emisiones de humo. Un bajo índice de cetano retrasa la ignición, aumenta el peso molecular de las emisiones y conlleva a ruidos en el motor.

Como se comentó antes, el biodiesel está compuesto por cadenas largas hidrocarbonadas, sin compuestos ramificados o aromáticos como el diesel y esto ocasiona que tenga un índice de cetano mayor. Por lo tanto, las mezclas con un mayor porcentaje de biodiesel tendrán un mayor índice de cetano (Harrington, 1986).

Si la materia prima para producir biodiesel es rica en enlaces saturados, como el aceite de palma, el biodiesel que se obtiene resulta con un índice de cetano alto, contrario al producto obtenido con aceite de bajo número de enlaces saturados como el de soya, que resulta en un biodiesel con índice de cetano bajo. El índice de cetano de un éster alquílico de ácido graso puro incrementa al igual que la cadena alquílica lo hace, pero este efecto pierde su relación cuando es una mezcla de varios ésteres diferentes (Knothe *et al*, 2003).

- Entalpía de combustión

Las normas Europeas y Estadounidenses no incluyen estándares para el calor de combustión. Se acepta entonces, que gracias a su alto contenido en oxígeno, el biodiesel tiene aproximadamente un 10% menos de contenido energético (MJ/kg) que el diesel fósil. Sin embargo, el contenido energético puede variar dependiendo de la materia prima utilizada para producir el biodiesel, por ejemplo, se ha reportado que el aceite de camelia produce el biodiesel con mayor contenido energético (45.2 MJ/kg) y el aceite de coco en cambio produce un biodiesel con menor contenido energético (38.1 MJ/kg) (Kent *et al*, 2012).

- Punto flash.

El punto flash o punto de inflamación es un parámetro que generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad. También es útil para conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol que no se removi6 de manera efectiva del biodiesel, es decir suministra el grado de pureza del combustible con respecto al alcohol (Kent *et al*, 2012).

- Cenizas sulfatadas.

Si el producto no se purifica de manera adecuada, se pueden tener jabones disueltos en el biodiesel. El jab6n se forma cuando los 6cidos grasos libres entran en contacto con el hidr6xido de sodio y el agua por medio de una

reacción llamada saponificación. Estos jabones forman sólidos abrasivos cuando el combustible se quema. Estas cenizas favorecen el desgaste del inyector, la bomba de inyección, los pistones y los anillos. También contribuyen a la formación de depósitos en el motor (Ciria, 2001).

- Contenido de azufre.

Los combustibles fósiles con altos contenidos de azufre tienen efectos negativos en la salud y el medio ambiente. También contribuye al desgaste del motor y la aparición de depósitos que varían considerablemente, dependiendo en gran medida de las condiciones de funcionamiento del motor.

El biodiesel es un combustible prácticamente libre de azufre (Ciria, 2001).

- Contenido de agua y sedimentos.

El biodiesel puede contener agua por diferentes razones. Puede que no se haya almacenado de manera correcta en un lugar húmedo o puede que tanto la materia prima o el biodiesel no se trataron antes de almacenarse. Al mezclar el alcohol con el catalizador básico se forman moléculas de agua *in situ*. Agua que pasa a la mezcla de reacción y puede ocasionar serios problemas.

El biodiesel puede contener hasta 40 veces más agua que el diesel y esta agua provoca corrosión en los componentes del motor, aunado a esto, el agua se acidifica y acaba atacando los tanques de almacenamiento. También contribuye al crecimiento de microorganismos como hongos y bacterias que pueden colmatar los filtros y además estos microorganismos pueden convertir azufre en ácido sulfúrico y este a su vez corroer la superficie metálica del tanque.

Por otra parte, los sedimentos se pueden deber principalmente a un proceso defectuoso de purificación del combustible o por una contaminación exterior. Afectan principalmente a la temperatura de cristalización y al número de cetano. Por lo general se trata de glicerol que no se filtra una vez que el producto se decanta (Ciria, 2001).

- Residuo carbonoso.

La cantidad de residuos carbonoso da una idea de la tendencia del combustible a formar depósitos. Normalmente para el diesel se suele utilizar el 10% que queda en la destilación, pero debido a que el biodiesel tiene un perfil muy diferente de destilación gracias a que en un pequeño intervalo de temperatura se destila toda la muestra ya que posee una distribución de moléculas diferentes muy pequeña, se debe utilizar el 100% de la muestra. También se puede obtener información, a parte de la contaminación (glicerina libre y total), de la calidad de la purificación del biodiesel cuando se fabrica (Ciria, 2001).

- Estabilidad a la oxidación.

Este parámetro determina la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible. La oxidación de un combustible suele venir acompañada de la formación de gomas solubles e insolubles que pueden colmatar los filtros o formar depósitos y por lo tanto fallos en los inyectores. Además, dicha estabilidad a la oxidación se puede ver alterada por los diversos contaminantes que pueden estar presentes en el biodiesel (Ciria, 2001). Se puede incrementar la estabilidad mediante el empleo de antioxidantes.

- Glicerina Total.

El contenido de glicerina total determina el nivel de glicerina enlazada y no enlazada presente en el combustible. Niveles bajos significan que se ha producido un alto grado de conversión en el aceite o grasa y que se han formado gran cantidad de monoésteres. Niveles altos de glicerina pueden provocar la colmatación de los filtros, depósitos carbonosos en los inyectores y pueden afectar adversamente a las propiedades a bajas temperaturas. Esto es debido a que al poseer temperaturas de ebullición superiores provocan que la combustión sea deficiente. Además, aumentan la viscosidad del biodiesel (Ciria, 2001).

5. METODOLOGÍA

5.1 Materia Prima

El aceite vegetal usado de cocina (4 lts) fue recolectado en la ciudad de Cancún, Quintana Roo el mes de Abril del 2013 y donados por la compañía UGA Biocombustibles, Avenida Acanceh, Super Manzana 11, Manzana 2, Lote 3, Piso 3, Código Postal 77504. Los experimentos comenzaron ese mismo mes.

La compañía UGA Biocombustibles recolecta aceite vegetal usado de cocina de restaurantes y hoteles de Cancún, Quintana Roo, con diferentes características, diferentes marcas de procedencia y diferente origen vegetal. Todo el aceite recolectado se mezcla para su posterior conversión en biodiesel.

5.2 Pretratamiento del AVU

Una vez que el aceite llegó al laboratorio se prosiguió a filtrarlo utilizando un embudo Buchner y filtración al vacío, removiendo residuos de los alimentos que se cocinan en él. Posteriormente al tener un aceite libre de sólidos, se secó de cualquier cantidad de agua que pudiese llegar a tener con sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro y al tener un aceite libre de sólidos y agua, se prosiguió a llevar a cabo tres diferentes pretratamientos; lavados con agua, pretratamiento básico y pretratamiento ácido, para proseguir después con la transesterificación ya que el índice de acidez del AVU debe de ser menor de 3 mg KOH/g (Cvengrosova *et al*, 2004) y el aceite recolectado resultó con un índice de acidez de 5.03 mg de KOH/g.

5.2.1 Pretratamiento acuoso

Para este pretratamiento se calentaron 20 ml (17.1240 gr) de AVU a 60 °C y se lavó tres veces con 10 ml de agua destilada a 90 °C en un embudo de separación. Posteriormente se dejó separar los residuos de agua del AVU en el mismo embudo de separación para después decantar ambas fases. Luego se secó el AVU con 2.09 gramos de sulfato de sodio (Na_2SO_4) anhidro. Al final se filtró al vacío el AVU en un embudo Buchner para remover el sulfato de sodio (Supple *et al*, 2002).

5.2.2 Pretratamiento en medio básico

Se calentaron 20 ml (17.515 gr) de AVU a 60 °C y se le adicionó una solución saturada de 0.063 gramos de hidróxido de sodio y 0.1 ml de agua. Se mantuvo una agitación constante de 300 rpm (revoluciones por minuto) durante 60 minutos. Posteriormente se decantó el producto de la reacción de los jabones formados y el AVU resultante se lavó tres veces con 10 ml de agua destilada a 90 °C en un embudo de separación hasta alcanzar un pH neutro.

Se dejó separar el residuo de agua del AVU en el mismo embudo de separación y se decantó para luego secarlo con 2.20 gramos de sulfato de sodio. Al final se filtró al vacío el AVU en un embudo Buchner para remover el sulfato de sodio (Santori *et al*, 2012).

5.2.3 Pretratamiento en medio ácido

Se calentaron 20 ml (17.139 gr) de AVU a 60 °C y se le adicionó una solución con 0.12 ml de ácido sulfúrico y 40 ml de metanol a 40 °C. Se mantuvo una agitación constante durante 40 minutos a 400 rpm. Posteriormente se separaron las fases y el AVU resultante se lavó 3 veces con 20 ml de agua destilada a 60 °C hasta pH neutro. Se dejó separar del AVU el residuo de agua en el mismo embudo de separación y se decantó para luego secarlo con 2.15 gramos de sulfato de sodio. Al final, se filtró el AVU al vacío en un embudo Buchner para remover el sulfato de sodio (Veljkovic *et al*, 2006)

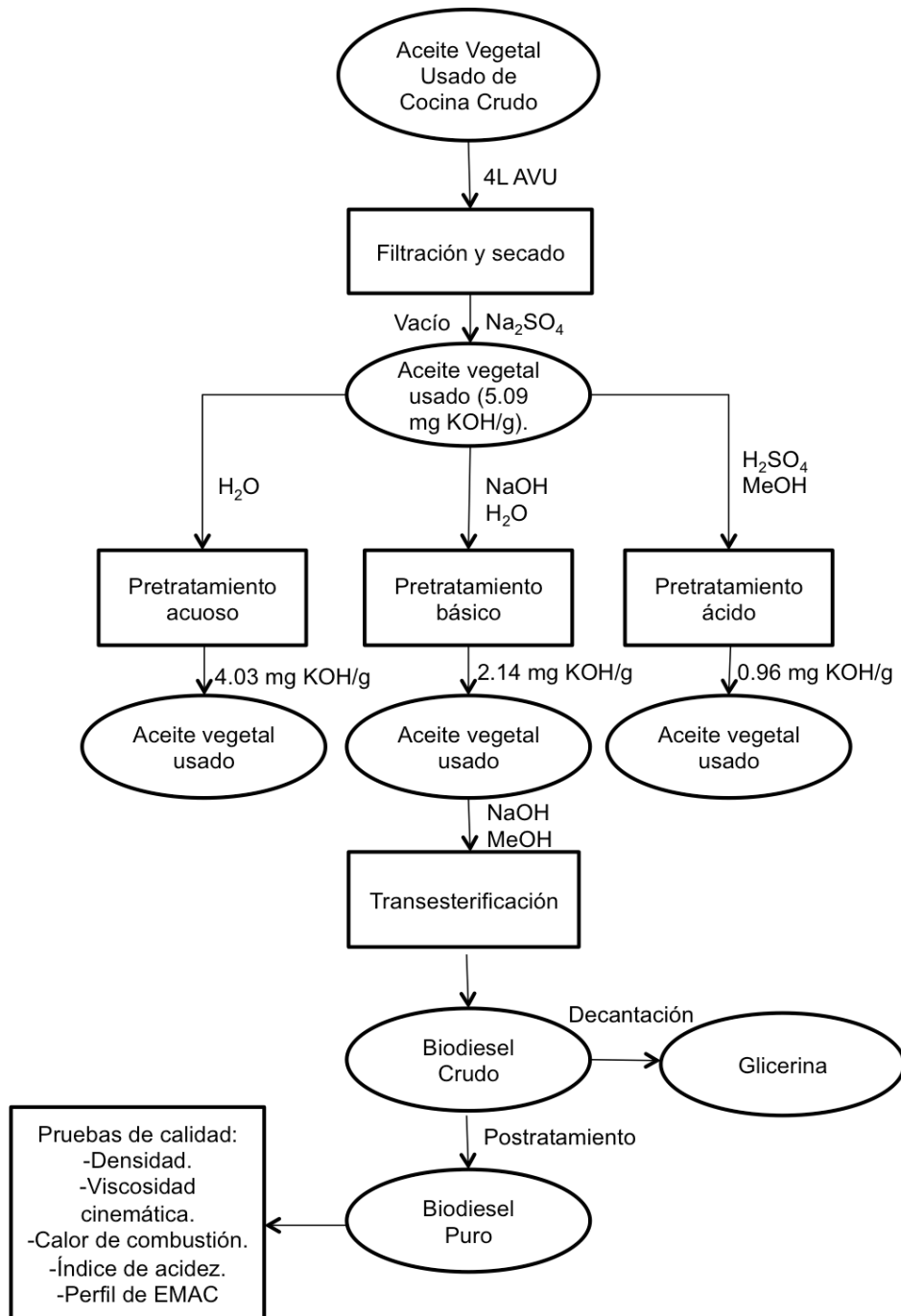


Diagrama 1. Obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.

5.3 Obtención de biodiesel a partir de aceite vegetal usado de cocina

Para determinar los parámetros óptimos de reacción se llevaron a cabo 20 reacciones diferentes en las cuales se varió un parámetro a la vez. Al inicio, se mantuvo la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador

constante y se varió la cantidad de metanol. Cuando se encontró la condición óptima para el parámetro de cantidad de metanol, se mantuvo constante para las demás reacciones y se varió otro parámetro, por ejemplo la cantidad de catalizador. Se continuó así hasta conseguir las condiciones óptimas para los 4 parámetros.

Para todas las reacciones se calentaron 50 g de AVU a la temperatura deseada y al mismo tiempo se preparaba una mezcla de MeOH/NaOH. Una vez que el AVU alcanzara la temperatura deseada se le agregó la mezcla de MeOH/NaOH y se dejó reaccionar por el tiempo deseado en un matraz de bola de 100 ml de dos cabezas, una para el termómetro y otra para el condensador. Siempre con agitación magnética constante de 600 rpm.

La mezcla final de ésteres metílicos y glicerina se dejó reposar en un embudo de separación durante 24 horas, en la cual la glicerina se depositó en la parte inferior y el biodiesel en la parte superior del recipiente. Se decantó el producto y se llevaron a cabo tres lavados con 10 ml de agua a 90 °C para remover impurezas y reducir el pH hasta neutro. Para finalizar se secó el biodiesel con 1.5 gramos de sulfato de sodio y después se filtró al vacío para remover el sulfato hidratado (Predojevic, 2008).

Los parámetros para la optimización del proceso son;

- Cantidad de metanol, medido en porcentaje volumen/volumen (% v/v).
- Cantidad de catalizador, medido en porcentaje masa/masa (% m/m),
- Temperatura, medido en grados celsius (°C)
- Tiempo de reacción, medido en minutos (min).

