



Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Legaria

CICATA-LEGARIA

Maestría en Tecnología Avanzada

**“OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES NO
COMESTIBLES”**

TESIS

Que para obtener el grado de

Maestra en Tecnología Avanzada

Presenta

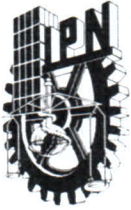
Tirado Hernández Juan Alberto

Directores

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Rogelio Sotelo Boyás

México, D.F. Junio del 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 14:00 horas del día 23 del mes de junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-LEGARIA para examinar la tesis titulada:
Obtención de biodiesel a partir de aceites no comestibles.

Presentada por el alumno:

Tirado
Apellido paterno

Hernández
Apellido materno

Juan Alberto
Nombre(s)

Con registro:

A	0	9	0	6	1	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Fernando Trejo Zárraga

Dr. Rogelio Sotelo Boyás

Dr. Eduardo San Martín Martínez

Dr. Miguel Ángel Aguilar Méndez

Dr. Teodoro Rivera Montalvo

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Irán Díaz

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 23 del mes junio del año 2011, el (la) que suscribe Juan Alberto Tirado Hernández alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A090619, adscrito a CICATA-LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Fernando Trejo Zárraga y Dr. Rogelio Sotelo Boyás y cede los derechos del trabajo intitulado Obtención de biodiesel a partir de aceites no comestibles, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jath85@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Juan Alberto

Juan Alberto Tirado Hernández

Nombre y firma

AGRADECIMIENTOS

Por su participación y apoyo a esta tesis, mi sincero agradecimiento a las siguientes Instituciones y personas:

Al Instituto Politécnico Nacional

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria del I.P.N. por la formación brindada.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores por el apoyo financiero

Al pueblo de México, quienes a través de sus impuestos apoyan la formación de los estudiantes que egresan de esta institución, y que además confían en nuestro talento.

A mis Directores de tesis,

Al Dr. Fernando Trejo Zárraga, porque creyó en mí, por guiarme en todo momento, brindarme su apoyo y tiempo a lo largo de la realización de este proyecto y por alentarme a seguir adelante.

Al Dr. Rogelio Sotelo Boyás, por darme su apoyo y conocimientos para el desarrollo de este trabajo.

A mis padres, porque desde siempre me han apoyado en todas mis ideas y sueños, me han acompañado por los largos caminos del aprendizaje y del entendimiento, y me han amado sin medida y sin recelo, porque le dan sentido a mi pasado, me ayudan en el presente y siempre formarán parte de mí en el futuro.

A mis hermanos, por nuestros acuerdos y desacuerdos, por la sensación de siempre estar apoyado por alguien que comprende mis ideales y me puede dar un buen consejo, por indicarme cuando me equivoco y por siempre estar presentes cuando los necesito.

A toda mi familia, que siempre me ha dado momentos de felicidad y me a acompañado en las buenas y en las malas.

Juan Alberto Tirado Hernández

Índice General

Resumen.	5
Abstract.	6
Introducción.	7
Objetivos.	10
General.....	10
Específicos	10
Capítulo 1. ANTECEDENTES	11
1.1. La biomasa.	11
1.2. Biodiesel.....	11
1.2.1. Obtención de aceites vegetales.....	12
1.2.2. Ventajas e inconvenientes del uso del biodiesel.....	13
1.3. Extracción de aceites vegetales.	15
1.4. Aceites vegetales que pueden usarse para la obtención de biodiesel.	17
1.4.1. Aceite de soya.....	17
1.4.2. Aceite de colza.....	17
1.4.3. Aceite de canola.	17
1.4.4. Aceite de girasol.	17
1.4.5. Aceite de palma.....	18
1.4.6. Aceite de piñón.....	18
1.5. Composición de aceites y grasas.....	19
1.6. Propiedades físico-químicas de aceites y grasas animales.	21
1.6.1. Índice de acidez.	21
1.6.2. Viscosidad.	21
1.6.3. Índice de peróxido.	22
1.6.4. Contenido de agua.....	23
1.6.5. Índice de saponificación.	23
1.7. Tipos de alcoholes que se pueden usar en la transesterificación.....	23
1.8. Tipos de catalizadores empleados.	25
1.8.1. Catalizadores alcalinos.....	25
1.8.2. Catalizadores ácidos.	28
1.8.3. Catalizadores heterogéneos.	30
1.9. Temperatura de reacción.....	31

1.10. Propiedades del biodiesel.....	32
1.11. Procesos de conversión de aceite en biodiesel mediante transesterificación alcalina.....	32
1.12. Esterificación ácida de los ácidos grasos libres (transesterificación en dos etapas).....	35
1.13. Procesos de separación del biodiesel de otros productos secundarios.....	37
1.14. Conclusiones de la revisión bibliográfica.....	38
Capítulo 2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	40
2.1. Diseño de experimentos.....	40
Capítulo 3. EXPERIMENTACIÓN.....	45
3.1. Materias primas usadas.....	45
3.1.1. Aceites.....	45
3.1.2. Alcohol.....	46
3.1.3. Catalizador.....	46
3.2. Determinación del contenido de ácidos grasos libres.....	47
3.3. Transesterificación alcalina a nivel de laboratorio.....	47
3.4. Transesterificación alcalina a nivel de planta piloto.....	48
3.5. Caracterización del biodiesel obtenido.....	49
3.6. Equipo usado.....	49
3.6.1. Densímetro/viscosímetro.....	50
3.6.2. Balanza analítica y báscula.....	50
3.6.3. Destilador a presión atmosférica.....	50
Capítulo 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	51
4.1. Caracterización de los aceites.....	51
4.1.1. Aceite de piñón.....	51
4.1.2. Aceite gastado de cocina.....	52
4.2. Análisis estadístico.....	52
4.2.1. Aceite de piñón.....	53
4.2.2. Aceite gastado de cocina.....	57
4.3. Transesterificación de aceite gastado de cocina a nivel de planta piloto.....	60
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	64
Referencias bibliográficas.....	65

Índice de figuras

Figura 1-1 Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.	12
Figura 1-2 Pasos para la obtención de aceite a partir del piñón.	15
Figura 1-3 Estructura química de la molécula del glicerol, ácidos grasos y triglicéridos.	19
Figura 1-4 Cambio en la viscosidad del aceite de canola comparada con la del diesel convencional en función de la temperatura.	22
Figura 1-5 Reacción de oxidación de un ácido graso.	23
Figura 1-6 Transesterificación de distintos tipos de aceite en función del contenido de ácidos grasos libres.	25
Figura 1-7 Mecanismo de reacción catalizado por una base durante la transesterificación de triglicéridos.	27
Figura 1-8 Mecanismo de reacción catalizado por un ácido durante la transesterificación de triglicéridos.	29
Figura 1-9 Proceso de obtención de biodiesel mediante transesterificación alcalina.	33
Figura 1-10 Diagrama de la transesterificación en medio ácido.	36
Figura 2-1 Representación esquemática del diseño central compuesto de 2 factores.	41
Figura 3-1 Proceso de acondicionamiento del aceite gastado de cocina.	46
Figura 3-2 Destilador a presión atmosférica para la determinación de los intervalos de ebullición del biodiesel.	50
Figura 4-1 Valores predichos por el modelo contra valores reales obtenidos a partir de la transesterificación del aceite de piñón.	55
Figura 4-2 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y catalizador.	56
Figura 4-3 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y temperatura.	56
Figura 4-4 Valores predichos por el modelo contra valores reales obtenidos a partir de la transesterificación del aceite gastado de cocina.	59
Figura 4-5 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y catalizador.	60
Figura 4-6 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y temperatura de reacción.	60
Figura 4-7 Nomograma usado para el cálculo del índice de cetano con base en la densidad y la temperatura de destilación del 50% del volumen del biodiesel.	62

Índice de tablas

Tabla 1-1 Comparación de los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera para el diesel y biodiesel.	14
Tabla 1-2 Características de las plantaciones de piñón.	18
Tabla 1-3 Ácidos grasos saturados y sus principales propiedades.	20
Tabla 1-4 Ácidos grasos insaturados más importantes.	20
Tabla 1-5 Porcentajes de los ácidos grasos más importantes en grasas y aceites comúnmente utilizados.	21
Tabla 1-6 Relación de alimentación para efectuar la transesterificación de aceite de palma con metanol.	24
Tabla 1-7 Relación de alimentación para efectuar la transesterificación de aceite de palma con etanol.	24
Tabla 1-8 Materiales que pueden usarse como catalizadores heterogéneos.	31
Tabla 1-9 Propiedades físicas y químicas de los combustibles usados en México en vehículos automotores.	32
Tabla 2-1 Variables independientes (valores reales) en un diseño central compuesto para el aceite de piñón.	42
Tabla 2-2 Variables independientes (valores reales) en un diseño central compuesto para el aceite gastado de cocina.	43
Tabla 2-3 Variables independientes: codificadas y valores reales en el diseño central compuesto para el aceite de piñón.	44
Tabla 2-4 Variables independientes: codificadas y valores reales en el diseño central compuesto para el aceite gastado de cocina.	44
Tabla 3-1 Propiedades físicas y químicas del metanol.	46
Tabla 3-2 Propiedades físicas y químicas del hidróxido de potasio.	47
Tabla 4-1 Composición de ácidos grasos en el aceite de piñón proveniente de Yautepec, Morelos.	51
Tabla 4-2 Propiedades físicas y químicas del aceite de piñón.	52
Tabla 4-3 Resultados del rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de piñón.	53
Tabla 4-4 Análisis de varianza para el modelo cuadrático de una superficie de respuesta.	54
Tabla 4-5 Resultados del rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de cocina gastado.	57
Tabla 4-6 Análisis de varianza para el modelo cuadrático de una superficie de respuesta.	58
Tabla 4-7 Caracterización de biodiesel producido a partir de aceite gastado de cocina y comparación con las propiedades del diesel de petróleo de ultra bajo azufre.	61

Resumen.

En este trabajo se presentan los resultados de la transesterificación de dos tipos de aceite vegetal, el primero proveniente del piñón (*Jatropha curcas L.*) no comestible y el segundo de aceite gastado de cocina.

La transesterificación se realizó a nivel de laboratorio en medio alcalino en una sola etapa debido a que el contenido de ácidos grasos fue menor al 5% en ambos tipos de aceite. Los ácidos grasos se determinaron mediante cromatografía de gases y se encontró que en el aceite de piñón los ácidos carboxílicos predominantes fueron insaturados con 16 y 18 carbonos.

Para la optimización de la producción de biodiesel se empleó un diseño experimental central compuesto con 3 factores para analizar estadísticamente los resultados experimentales y conocer los valores óptimos de la temperatura de reacción, concentración del catalizador y relación molar de alcohol/aceite, que son consideradas las variables principales en la transesterificación alcalina. La variable de respuesta fue el rendimiento de biodiesel a partir de ambos tipos de aceite.

Se encontró que la variable más significativa sobre el rendimiento de biodiesel fue la relación molar de alcohol/aceite. Los modelos matemáticos obtenidos para ambos tipos de aceite tuvieron un coeficiente de variación menor al 5% por lo que se considera que hay buena reproducibilidad. Los valores predichos por el modelo están en buena concordancia con los obtenidos experimentalmente.

Posteriormente, se realizó el escalamiento a nivel de planta piloto procesando aceite gastado de cocina a las condiciones óptimas encontradas con el modelo. Se obtuvo un rendimiento mayor al 90% de biodiesel en tres corridas distintas cuyas propiedades fueron similares en los tres lotes procesados. El combustible obtenido tiene un índice de cetano promedio mayor al del diesel de petróleo. Los valores de la densidad así como de la viscosidad se encuentran dentro del intervalo requerido para este tipo de combustible.

Abstract.

Results about transesterification reactions of non-edible vegetable oil from *Jatropha curcas L.* and spent cooking oil are presented in this work.

Transesterification was carried out at laboratory level in a single stage with an alkaline catalyst since the fatty acids content was lower than 5 wt.% in both types of oils. The fatty acids were determined by gas chromatography and it was found that predominant fatty acids in *Jatropha curcas L.* oil were unsaturated from C16 to C18.