5.3.1 Efecto en la cantidad de metanol

La relación MeOH/AVU se varió entre 15 % y 35 % (v/v) en intervalos de 5% (v/v), es decir se llevaron a cabo reacciones con 15 %, 20 %, 25 %, 30 % y

35 % (v/v) de relación metanol/AVU. Por ejemplo, para reacciones con 100 ml de AVU se adicionaron 15, 20, 25, 30 y 35 ml de metanol (Aksoy, 2011).

5.3.2 Efecto en la cantidad de catalizador (NaOH)

La cantidad de catalizador se varió de 0.6 % a 1.2 % (m/m), en intervalos de 0.15 % (m/m). Se llevaron a cabo reacciones con 0.60 %, 0.75 %, 0.90 %, 1.05 % y 1.20 % m/m de carga de catalizador. Por ejemplo, para reacciones con 100 gr de AVU se adicionaron 0.6, 0.75, 0.90, 1.05 y 1.20 gramos de NaOH (Aksoy, 2011).

5.3.3 Efecto del tiempo de reacción

La reacción se llevo a cabo en tiempos de entre 40 min y 80 min en intervalos de 10 minutos, es decir, reacciones de 40 min, 50 min 60, min, 70 min y 80 min (Aksoy, 2011).

5.3.4 Efecto de la temperatura de reacción

Por último la temperatura se varió entre 35 °C a 75 °C en intervalos de 10 °C, por lo tanto, se llevaron reacciones a 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C , 75 °C como temperatura de reacción (Aksoy, 2011).

Se determinó entonces la condición óptima para cada parámetro según el rendimiento de la reacción y por último se llevo a cabo la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos usando estas condiciones.

El procedimiento para la obtención del rendimiento óptimo se resume en el diagrama 2.

Posteriormente el producto obtenido se caracterizó según las normas de la Farmacopea Mexicana, la ASTM y la Norma Europea.

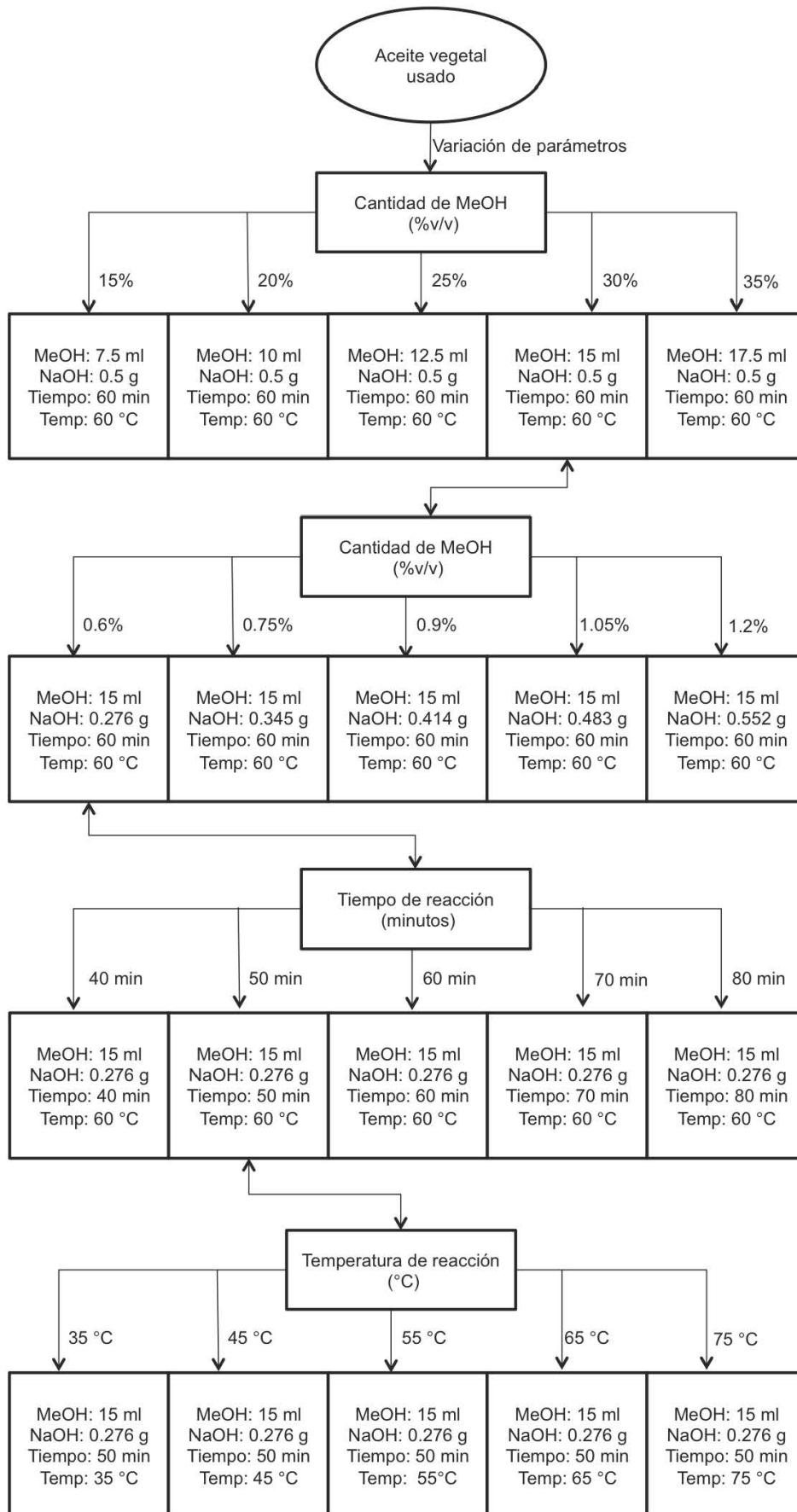


Diagrama 2. Variación de parámetros para la reacción de transesterificación.

5.4 Caracterización del aceite, biodiesel y las mezclas diesel/biodiesel

Al caracterizar el aceite vegetal usado y obtener sus propiedades fisicoquímicas, se tiene una idea de la calidad del biodiesel que se va a producir. Con el afán de tener un biodiesel que cumpla con los estándares internacionales y asegurar su posible comercialización, se caracterizó la materia prima y el biodiesel, al igual que las mezclas diesel/biodiesel.

Se llevaron a cabo las caracterisaciones de la siguiente manera:

- Densidad

Este parámetro se determinó con la ayuda de un viscosímetro Stabinger marca Anton Paar modelo SVM 3000 de oscilación digital.

Se determinaron por separado la densidad del aceite vegetal usado, el biodiesel y las mezclas diesel/biodiesel. Se introdujeron 4 ml de muestra en el tubo en U del viscosímetro y el equipo arrojó el valor después de unos minutos. La prueba de densidad se basa en la relación que existe entre el peso de un determinado volumen de muestra. Comúnmente la prueba se realiza empleando el método oficial MGA 0251 que se describe en la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos.

- Índice de acidez

El índice de acidez se determinó pesando 1g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. A la muestra se le adicionaron 10mL de etanol y 2 gotas de fenolftaleína. Se calentó la mezcla a 60 °C y se tituló con KOH 0.0086 N hasta el vire. Se realizaron 4 mediciones para cada muestra.

$$IA = \frac{(mL_{KOH})(N_{KOH})(56.1mg_{KOH})}{g_{muestra}}$$

Los resultados del índice de acidez se expresan en mgKOH/g de muestra.

- Viscosidad cinemática

Este parámetro se determinó de la misma manera que la densidad, con la ayuda de un viscosímetro Stabinger marca Anton Paar modelo SVM 3000 de oscilación digital.

Se determinó la viscosidad cinemática por separado del aceite vegetal usado, el biodiesel y las mezclas diesel/biodiesel. Se introdujeron 4 ml de muestra en el tubo en U del viscosímetros y este arroja el valor después de unos minutos. Cuando el tubo en U se llena de muestra, permite que el rotor de medición flote, eliminando la influencia de la fricción externa. El rotor magnético gira a una velocidad constante y queda centrado por fuerzas centrífugas. Por otra parte, la variación de los cambios de temperatura se lleva a cabo mediante el efecto Peltier gracias a un sistema integrado al equipo, lo que permite que con la misma muestra inyectada al equipo, se hagan las mediciones a diferentes temperaturas.

- Entalpía de combustión

La entalpía de combustión se determinó empleando un Calorímetro Isoperibolco Automático Parr 6400.

Se pesaron 0.5 g de muestra en la cápsula especial y se acomodó en el porta muestra. Posteriormente se colocó el hilo de ignición de manera que toque únicamente la muestra y se colocó el porta muestra dentro de la bomba. Se cierra el equipo y se deja correr la muestra según el instructivo del equipo.

- Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos

La muestra se envió al Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Química en la UNAM, se utilizó un equipo Agilent 6890 y una columna FAME (30m x0.25mm con 0.25mm de espesor en la película), con una temperatura de inyector y detector de 250 °C, temperatura de la columna y del horno de 180°C, con flujo de hidrógeno con caudal de 1.8mL/min modo Split y presión de 50psi.

Como referencia se hizo uso de un estándar de Ésteres Metílicos. Una vez corrida la muestra, el equipo proporcionó el tiempo de retención para la identificación de los picos correspondientes a cada éster metílico y su respectivo porcentaje de área, es decir el procedimiento de cálculo fue mediante porcentaje de área.

6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Propiedades del aceite vegetal usado de cocina

Para que el aceite vegetal usado de cocina represente una fuente confiable como materia prima para producir biodiesel, este debe de cumplir primero con ciertas características que sugieran que el producto cumplirá con las normas y por lo tanto tendrá un desempeño óptimo en el motor. Para predecir si el aceite puede representar una fuente de materia prima confiable, primero se determinaron propiedades como el índice de acidez, densidad, viscosidad cinemática y calor de combustión.

6.1.1 Índice de acidez del aceite vegetal usado

Existen varias sugerencias en la literatura acerca del límite que debe de tener el aceite en el índice de acidez antes de llevar a cabo la reacción de transesterificación. Cvengros recomienda que el índice de acidez no exceda el 3% ya que si no lo cumple, el rendimiento de la reacción se verá comprometido ya que como se mencionó anteriormente, el catalizador reaccionaría con los ácidos grasos libres, formando jabones, gastando así catalizador en una reacción no deseada (saponificación) y aumentando la solubilidad de la glicerina en el biodiesel haciendo más difícil su separación (Cvengros *et al*, 2004).

Los datos obtenidos para la muestra de aceite vegetal usado para el índice de acidez, fueron los que se muestran a continuación en la tabla 11.

Tabla 11. Determinación del índice de acidez del aceite vegetal usado.

Muestra	%AGL (mgKOH/g)
1	5.02188
2	5.02188
3	5.02188
Total	5.02

El índice de acidez del AVU obtenido fue de 5.02 mgKOH/g. Este valor es el esperado ya que el aceite fue sometido a condiciones de oxidación e hidrólisis,

6.1.2 Entalpía de combustión del aceite vegetal usado

Aunque ninguna norma internacional sugiere los límites de este parámetro, determinar el calor de combustión del AVU es importante ya que la energía que contiene la materia prima va a determinar el contenido energético que tendrá el producto. El calor de combustión obtenido para el AVU fue de 39.1923 kJ/g o 9.36 kcal/g.

6.1.3 Densidad del aceite vegetal usado

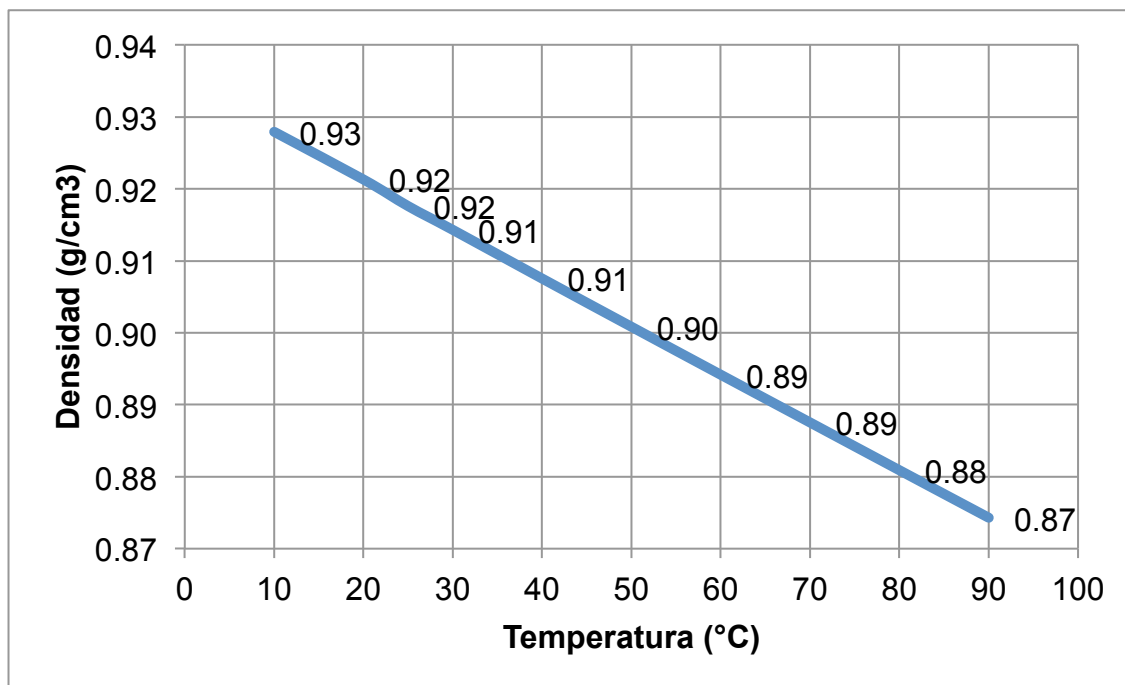
La reacción de transesterificación reduce la densidad del aceite y produce un combustible de menor densidad apto para ser utilizado en un motor de combustión interna. Si es demasiado densa la material prima, se corre el riesgo de que la reacción no logre disminuir la densidad del producto para poder cumplir con los requerimientos internacionales.

La densidad se determinó a diferentes temperaturas. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Densidad del aceite vegetal usado a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)
10	0.928
20	0.9211
25	0.9177
30	0.9144
40	0.9076
50	0.9009
60	0.8942
70	0.8876
80	0.8809
90	0.8743

Se puede observar, como era de esperarse que mientras aumenta la temperatura, disminuye la densidad. Se observa también una relación lineal entre la densidad y la temperatura, este comportamiento se muestra en la gráfica 5.



Gráfica 5. Densidad del aceite vegetal usado en función de la temperatura.

6.1.4 Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado

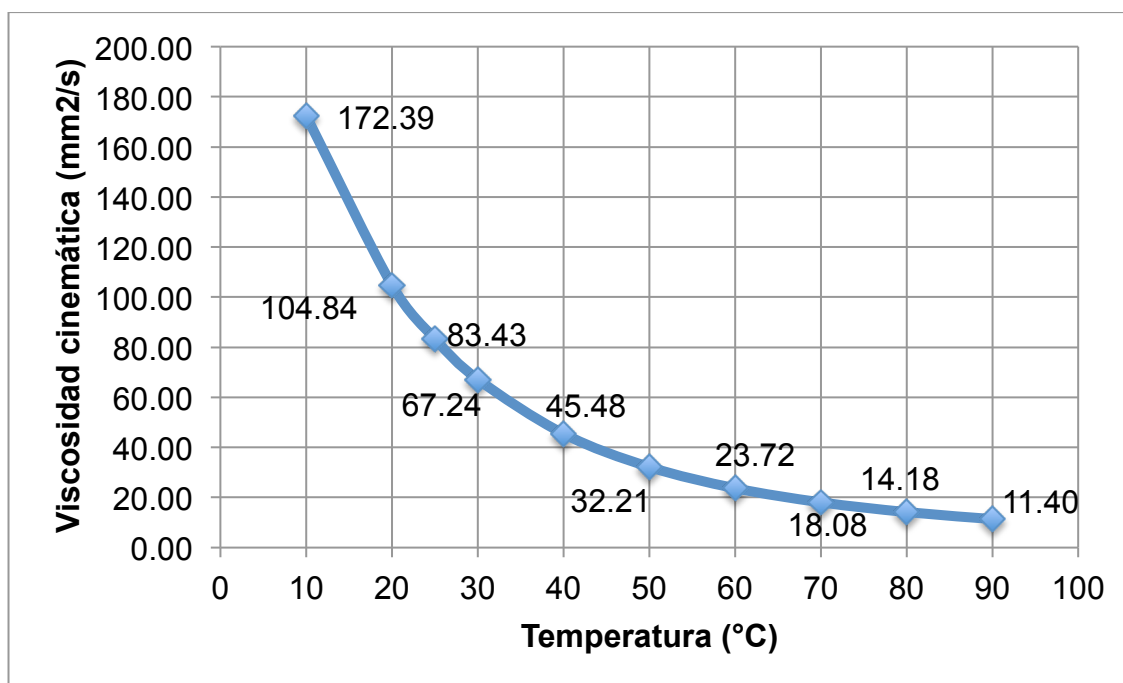
Al igual que la densidad, la viscosidad cinemática disminuye de manera considerable al llevarse a cabo la reacción de transesterificación y este cambio hace posible el uso del biodiesel como combustible a diferencia del aceite vegetal usado de cocina en motores diesel. Es por esto que es muy importante comparar ambos parámetros entre el aceite y el biodiesel.

Los resultados para la viscosidad cinemática del aceite vegetal usado a diferentes temperaturas se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Viscosidad cinemática (mm ² /s)
10	172.39
20	104.84
25	83.43
30	67.24
40	45.48
50	32.21
60	23.72
70	18.08
80	14.18
90	11.4

Se observa en la gráfica 6 que la viscosidad cinemática disminuye conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento es el esperado ya que la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas, ocasionando que el fluido presente menos resistencia al flujo.



Gráfica 6. Viscosidad cinemática de aceite vegetal usado en función de la temperatura.

6.2 Pretratamiento del aceite vegetal usado

Mientras que la mayoría de los aceites no usados cumplen con los criterios sugeridos para el índice de acidez, los aceites vegetales usados de cocina no siempre debido a la degradación que sufren estos por las altas temperaturas y las grandes concentraciones de agua a la que son sometidos. Estas condiciones promueven su descomposición principalmente por hidrólisis. Los procesos recomendados para el pretratamiento del aceite vegetal usado de cocina son una combinación de limpiezas mecánicas y químicas para remover los ácidos grasos libres contenidos (Iglhaut *et al*, 1998).

6.2.1 Pretratamiento acuoso

El pretratamiento acuoso disminuyó el índice de acidez de 5.09 a 4.03 mgKOH/g como se observa en la tabla 14. Es decir disminuyó en un 20.83 % con 1.06 mgKOH/g menos de acidez. Aún con esta disminución, no cumple con lo sugerido por Cvengros de un máximo de 3.0 mgKOH/g.

Tabla 14. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento acuoso.

Muestra	mg KOH/g
1	4.05
2	3.98
3	4.07
4	4.03
Total	4.03

6.2.2 Pretratamiento en medio básico

El pretratamiento en medio básico disminuyó el índice de acidez de 5.09 a 2.14 mgKOH/g como se observa en la tabla 15. Es decir, disminuyó en un 42.04% con 2.95 mgKOH/g menos de acidez. Este pretratamiento si logró cumplir con lo sugerido por Cvengros de un máximo de 3.0 mgKOH/g de acidez para el AVU.

Tabla 15. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento en medio básico.

Muestra	mg KOH/g
1	2.31
2	1.90
3	2.25
4	2.09
Total	2.14

6.2.3 Pretratamiento en medio ácido

El pretratamiento en medio ácido disminuyó el índice de acidez de 5.09 a 0.96 mg KOH/g como se observa en la tabla 16. Es decir disminuyó en un 81.14% con 4.13 mgKOH/g menos de acidez. Este pretratamiento también logró cumplir con lo sugerido por Cvengros de un máximo de 3.0 mg KOH/g

Tabla 16. Determinación del índice de acidez de cuatro muestras de aceite vegetal usado después del pretratamiento ácido.

Muestra	mg KOH/g
1	0.89
2	1.01
3	0.97
4	0.96
Total	0.96

6.2.4 Comparación de los métodos de pretratamiento

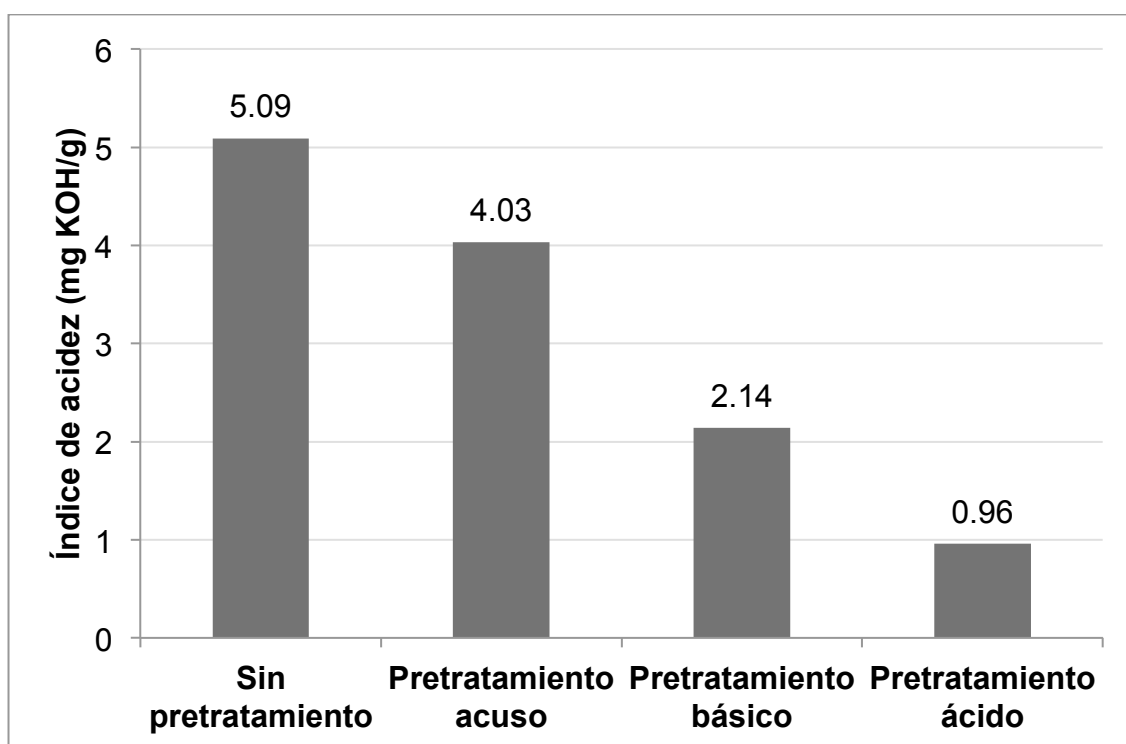
Como se observa en la tabla 17, el pretratamiento acusoso no cumplió con las sugerencias encontradas en la bibliografía. En cambio, los pretratamientos ácido y básico si lograron disminuir el contenido de ácidos grasos a un valor aceptable. El pretratamiento ácido fue el que logró una mayor disminución de ácidos grasos libres. Sin embargo, se optó por llevar a cabo el pretratamiento básico, ya que este pretratamiento requeriría de menos infraestructura en una planta de producción a gran escala y no se requiere de reactivos adicionales, siendo esto una ventaja económica y de logística. De igual manera, es más

seguro de llevarse a cabo para el personal que trabaja en la producción de biodiesel.

Tabla 17. Índice de acidez del aceite vegetal usado con los diferentes pretratamientos.

Aceite Vegetal Usado	Índice de acidez (mg KOH/g)
Sin pretratamiento	5.09
Pretatamiento Acuoso	4.03
Pretratamiento Básico	2.14
Pretratamiento Ácido	0.96

Los resultados obtenidos en los tres pretratamientos se comparan en la gráfica 7, donde se puede observar la diferencia en la efectividad de los pretratamientos.



Gráfica 7. Índice de acidez del AVU sometido a diferentes pretratamientos

6.3 Reacción de transesterificación y la variación de parámetros

Los experimentos que se llevaron a cabo para determinar las condiciones óptimas de reacción se describen en la tabla 18, siendo 60 reacciones en total, ya que cada una se repitió 3 veces. En la tabla 18 se describe para cada reacción sus respectivas condiciones, primero variándose la cantidad de metanol, después la de NaOH, seguido del tiempo y para finalizar la temperatura de reacción.

Se determinaron las mejores condiciones de reacción según el rendimiento que se obtuvo de cada experimento. Al determinar el rendimiento más alto de un parámetro, se continuó con el siguiente utilizando ese parámetro como el correcto. En la tabla 18 se subrayó la variante de cada parámetro que obtuvo el mayor rendimiento (Wanodya *et al*, 2012).

Tabla 18. Variación de parámetros en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. La condición subrayada resultó la óptima parámetro.

No.	Metanol (%v/v)	Volumen metanol (ml)	Carga de NaOH (g)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	15	7.5	0.5	60	60
2	20	10	0.5	60	60
3	25	12.5	0.5	60	60
<u>4</u>	<u>30</u>	<u>15</u>	0.5	60	60
5	35	17.5	0.5	60	60
	Catalizador (%m/m)				
<u>6</u>	<u>0.6</u>		<u>0.272</u>	60	60
7	0.75		0.34	60	60
8	0.9		0.408	60	60
9	1.05		0.476	60	60
10	1.2		0.544	60	60
	Tiempo (minutos)				
11	40			40	60
<u>12</u>	<u>50</u>			<u>50</u>	60
13	60			60	60
14	70			70	60
15	80			80	60
	Temperatura (°C)				
16	35				35
17	45				45
<u>18</u>	<u>55</u>				<u>55</u>
19	65				65
20	75				75

Los resultados en el rendimiento de las reacciones fueron los siguientes.

6.3.1 Relación MeOH/AVU (% v/v)

Este parámetro es uno de los más importantes de estudiar. La reacción de transesterificación requiere de 3 moles de metanol por cada mol de triglicérido. Esto produce 3 moles del éster metílico de ácido graso y un mol de glicerina. Aunado a esto, la reacción de transesterificación es una reacción reversible, es por esto que para asegurar que se cubra la relación molar y el equilibrio de la reacción se desplace a productos se debe de agregar un exceso de metanol (Atadashi *et al*, 2011).

Como se observa en la tabla 19 se determinó el volumen óptimo de metanol para la reacción, a partir de 15% en volumen de metanol y aumentando 5% hasta llegar al 35% de este. Este experimento se llevó a cabo a una temperatura de 60 °C, durante 60 minutos y con una carga de catalizador del 1% en peso.

Tabla 19. Rendimiento de las variaciones de metanol para la reacción de transesterificación.

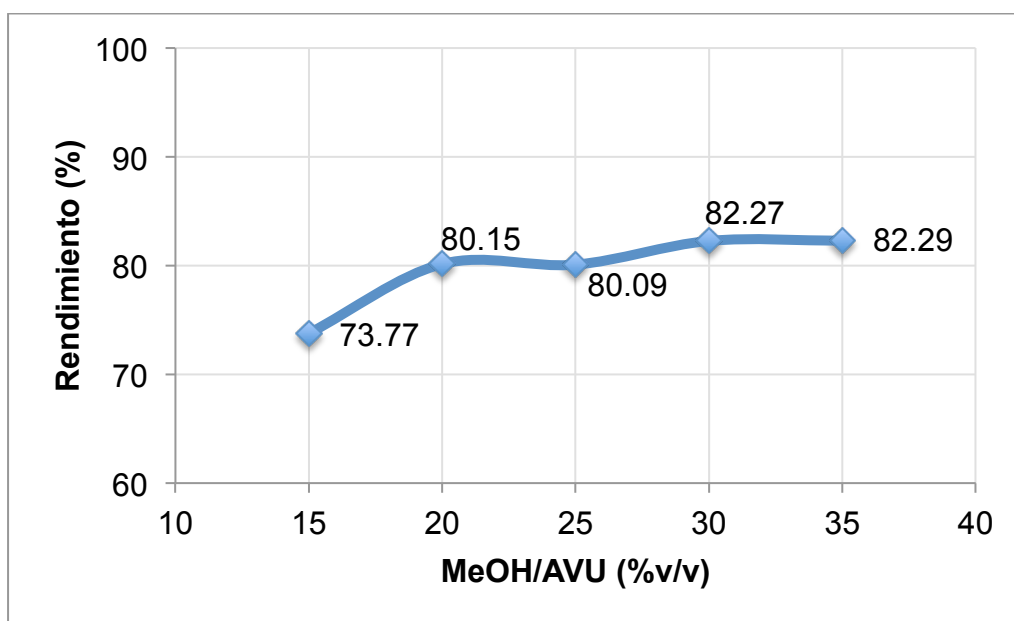
Metanol (%v/v)	Rendimiento (%)
15	73.77
20	80.15
25	80.09
30	82.27
35	82.29

Como se ve en la gráfica 8, cuando se utilizó 15% de metanol en la reacción se dio el menor rendimiento de todos, con un 73.77%. Sin embargo, se logró un 82% de conversión con 30 y 35% de metanol en ambos casos. Es decir, el rendimiento para la cantidad de metanol llegó a un equilibrio, de manera que no importa la cantidad de metanol que se le agregara, no se logra a obtener un mayor rendimiento. Un aumento del 5% de metanol para producir biodiesel representa un costo adicional para una planta de producción y se obtiene básicamente el mismo rendimiento, se optó por continuar los experimentos posteriores utilizando el 30% de metanol. (Zhang *et al*, 2003)

Se observó también que a menor concentración de metanol, la reacción tardaba más tiempo en completarse. Es decir, se necesitaba menos tiempo cada vez que se le adicionaba una mayor cantidad de metanol, con sus excepciones para cantidades muy elevadas.