A central composite design with 3 factors was used to statistically analyze the experimental results and to know the optimum values of the reaction temperature, catalysts concentration and alcohol/oil molar relationship. These variables are considered as the main ones that take place during alkaline transesterification. The biodiesel yield was considered as the response variable.

The most significant variable in the experiments design was the alcohol/oil molar relationship. The obtained model for both types of oils presented a coefficient of variation less than 5% by which they are considered as reproducible. The values predicted by the model are in agreement with those experimentally obtained.

Scaling at pilot plant level was carried out with using spent oil. A biodiesel yield higher than 90% was obtained during three experimental runs and the biodiesel properties were similar in all the cases. The average cetane index was higher than the petrodiesel. The density and viscosity ranged in the intervals required for this type of fuel.

Introducción.

La energía es indispensable para la supervivencia de la humanidad, y se ha convertido en una necesidad básica de la sociedad actual. Es difícil imaginar nuestra vida sin industrias, transportes, comunicaciones, agricultura moderna, etc.

La principal fuente de energía en México proviene de los combustibles fósiles: el carbón, el gas natural y sobre todo, el petróleo y se hace referencia a ellos como energías no renovables. Actualmente el 80% del consumo energético mundial procede de la quema de combustibles fósiles (**Pemex, 2008**).

En Europa existe una marcada dependencia de recursos de energía importados, especialmente del petróleo. El sector del transporte es uno de los principales consumidores de energía procedente de los combustibles fósiles, responsable aproximadamente del 67% de la demanda final del petróleo. Los combustibles más utilizados en vehículos son la gasolina y diesel. En el año 2020 se prevé que, sólo en Europa, la cantidad de petróleo importado aumente en un 90% (**Agencia Internacional de Energía, 2011**).

Es también de destacar que, según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, la contaminación ambiental ha alcanzado límites peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, siendo los combustibles fósiles los principales causantes de esta contaminación. Los gases emitidos en su combustión son responsables del calentamiento de la Tierra, con los consiguientes problemas medioambientales que ello conlleva. Adicionalmente, el agotamiento de las reservas de petróleo va en aumento progresivo y en algunos estudios se indica que el petróleo escaseará en 40-50 años por ser una fuente de energía no renovable (**Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos, 2011**).

Por otra parte, según un estudio reciente emitido por la Organización de las Naciones Unidas (**Climent y col., 2010**), se estima que la población mundial crecerá en las próximas décadas hasta alcanzar los 10,000 millones de habitantes en el año 2050. Este crecimiento será mucho mayor en los países en vías de desarrollo y por lo tanto será mayor su consumo energético anual respecto al de los países desarrollados. La Agencia Internacional de Energía informó que el consumo de energía mundial aumentará alrededor de un 2% anual hasta el 2030, año en el cual se consumirá un 57% más de energía que en la actualidad. Este aumento paralelo en la demanda de energía exigirá, según los expertos, mayores esfuerzos para encontrar fuentes energéticas alternativas y rentabilizar el uso de los recursos convencionales.

Todos estos factores, la contaminación del ambiente provocada por la quema de combustibles fósiles, así como su posible agotamiento y el incremento de la población, están obligando a los países a potenciar la investigación para encontrar fuentes de energía alternativas y desarrollar tecnologías para una producción energética más limpia y eficaz, por lo que en definitiva, es necesario el uso de fuentes renovables de energía.

Por otro lado, algunas alternativas de los combustibles fósiles que no están basadas en la combustión, ya se utilizan desde hace años, pero representan un porcentaje muy bajo para las necesidades energéticas actuales, como son la energía hidráulica, eólica, solar y nuclear.

Es sabido que el uso de estas fuentes de energía renovables también tiene una serie de inconvenientes, por ejemplo, la energía eólica y solar no están siempre disponibles ya que dependen de la climatología de la región geográfica. Por otro lado, la energía nuclear de fisión que utiliza Uranio como combustible para la producción de energía eléctrica, si bien presenta las ventajas de que no libera gases contaminantes al ambiente, el riesgo de contaminación radiactiva, la posibilidad de un accidente nuclear y la dificultad de gestionar los residuos, constituyen un inconveniente en su desarrollo además del elevado costo del Uranio y la gran inversión en la construcción de plantas nucleares. A pesar de esto, en Europa el 30% de la energía eléctrica procede de centrales nucleares y en Francia alcanza el 70% con tendencias al crecimiento en el futuro mediano.

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria en sí como lo es el carbón o el gas naturales. Se le conoce más bien como un vector energético, es decir, un transportador de energía primaria hasta los lugares de consumo. Las celdas de combustible constituyen un dispositivo que permite convertir el hidrógeno y otros combustibles en electricidad. Las tecnologías en los procesos de obtención y uso del hidrógeno y el desarrollo de las celdas de combustible son un campo muy prometedor en el futuro.

Teniendo en cuenta que con la denominación de combustibles se designa a cualquier sustancia que, en presencia de oxígeno y a una determinada temperatura, se quema y libera energía, los combustibles se pueden clasificar según su naturaleza en:

- a) Combustibles fósiles: son los almacenados en la tierra durante millones de años (petróleo, gas natural y carbón).
- b) Biocombustibles: son los que proceden de las plantas o animales siendo renovables (biomasa).

De este modo, una alternativa para reducir el consumo de combustibles fósiles consiste en utilizar la biomasa para obtener biocombustibles, lo que la convierte en una fuente de energía renovable e inagotable prácticamente. Según el Consejo de la Comunidad Europea, se prevé que en el año 2020 el 20% del total de la energía consumida será de origen renovable. Dentro de los biocombustibles, llama la atención el biodiesel, término genérico que designa a todos los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos obtenidos de aceites mediante transesterificación, ya que el biodiesel se puede usar puro o más comúnmente en mezclas con combustibles de petróleo dentro de motores convencionales de diesel. Su manejo es seguro y el proceso para producirlo es económico.

Por el momento, la mejor solución para reducir el consumo de los combustibles fósiles es disminuir la liberación a la atmósfera de gases de efecto invernadero parece ser la diversificación de todas las fuentes de energía y concientizar a la población mundial para que reduzca el consumo energético.

En este estudio se reporta la transesterificación de un aceite vegetal no comestible proveniente del piñón y de aceite gastado de cocina a nivel laboratorio determinando las condiciones de reacción más

adecuadas para lograr un rendimiento alto de biodiesel con buenas propiedades físicas y químicas. Posteriormente, con base en los resultados obtenidos se realizó el escalamiento a nivel de planta piloto para obtener tres lotes distintos de biodiesel. El biodiesel obtenido presentó buenas propiedades por lo que podría usarse como aditivo en motores convencionales de diesel.

Objetivos.

General.

Transesterificar a nivel de laboratorio el aceite de piñón (*Jatropha curcas L.*) y aceite gastado de cocina en medio alcalino para la obtención de biodiesel.

Específicos.

Caracterizar los distintos tipos de aceites para determinar el contenido de ácidos grasos libres y proponer la mejor ruta de reacción.

Realizar el diseño de experimentos que permita obtener el mayor rendimiento de biodiesel a partir de dos aceites no comestibles distintos.

Efectuar la transesterificación variando las condiciones de reacción y observar su influencia sobre el rendimiento de biodiesel para obtener un modelo matemático que permita optimizar su producción.

Realizar la transesterificación a nivel de planta piloto del aceite gastado de cocina por triplicado.

Determinar la densidad, viscosidad e índice de cetano del biodiesel obtenido a nivel de planta piloto.

Capítulo 1. ANTECEDENTES

1.1. La biomasa.

La biomasa es cualquier material orgánico de origen biológico (vegetal o animal) que no es aprovechable directamente, pero puede transformarse para generar energía eléctrica, combustibles y productos orgánicos de alto valor agregado. Es una fuente de productos químicos y de energía renovable.

Los constituyentes de la biomasa proceden del dióxido de carbono de la atmósfera a través del proceso de la fotosíntesis. La ventaja del uso de la biomasa como combustible es que parte del CO₂ que se genera en su combustión, es reabsorbido por las plantas que lo producen.

La biomasa tiene un potencial superior a cualquier otra fuente de energía, ya sea para la obtención de calor, producción de energía eléctrica o la obtención de biocombustibles líquidos como el biodiesel. El uso de la biomasa con fines energéticos implica una adecuación de la materia prima para su empleo como combustible en los sistemas convencionales. En la Comunidad Europea se tiene previsto que para los próximos años se sustituya el 6% del consumo total de combustibles fósiles por biocombustibles.

1.2. Biodiesel.

Los problemas del medio ambiente unidos a la escasa reserva de petróleo han promovido la investigación y desarrollo de nuevos combustibles a partir de fuentes de energía renovables. En este sentido, la producción de biocombustibles como el biodiesel resulta una alternativa muy interesante y conveniente.

El biodiesel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de aceites vegetales y grasas animales. Presenta características parecidas al diesel de petróleo y se puede usar en vehículos con motores diesel como sustituto del derivado de petróleo. Se denomina biodiesel en general, a la mezcla de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos obtenidos a partir de la transesterificación de aceites vegetales o grasas y un alcohol como metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico.

Los aceites vegetales y grasas, desde el punto de vista químico, están formados principalmente por triglicéridos. Cada molécula de triglicérido está compuesta de tres cadenas de ácidos carboxílicos que contienen entre 8 y 22 átomos de carbono unidos por una estructura de glicerol. En la reacción de transesterificación alcalina, el triglicérido reacciona con metanol en medio básico dando lugar a una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y a la glicerina como subproducto como se observa en la **Figura 1-1**.

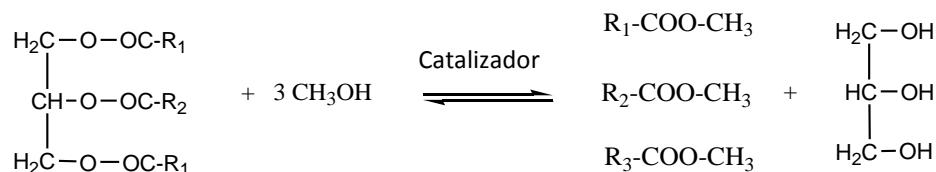


Figura 1-1 Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.

La obtención de biodiesel no es un proceso directo sino que se requiere extraer el aceite o los triglicéridos del material vegetal, transesterificar con metanol anhidro, neutralizar la base utilizada como catalizador, purificar y finalmente destilar los ésteres metílicos obtenidos. Por otra parte, cuando se alcanza el equilibrio en la reacción existen triglicéridos que permanecen sin reaccionar así como de glicerina que hacen que se incremente la viscosidad en el producto final, produciendo problemas de miscibilidad y puede causar daño directo en el motor. La producción industrial de biodiesel inició en Europa en 1992 y actualmente Alemania es el mayor productor de biodiesel del mundo y en Europa le siguen Francia e Italia.

En la última década, el uso de biodiesel en automóviles se ha extendido en Europa. En Alemania y Austria hay un gran número de gasolineras que distribuyen biodiesel (100%) o mezclas de petrodiesel/biodiesel, que van del 95/5% al 70/30%, denominándose B5 y B30, respectivamente. La razón por la que se mezcla el diesel convencional con biodiesel está en el hecho de que los aceites vegetales disuelven la goma y el caucho, que son materiales empleados en la fabricación de conductos y juntas del sistema de alimentación de los automóviles. El uso prolongado del biodiesel 100% podría degradar dichos conductos, produciendo algún poro o pérdida de combustible. En los últimos años, los fabricantes de automóviles ya han iniciado la sustitución de dichos materiales con plásticos o elastómeros más resistentes.

En algunos países, los autobuses urbanos funcionan con mezclas de diesel convencional (70%) y biodiesel (30%) obtenido del aceite vegetal reciclado de uso doméstico. El objetivo principal es la mejora ambiental porque se recoge el aceite gastado evitando que se vierta al drenaje.