Para este parámetro se puede decir que aumentar el porcentaje de metanol en la reacción se aumenta el rendimiento de la reacción hasta cierto punto. Esto es consecuencia del desplazamiento hacia el equilibrio de la reacción a productos gracias al aumento de un reactivo. De igual manera el exceso de

metanol asegura que la reacción se lleve a cabo de manera completa (Lacine A, 2011).



Gráfica 8. Efecto del porcentaje en volumen, de metanol/AVU para la transesterificación. Condiciones de reacción: 60 minutos, 60 °C, con 0.5 g de NaOH.

Por otro lado, se observa que después de agregar 30% de metanol el rendimiento se mantiene prácticamente constante. Esto se debe a que el exceso de metanol ocasiona que la glicerina y el biodiesel sean más difíciles de separar aumentando la solubilidad entre ellos. El aumento en la solubilidad también ocasiona la formación de espuma y por lo tanto la aparente pérdida de producto. Sin embargo, aumentar el porcentaje de metanol ocasiona que las fases se separen más rápido y aunque exista en estos casos más glicerol disuelto en el producto, para los porcentajes mayores a 25% de metanol, se observa que las fases comienzan a separar antes del minuto siguiente que se detuvo la reacción (Phan *et al*, 2008). Se puede decir que el rendimiento de la reacción de transesterificación para el aceite vegetal usado es directamente proporcional a la cantidad de metanol que se le agregue a la reacción, llegando después de 30% de volumen de metanol a un máximo de rendimiento.

Tomando en consideración todo lo anterior, es importante encontrar una concentración de metanol que lleve a cabo la reacción de forma óptima, es

decir, cumpla con la relación estequiométrica y desplaze el equilibrio de la reacción a producto pero al mismo tiempo que no afecte al producto una vez terminada la reacción disolviendo subproductos no deseados en el biodiesel.

6.3.2 Cantidad de NaOH (% m/m)

Otro parámetro importante que afecta el rendimiento de la reacción de transesterificación es la cantidad de catalizador que se le adiciona al medio de reacción. Para que la reacción de transesterificación se lleve a cabo se debe antes formar el metóxido insitu, esto se logra adicionando hidróxido de sodio en metanol. La cantidad de hidróxido de sodio debe ser la indicada para que la reacción tenga el mayor rendimiento. Se han reportado casos en la literatura que la reacción se lleva a cabo sin catalizador, adicionando directamente el metóxido de sodio. Esto aumentaría considerablemente el costo de producción y también dificultaría el manejo de los reactivos ya que estos compuestos se descomponen con facilidad. El NaOH es barato en comparación con los otros catalizadores y aunque se requiere de cierta capacitación para su manejo, es el catalizador con menos peligro de manejar para esta reacción.

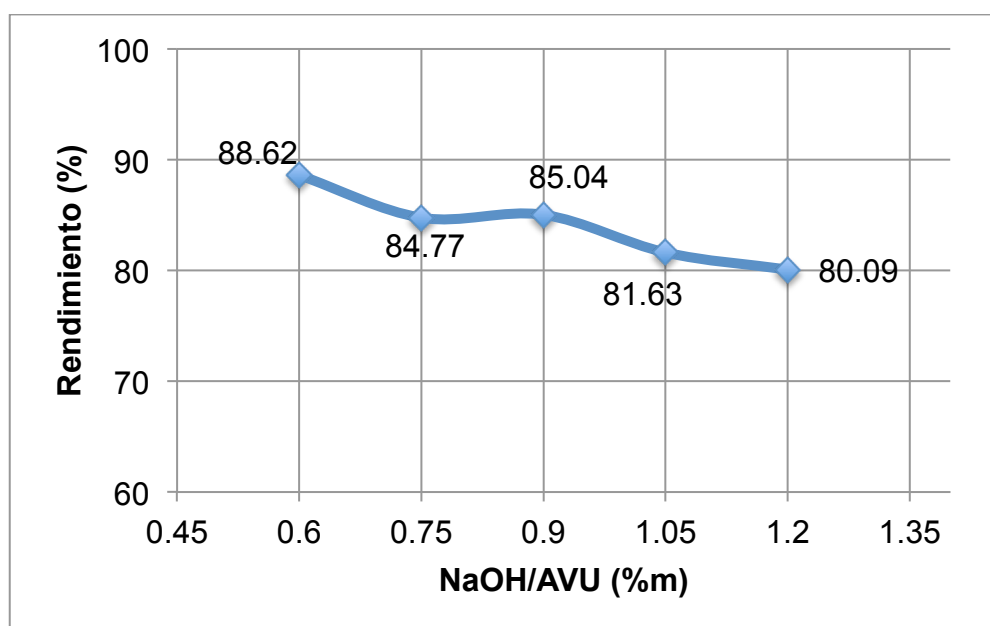
Como se observa en la tabla 20 se determinó la cantidad óptima de NaOH para la reacción, adicionando inicialmente 0.6% en peso del aceite vegetal usado con NaOH e incrementando 0.15 % en cada etapa hasta llegar a 1.2% de NaOH en masa. Este experimento se llevó a cabo a una temperatura de 60 °C, durante 60 minutos y adicionando 30% de metanol al volumen total de AVU.

Tabla 20. Rendimiento de las variaciones de hidróxido de sodio para la reacción de transesterificación.

NaOH (%m/m)	Rendimiento (%)
0.6	88.62
0.75	84.77
0.9	85.04
1.05	81.63
1.2	80.09

Como se puede observar en la gráfica 9, el mayor rendimiento de la reacción se obtuvo cuando se utilizó 0.6% de NaOH en peso, esto concuerda con lo reportado por Felizardo (Felizardo *et al*, 2006).

Le sigue el experimento con 0.75% de NaOH con un 84.77%, después la adición de 0.90% de NaOH con 85.04%. En cambio el menor rendimiento, 80.09%, se obtuvo con un 1.2% de masa de NaOH . Se puede observar también en la gráfica 9, que el rendimiento de la reacción disminuye cuando la cantidad de NaOH se aumenta (Felizardo *et al*, 2006).



Gráfica 9. Efecto del porcentaje en peso, de NaOH/AVU para la transesterificación. Condiciones de reacción: 60 minutos, 60 °C, con 15 ml de MeOH.

Con menos de 0.6% de NaOH, el rendimiento de la reacción es muy bajo. Por otro lado el rendimiento también disminuye al aumentar la cantidad de catalizador a partir de 0.6% y esto se debe a que este, al activar el metanol y producir el metóxido, también produce como subproducto agua. Esta agua reacciona a su vez con los ácidos grasos libres y el exceso de NaOH formando jabones. Estos jabones aumentan la solubilidad del glicerol en el biodiesel y también forman emulsiones que ocasionan que se pierda producto al separarlo del glicerol (Encinar *et al*, 1999).

Aunque la cantidad óptima de NaOH para la reacción es similar a las encontradas en la bibliografía para el aceite vegetal usado, este parámetro está relacionado directamente con la cantidad de ácidos grasos que tiene el AVU, ya que el catalizador reacciona con estos compitiendo la reacción de transesterificación con la de saponificación.

Se puede decir que el rendimiento de la reacción de transesterificación para el aceite vegetal usado es inversamente proporcional a la cantidad de NaOH que se le agregue a la reacción, siendo 0.6% de NaOH la de mayor rendimiento.

Es importante este parámetro por que al adicionar menos catalizador de lo requerido, no se producirá el metóxido necesario y la reacción no se llevará a cabo completamente. En forma análoga al adicionarse una mayor cantidad de la requerida, el NaOH en exceso afecta también el rendimiento produciendo jabones, dificultando la separación y empeorando la propiedades del combustible.

6.3.3 Tiempo de reacción

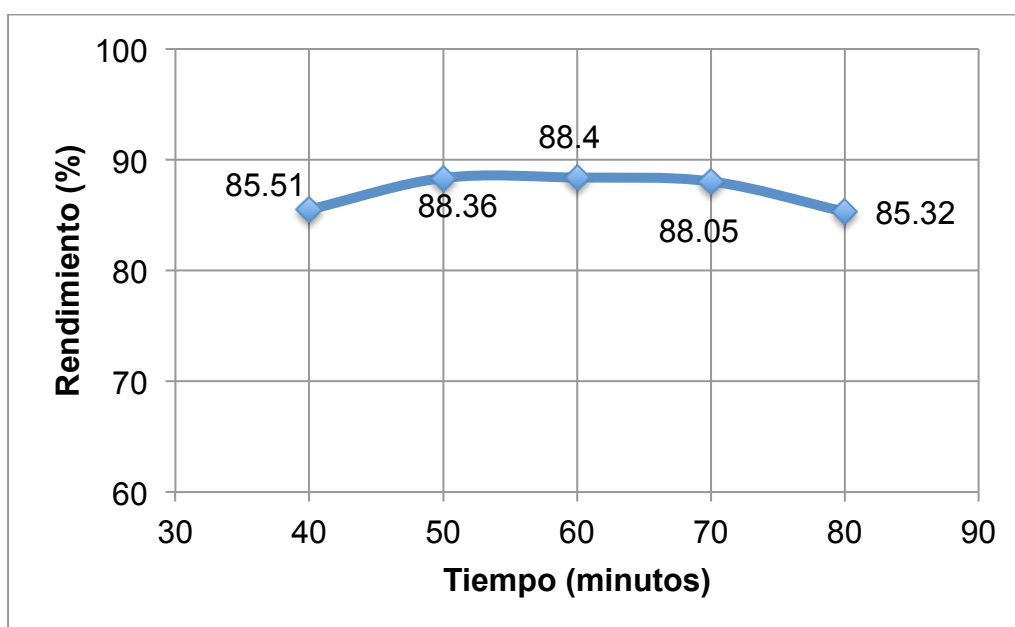
El tiempo de reacción determina que tan completa será la conversión de reactivos a productos. Es decir, al no permitir que toda la materia prima se transforme en biodiesel se verá comprometido el rendimiento de la reacción.

Se determinó el tiempo óptimo de reacción llevándola a cabo a partir de 40 minutos y aumentando 10 minutos en cada etapa hasta llegar a 80 minutos como se muestra en la tabla 21. Los otros parámetros se fijaron en 30% de volumen en metanol, 0.6% de masa de NaOH y 60 °C.

Tabla 21. Rendimiento de la variaciones del tiempo de reacción de la transesterificación.

Tiempo (min)	Rendimiento (%)
40	85.51
50	88.36
60	88.4
70	88.05
80	85.32

El menor rendimiento se obtuvo cuando la reacción se llevo a cabo durante 40 minutos (85.51%) y cuando se llevo a cabo durante 80 minutos (85.32%). El mayor rendimiento en cambio se obtuvo cuando la reacción se realizó durante 60 minutos con 88.40% de rendimiento, seguido por 50 y 70 minutos con 88.36% y 88.05% respectivamente (gráfica 10).



Gráfica 10. Efecto en el tiempo de reacción para la transesterificación.

Condiciones de reacción: 60 °C, con 15 ml de MeOH y 0.6 % m/m de NaOH.

La variación en los rendimientos, se debe a que antes de los 60 minutos no se da el tiempo suficiente para que la reacción se lleve a cabo completamente. Por otro lado, si se permite que la reacción continúe por más de 60 minutos, se da oportunidad a que el agua, producto de la reacción del NaOH con el

metanol, reaccione con los ésteres metílicos que recién se formaron hidrolizándolos. Esto también, ocasiona que se formen más jabones, ya que se le da oportunidad al catalizador sobrante de reaccionar con los ésteres recién hidrolizados o con los ácidos grasos libres que no se lograron eliminar en el pretratamiento (Leung *et al*,2006).

Se puede decir que el mayor rendimiento de la reacción de transesterificación para el aceite vegetal usado se logra a los 60 minutos y disminuye en la misma proporción conforme se aumente o disminuya el tiempo de reacción.

6.3.4 Temperatura de reacción

La reacción de transesterificación, como muchas otras reacciones dependen de la energía que se les suministra, esta energía se utiliza para rebasar la energía de activación y poder formar el producto deseado.

Otra razón importante por la cual se le adiciona calor al sistema es por que el metanol no es soluble en el aceite. Problema que se resuelve al calentar el medio de reacción y aplicando agitación magnética constante.

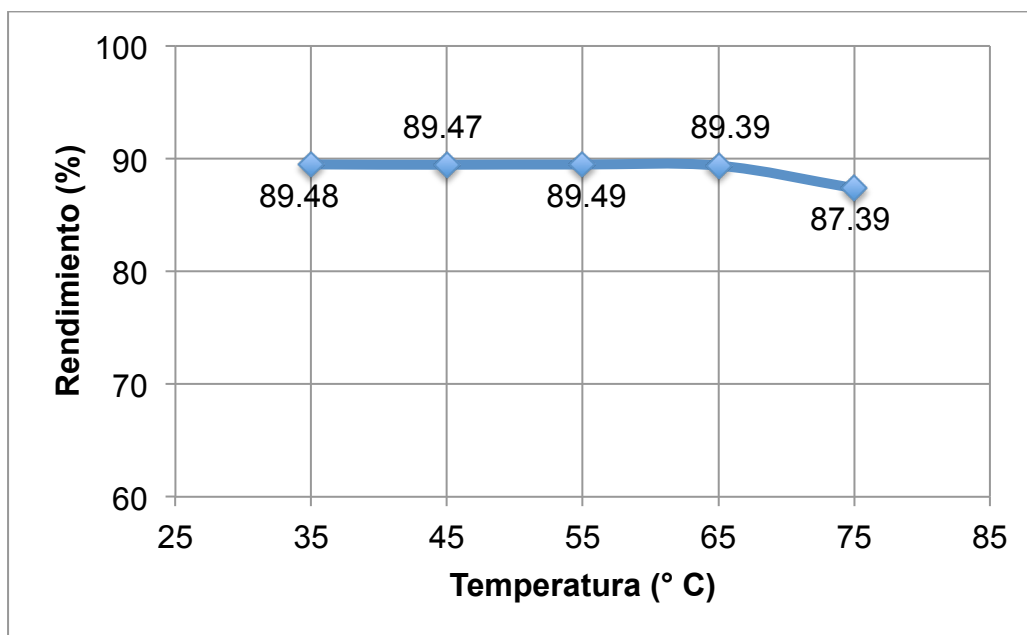
Para este parámetro se fijaron las condiciones de reacción en 60 minutos con 30% de volumen en metanol y 0.6% de masa en NaOH.

Tabla 22. Rendimiento de las variaciones de la temperatura de reacción de la transesterificación.

Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
35	89.48
45	89.47
55	89.49
65	89.39
75	87.39

Como se puede observar en la tabla 22, las diferentes temperaturas de reacción no varían de manera considerable el rendimiento como lo hacen los parámetros vistos anteriormente. El rendimiento se mantuvo relativamente constante durante la variación de todos los parámetros. A una temperatura de

55 °C se obtuvo el mayor rendimiento con 89.49% de conversión. En cambio el menor rendimiento se obtuvo con una temperatura de 65 °C y 75 °C con un rendimiento de 89.39% (gráfica 11).



Gráfica 11. Efecto en la temperatura de reacción para la transesterificación. Condiciones de reacción: 15 ml de MeOH, 0.6 % m/m de NaOH y 60 minutos.

La pequeña variación en el rendimiento que se obtuvo cambiando la temperatura de reacción se debe a que a temperaturas superiores al punto de ebullición del metanol (64 °C a 1 atm), el metanol escapa de la reacción momentáneamente y el restante se está utilizando en la reacción, esto ocasiona que cada vez haya menos en la mezcla y la reacción trata de compensar esta falta con una disminución en la conversión por principio de Le Chatelier, ocasionando que la reacción no se desplace hacia los productos. De igual manera, altas temperaturas promueven la reacción de saponificación afectando así el rendimiento de la reacción.

De igual manera una temperatura menor a la óptima ocasiona una disminución en la viscosidad y solubilidad del aceite, ocasionando que los reactivos no se mezclen de manera adecuada para completar la reacción (Dorado *et al*, 2004).

Se puede deducir entonces, que la transesterificación en medio básico se puede llevar a cabo para diferentes temperaturas, desde la temperatura atmosférica hasta a el punto de ebullición del metanol. Sin embargo el rendimiento se ve afectado únicamente cuando la temperatura revasa la del punto de ebullición del metanol si lo otros parámetros se mantienen en su condición optima (Banerjee *et al*, 2009).

Se puede decir que el mayor rendimiento de la reacción de transesterificación para el aceite vegetal usado se logra a una temperatura de 55 °C y disminuye en la misma proporción conforme se aumente o disminuya la temperatura. La temperatura es un parámetro muy versatil en esta reacción ya que no afecta de manera considerable la reacción de transesterificación (Lacine, 2011) .

6.3.5 Condiciones óptimas de reacción

Los resultados obtenidos sugieren entonces que las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de transesterificación en medio básico para el aceite vegetal usado de cocina son las siguientes: 30% (v/v) de metanol, 0.6% (m/m) de NaOH, 60 minutos a °55 C.

En general, los parámetros afectan el rendimiento de la reacción de diferentes formas y en diferentes proporciones. Sin embargo, se encontró que entre más parámetros se tenga en su nivel óptimo, los demás parámetros por optimizar tendrán un menor impacto en el rendimiento de la reacción.

Se encontró también, que los parámetros se afectan entre si, por ejemplo, se encontró que la temperatura acelera entre 2 a 3 veces la reacción por cada 10 °C que se eleva. (Dorado *et al*, 2004).

Otro ejemplo de esto se da cuando la cantidad de NaOH es mayor a la adecuada, ya que se necesita tener cuidado con la reacción secundaria de saponificación y esto se logra disminuyendo el tiempo de reacción.

Es por eso que es importante determinar las condiciones óptimas de la reacción para todos los parámetros y así no se afecte un parametro con otro para obtener el mayor rendimiento.

6.4 Propiedades del biodiesel y sus mezclas a partir del aceite vegetal usado de cocina.

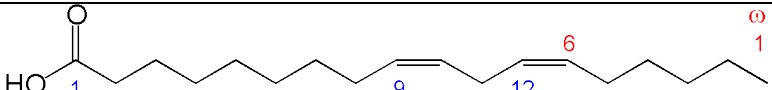
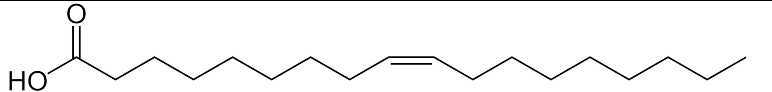
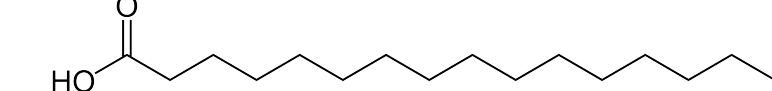
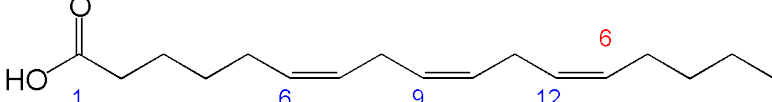
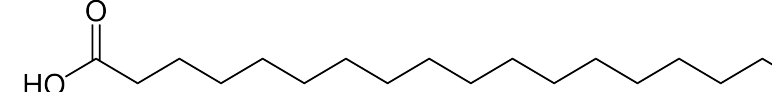
Para que el biodiesel pueda ser considerado como un biocombustible sustituto del diesel, este debe de cumplir primero con los estándares de calidad internacionales, algunos de estos se determinan y discuten a continuación.

6.4.1 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos

Es importante conocer la composición de ácidos grasos de un aceite ya que esta determina las características fisicoquímicas que tendrá el biocombustible. En general se busca que la composición del aceite tenga un porcentaje bajo en ácidos grasos insaturados, tal como lo dicta la norma EN 14214. Esto se debe a que un contenido alto en ácidos grasos insaturados puede ocasionar la producción de peróxidos y la polimerización de estos gracias a que los enlaces dobles reaccionan con oxígeno. Esto ocasiona un rendimiento pobre del combustible y problemas en el motor.

La norma sugiere que el contenido de linoleato no revase el 12 % de la composición total y que la concentración de ésteres con más de 4 enlaces dobles no revase el 1%. Lo cual en ambos casos se cumple para el AVU que se estudió, ya que el linoleato representa únicamente cerca del 5.7% y no existen esteres de ácidos grasos con mas de 4 doble enlaces (tabla 23).

Tabla 23. Porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos contenidos en el biodiesel proveniente de aceite vegetal usado.

Ácido	Estructura	%
Linoléico		42.471
Oléico		31.231
Palmitico		16.35
Linolénico		5.675
Estearico		3.976

Como se observó antes, el aceite vegetal usado de cocina tiene un bajo contenido de ácidos grasos insaturados, esto se debe principalmente a las condiciones a las que se somete el aceite. Aunque las insaturaciones de los ácidos grasos que forman los triglicéridos que a su vez forman el aceite, están fuertemente relacionadas con la procedencia de este, cantidades altas de agua contenidas en los alimentos que se cocinan en el aceite, aunado a las altas temperaturas del recipiente donde se cocina, ocasiona que los dobles enlaces se descompongan, formando un aceite con ácidos grasos en su mayoría saturados. Es decir, la cantidad de ácidos grasos insaturados de un aceite virgen, disminuye cuando este es utilizado para cocinar alimentos. El AVU siempre tendrá menor cantidad de ácidos grasos insaturados en comparación con el aceite virgen, dependiendo de la cantidad inicial que presentó este y que tan drásticas fueron las condiciones a las que se sometió, siendo mayores temperaturas, mayor cantidad de agua y que tantas veces se reusó el aceite las variables que más disminuyen la cantidad de dichos ácidos grasos.

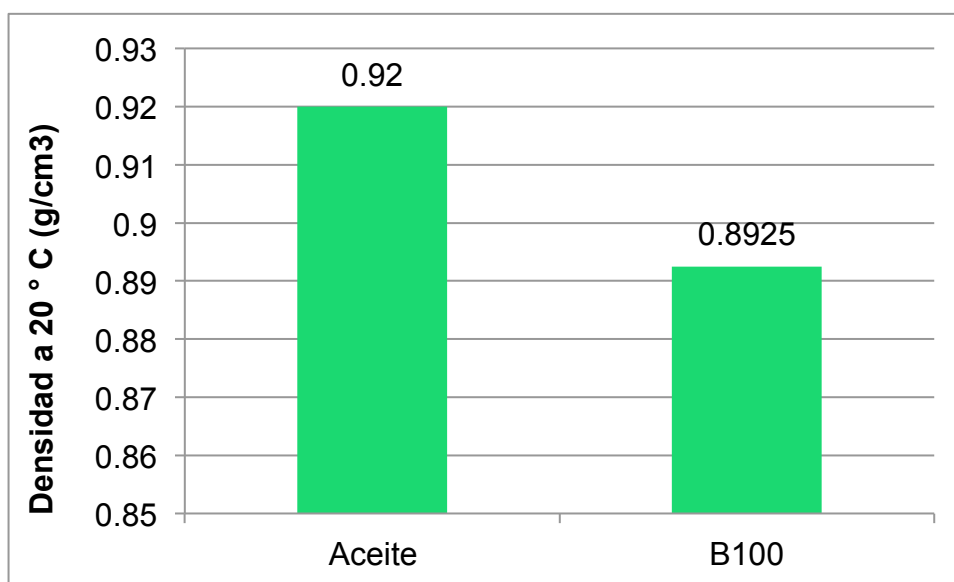
6.4.2 Densidad

En cuanto a la densidad del biodiesel, ambas normas, la europea y la estadounidense, marcan como intervalo aceptable en la densidad de 0.86 a 0.9 g/cm³.

Tabla 24. Densidad del aceite vegetal usado y el biodiesel a 20 ° C.

	Densidad a 20 ° C (g/cm ³)
Aceite	0.92
B100	0.8925
Límite B100 (ASTM y EN)	0.86 – 0.9

Antes de la transesterificación el aceite presentaba una densidad de 0.92 g/cm³, esta se vio reducida después de la reacción y se obtuvo un biodiesel con densidad de 0.89 g/cm³ como se muestra en la gráfica 12. El biodiesel entonces, se encuentra dentro de los intervalos estipulados de ambas normas, la estadounidense y la europea (tabla 24)



Gráfica 12. Comparación de la densidad entre el aceite vegetal usado y el del biodiesel.

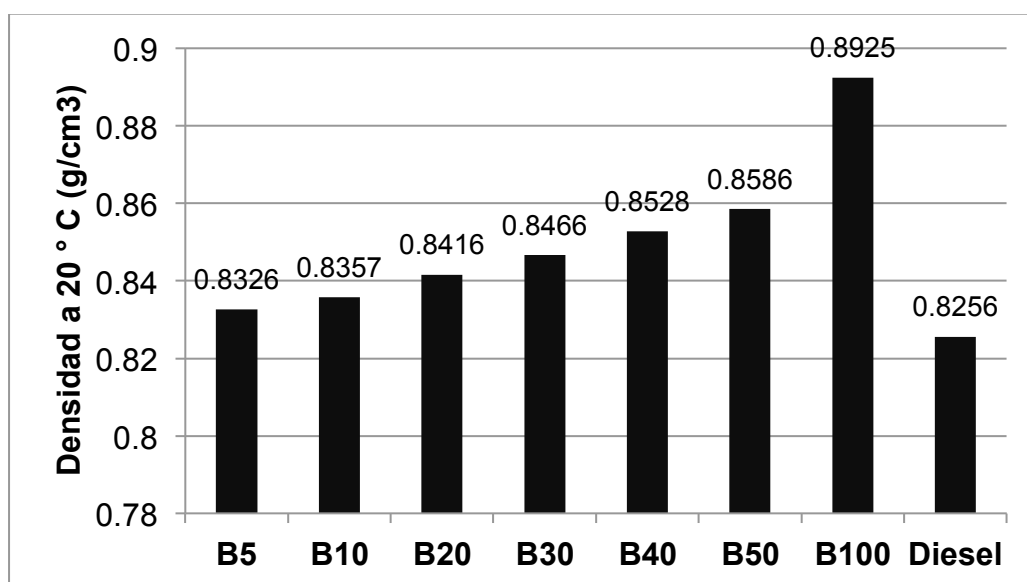
Pocas son las veces que se utiliza B100 para motores que corran con diesel, en cambio se implementan mezclas, siendo la más común B20. Es por eso que es importante determinar las características de estas diferentes mezclas.

Para las mezclas de B5, B10, B20, B30, B40 y B50 se obtuvieron densidades de 0.832, 0.836, 0.842, 0.845, 0.853, 0.859 g/cm³ respectivamente como se muestra en la tabla 25 y la gráfica 13 .

Tabla 25. Densidad de las diferentes mezclas diesel-biodiesel a 20 ° C.

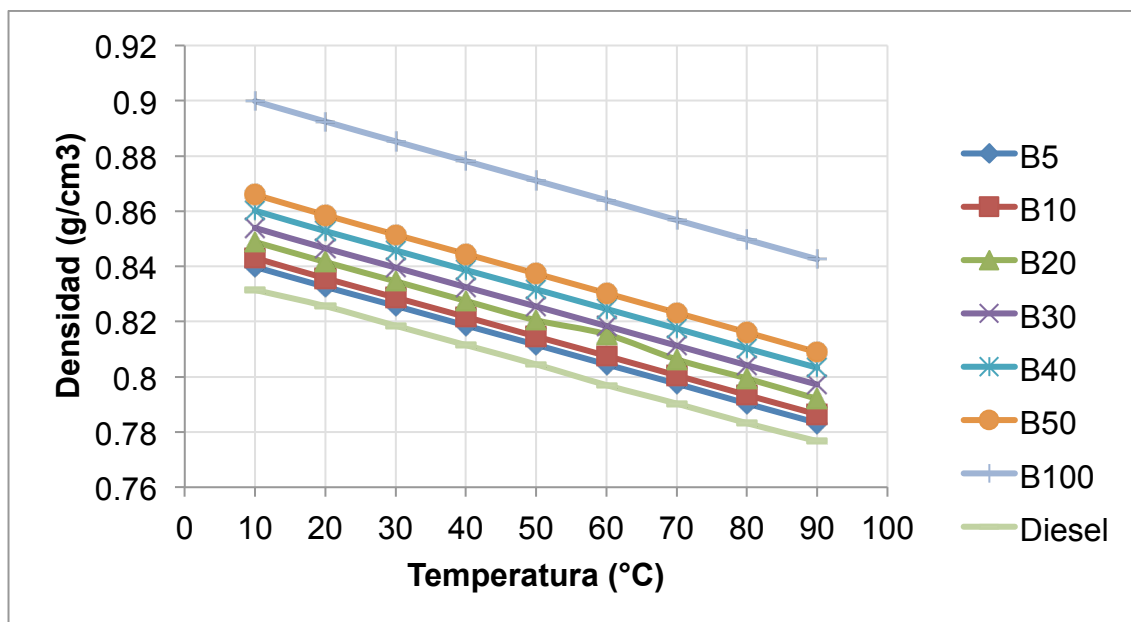
Mezcla	Densidad a 20 ° C (g/cm ³)
B5	0.8326
B10	0.8357
B20	0.8416
B30	0.8466
B40	0.8528
B50	0.8586
B100	0.8925
Diesel	0.8256

No hay norma que sugiera valores para mezclas de diesel/biodiesel en cuanto a la densidad. El diesel en general tiene densidades cercanas a 0.82 g/cm³ y como se observa en la tabla 25 las mezclas de diesel con biodiesel se encuentran entre los valores de densidad permitidos para el B100 y los valores permitidos para el diesel. Si el B100 cumple con las normas de densidad, es de esperarse que sus mezclas tambien lo hagan, ya que la densidad del diesel fosil es de 0.826 g/cm³ y el aumento de este en la mezcla de combustible resulta en una densidad menor.