1.2.1. Obtención de aceites vegetales

Los aceites vegetales más utilizados para la obtención del biodiesel generalmente derivan de la soya, la colza, la palma aceitera y el girasol, dependiendo de cuál sea el aceite más abundante en el país de origen. Así, en Estados Unidos el aceite de soya es el más abundante, mientras que en Europa lo es el aceite de colza y girasol. En México, el aceite de piñón (*Jatropha curcas* L.) y la palma aceitera constituyen las principales fuentes de aceite para su conversión en biodiesel. Actualmente, se puede obtener también biodiesel a partir de aceite vegetal de cocina usado, por lo que existe un gran interés en reciclarlo.

El aceite vegetal puro (sin transesterificar) llamado bioaceite, se puede utilizar directamente como biocombustible puesto que presenta propiedades fisicoquímicas similares a las del diesel en cuanto a

densidad, poder calorífico e índice de cetano, aunque presenta una notable diferencia en cuanto a su viscosidad. Su uso directo reduce la potencia del motor y requiere modificaciones importantes en los motores de diesel.

1.2.2. Ventajas e inconvenientes del uso del biodiesel.

Las principales ventajas del uso del biodiesel comparado con el diesel son medioambientales, ya que el biodiesel (Climent y col., 2010):

- a) Produce menos monóxido de carbono
- b) Emite menor cantidad de partículas sólidas
- c) Se reduce la cantidad de hidrocarburos aromáticos
- d) Menor cantidad de dióxido de carbono. Se considera que el CO₂ emitido a la atmósfera durante la combustión es el mismo que el absorbido por la planta durante su crecimiento, por lo que la combustión del biodiesel no contribuye al efecto invernadero Sin embargo, la obtención de biodiesel no es directa y en el proceso de preparación se requiere energía por lo que se emite dióxido de carbono, aunque en menor proporción.
- e) Eliminación en la emisión de óxidos de azufre, ya que el biodiesel no contiene azufre.
- f) Es biodegradable. Esta propiedad evita la posibilidad de causar impactos ambientales negativos en caso de derrame accidental.
- g) No es tóxico.
- h) Es lubricante.
- i) Presenta elevados puntos de ebullición e inflamación (mayores a 100°C), además de una extremada baja presión de vapor que hacen que presente una elevada seguridad en su manejo y almacenamiento
- j) Es compatible con la mayoría de motores diesel actualmente comercializados.
- k) Se obtienen de fuentes renovables que son prácticamente inagotables.
- l) Al utilizar plantas oleaginosas como materia prima para la producción de biodiesel se evita la erosión del suelo.
- m) Su uso como fuente energética mejora la autosuficiencia regional, puesto que se pueden cultivar especies oleaginosas que produzcan aceites en cualquier región del mundo que cuente con suelos aptos para el cultivo. Esto contribuye a disminuir la dependencia del petróleo de dicha región geográfica.

En la **Tabla 1-1** se comparan las emisiones de la combustión de diesel con las de una mezcla de biodiesel B30 y B100 (Szybist y col., 2007). Como puede observarse, el biodiesel no emite a la atmósfera óxidos de azufre y en general, posee niveles de emisión de gases inferiores a los del diesel convencional de petróleo.

Tabla 1-1 Comparación de los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera para el diesel y biodiesel.

Emisión	Biodiesel 100%	Biodiesel 30%	Diesel de petróleo
CO, % peso	0.37	0.43	0.46
Hidrocarburos no quemados, % peso	0.03	0.04	0.04
NO ₂ , % peso	2.73	3.37	3.64
Partículas, % peso	0.62	1.48	1.85
CO ₂ , % peso	0.87	3.53	4.67
SO ₂ , % peso	0.00	1.14	1.62

Entre los inconvenientes del biodiesel como combustible destacan (**Climent y col., 2010**):

- a) Desprende una menor cantidad de energía que el diesel de petróleo en la combustión (aproximadamente 10% menos) por lo que el consumo de biodiesel tiene que incrementarse para igualar el poder calorífico perdido mediante combustión. Así, un automóvil convencional que funciona a base de diesel requiere en general 0.92 L de diesel o un litro de biodiesel para recorrer la misma distancia.
- b) La calidad del arranque en frío es menor, debido a que la densidad y viscosidad del biodiesel son mayores que las del diesel de petróleo.
- c) Actualmente, el biodiesel no está considerado como una alternativa definitiva y los motores de automóviles no han sido totalmente optimizados para su uso.
- d) Debe evitarse un almacenamiento superior a 6 meses, ya que tiende a degradarse.
- e) Se requiere usar metanol para su obtención, que generalmente es un derivado del petróleo.
- f) Producir biodiesel es más caro que producir diesel de petróleo, aunque la opción es rentable si hay subsidios gubernamentales y estímulos fiscales en su producción y/o utilización. Por ejemplo, en Estados Unidos de América el costo de un galón de B-20 es de USD 2.69 mientras que el de diesel de petróleo es de USD 2.64.
- g) Se requieren grandes superficies de cultivo, puesto que toda la plantación sólo genera en promedio 7% de combustible.
- h) La utilización de monocultivos produce el agotamiento del suelo y obliga a usar grandes cantidades de pesticidas para controlar las posibles plagas. Se sabe que la extensión de un único cultivo provoca un desequilibrio ecológico puesto que siempre es mucho más susceptible a las plagas que una zona donde existan cultivos mixtos con diversas especies.
- i) Dedicar cultivos a la obtención de biodiesel podría llegar a competir con los cultivos dedicados a la alimentación, sobre todo en países en vías de desarrollo.
- j) Aunque existe controversia respecto al balance energético (relación entre la energía que produce su combustión y la energía que se requiere para su obtención), en estudios recientes se ha mostrado que este es negativo (**Pimentel y Patzek, 2005; Frondel y Peters, 2007**).

1.3. Extracción de aceites vegetales.

El proceso para obtener aceite de las semillas es muy conocido y utilizado desde hace muchos años, lo único que ha variado es la tecnología que se utiliza en diferentes partes del mundo. La extracción implica la trituración de las semillas para obtener el aceite iniciando la obtención en Holanda y Alemania en los años 80's y 90's. En el caso del piñón, la extracción del aceite es por medio de su molienda y presión mecánica con diferentes aparatos (FACT, 2009).

El procedimiento para la obtención de aceites, que incluye el aceite de piñón, se muestra en la **Figura 1-2**:

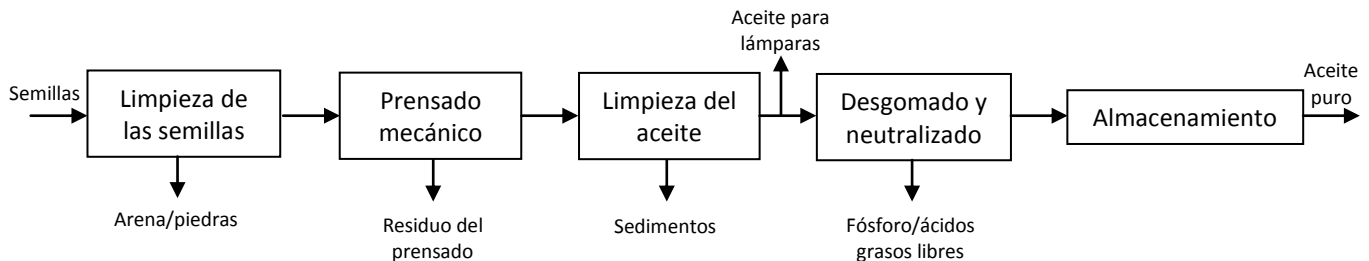


Figura 1-2 Pasos para la obtención de aceite a partir del piñón.

La extracción del aceite de piñón puede realizarse de manera mecánica para lo cual se utiliza una máquina de presión o prensa. Con este procedimiento se logra obtener del 90 al 95% del aceite. Otro método de extracción que se usa principalmente a nivel industrial es mediante el uso de disolventes que se agrega a las semillas trituradas para disolver el aceite y recuperarlo posteriormente mediante destilación. Con este método, la recuperación del aceite de las semillas aumenta hasta un 99%, sin embargo, como inconvenientes se tiene el uso de disolventes que pueden resultar explosivos o tóxicos. Si la extracción de aceite con disolventes se realiza de manera adecuada es un método preferido para recuperar la mayor cantidad posible. A pesar de esto, la extracción mecánica sigue siendo muchas veces preferida por encima del uso con disolventes.

Para realizar la extracción del aceite de manera mecánica, se siguen los siguientes pasos: a) rodaje, b) ruptura, c) desplazamiento de semillas, d) eliminación de aire existente entre el material.

Al eliminar el aire y con el continuo llenado de semillas se aumenta la presión y esta provoca la extracción del aceite del material sólido. La cantidad de aceite obtenido por estos procesos varía dependiendo de los siguientes factores (FACT, 2009):

- Capacidad. Es la cantidad de semillas que se procesa por unidad de tiempo (kg/h). A mayor capacidad, menor la recuperación del aceite, debido a la reducción del tiempo de prensado.
- Punto de presión del aceite. Es la presión necesaria para que inicie la salida del aceite de las semillas.
- Presión. A mayor presión, se extrae más aceite, pero contendrá mayor cantidad de sólidos.

- Tamaño de la boquilla. Una boquilla de menor tamaño produce una mayor presión y con ello una mayor cantidad de aceite extraído.
- Contenido de humedad de las semillas. Un contenido de humedad mayor a 8% requiere de mayor secado, se considera que de 2 a 6% son los valores óptimos de humedad en las semillas.
- Contenido de cáscaras de las semillas. Las cáscaras producen mayor cantidad de sólidos, pero sin ellas, la biomasa prensada se queda pegada a las prensas.

El prensado hidráulico es un proceso eficiente pero se considera como un proceso por lotes. Recientemente se ha aplicado el proceso de extrusión para extraer de manera continua el aceite a partir de las semillas. La extrusión aplicada a semillas se ha realizado usando un doble tornillo (**Kartika, 2005**).

La calidad del aceite obtenido que se usará como precursor de combustibles se ve afectada por los siguientes factores (**FACT, 2009**):

- Contenido de humedad de las semillas. Según las normas para combustibles, la cantidad de agua en aceites vegetales puros debe ser inferior a 0.08%, un porcentaje mayor puede provocar la formación de ácidos grasos libres durante su almacenamiento.
- Temperatura del proceso. Al aumentar la presión se aumenta la temperatura corriendo el riesgo de que las gomas podrían depositarse en los inyectores de combustible y en las cámaras de combustión.
- Contenido de cáscaras de semillas. Un contenido bajo de cáscaras requiere de presiones más bajas y produce un menor contenido de residuos sólidos.
- Presión. Una presión alta provoca una mayor temperatura y la presencia de un mayor número de partículas sólidas.

Después del prensado de las semillas, es necesaria una purificación del aceite para poder ser utilizado. El aceite de piñón recién extraído contiene del 5 al 15% de sólidos en peso, correspondiente a 10-30% de su volumen. Cuando es utilizado para la fabricación de jabones y combustible para lámparas, la pureza no es un parámetro tan importante como cuando va a usarse para producir biodiesel. En el caso del piñón, la presión ejercida para la extracción produce un aumento de temperatura en comparación con otras semillas lo cual es importante para tomar en cuenta por lo que el paso de neutralización es una etapa crítica para conseguir una pureza mayor (**Castro y col., 2007**).

En la extracción por disolventes, las semillas pretratadas previamente se ponen en contacto con un disolvente comercial, como el hexano en un extractor que puede operar de manera continua en multietapas. Aun cuando resulta un proceso simple, existen diversos cuidados que deben ponerse debido al origen biológico de la fuente de aceites (**Carrín, 2007**).

1.4. Aceites vegetales que pueden usarse para la obtención de biodiesel.

El aceite de origen vegetal es la materia prima más usada para la obtención de biodiesel. Dependiendo del origen geográfico será el tipo de aceite que más predomine. Se debe tomar en cuenta principalmente que el uso de aceites no debe impactar en los precios de los alimentos a nivel local y tampoco debe promover la deforestación para crear áreas de cultivo de plantas oleaginosas. Dentro de los aceites vegetales más comúnmente usados se encuentran los siguientes:

1.4.1. Aceite de soya.

Este aceite se obtiene de la planta leguminosa *Glycine max L.* que es originaria principalmente de los países orientales. Su contenido de aceite varía entre 13 y 26% en base seca. El aceite crudo se obtiene por presión o por el uso de disolventes. Su color es ámbar y después de refinarse adquiere una tonalidad amarilla brillante (**Guerrero, 1992**). La composición promedio del aceite de soya es: ácidos grasos monoinsaturados (22.6%), ácidos grasos poli-insaturados (61.2%), ácidos grasos saturados (16.2%) (**Aceite de soya, 2011**).

1.4.2. Aceite de colza.

Proviene de la planta *Brassica napus L.*. Los países que lideran la producción de aceite de colza son China e India. El rendimiento del aceite representa alrededor del 40% respecto al peso de la semilla. La composición promedio del aceite de colza es: ácido erúxico (45-54%), ácido linoleico (10-19%), ácido linolenico (5-9%) además de vitamina E (55-80 mg/100 g aceite) (**Aceite de colza, 2011**).

1.4.3. Aceite de canola.

Este tipo de aceite proviene de Canadá y su nombre se adoptó por primera vez en 1979 a todas las variedades de semillas de nabo modificadas genéticamente. Su nombre deriva de las siglas (Canadian Oil of Low Acid). El contenido de aceite en las semillas es de 40-45% y son ricas en ácido oleico que es muy similar al aceite de oliva. Posee un contenido de 30-35% de ácidos grasos poli-insaturados. (**Aceite de canola, 2011**).

1.4.4. Aceite de girasol.

Se obtiene de la semilla de la planta *Helianthus annuus L.* que es nativa de América del Norte. Las semillas poseen un contenido alto de aceite (40-50%). El ácido linolenico es el más abundante y se considera un ácido graso esencial. Debido a las insaturaciones que presenta se oxida fácilmente. Su color después de refinado es amarillento y su composición promedio es: ácidos grasos monoinsaturados

(20.2%), ácidos grasos poli-insaturados (63.3%), ácidos grasos saturados (11.9%), ácido linoleico (36.8%), ácido oleico (11.2%) (**Aceite de girasol, 2011**).

1.4.5. Aceite de palma.

La palma aceitera (*Elaeis guineensis L.*) posee un contenido de aceite de aproximadamente 21% en el mesocarpio de su fruta. Es el tipo de aceite más producido solamente superado por el aceite de soya. La palma aceitera es originaria de África Occidental. Su cultivo en Malasia es de gran importancia económica puesto que es el productor líder de aceite de palma. Su composición promedio es: ácido palmítico (40-48%), ácido oleico (37-46%), ácidos grasos poli-insaturados (10%) (**Aceite de palma, 2011**).

1.4.6. Aceite de piñón.

El piñón es un árbol de aproximadamente 3 m de altura que posee semillas con un alto contenido de aceite. Se cultiva en terrenos semiáridos y es resistente a la sequía pudiendo crecer hasta 2500 m sobre el nivel del mar. Su desarrollo se completa en 2-3 años cuando se propaga mediante semillas, pero cuando se usa el método de estaca su desarrollo toma sólo un año. Se puede disponer de hasta 400 árboles por hectárea cultivada con los siguientes rendimientos (**Tabla 1-2**):

Tabla 1-2 Características de las plantaciones de piñón.

Características	Valor
Densidad de plantación	300-400 árboles/ha
Producción de frutos	33 ton/ha
Producción de semilla	5 ton/ha
Producción de aceite	2.5 ton/ha

La semilla contiene hasta un 50% de aceite que puede usarse para la obtención de biodiesel por lo que se considera como una fuente atractiva de energía renovable. El aceite de piñón recién extraído contiene una gran cantidad de impurezas dentro de las que se observan partículas en suspensión y disueltas que corresponden a compuestos de fósforo, ácidos grasos, ceras, pigmentos y pequeños trozos de la cáscara de la semilla (**Castro y col., 2007; Aceite de piñón, 2011**). Los compuestos estructurales del aceite de piñón contienen alcaloides, sapogenias, taninos, ésteres, toxoalbúminas y compuestos cianogénicos además de los ácidos grasos palmítico, oleico, linoleico y esteárico (**Ficha técnica *Jatropha curcas*, 2011**). En México, se ha dado un gran impulso recientemente al cultivo del piñón en estados como Puebla, Michoacán, Veracruz y Chiapas debido a que se adapta fácilmente al tipo de clima por lo que el aceite de piñón constituye una fuente de obtención de energía que puede favorecer las economías de los estados donde se cultiva.

En este trabajo se usó el aceite de piñón debido a su gran disponibilidad que existe en nuestro país. Adicionalmente, debido a que México no es autosuficiente en producción de aceites para consumo humano se decidió usar un aceite que no fuera para consumo humano y con ello no afectara el precio de los alimentos ni compitiera contra los combustibles obtenidos a partir de él.

1.5. Composición de aceites y grasas.

Los aceites y grasas animales se componen de ésteres de tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol por lo que se denominan triglicéridos o triacilgliceroles. No son solubles en agua pero sí en disolventes orgánicos no polares. Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales de cadena abierta alifática de C_8 - C_{24} de longitud y pueden ser saturados e insaturados. Son más reactivos con dobles enlaces y pueden reaccionar con el hidrógeno para transformarse en enlaces simples. Es más inestable un ácido graso con dos o más insaturaciones (poli-insaturado) que uno insaturado ya que el primero puede reaccionar más fácilmente con hidrógeno, oxígeno y otros elementos (Lawson, 1994; Arango, 2002).

El glicerol está formado por una cadena de tres carbonos y cada uno unido a un grupo hidroxilo por lo que también se conoce como 1,2,3-propanotriol (Mortimer, 2001). Cuando todos los ácidos grasos de un triglicérido son idénticos, éste se denomina “triglicérido simple”. Sin embargo, los más comunes son los “triglicéridos mixtos” en los cuales se encuentran presentes dos o tres ácidos grasos diferentes. Cuando los triglicéridos han perdido uno o dos de sus ácidos grasos, se denominan di- y monoglicéridos, respectivamente y éstos pueden estar presentes también en aceites no refinados o degradados (Lawson, 1994). Por lo tanto, los aceites y grasas animales son mezclas de distintos triglicéridos, conformados a su vez por diferentes ácidos grasos y sus propiedades físico-químicas están relacionadas directamente con el número, estructura, saturación y longitud de la cadena de los ácidos grasos unidos al glicerol (Castro y col., 2007). En la Figura 1-3 se muestran ejemplos de la molécula del glicerol, ácidos grasos saturados e insaturados así como la estructura de un triglicérido.

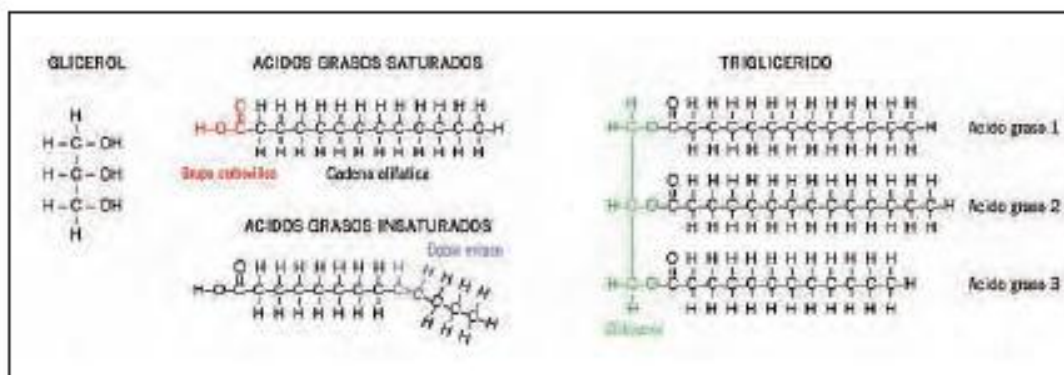


Figura 1-3 Estructura química de la molécula del glicerol, ácidos grasos y triglicéridos.

Los ácidos grasos saturados más comunes se muestran en la Tabla 1.3 (Lawson, 1994). Se puede observar que su punto de ebullición aumenta conforme aumenta el número de carbonos en su estructura. Los ácidos grasos con mayor contenido de carbono tienden a ser sólidos a temperatura

ambiente por lo que tienen que fundirse para usarse en forma líquida. El punto de fusión aumenta conforme aumenta el contenido de carbonos en el esqueleto del ácido graso.

Tabla 1-3 Ácidos grasos saturados y sus principales propiedades.

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

Los ácidos grasos insaturados no han sido investigados en su totalidad por la facilidad con que son polimerizados por la acción del calor de agentes químicos o se isomerizan, mostrándose en la **Tabla 1-4** los más importantes (**Lawson, 1994**). Tanto los ácidos grasos saturados como insaturados forman parte en menor o mayor cantidad de la mayoría de los aceites que pueden usarse como fuentes de obtención de biodiesel. En la

Tabla 1-5 se muestran los ácidos grasos más abundantes contenidos en aceites y grasas de origen animal de donde se puede apreciar que la longitud promedio de las cadenas de carbonos es de C₁₄ a C₁₈, las cuales caen en el intervalo del diesel de petróleo.

Tabla 1-4 Ácidos grasos insaturados más importantes.

Nombre común	Nombre IUPAC	Número de carbonos	Dobles enlaces	Fórmula
Miristoleico	Tetradecenoico	14	1	C ₁₃ H ₂₇ COOH
Palmitoleico	Hexadecenoico	16	1	C ₁₅ H ₃₁ COOH
Oleico	Octadecenoico	18	1	C ₁₇ H ₃₅ COOH
Linoleico	Octadecadienoico	18	2	C ₁₇ H ₃₅ COOH
Linonélico	Octadecetrienoico	18	3	C ₁₇ H ₃₅ COOH
Araquidónico	Eicosatetranoico	20	4	C ₁₉ H ₃₉ COOH
Erúcico	Docosenoico	22	1	C ₂₁ H ₄₃ COOH

Tabla 1-5 Porcentajes de los ácidos grasos más importantes en grasas y aceites comúnmente utilizados.

Grasa o aceite	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Piñón	-	-	10-20	5-10	30-50	30-50	-
Coco	45	20	5	3	6	-	-
Palma	55	12	6	4	10	-	-
Sebo (res)	-	2	29	24.5	44.5	-	-
Sebo (cordero)	-	2	27.2	25	43.1	2.7	-
Manteca de cerdo	-	-	24.6	15	50.4	10	-
Oliva	-	-	14.6	-	75.4	10	-
Cacahuete	-	-	8.5	6	51.6	26	-
Semilla de algodón	-	-	23.4	-	31.6	45	-
Maíz	-	-	6	2	44	48	-
Semilla de lino	-	-	6	-	-	74	17
Girasol	-	0.1	6.2	4.3	20.2	63.2	0.1
Colza	-	-	5	2	54	25	10
Soya	-	-	11	2	20	64	3

1.6. Propiedades físico-químicas de aceites y grasas animales.

Existen propiedades específicas en los aceites y grasas que resultan muy importantes y que se deben tomar en cuenta para la obtención de biodiesel. Las principales son el índice de acidez, viscosidad, índice de peróxido, contenido de agua e índice de saponificación. A continuación se describen dichas propiedades.

1.6.1. Índice de acidez.

Es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres de 1 g de aceite. Se determina mediante la titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH (Arango, 2002). También puede expresarse como el porcentaje de ácido oleico, palmítico o láurico, según el ácido graso que predomine (Castro y col., 2007). Esta propiedad es de las más importantes en la elaboración del biodiesel ya que los ácidos grasos reaccionan con el catalizador de la transesterificación, bajando el rendimiento de la producción de diesel.