Gráfica 13. Variación en la densidad del biodiesel y sus mezclas con diesel.

Para conocer el comportamiento de la densidad de las mezclas diesel/biodiesel se prepararon seis mezclas (B5, B10, B20, B30, B40 y B50) a las cuales se les determinó su densidad en un intervalo de temperaturas de 10 a 90 °C, con incrementos de 10°. Los resultados obtenidos se presentan en la gráfica 14, donde se muestra el comportamiento de la densidad de las mezclas citadas arriba y del diesel fósil.



Gráfica 14. Variación de la densidad del biodiesel y sus mezclas con diesel dependiendo de la temperatura.

Como era de esperarse, los valores de densidad disminuyen con el aumento de la temperatura para todas las mezclas y entre mayor porcentaje de biodiesel tenga la mezcla mayor es la densidad de esta. Se puede observar también que los datos siguen una tendencia lineal.

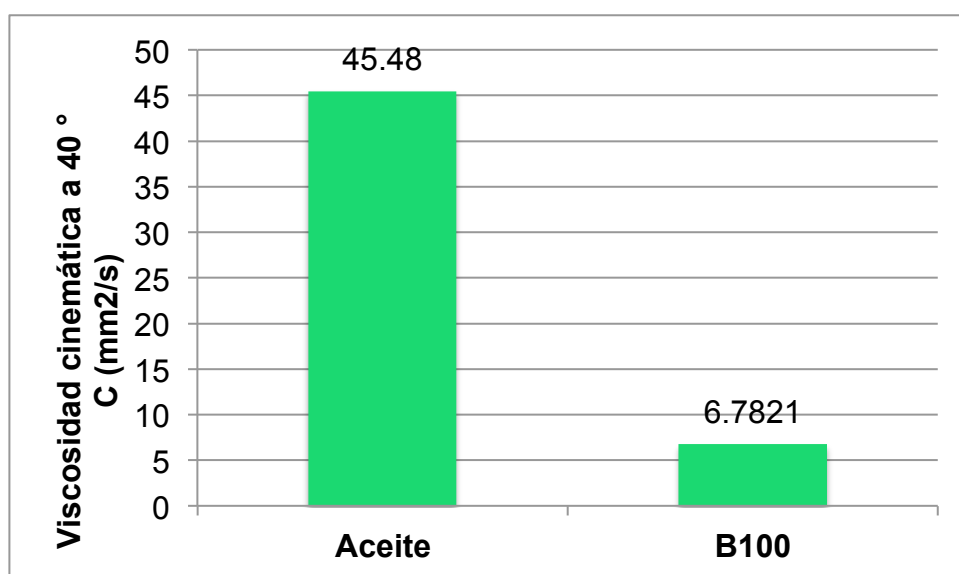
6.4.3 Viscosidad cinemática.

La norma estadounidense sugiere que la viscosidad cinemática no debe de ser inferior que 1.9 mm²/s o revasar los 6 mm²/s a 40 ° C. En cambio, la norma europea sugiere que la viscosidad cinemática se encuentre entre 3.5 y 5.0 mm²/s a 40 ° C.

Tabla 26. Viscosidad cinemática del aceite vegetal usado y el biodiesel a 40 ° C.

	Viscosidad cinemática a 40 ° C (mm ² /s)
Aceite	45.48
B100	6.7821
Límite (ASTM)	1.9 – 6
Límite (EN)	3.5 - 5

Como se observa en la gráfica 15 y en la tabla 26, aunque se logró disminuir la viscosidad cinemática drásticamente de un 45.48 mm²/s del aceite a 6.78 mm²/s a 40 ° C del biodiesel, no se logró colocar esta característica dentro de los intervalos sugeridos ya que revasa la norma estadounidense por 0.78 mm²/s y la europea por 1.78 mm²/s.



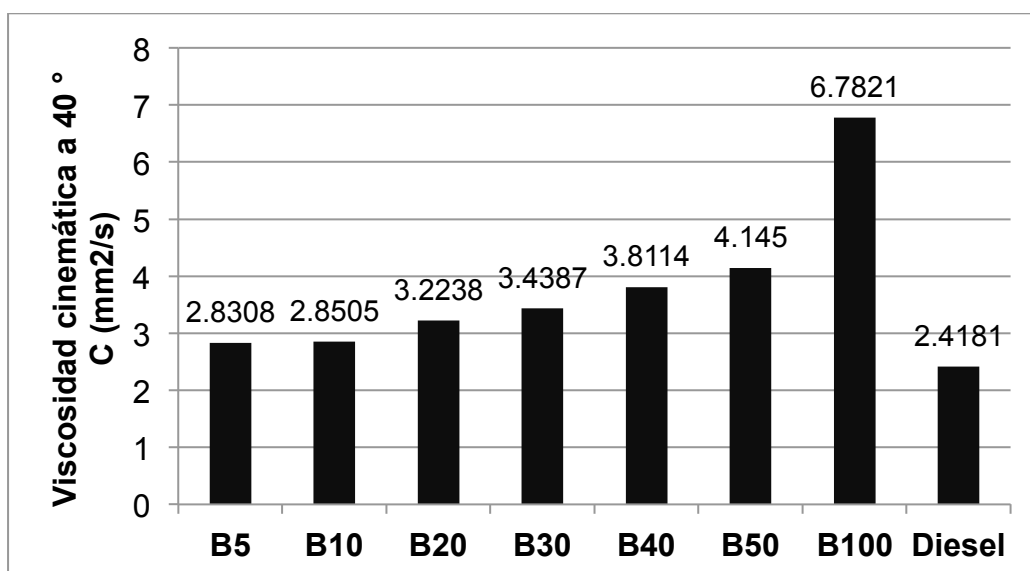
Gráfica 15. Comparación de la viscosidad cinemática entre el aceite vegetal usado y el biodiesel.

La viscosidad cinemática de las mezclas de B5, B10, B20, B30, B40 y B50 fueron de 2.8308, 2.8505, 3.2238, 3.4387, 3.8114 y 4.145 mm²/s a 40 ° C respectivamente como se muestra en la tabla 26. La norma estadounidense sugiere que la viscosidad de las mezclas (B5 a B20) se encuentre entre 1.9 y 4.1 mm²/s a 40 ° C. Esto quiere decir que todas las mezclas (B5 a B20) cumplieron con la norma.

Tabla 27. Viscosidades de las diferentes mezclas diesel-biodiesel a 40 ° C.

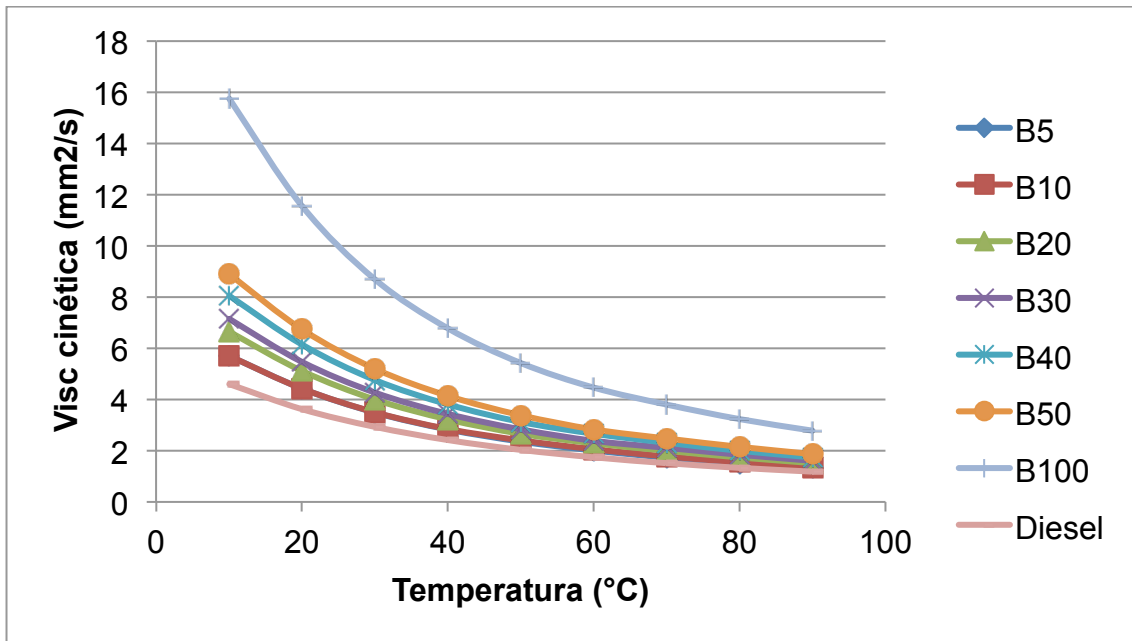
Mezcla	Viscosidad cinemática a 40 ° C (mm ² /s)
B5	2.8308
B10	2.8505
B20	3.2238
B30	3.4387
B40	3.8114
B50	4.145
B100	6.7821
Diesel	2.4181
Límite B5 – B20 (ASTM)	1.9 – 4.1

Incluso mezclas fuera de la norma como el B30 y el B40 cumplen con esta. Sin embargo, el B50 se encuentra fuera de la norma solo por 0.145 mm²/s. Era de esperar que si el B50 no cumplió con la norma para la viscosidad cinemática el B100 tampoco lo haría ya que el diesel ayuda a reducirla, ya que tiene menor con un 2.4181 mm²/s a 40 ° C como se muestra en la gráfica 16.



Gráfica 16. Variación en la viscosidad cinemática del biodiesel con sus mezclas con diesel.

Al igual que la densidad, la viscosidad se esperaba disminuyera con el aumento de la temperatura. Los valores de la viscosidad cinemática disminuyen de forma asintótica. El comportamiento de la viscosidad cinemática de las mezclas diesel/biodiesel se muestra en la gráfica 17.

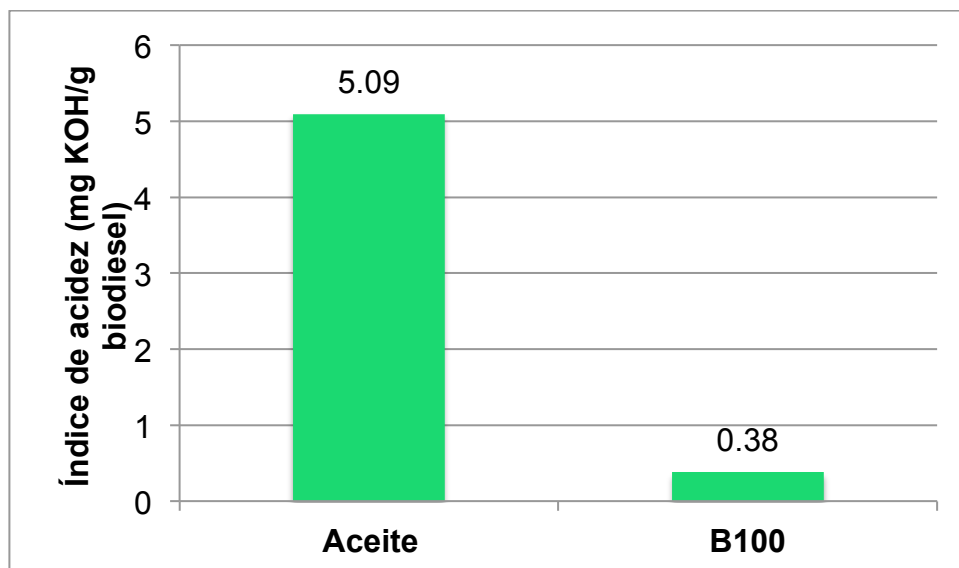


Gráfica 17. Variación de la viscosidad cenemática del biodiesel y sus mezclas con diesel dependiendo de la temperatura.

6.4.4 Índice de acidez

Los valores del índice de acidez para el biodiesel y el AVU se muestran en la gráfica 18. Como se puede observar, los valores de índice de acidez cumplen con las especificaciones de la Norma Estadounidense y la Norma Europea de 0.5 mgKOH/g ya que se logró disminuir este parámetro a 0.38 mgKOH/g.

Es importante hacer notar, que el índice de acidez representa el grado de envejecimiento del combustible durante su almacenamiento debido a que su degradación aumenta el nivel de acidez, también puede expresar la calidad del aceite que se utilizó para producir biodiesel, entre menor sea la calidad, es decir, más veces se utilizó, este tendrá un valor de acidez más alto. Un valor alto de acidez del biodiesel induce la corrosión del recipiente metálico que lo contiene y la formación de sedimentos en el motor de combustión interna. Por tal razón, el índice de acidez se ve restringido en las especificaciones de un biodiesel aceptable para su uso. (Tariq *et al.*, 2012).



Gráfica 18. Disminución en el índice de acidez de aceite vegetal usado a biodiesel.