1.6.2. Viscosidad.

Es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia a fluir de los líquidos. La viscosidad en los aceites tiende a descender con un incremento en la insaturación y con un descenso del peso molecular de sus ácidos grasos (Lawson, 1994).

La viscosidad es la principal diferencia entre las propiedades del aceite vegetal puro y el biodiesel al trabajar en los sistemas hidráulicos y mecánicos de un motor diesel: muchas veces es más alta la viscosidad a temperatura ambiente en los aceites puros haciendo más difícil que el aceite vegetal puro fluya desde el tanque de combustible hasta el motor. La viscosidad y un elevado punto de ignición provocan que el motor tarde en arrancar y la combustión eficiente se logra hasta que el motor está caliente (**FACT, 2009**). Aun cuando el primer motor de diesel se diseñó para trabajar con aceite vegetal, en la actualidad no sería posible usar el aceite directamente en los motores debido a la alta viscosidad de este que formaría depósitos en los inyectores. Por ese motivo, se tiene que reducir la viscosidad del aceite para poder usarse en el motor y una de las formas más comunes de hacerlo en la actualidad es mediante la reacción de transesterificación. En la **Figura 1-4** se muestra la forma en que varía la viscosidad cinemática en función de la temperatura para el diesel de petróleo y para el aceite de canola.

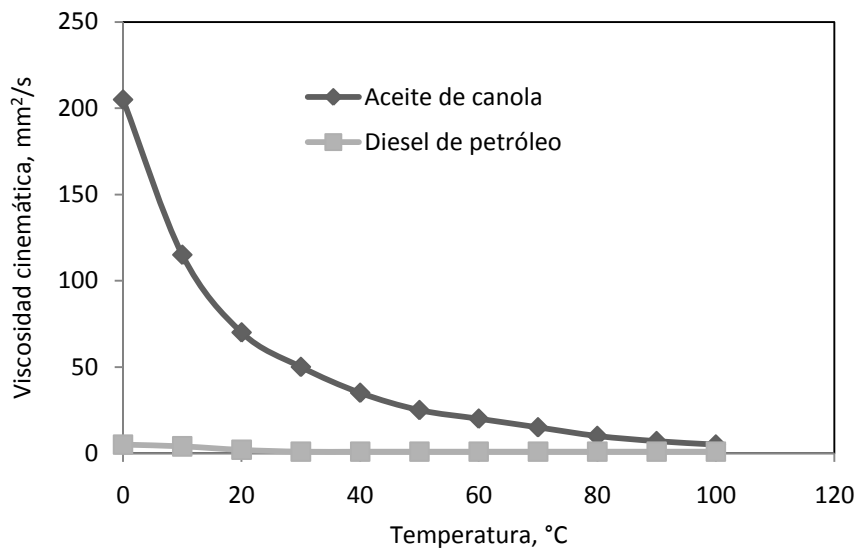


Figura 1-4 Cambio en la viscosidad del aceite de canola comparada con la del diesel convencional en función de la temperatura.

La línea color azul muestra la viscosidad del diesel, y la línea roja, la viscosidad del aceite de canola (prensado en frío, desgomado y completamente refinado). A 0°C, el aceite vegetal puro es de 20-30 veces más viscoso que el diesel, pero a 60-70°C, los valores de viscosidad se acercan a los del diesel, como se puede observar la curva se hace plana y la diferencia desaparece.

1.6.3. Índice de peróxido.

Esta propiedad determina el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son el resultado de la descomposición primaria de las grasas, se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbono de los ácidos grasos como se muestra en la **Figura 1-5**.

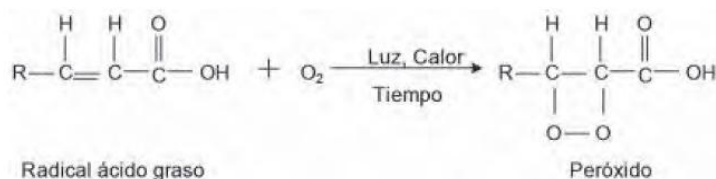


Figura 1-5 Reacción de oxidación de un ácido graso.

Posteriormente, una vez que se llevan a cabo las reacciones de formación de peróxidos, ocurren reacciones secundarias que dan lugar a otros productos como perácidos, aldehídos, cetonas, alcoholes, etc., y finalmente a compuestos cíclicos, aromáticos y polímeros, que no son detectados por esta prueba. La velocidad de oxidación aumenta a mayor temperatura, con la exposición al oxígeno del aire, presencia de luz y contacto con materiales oxidantes (Lawson, 1994).

1.6.4. Contenido de agua.

Todos los materiales vegetales contienen ciertas proporciones de agua. Para evaluar la calidad del aceite obtenido debe conocerse la cantidad de agua presente ya que esta ocasiona también taponamiento del filtro y es causante de una mayor oxidación (FACT, 2009).

1.6.5. Índice de saponificación.

Es el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para saponificar 1 g de aceite. Este índice puede ser utilizado para estimar el peso molecular promedio del aceite utilizado (Castro y col., 2007). Se efectúa mediante la titulación del aceite con un ácido, generalmente HCl.

1.7. Tipos de alcoholes que se pueden usar en la transesterificación.

El alcohol es de las materias primas más importantes para realizar la síntesis de biodiesel ya que representa alrededor del 10-15% del volumen reaccionante. Los alcoholes que más comúnmente se utilizan para producir biodiesel son metanol y etanol aunque se pueden usar alcoholes mayores como propanol, isopropanol, butanol y pentanol, con el inconveniente de que estos pueden contener mayor humedad. Se ha preferido usar metanol comúnmente debido a que este es prácticamente anhidro y aunque requiere cuidados especiales para su manejo, la transesterificación procede convenientemente cuando se usa metanol.

Debido a que la conversión hacia biodiesel es una reacción en equilibrio, debe asegurarse un exceso de alcohol para que la reacción proceda hacia la formación de ésteres. Generalmente, se recomienda usar una relación molar de alcohol/aceite de 6:1. En la **Tabla 1-6**, se presentan las cantidades requeridas de metanol y aceite de palma empleando la relación molar recomendada.

Tabla 1-6 Relación de alimentación para efectuar la transesterificación de aceite de palma con metanol.

Propiedad o parámetro	Metanol	Aceite de palma
Fórmula	CH ₃ OH	-
Peso molecular	32 u	807 u
Peso de 1 mol de producto	32 g	807 g
Razón molar recomendada, 6:1	6 mol	1 mol
Peso requerido para reacción, g	192	807
Relación en peso, g	1	4.2

El etanol es menos tóxico y su uso requiere de menores medidas de seguridad ocupacional. La desventaja de su uso para producir biodiesel es que es menos reactivo que el metanol y la transesterificación se ve afectada principalmente por cualquier cantidad de agua presente. Se requiere entonces que el etanol utilizado tenga una pureza superior al 99%, y que el aceite y catalizador sean igualmente de muy alta pureza. Es por este motivo que en la mayoría de las plantas de producción de biodiesel aún se utiliza metanol pese a su toxicidad. En la **Tabla 1-7** se muestra la relación de cantidades para la transesterificación empleando etanol y aceite de palma. Cuando se usa etanol, la relación molar de alcohol/aceite mínima es 9:1 ya que el alcohol contiene trazas de humedad y debe asegurarse un exceso de alcohol.

Tabla 1-7 Relación de alimentación para efectuar la transesterificación de aceite de palma con etanol.

Propiedad o parámetro	Etanol	Aceite de palma
Fórmula	CH ₃ CH ₂ OH	-
Peso molecular	46 u	807 u
Peso de 1 mol de producto	46 g	807 g
Razón molar recomendada, 9:1	9 mol	1 mol
Peso requerido para reacción, g	414	807
Relación en peso, g	1	1.9

Cabe mencionar además que el metanol se obtiene principalmente de fuentes fósiles no renovables: del gas natural o gas metano. También es posible obtenerlo mediante destilación seca de la madera, pero este proceso aún no se aplica a gran escala. El etanol, en cambio, proviene de materias primas renovables: caña de azúcar, remolacha azucarera, papa, otros vegetales celulósicos, etc. (**Castro y col., 2007**). De esta manera, los alcoholes que se prefieren usar a nivel industrial son el metanol y etanol (**Demirbas, 2003; Fukuda y col., 2001**). Sin embargo, otros alcoholes usados a nivel de laboratorio durante la transesterificación incluyen propanol, butanol, alcohol amílico.

1.8. Tipos de catalizadores empleados.

El catalizador empleado dependerá principalmente del contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite. Si el contenido es menor a 5% se prefiere la ruta alcalina en una sola etapa, mientras que si el contenido de ácidos grasos libres es mayor a 5% la reacción se realizaría en dos etapas (esterificación ácida seguida de transesterificación alcalina). En la **Figura 1-6** se muestra un esquema representativo de las rutas a seguir en función de la acidez del aceite. En esta figura también se incluyen las cantidades de distintas semillas para producir una tonelada de biodiesel.

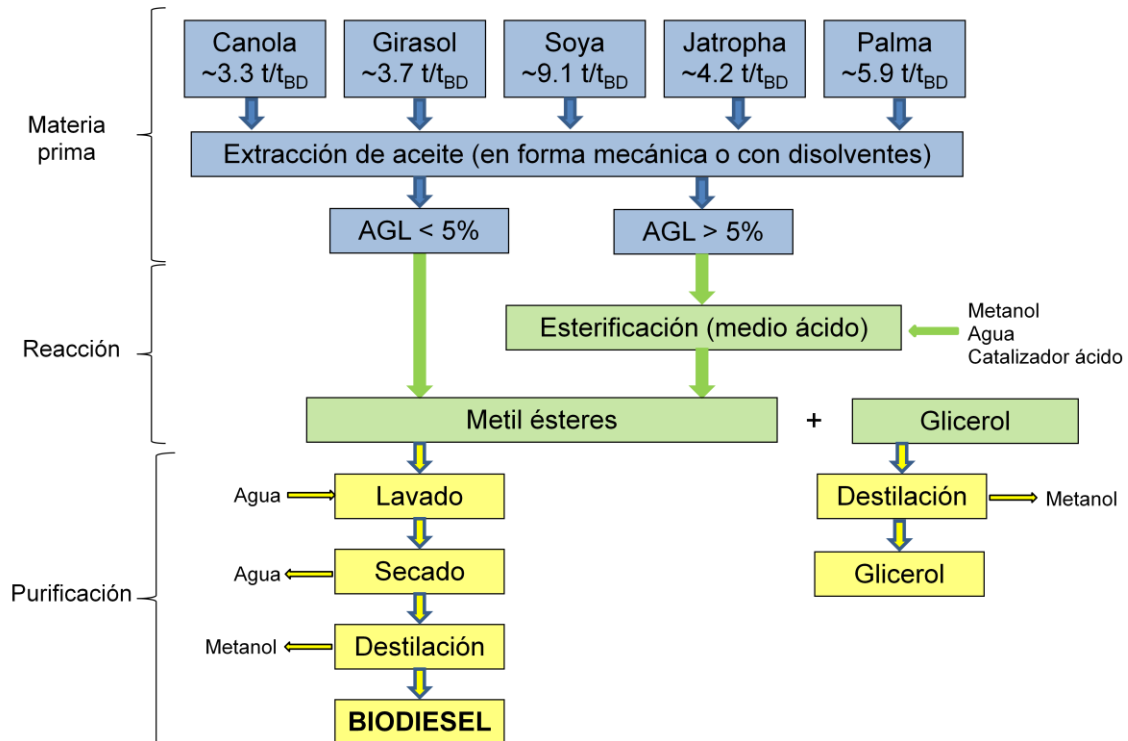


Figura 1-6 Transesterificación de distintos tipos de aceite en función del contenido de ácidos grasos libres.

1.8.1. Catalizadores alcalinos.

Los catalizadores más estudiados y que resultan más efectivos son los catalizadores alcalinos (**Ma y Hanna, 1999; Castro y col., 2007**). Deben mantenerse en un estado anhidro y evitar el contacto prolongado con el aire porque disminuye su efectividad cuando interactúan con la humedad y con el dióxido de carbono (**Meher, 2006**). Los catalizadores básicos más comunes son: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y metilato de sodio, mismos que se describen brevemente a continuación.

Hidróxido de sodio (NaOH): Se encuentra en forma de cristales que deben disolverse a totalidad en metanol antes de la transesterificación. Es cáustico e irritante debiendo tener cuidados en su manejo directo.

Hidróxido de potasio (KOH): Es similar al NaOH encontrándose en forma de cristales y debiéndose disolver a la perfección en el metanol antes de la transesterificación. Por su mayor peso molecular es necesario utilizar una mayor cantidad que con el NaOH. Sin embargo, algunos estudios han demostrado que se obtienen mejores resultados en la transesterificación cuando se usa KOH y se disuelve más fácilmente en el metanol. Al obtener jabones líquidos con el KOH es más fácil drenar el glicerol, del mismo modo, los residuos obtenidos como sales de potasio pueden ser usadas como fertilizantes (**Matthys, 2003**).

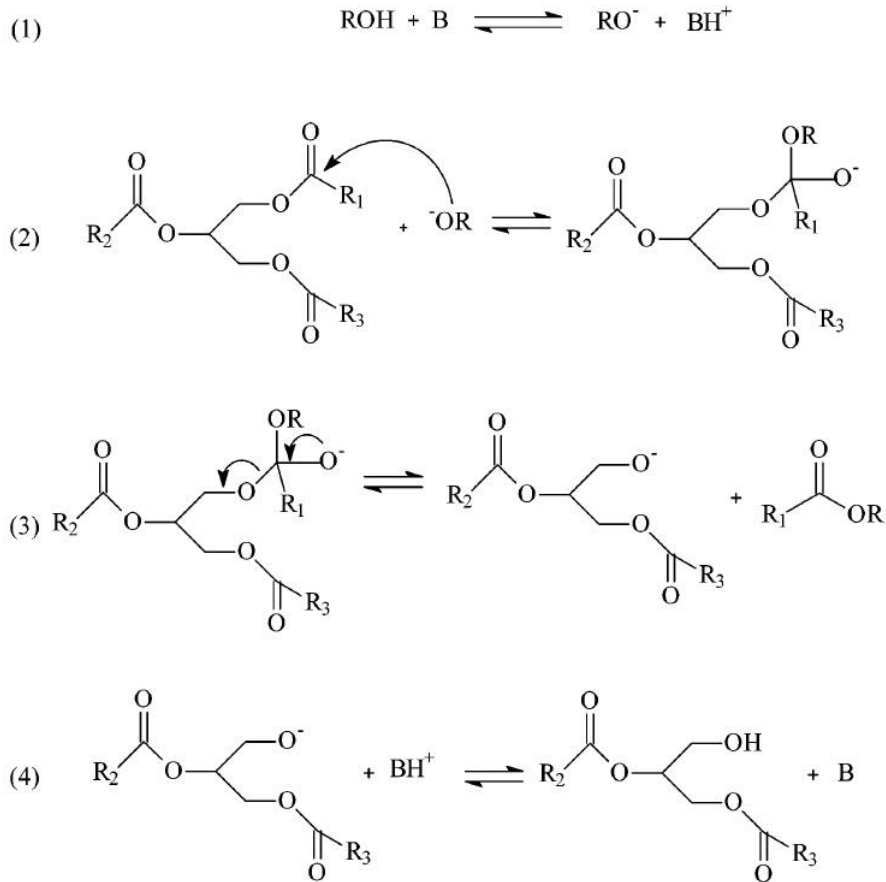
Metilato de sodio (NaOMe). No se encuentra disponible en estado puro debido a que es muy inflamable. Comercialmente se presenta como una solución al 30% en metanol el cual tiene como ventaja su manipulación **Matthys (2003)** y **Freedman y col. (1986)** consideraron que es un catalizador más efectivo que los dos anteriores pero podría formar una mayor cantidad de subproductos.

La transesterificación alcalina procede más rápidamente que en otros medios, como el ácido (**Freedman y col., 1986**). Por esta razón y junto con el hecho de que los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los ácidos, los procesos industriales generalmente utilizan la transesterificación alcalina usando en muchos casos los alcóxidos como catalizadores básicos (**Schwab y col., 1987**), hidróxidos (**Graille y col., 1986; Aksoy y col., 1990; Tanaka y col., 1981**) e incluso catalizadores sólidos de tipo básico como carbonato de sodio o potasio (**Graille y col., 1985; Filip y col., 1992; Bajwa y Bains, 1987**).

Dorado y col. (2004) emplearon un catalizador de KOH para transesterificar el aceite proveniente de la planta *Brassica carinata L.* La relación molar de metanol/aceite fue de 4.6:1 y la concentración del catalizador adicionado fue 1.4% de KOH. La reacción se efectuó en el intervalo de temperaturas de 20-45°C durante 30 min de agitación. Se encontró que entre más alta fue la cantidad de KOH adicionada se requirió de una menor cantidad de metanol.

En la **Figura 1-7** se muestra el mecanismo de reacción que ocurre durante la transesterificación usando un catalizador alcalino (**Lotero y col., 2005**). El primer paso es la reacción de la base con el alcohol para producir un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido genera un intermediario tetraédrico a partir del cual se forma el anión correspondiente el cual desprotona al catalizador y regenera la especie activa que está disponible para reaccionar con una segunda molécula de alcohol iniciando otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos se convierten mediante el mismo mecanismo a una mezcla de alquil-ésteres y glicerol.

En la etapa 1 se forman el grupo RO^- , que es la especie activa durante la reacción, en la etapa 2 sucede el ataque nucleofílico del RO^- al grupo carbonilo del triglicérido formando un intermediario tetraédrico, mismo que se destruye en la etapa 3 y finalmente en la etapa 4 se regenera la especie activa RO^- . Dicha secuencia sucede dos veces más.



B: Catalizador alcalino

R1, R2, R3: Cadena de carbono de los ácidos grasos

R4: Grupo alquilo del alcohol

Figura 1-7 Mecanismo de reacción catalizado por una base durante la transesterificación de triglicéridos.

Los alcóxidos metálicos como CH_3ONa son los catalizadores más activos debido a que durante la transesterificación pueden producir rendimientos mayores al 98% de biodiesel en periodos de reacción de sólo 30 min. incluso cuando se usan en bajas concentraciones molares. Sin embargo, requieren de condiciones anhidras lo cual los convierte en catalizadores un tanto no aptos para el uso industrial. Los hidróxidos de sodio y potasio son más baratos y fáciles de manejar pero resultan menos activos. Son buenas alternativas debido a que pueden dar conversiones muy altas incrementando su concentración de 1 a 2% mol. Aun cuando se use una mezcla de alcohol y aceite libres de agua, una cantidad de agua se forma durante la reacción del hidróxido con el alcohol, que puede favorecer la hidrólisis del éster formado con la consecuente formación de jabón. La reacción de saponificación, que resulta indeseable, reduce la cantidad de éster y dificulta considerablemente la recuperación del glicerol debido a la formación de emulsiones (Freedman y col., 1984).

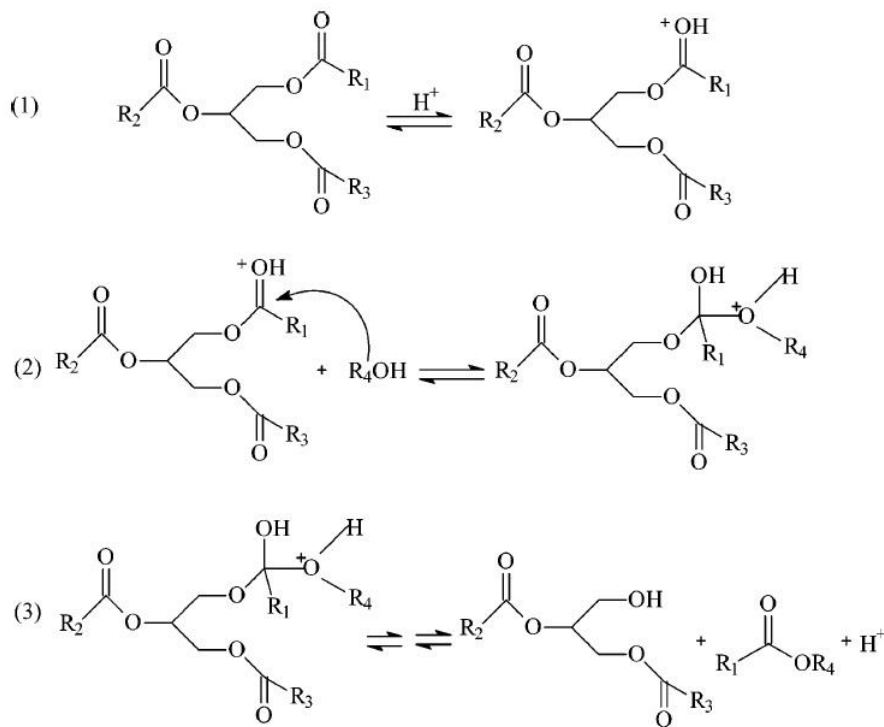
El uso de carbonato de potasio como catalizador en una concentración de 2 a 3% mol proporciona rendimientos altos de biodiesel y reduce la cantidad de jabón formado. Esto puede explicarse por la formación de bicarbonato en lugar de agua evitando la hidrólisis del éster formado (**Filip y col., 1992**).

1.8.2. Catalizadores ácidos.

El empleo de catalizadores ácidos en la transterificación no tiene la misma popularidad en aplicaciones comerciales que los procesos basados en catalizadores alcalinos debido a que la velocidad de reacción usando un catalizador ácido es 4000 veces más lenta comparada con un catalizador básico (**Srivastava y Prasad, 2000**). Sin embargo, la transesterificación catalizada en medio ácido tiene como ventaja que no se ve afectada fuertemente por el contenido de ácidos grasos libres en la carga de modo que en medio ácido se puede catalizar simultáneamente la esterificación y la transesterificación. Así, cuando se recurre a la catálisis en medio ácido se puede producir biodiesel a partir de aceites baratos con altos contenidos de ácidos grasos. **Zhang y col. (2003a; 2003b)** reportaron que el uso de aceites gastados y con alto contenido de ácidos grasos libres puede competir económicamente con el proceso de transesterificación en medio alcalino. El mecanismo de reacción de la formación de biodiesel en medio ácido tiene como paso determinante la protonación del oxígeno del grupo carbonilo. Dicha protonación incrementa la electrofilicidad del carbono adyacente haciéndolo más susceptible de un ataque nucleofílico. La transesterificación en medio básico toma una ruta de reacción más directa en la que el ataque nucleofílico favorece la reacción y la acelera comparada con la reacción en medio ácido.

En la **Figura 1-8** se muestra el mecanismo de reacción que ocurre durante la transesterificación usando un catalizador ácido en fase homogénea (**Lotero y col., 2005**). En la etapa 1 sucede la protonación del grupo carbonilo por medio del catalizador ácido, en la etapa 2 ocurre el ataque nucleofílico del alcohol formando un intermediario tetraédrico y la etapa 3 se lleva a cabo la migración de un protón con la destrucción del intermediario. Esta secuencia se repite dos veces más para convertir un triglicérido en un diglicérido y posteriormente en un monoglicérido hasta llevar a la conversión total de los ácidos grasos.

El ácido sulfúrico como catalizador ácido ha sido ampliamente estudiado (**Lotero y col., 2005, Zhiang y Jian, 2008; Freedman y col., 1986; Canakci y van Gerpen, 1999**), sin embargo, su uso requiere que los recipientes que estén en contacto con él sean de acero inoxidable y adicionalmente, los desechos acidulados deben tratarse previamente a la descarga al drenaje. Por tal motivo, la esterificación ácida sólo es justificable cuando el contenido de ácidos grasos libres es muy alto.



R1, R2, R3: Cadena de carbono de los ácidos grasos

R4: Grupo alquilo del alcohol

Figura 1-8 Mecanismo de reacción catalizado por un ácido durante la transesterificación de triglicéridos.