6.4.5 Entalpía de combustión

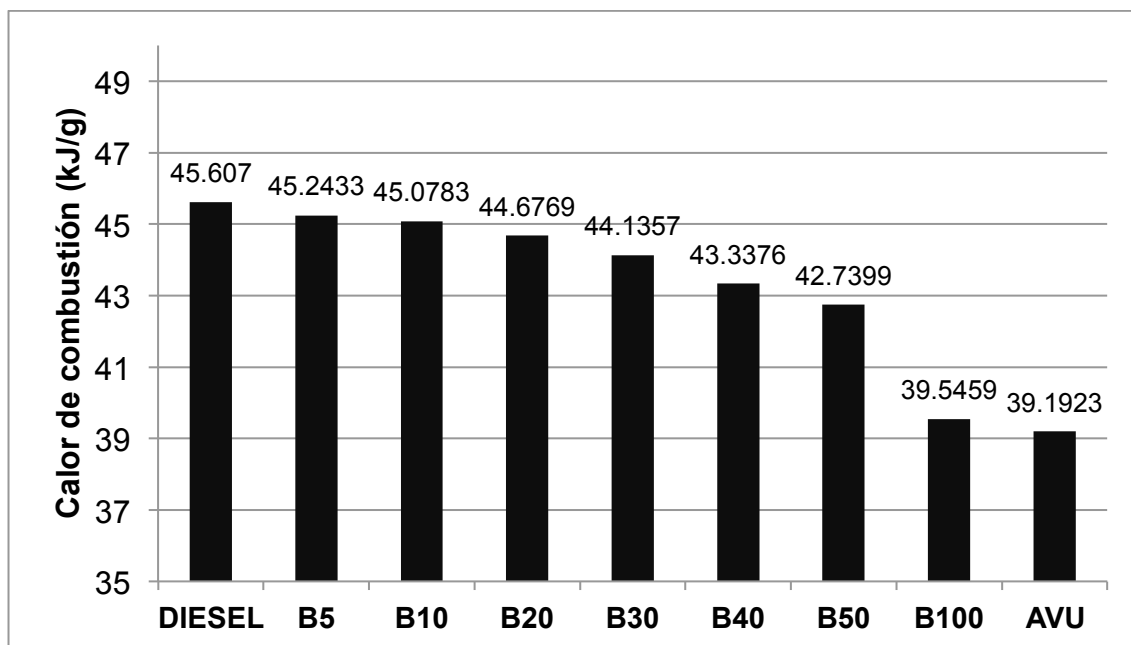
Se determinó el calor de combustión para el biodiesel y sus mezclas con diesel. Como se puede observar en la tabla 28, el diesel tiene un valor de combustión de 45.607 kJ/g. El B5 tiene un calor de combustión menor únicamente por 0.364 kJ/g a comparación del diesel fósil con 45.2433 kJ/g. De todas las mezclas el B5 es la que obtuvo la mayor entalpía de combustión

Tabla 28. Entalpía de combustión del biodiesel y sus mezclas con diesel.

Mezcla	Calor de combustión (kJ/g)
Diesel	45.607
B5	45.2433
B10	45.0783
B20	44.6769
B30	44.1357
B40	43.3376
B50	42.7399
B100	39.5459

En cuanto más biodiesel se adiciona a la mezcla, el calor de combustión disminuye. Se observa este comportamiento en la gráfica 19.

Este comportamiento era de esperarse ya que el B100 obtuvo un valor en el calor de combustión de 39.5459 kJ/g y adicionar una sustancia con menor calor de combustión ocasiona un menor calor de combustión a la mezcla. Es decir, entre mayor sea el porcentaje de biodiesel en la mezcla, esta tendrá un menor calor de combustión.



Grafica 19. Comparación en la entalpía de combustión de diferentes mezclas de biodiesel y sus mezclas con diesel.

A diferencia del diesel, el biodiesel no tiene compuestos aromáticos, pero contienen ácidos grasos insaturados, estos tienden a disminuir levemente la energía de combustión de este, mientras que el biodiesel con mayor porcentaje de ácidos grasos saturados tiende a contener un calor de combustión mayor (Gerpen *et al*, 2004).

Se ha encontrado en la bibliografía (Koji *et al*) valores de calor de combustión de 42.30 kJ/kg para aceite de maíz hasta 36.70 kJ/kg para aceite usado de canola. Se observa entonces que el biodiesel obtenido se encuentra dentro de los límites esperados y contiene energía suficiente para usarse como combustible.

7. CONCLUSIONES

1.- Se estudiaron las condiciones óptimas de reacción para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado de cocina.

2.- Se encontró que el pretratamiento en medio ácido produjo el aceite con el índice de acidez más bajo. Sin embargo se encontró que el aceite obtenido por el pretratamiento básico también puede ser utilizado en la producción de biodiesel, ya que su índice de acidez se encuentra dentro de los límites sugeridos.

3.- Para la optimización del proceso de obtención de biodiesel, se utilizó el aceite pretratado en medio básico (índice de acidez de 2,1 mgKOH/g, densidad de 0.9211 g/ml a 20 °C, viscosidad de 45.48 mm²/s a 40 °C y calor de combustión de 39.1923 kJ/g).

4.- Se obtuvo un rendimiento máximo (89.49%) en la obtención de biodiesel cuando el metanol alcanzó un porcentaje de 30% v/v de aceite-metanol, una concentración de 0.6% m/m aceite-NaOH, una temperatura de 55 °C y 60 minutos de reacción.

5.- Se observó que las características de densidad, índice de acidez y perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos para el biodiesel (B100) obtenido se encuentran dentro de los límites especificados tanto en la Norma Estadounidense como en la Europea. Sin embargo, la viscosidad cinemática se encuentra fuera de los límites especificados para ambas normas.

6.- Para las mezclas estudiadas de diesel-biodiesel (B5-B50), todas las características se encuentran dentro de los parámetros que imponen tanto la Norma Estadounidense como la Europea.

7.- Las mezclas B5 y B10 tiene un calor de combustión muy similar al del diesel fósil.

8. BIBLIOGRAFÍA

Administración de Información Energética de Estados Unidos. (EIA por sus siglas en inglés). 2013. Departamento de Energía de los Estados Unidos. <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=5&pid=5&aid=2>.

Abigor R, Uadia P, Foglia T. (2000). Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils biotechnological aspects: complex liquids. *Biochem Soc.* 979-981.

Aksoy L. (2011). Opium poppy (*Papaver somniferum L.*) oil for preparation of biodiesel: Optimization of conditions. *Applied Energy.* 88. 4713-4718.

Alatorre C. (2009). Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable de México. Secretaría de energía (SENER). 46-50.

Alptekin E, Canakci M. (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy.* 33 (12). 2623-2630.

Álvarez C. (2009). Biocombustibles: Desarrollo Histórico-Tecnológico, Mercados Actuales y Comercio Internacional. AMYD. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). 359. 63-83.

American Society for Testing and Material (ASTM). (2008) Standard specification for diesel fuel oils. Report no. ASTM D975-08a.

American Society for Testing and Material (ASTM). (2008). Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. D6751-08.

American Society for Testing and Material (ASTM). (2008). Standard specification for diesel fuel oil, biodiesel blend (B6 to B20). Report no. D7467-08.

Armaroli N, Balzani V. (2011). Energy for a sustainable world. From the oil age to a sun powered future. WILEY-VCH. 41-64.

Armaroli N, Balzani V. (2011). The Legacy of Fossil Fuels. Chemistry and Asian Journal. 6. 768-784.

Arzamendi G, Campoa I, Arguinarena E, Sanchez M, Montes M, Gandia L. (2007). Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts; comparison with homogeneous NaOH. Chem Engineering Journal. 134. 123-130.

Atadashi I, Aroua M, Abdul A. (2011). Biodiesel separation and purification: a review. Renew Energy. 36. p. 437–43.

Balaji G, Cheralatan M. (2013). Potential of Various Sources for Biodiesel Production. Energy Sources. 35:9. 831-839.

Balat, M. (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. Energy Conversion and Management. 52.1479–1492.

Banerjee A, Chakraborty R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review. *Resour Conserv Recy* 2009;**53**:490-497.

Basak B, Murat K, Nurgul O, Ayse E, Ersan P. (2012). Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. Energy. 44. 347-351.

Benjumea P, Agudelo J, Ríos L. (2009). Biodiesel: Producción, calidad y caracterización. Universidad de Antioquia y Grupo Eficiente de La Energía, Colección Ciencia y Tecnología. 3-8.

Bureau of Census. 2014. <http://www.census.gov/popclock/>. Esta página se actualiza automáticamente.

Canakci M, Van Gerpen J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans Am Soc Agric Eng.* 44 (6). 1429-1436.

Cetinkaya M, Karaosmanoglu F. (2004). Optimisation of base- catalysed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy Fuel.* 18. 1888-1895.

Chen Y, Xiao B, Chang J, Fu Y, Lv P, Wang X. (2009). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *Energy Conversion and Management.* 50. 668-673.

Ciria I. (2001). Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. *Lubrication Management. Wearcheck Ibérica.* 44.

Cohon J, Cropper M, Cullen M. (2009). *Hidden Cost of Energy: Unpriced Consequences of Energy Production and Use.* The National Academies Press. 7-9.

Comisión Intersecretarial del Cambio Climático (CICC). (2007). *Estrategia Nacional de Cambio Climático.* 11-13.

Curson P. (2012) *A World at 7 billion.* *Geodate,* 25, 2-3.

Cvengros J, Cvengrosova Z. (2003). Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy.* 27. 173–181.

Demirbas A. (2008). Mathematical relationships derived from biodiesel fuels. *Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects.* 30. 56-69.

Demirbas A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy,* 88. 17-28.

Dorado M, Ballesteros E, Lopez F, Mittelbach M. (2004). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. *Energy Fuel*. 18. p. 77–83.

Enamul M, Amrit S, Yong L. (2011). Biodiesel from low cost feedstocks. The effects of process parameters on the biodiesel yield. *Biomass and Bioenergy*. 35. 1582-1587.

Encinar J, Gonzales J , Rodryguez-Reinares A. (2005). Biodiesel from used frying oil: variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind Eng Chem Res*. 44. 5491-5499.

Encinar J, González J, Sabio E, Ramiro M. (1999). Preparation properties of biodiesel from *Cynaracardunculus L.* oil. *Ind Eng Chem*. 38. p. 2927–2931.

European Committee for Standardization. (2008). Automotive fuels – fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – requirements and test methods. Report no. EN 14214.

Felizardo P, Correia M, Paposo I, Mendes J, Berkemeier R, Bordado J. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manage*. 26. 487-494.

Ganduglia F. (2009). Manual de Biocombustibles. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). 3-9.

Georgogianni K, Kontominas M, Tegou E, Avlonitis D, Vergis V. (2007). Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalysed transesterification of waste frying-oils. *Energy Fuels*. 21. 3023-3027.

Gerpen V, Shanks B, Pruszko R, Clements D, Knothe G. Biodiesel Analytical Method. 2004. Subcontractor Report. National Renewable Energy Laboratory.

Guterman L. (2009). Exxon Valdez turns 20. *Science*. 323. 1558-1559.

Hama S, Yamaji H, Kaieda M, Oda M, Kondo A, Fukuda H. (2004). Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production. *Biochem Eng J.* 21. 155-160.

Harrington KJ. (1986). Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass.* 9. 1-17.

Hasimoglu C, Ciniviz M, Ozsert I, Icingur Y, Parlak A, Salman M. (2008). Performance characteristics of a low heat rejection diesel engine operating with biodiesel. *Renewable Energy.* 33 (7). 1709-1715.

Helwani Z, Othman M, Aziz N, Fernando W, Kim J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Process Technol.* 90. 1502-1514.

Iglhaut L, Behmel U, Meyer-Pittro R. Circular running economy with vegetable oils. *Biomass for Energy and Industry*, 8–11. 568-571.

Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2006). Estadísticas Sociodemográficas. Población total según sexo 1950 a 2005. 18-19.

IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature (CBN). Nomenclature of Lipids. Retrieved 2007.

Kargbo David M. (2010). Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. *Energy Fuels.* 24. pp 2791–2794.

Karmakar A, Karmakar S, Mukherjee S. (2010). Properties of Various Plants and Animals Feedstock for Biodiesel Production. *Bioresour.* 101. 7201-7210.

Kegl B. (2008). Biodiesel usage at low temperature. *Fuel.* 87 (7). 1306-1317.

Kemp WH. (2006). Biodiesel basics and beyond — a comprehensive guide to production and use for the home and farm. Aztext Press.

Kent H, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16. 143-169.

Kinast J, Tyson K. (2003). Production of biodiesel from multiple feedstocks and properties of biodiesel and biodiesel/diesel blends. National Renewable Energy Laboratory (NREL). 57.

Knothe G, Matheaus A, Ryan T. (2003). Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*. 82(8). 971-975.

Knothe G, Steidley K. (2007). Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*. 86. 2560-2567.

Knothe G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*. 86 (10). 1059-1070.

Knothe G. *The biodiesel handbook*. Urbana, IL 61802: AOCS Press; 2005. p. 81-3.

Koji Y, Atsushi U, Yuzuru S. (2001). Influence of physical and chemical properties of biodiesel fuel on injection, combustion and exhaust emission characteristics in a DI-CI engine. *International Journal of Engine Research*. 2. p. 249-261,

Kusdiana D, Saka S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresour Technoly*. 91. 289-295.

Lacine A. (2011). Opium poppy (*Papaver somniferum* L.) oil for preparation of biodiesel: Optimization of conditions. *Applied Energy*. 88. P 413-418.

Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, de Mora E. (2009). Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*. 37(11). 4337-4344.

Leung D, Guo Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol.* 87. 883-890.

Lopez D, Goodwin Jr. J, Bruce D. (2007). Transesterification of triacetin with methanol on Nafion-acid resins. *Catal J*. 245. 381-391.

Ma F, Hanna M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol.* 70. 1-15.

Marchetti J, Miguel V, Errazu A. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable Sustainable Energy*. 11. 1300–1311.

Masera O, Rodríguez N, Lazcano I, Augusto L, Nogueira H. (2006). Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México. *Secretaria de Energía (SENER)*. 97-105.

Math M, Prem S, Chetty S. (2010). Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. *Energy for Sustainable Development*. 14. 339-345.

Meng X, Chen G, Wang Y. (2008). Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Process Technol.* 89. 851-857.

Mittelbach M, Remschmidt C. (2004). *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Martin Mittelbach: Graz, Austria.

Ocampo S, Betancur J, Ortiz A, Ocampo C. (2007). Estudio cromatográfico comparativo de los ácidos grasos presentes en semilla de *Annona cherimolioides* y *Annona muricata* L. *Vector*. 2. 103 – 112.

Petroleos Mexicanos (PEMEX). (2012). Las reservas de hidrocarburos de México.1- 5.

Petroleos Mexicanos (PEMEX). Nuestros productos. El diesel. <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>

Phan A, Phan T. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel*. 87. 3490-3496.

Refaat A. (2009). Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 6(4). 677-694.

Reyes L, Nicolás-Vázquez I, Mora-Diez N, Álvarez-Ibaboy J. (2013). Acid-Catalyzed Nucleophilic Additions to Carbonyl Groups: Is the Accepted Mechanism the Rule or an Exception? *The Journal of Organic Chemistry*. 79. 2327-2335.

Reyes O, Escalante R, Maras A. (2012). La demanda de gasolinas en México: Efectos y alternativas ante el cambio climático. *Programa Sectorial de Comunicaciones y Transporte*. 7.

Santori G, Di Nicola G, Moglie M, Palonara F. (2012). A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Applied Energy*. 92. 109-132.

Sawin J, Chandra S, Masias E, Sims R. (2012). Global Status Report. *Renewables*. REN21. 9-18.

Schuchardt U, Ricardo Sercheli R, Vargas R. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *J Brazil Chem Soc*. 9. 199-210.