Zhiang y Jiang (2008) usaron H_2SO_4 como catalizador al 2% a una temperatura de 60°C durante 80 min durante la transesterificación en una sola etapa del aceite de la planta *Zanthoxylum bungeanum L.* La relación molar de metanol/aceite fue 24:1. Con estas condiciones de reacción fue posible reducir el contenido de ácidos grasos libres de 45.5 a 1.2 mg KOH/g de aceite. El rendimiento de biodiesel fue 98%. Sin embargo, se ha investigado el uso de otros ácidos tales como HCl, BF_3 , H_3PO_4 y ácidos sulfónicos orgánicos (**Liu, 1994**). **Freedman y col. (1986)** estudió la cinética de la transesterificación del aceite de soya usando H_2SO_4 como catalizador y encontraron que el paso limitante de la reacción fue variable, es decir, conforme avanzaba la reacción el paso controlante sufría cambios. De este modo, se sugirieron tres regímenes: a) el primer paso determinante de la velocidad estuvo controlado por la transferencia de masa que derivó en una baja miscibilidad del catalizador y los reactivos debido a la separación de fases; b) la formación de ésteres durante la reacción hizo que estos se comportaran como emulsificantes cuya aparición fue un mecanismo cinéticamente controlado; c) el último paso controlante se alcanzó cuando la reacción se aproximó al equilibrio cerca del final de la reacción. Los autores concluyeron que la relación molar de alcohol/aceite necesaria fue 30:1 para efectuar la reacción de la mejor manera.

Canakci y van Gerpen (1999) estudiaron la relación óptima de alcohol/triglicéridos usando aceite de soya en ácido sulfúrico como catalizador. Las relaciones molares estudiadas variaron de 3.3:1 a 30:1. La formación de ésteres se incrementó conforme la relación molar fue mayor alcanzando un valor de 98.4%

de rendimiento a la relación molar más alta (30:1). Cuando la relación molar subió de 3.3:1 a 6:1, el rendimiento varió de 77 a 88%. **Crabbe y col. (2001)** determinaron que la formación de ésteres alcanzó su mayor rendimiento cuando la relación molar de alcohol/aceite estaba comprendida en el intervalo de 35:1 a 45:1 usando ácido sulfúrico como catalizador. **Nye y col. (1983)** estudiaron la transesterificación en medio ácido usando distintos aceites de cadena lineal desde metanol hasta butanol y aceite gastado de cocina como fuente de triglicéridos. Se usó ácido sulfúrico en una concentración de 0.1% bajo temperaturas de reflujo. El butanol presentó el mayor rendimiento de biodiesel con la conversión más alta, seguido por el propanol y después por el etanol. Sin embargo, al evaluar los mismos alcoholes en medio alcalino, la tendencia fue la opuesta.

Las concentraciones de catalizador más comunes varían del 1 al 5%. Se ha encontrado que al incrementar la cantidad del catalizador se favorece la velocidad de reacción. El rendimiento de biodiesel se incrementó de 73 a 95% cuando la concentración del catalizador aumentó de 1 a 5% (**Canacki y van Gerpen, 1999; Freedman y col., 1984**). Sin embargo, al usar grandes cantidades de ácido como catalizador se puede promover la formación de éteres mediante la deshidratación de alcoholes. Adicionalmente, durante la etapa de neutralización que es previa a la separación de los productos, se utiliza CaO para neutralizar el exceso de ácido en el reactor, por lo que una mayor cantidad de ácido implicará un mayor contenido de CaO encareciendo el costo del proceso.

Para reducir los problemas que causa la esterificación ácida, se han usado otros catalizadores ácidos menos corrosivos como el sulfato férrico (**Wang y col., 2006**). Este catalizador resultó ventajoso en su uso porque es sólido y puede separarse fácilmente de los productos líquidos. Se requiere sólo el 2% peso de catalizador respecto al aceite, una razón molar de metanol/triglicéridos de 10:1 y temperatura de 95°C para lograr conversiones cercanas al 100% sin requerir de equipos especiales para el procesamiento. Otros catalizadores ácidos sólidos usados en la transesterificación de aceites han sido reportados por **Mittelbach y col. (1995)**, quienes reportaron el comportamiento de una serie de catalizadores de aluminosilicatos en una concentración de 5% usando aceite de colza. La relación molar de alcohol/aceite fue de 30:1. Los catalizadores se impregnaron con ácido sulfúrico y el más activo mostró una conversión cercana a 100% después de 4 h de reacción a 220°C y 5.2 MPa de presión. Sin embargo, se tuvo el inconveniente de la lixiviación de algunos componentes del catalizador después de cada reacción, por lo que la impregnación con H₂SO₄ debió hacerse al inicio de cada reacción.

1.8.3. Catalizadores heterogéneos.

El uso de catalizadores heterogéneos es menos común en los procesos comerciales comparados con aquellos que usan catalizadores alcalinos ó ácidos. **Schuchard y col. (1998)** reportaron el uso de la guanidina hidrogenada sobre polímeros orgánicos usados como catalizadores heterogéneos para la transesterificación de aceites vegetales. Aún cuando ya hay estudios relacionados con el uso de este tipo de catalizadores, sigue habiendo problemas relacionados con su empleo, como la protonación irreversible del catalizador y el deterioro de la actividad catalítica con el paso del tiempo. **Suppes y col. (2001)** concluyeron que el CaCO₃ puede ser adecuado para usarse como catalizador que usó sebo de res

y aceite de soya como fuente de triglicéridos. El uso de alquil-guanidinas en poliestirenos sustituidos también se ha investigado en la transesterificación del acete de soya con metanol donde se observó que la actividad catalítica se mantuvo casi constante durante varios ciclos de reacción (**Schuchardt y col., 1996**).

Khan (2002) reportó una lista de catalizadores heterogéneos que pueden usarse en la conversión hacia biodiesel la cual se muestra en la Tabla 1-8.

Tabla 1-8 Materiales que pueden usarse como catalizadores heterogéneos.

Catalizador	Observaciones
Ti(OR) ₄	Como alcóxidos de titanio IV
(C ₁₂ H ₂₇ Sn) ₂ O	En complejos organometálicos de estaño, como óxido de bis(tri-n-butil estaño)
Na ₂ CO ₃	Presenta problemas de solubilidad
K ₂ CO ₃	-
MgCO ₃	-
CaCO ₃	-
ZnO	Soportada en óxido de aluminio
CH ₃ COOCa	-
CH ₃ COOBa	-

La ventaja de usar catalizadores heterogéneos se ve reflejada principalmente en la separación de los productos, ya que es más fácil filtrar o decantar los productos líquidos y recuperar el catalizador sólido para usarse nuevamente. La desventaja que pueden presentar los catalizadores heterogéneos es que algunos componentes se lixivian y separan de la matriz sólida haciendo que se pierda la actividad catalítica o que el material tenga que reimpregnarse antes de volverse a usar.

1.9. Temperatura de reacción.

La velocidad de reacción generalmente se efectúa a temperaturas cercanas al punto de ebullición del alcohol, que en el caso del metanol, es de 60-70°C y a presión atmosférica. También puede proceder la reacción a temperatura ambiente pero la velocidad de reacción es lenta. En algunos casos, se ha reportado que el intervalo de temperatura para efectuar la transesterificación es de 60-80°C en medio alcalino (**Hernández-Alvarado, 2009**). En medio ácido, el intervalo de temperaturas es más amplio. **Freedman y col. (1986)** estudiaron la transesterificación en medio ácido en el intervalo de temperaturas de 77 a 117°C encontrando que a la mayor temperatura se obtuvo casi el 100% de conversión en 3 h de reacción comparado con el caso de 20 h de reacción cuando la temperatura fue de 77°C. En medio ácido, a temperaturas más altas se favorece la miscibilidad de todas las fases favoreciendo la velocidad de reacción. A 240°C, 1.7 MPa de presión y 1.7% de H₂SO₄ como catalizador se obtuvo una conversión mayor a 90% en 15 min (**Khan, 2002**). Las altas temperaturas y la presencia de un catalizador ácido favorecen que ocurra la esterificación del alcohol como reacción indeseada.

1.10. Propiedades del biodiesel.

Mediante la conversión de los triglicéridos a metil ésteres de ácidos grasos a través de la reacción de transesterificación, se reduce el peso molecular tres veces del peso original del triglicérido, ya que la estructura se rompe en tres partes liberando glicerol y los ácidos grasos en tanto que la viscosidad del aceite también se reduce aproximadamente en un factor de ocho aumentando sólo muy ligeramente la volatilidad. El índice de cetano del biodiesel, que es una medida del grado de ignición y del buen quemado del combustible, varía de 45 hasta más de 60 (**Hernández-Alvarado, 2009**).

En la **Tabla 1-9** se muestra una comparación de las propiedades de distintos combustibles comúnmente usados en México (**Pemex, 2008**):

Tabla 1-9 Propiedades físicas y químicas de los combustibles usados en México en vehículos automotores.

Propiedad	Gasolina	Diesel	Biodiesel
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.69-0.79	0.82-0.86	0.86-0.90
Viscosidad cinemática a 20°C, mm ² /s	-	2.0-4.5	3.5-5.0
Punto de inflamación, °C	-43	51	147
Punto de ebullición, °C	35-210	188-343	182-338
Punto de nube, °C	-	-15 a 5	-3 a 12
Punto de congelamiento, °C	-	-35 a -15	-15 a 10
Contenido de azufre, %peso	0.020-0.045	<0.20	<0.01
Contenido de oxígeno, % peso	0	0	11
Índice de cetano	-	40-55	48-65
Poder calorífico, MJ/kg	43	43	38

A pesar de que el biodiesel tiene un menor poder calorífico comparado con el diesel de petróleo, esta desventaja se ve compensada por el mayor valor del índice de cetano y del punto de inflamación sumado al hecho de que su contenido de azufre es nulo.

1.11. Procesos de conversión de aceite en biodiesel mediante transesterificación alcalina.

La transesterificación alcalina es el proceso más sencillo y más utilizado para fabricar biodiesel. Sin embargo, requiere de un aceite con bajo contenido de ácidos grasos libres, agua y otras impurezas, o de procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima para asegurar esta calidad. Además, requiere de pasos posteriores de postratamiento del biodiesel para reducir su contenido de impurezas procedentes del proceso, principalmente restos de catalizador y de postratamiento de la glicerina para purificarla parcialmente e incrementar su valor de mercado. Es por esto que otros procesos han sido desarrollados para aceites menos puros, para mejorar el rendimiento de la transesterificación, o para

Si la acidez es muy elevada no es recomendable la neutralización ya que se estarían perdiendo ácidos grasos libres para formar jabones, restando rendimiento a la obtención de biodiesel. En este caso, se prefiere el desgomado, la esterificación en medio ácido y el secado.

El desgomado se efectúa calentando el aceite hasta aproximadamente 90°C y agregando pequeñas cantidades de agua en una cantidad idéntica al peso de las gomas secas, con el fin de hidratarlas y solubilizarlas en el aceite, las cuales, una vez hidratadas se pueden extraer mediante centrifugación. Las principales impurezas obtenidas con este método son fosfátidos hidratables, triglicéridos ocluidos y azúcares. En algunos casos se puede agregar ácido cítrico o fosfórico para aumentar la velocidad del proceso. El exceso de ácido se remueve mediante lavado con agua (**Lawson, 2004**).

Cuando el contenido de ácidos grasos libres es menor del 5% la transesterificación alcalina es la más indicada para la síntesis de biodiesel, pero cuando dicho porcentaje se excede, entonces es recomendable proceder mediante esterificación ácida y luego completar el proceso con la transesterificación alcalina. La neutralización consiste en hacer reaccionar el aceite con hidróxido de sodio o potasio calentando el aceite a 85°C aproximadamente y agregando la base en solución acuosa diluida en un ligero exceso para neutralizar los ácidos y evitar la formación de emulsiones. Cuando la base reacciona con los ácidos grasos libres se obtiene jabón que se separa mediante centrifugación. El aceite se lava con agua para eliminar las trazas de jabón y finalmente se seca al vacío para eliminar el agua ocluida.