Secretaria de Energía (SENER). (2012). Estrategia nacional de energía. 2013-2027.

Sharma Y, Sharma C, Singh B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*. 87.1740–1742.

Shay E. (1993). Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*. 4. 227–42.

Sheinbaum C, Calderón A, Ramirez M. (2013). Potential of Biodiesel from waste cooking oil in México. *Biomass and Bioenergy*, 56, 230-238.

Singh A, Fernando S. Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts. *Chem Eng Technol*. 30(12). 1-6.

Srivastava A, Prasad R. (2000). Triglycerides based diesel fuels. *Renewable Sustainable Energy*. 4. 111-131.

Stamenkovic S, Lazic M, Todorovic Z, Veljkovic V, Skala D. (2007). The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Technology*. 98 (14). 2688–2699.

Su-Yi L, Stuart J, Yi L, Parnas R. (2010). The feasibility of converting *Cannabis sativa L.* oil into biodiesel. *Bioresour Technology*. 101. 8457-8460.

Supple B, Howard R, Gonzales E, Leahy J. (2002). The effect of steam treating waste cooking oil on the yield of methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 79. 175-178.

Tan K, Lee K, Mohamed A. (2011). Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. *Energy*. 36. 2085-2088.

Tariq M, Ali S, Khalid N. (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16. p. 6303-6316.

Thurmond W. 2008. Biodiesel 2020. Global Market Survey, Feedstock and Forecasts. Emerging Markets Online. 2. pp 48-60.

Timilsina G, Shrestha A. (2011). How much hope should we have for biofuels? Energy. 36. 2055-2069

Valle J, Ortega H. (2012). Prospectiva de Energías Renovables. 2012-2026. Secretaria de Energía (SENER). 19-143.

Veljkovic V, Lakicevic S, Stamenkovic O, Todorovic Z, Lazic M. (2006). Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. Fuel. 85. 2671-2675.

Volk T. (2008). CO₂ Rising. The World's greatest environmental Challenge. Environmental Health Perspectives. 117. 206.

Wanodya A, Arief B. (2012). Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil. Energy Procedia. 32. p. 190-199.

Xu Y, Wang Q, Hu X, Li C, Zhu X. (2010). Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig. Energy, 35. 283-287.

Yuan X, Liu J, Zeng G, Shi J, Tong J, Huang G. (2008). Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. Renewable Energy. 33.1678-1684.

Zhang M, McLean D, Kates M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. Bioresource Technology. 89. p. 1-16.

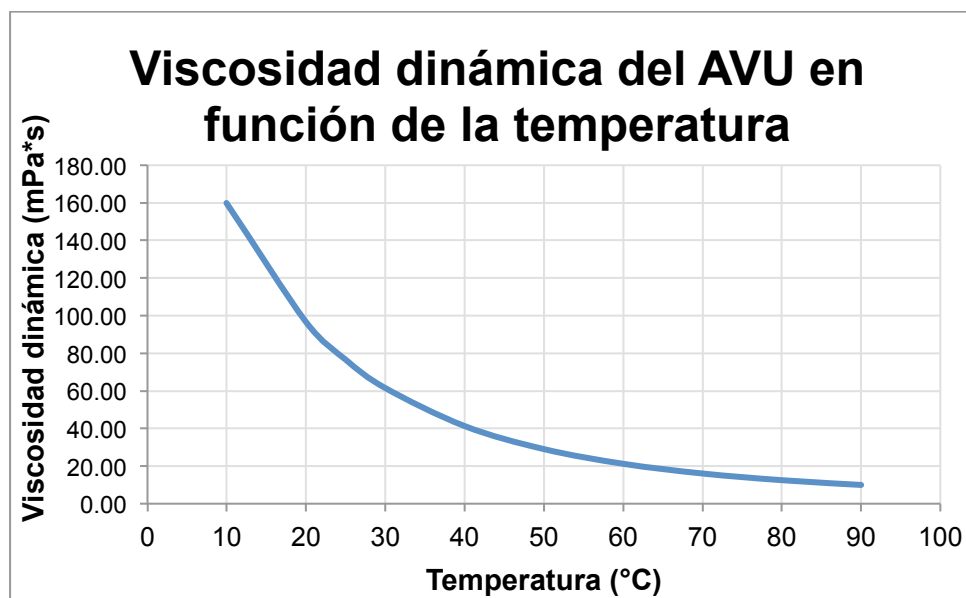
Zheng Y, Kates M, Dube A, McLean D. (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste cooking oil. Biomass Bioenergy. 30. 267-272.

Zlatica J, Predojevic. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. Fuel. 87. 3522–3528.

9. Anexo

Tabla 29. Viscosidad dinámica del AVU en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	Visc dinámica (mPa*s)
10	159.97
20	96.58
25	76.56
30	61.47
40	41.27
50	29.02
60	21.21
70	16.05
80	12.50
90	9.97



Gráfica 20. Viscosidad dinámica del AVU en función de la temperatura.

Tabla 30. Viscosidad dinámica a diferentes temperaturas para las mezclas más comunes de diesel/biodiesel.

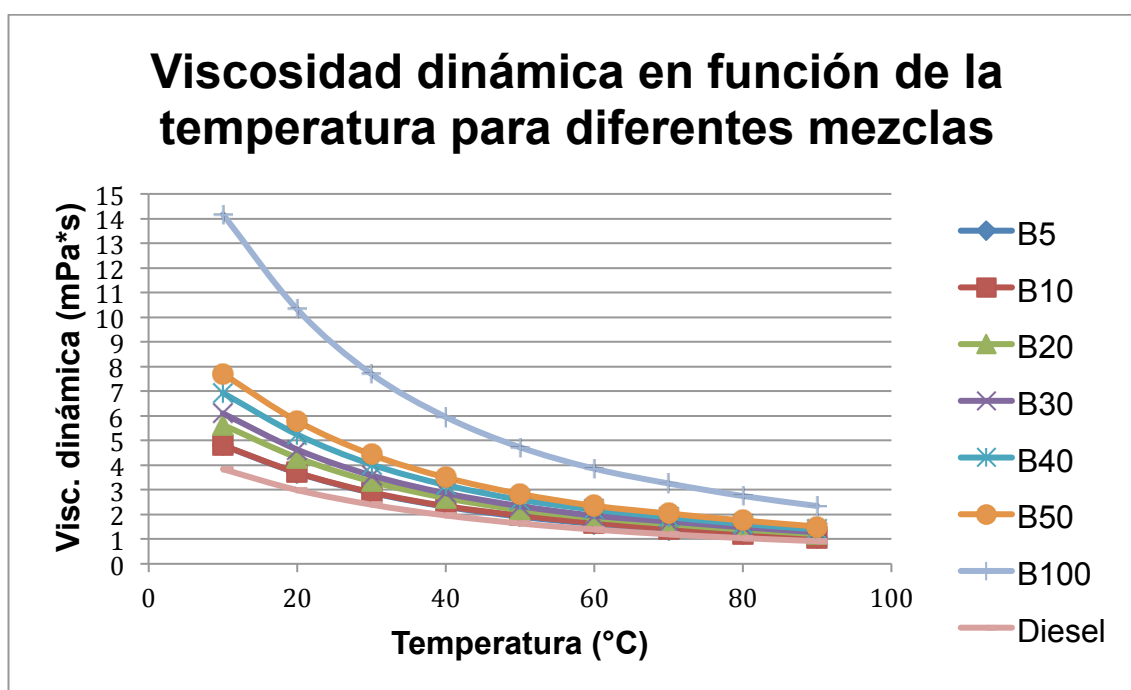
Temperatura (°C)	B5	B10	B20
	Visc. dinámica (mPa*s)	Visc. dinámica (mPa*s)	Visc. dinámica (mPa*s)
10	4.7912	4.8084	5.6403
20	3.6862	3.7005	4.3051
30	2.8821	2.9016	3.3383
40	2.3173	2.3423	2.6678
50	1.9137	1.9601	2.1843
60	1.6175	1.6631	1.8621
70	1.38	1.4226	1.6109
80	1.1905	1.2289	1.3891
90	1.0369	1.0667	1.2022

Tabla 31. Viscosidad dinámica a diferentes temperaturas para mezclas de B30 a B50.

Temperatura (°C)	B30	B40	B50
	Visc. dinámica (mPa*s)	Visc. dinámica (mPa*s)	Visc. dinámica (mPa*s)
10	6.0977	6.9361	7.6995
20	4.6311	5.2435	5.7885
30	3.5861	4.0289	4.4299
40	2.8627	3.1968	3.5003
50	2.34	2.5985	2.8362
60	1.9544	2.1965	2.3527
70	1.7157	1.8895	2.0398
80	1.4823	1.6186	1.7566
90	1.2806	1.3959	1.5123

Tabla 32. Viscosidad dinámica a diferentes temperaturas para B100.

Temperatura (°C)	B100
	Visc. dinámica (mPa*s)
10	14.177
20	10.322
30	7.6988
40	5.9554
50	4.7271
60	3.8594
70	3.2588
80	2.7497
90	2.3457



Gráfica 21. Variación de la viscosidad dinámica del biodiesel y sus mezclas con diesel dependiendo de la temperatura.

Tabla 33. Densidad a diferentes temperaturas para las mezclas diesel/biodiesel (B5-B20) que entran dentro de las Normas Internacionales.

Temperatura (°C)	B5	B10	B20
	Densidad (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)
10	0.8398	0.843	0.8489
20	0.8326	0.8357	0.8416
30	0.8257	0.8287	0.8346
40	0.8186	0.8217	0.8275
50	0.8116	0.8146	0.8205
60	0.8045	0.8076	0.8154
70	0.7975	0.8005	0.8063
80	0.7903	0.7934	0.7994
90	0.7833	0.7864	0.792

Tabla 34. Densidad a diferentes temperaturas para las mezclas diesel/biodiesel (B30-B50) que no entran dentro de las Normas Internacionales.

Temperatura (°C)	B30	B40	B50
	Densidad (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)	Densidad (g/cm ³)
10	0.8539	0.8602	0.866
20	0.8466	0.8528	0.8586
30	0.8396	0.8458	0.8515
40	0.8325	0.8387	0.8445
50	0.8255	0.8317	0.8374
60	0.8184	0.8246	0.8303
70	0.8113	0.8175	0.8232
80	0.8042	0.8103	0.8161
90	0.7972	0.8033	0.8089

Tabla 35. Viscosidad cinemática a diferentes temperaturas para las mezclas diesel/biodiesel (B5-B20) que entran dentro de las Normas Internacionales.

	B5	B10	B20
Temperatura (°C)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. cinemática (mm²/s)
10	5.7053	5.7041	6.6439
20	4.4271	4.4281	5.1156
30	3.4906	3.5013	4
40	2.8308	2.8505	3.2238
50	2.3579	2.4061	2.6622
60	2.0104	2.0594	2.2893
70	1.7304	1.7771	1.9978
80	1.5063	1.5488	1.7378
90	1.3238	1.3565	1.5178

Tabla 36. Viscosidad cinemática a diferentes temperaturas para las mezclas diesel/biodiesel (B30-B50) que no entran dentro de las Normas Internacionales.

	B30	B40	B50
Temperatura (°C)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. cinemática (mm²/s)	Visc. cinemática (mm²/s)
10	7.1413	8.0635	8.8912
20	5.47	6.1483	6.7418
30	4.2714	4.7635	5.2022
40	3.4387	3.8114	4.145
50	2.8349	3.1246	3.3869
60	2.3882	2.6638	2.8336
70	2.1148	2.3114	2.478
80	1.8432	1.9974	2.1526
90	1.6065	1.7377	1.8695

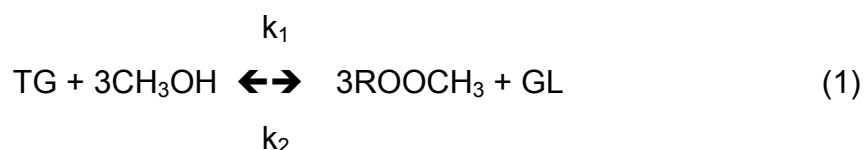
Tabla 37. Comparación entre el AVU y el B100 de las principales propiedades.

	Densidad relativa a 20 ° C (g/cm ³)	Viscosidad cinemática a 40 ° C (mm ² /s)	Índice de acidez (mg KOH/g biodiesel)	Entalpía de combustión (kJ/g biodiesel)
Aceite	0.92	45.48	5.09	39.19
B100	0.8925	5.7821	0.38	39.5459

Planteamiento de un Problema.

Conocer las variables termodinámicas de las reacciones es de suma importancia para la aplicación industrial de estas. Variables como la ΔH_f , la ΔG_f y la K_C arrojan datos importantes para predecir el comportamiento de estas en diferentes condiciones.

La reacción de transesterificación es una reacción reversible. Las constantes de equilibrio determinan en gran parte el rendimiento de la reacción y la cantidad de biodiesel que se obtendrá operando en condiciones industriales. El proceso de transesterificación metanólica se representa como:



A partir de la reacción de transesterificación podemos sugerir, ya sea la constante de equilibrio K_{eq} en términos de las concentraciones o como un cociente de constantes de rapidez.

$$K_{eq} = \frac{[\text{ROOCH}_3]^3 [\text{GL}]}{[\text{TG}] [\text{CH}_3\text{OH}]^3} \quad (2)$$

Se podría pensar entonces que, con los datos experimentales de esta tesis se puede resolver la ecuación anterior (2). En realidad aunque se cree conocer las concentraciones de las especies en el equilibrio, esta afirmación puede no ser verdad. Por ejemplo, para cuantificar la cantidad exacta de cualquier especie en el equilibrio se debe tener en cuenta que existen tanto triglicéridos como biodiesel disueltos en la glicerina, al igual que existe metanol disuelto en el biodiesel y en la glicerina. Extraer cada especie y cuantificarlas requeriría de un trabajo exhaustivo y aún así no se asegura que las mediciones sean las correctas ya que los métodos de extracción aportan demasiada incertidumbre.

Se pueden repetir los experimentos varias veces y así reducir esta incertidumbre pero el el trabajo sería muy laborioso.

Sin embargo existe un método propuesto por Benson conocido como el Método de Contribución de Grupos (Benson S, 1970). Este método nace como consecuencia de la necesidad de hacer estimaciones de propiedades termodinámicas en casos en los que no se cuenta o no se esta seguro de ningún dato experimental. La idea sustantiva de este método es que una molécula se puede considerar como la suma de todos los grupos que la integran.

Se conoce la composición exacta de los ácidos grasos que conforman la materia prima y por lo tanto la composición química del producto. Por lo tanto según Benson:

$$k = \frac{\Delta_R G_{Tk}^0}{4.576T}$$

Conociendo las variables termodinámicas las posibilidades son infinitas.

(1) S.W.Benson. Thermochemical Kinetics. John Wiley & Sons. 1968.