La transesterificación propiamente es la reacción que permite la conversión de los aceites a ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos o biodiesel. La reacción química se presentó en la **Figura 1-1** y aunque en teoría se requieren de 3 moles de alcohol por 1 mol de triglicérido, en la práctica se necesitan más de 3 moles de metanol para que se desplace el equilibrio hacia la derecha y se obtenga como producto mayoritario al biodiesel. Las etapas que deben de realizarse durante la transesterificación son:

a) Disolución del catalizador (NaOH ó KOH) en alcohol (metanol o etanol). La cantidad de catalizador está en función de la acidez del aceite y varía entre 0.5-1.0% peso (**Srivastava y Prasad, 2000**). La agitación debe ser constante durante al menos 30 min para lograr la disolución por completo. Cuando el catalizador es líquido, como en el caso del metilato de sodio este paso no se requiere.

b) Reacción de transesterificación. Se realiza en un reactor herméticamente cerrado con agitación y calentamiento en el cual se mezclan el aceite y el metanol con el catalizador disuelto. La reacción dura aproximadamente 1 h a una temperatura de 60°C, que es cercana al punto de ebullición del metanol o 4 h a temperaturas más bajas (**Freedman y col., 1986**).

c) Separación de fases. Una vez que se realiza la reacción, ocurre la separación de fases, una de las cuales es más viscosa y densa que está conformada por una mezcla de glicerol, jabón, catalizador, metanol y agua y otra más ligera que corresponde a los ésteres metílicos de ácidos grasos o biodiesel con una cantidad menor de metanol, catalizador, mono- y di-glicéridos. El producto se deja reposar en un

decantador. Se puede agregar agua para lavar el biodiesel y arrastrar todos los compuestos hidrosolubles dejando más puro al biodiesel. Finalmente, por gravedad se separan las fases.

En algunos casos, se ha usado el etanol como alcohol, debido a que el primero es un derivado del petróleo mientras que el segundo puede obtenerse de la fermentación de cultivos vegetales como la caña de azúcar, remolacha, maíz, etc. El uso de etanol reduce la toxicidad y riesgo de explosiones pero su uso en la síntesis de ésteres etílicos de ácidos grasos supone un problema mayor porque se forman emulsiones con más facilidad requiriendo materias primas de mayor calidad para compensar esta limitante (Zhou y col., 2003).

El postratamiento de los productos es el proceso final de la producción de biodiesel, que es necesario para asegurar la calidad final del biocombustible debido a que existen impurezas como metano y trazas de catalizador. El postratamiento del biodiesel consiste en el calentamiento a vacío para evaporar el metanol ocluido y recuperarlo para lavarlo posteriormente con agua acidulada (con ácido fosfórico o cítrico) que se mezcla con el biodiesel, con la finalidad de neutralizar el catalizador remanente. Los jabones se transforman en ácidos grasos libres que permanecen en el biodiesel por lo que el metanol, glicerina y metanol se separan junto con el agua de lavado. Se recomienda que el lavado sea por duplicado. El biodiesel purificado se seca al vacío y se filtra para enviarse a almacenamiento.

La fase más densa que corresponde al glicerol, está constituido por otros residuos que incluyen jabones, catalizador y metanol. De todo el glicerol crudo, sólo el 50% aproximadamente corresponde a glicerina. El glicerol crudo se acidula con ácido sulfúrico o fosfórico para separar en tres fases: la primera corresponde a metanol aún disuelto y ácidos grasos libres, la segunda corresponde a una fase sólida que consiste en sales formadas entre el catalizador básico y el ácido y la tercera correspondiente al ácido agregado. El glicerol resultante se necesita separar del metanol mediante evaporación y condensación para alcanzar una pureza del 85% aproximadamente. El metanol recuperado contiene trazas de agua por lo que debe destilarse para separar ambos componentes (van Gerpen, 2005).

1.12. Esterificación ácida de los ácidos grasos libres (transesterificación en dos etapas).

Cuando el contenido de ácidos grasos libres es mayor a 5% no es recomendable la neutralización con una base debido a que se consumiría parte de dichos ácidos y se reduciría el rendimiento de biodiesel. En ese caso, la esterificación ácida es una forma de aprovechar los ácidos grasos en lugar de neutralizarlos de modo que puedan usarse en la conversión hacia biodiesel (Meher, 2006). Algunos catalizadores ácidos como el BF_3 , que es un ácido fuerte de Lewis, tiene la capacidad de esterificar los ácidos libres en exceso y combinarse con el proceso de hidrólisis alcalina para producir biodiesel en un periodo corto de tiempo (Liu, 1994). En la **Figura 1-10** se muestra una representación esquemática de la transesterificación en medio ácido.

En dicha figura, el punto (1) corresponde al pretratamiento de la carga, el punto (2) corresponde a la preparación del catalizador, el punto (3) constituye la recirculación del alcohol, el punto (5) incluye la remoción del catalizador y el punto (6) corresponde a la separación y purificación del biodiesel sintetizado.

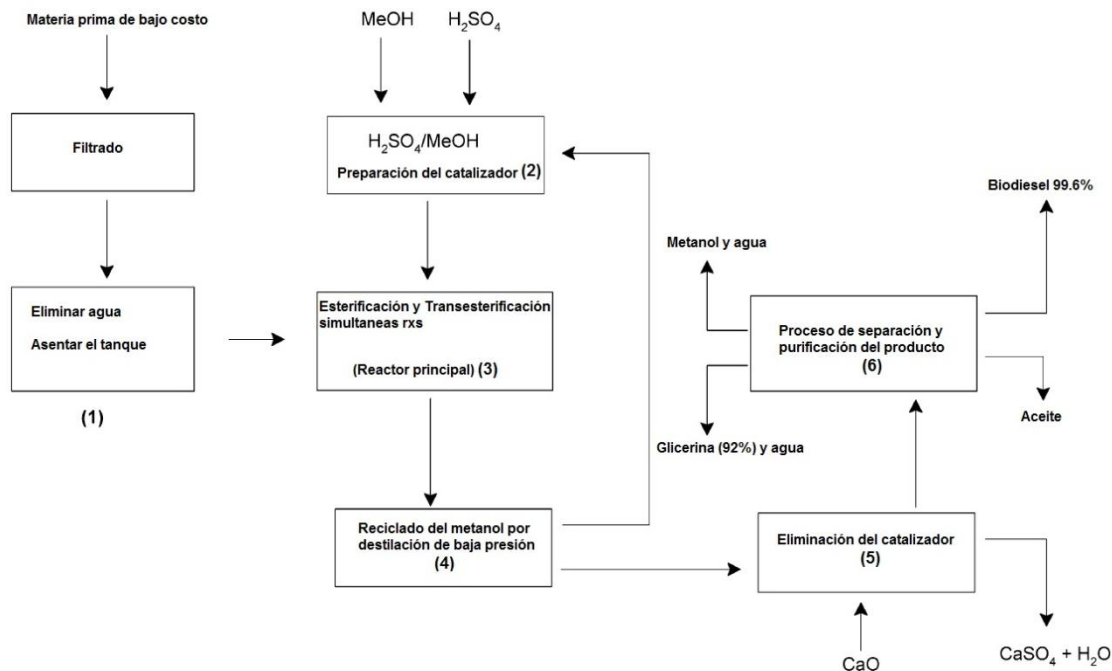
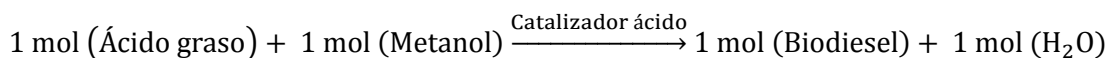


Figura 1-10 Diagrama de la transesterificación en medio ácido.

La esterificación ácida consiste en adicionar metanol al aceite caliente en una cantidad adecuada para que reaccione con los ácidos grasos libres usando ácido sulfúrico como catalizador. La reacción que se efectúa es la siguiente:



Los catalizadores ácidos pueden ser utilizados tanto para la esterificación de ácidos grasos libres y convertirlos en ésteres que son susceptibles de transesterificarse o bien, pueden usarse directamente en la transesterificación (**Castro y col., 2007**). Sin embargo, la reacción con catalizadores ácidos es extremadamente lenta y requiere de un exceso aún mayor de alcohol, lo que la convierte en poco económica. Cuando la materia prima es un aceite con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), la esterificación ácida está recomendada como un primer proceso para tratar estos AGL, pero debe ser seguida por la transesterificación alcalina (con NaOH ó KOH como catalizadores) para convertir los triglicéridos subsistentes.

Después de que se efectuó la reacción, se separa el agua formada mediante decantación o centrifugación quedando una mezcla de aceite (triglicéridos) y biodiesel con menos de 1% de ácidos

grasos libres. En estas condiciones, es posible efectuar la reacción de transesterificación en medio alcalino como ya se describió anteriormente. La acumulación de agua es un parámetro crítico ya que puede frenar considerablemente la velocidad de la reacción por lo que es recomendable realizar este proceso en múltiples etapas para separar el agua antes de continuar con la esterificación (**van Gerpen, 2005**). Adicionalmente, **Zhang y col. (2003)** reportaron que durante la esterificación ácida se consume mucho más metanol para efectuar la reacción, requiriendo relaciones molares alcohol/aceite de 30:1 y 50:1.

Canakci y van Gerpen (2001) aplicaron un proceso en dos etapas usando aceite gastado de cocina con alto contenido de AGL. El primer paso consistió de una esterificación ácida seguida de la remoción de agua que tomó aproximadamente 24 h en tanques de decantación por gravedad. Durante la esterificación ácida, el factor que más influye en la velocidad de reacción es el impedimento estérico del ácido carboxílico y también del alcohol, en caso de usar uno con mayor contenido de carbonos que el metanol. Por ejemplo, en la esterificación del ácido palmítico con metanol y etanol, se encontró que el rendimiento de biodiesel fue menor cuando se usó etanol comparado con metanol (**Hoydonckx y col., 2004**).

Existen procesos de acondicionamiento del aceite que deben efectuarse antes de la esterificación ácida entre los que se encuentran el filtrado, secado y winterización. El filtrado y secado se aplican cuando el aceite crudo, o en el caso de aceite usado en frituras, posee un contenido significativo de agua e impurezas sólidas. Se recomienda que el aceite se evapore al vacío o se le adicionen sales higroscópicas para que estas adsorban la humedad. La winterización por su parte, es un proceso para eliminar componentes como ceras o triglicéridos que solidifican a temperaturas bajas enturbiando el biodiesel. El proceso consiste en enfriar el aceite por un periodo de tiempo y luego usar un filtro prensa para retener las ceras o triglicéridos. Este procedimiento también puede aplicarse al biodiesel (**Andersen, 1992; Castro y col., 2007**).

1.13. Procesos de separación del biodiesel de otros productos secundarios.

La separación y refinamiento del biodiesel obtenido de los productos secundarios como el glicerol, puede ser técnicamente difícil de realizar e incrementar sustancialmente el costo de producción. La pureza del biodiesel debe ser alta y cumplir con los estándares o normas de cada país. De esta forma, es necesario cumplir con el contenido de ácidos grasos, alcoholes, glicerina libre y enlazada y contenido de humedad así como una pureza mínima de 96.5%.

La mezcla reaccionante contiene comúnmente a los ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel), monoglicéridos, diglicéridos, glicerol, metanol y catalizador en distintas concentraciones. El objetivo primario es la remoción de los ésteres metílicos de la mezcla conservando los costos bajos de operación y asegurando la pureza final del biodiesel. El glicerol es visto como un producto secundario de la reacción que puede venderse a varias industrias de modo que para ayudar económicamente al proceso completo,

la separación y venta del glicerol es esencial. La mezcla final también contiene alcohol sin reaccionar que puede recuperarse mediante destilación para reusarse (**Karaosmanoglu y col., 1996**).

Si la reacción alcanzó una conversión alta entonces la mezcla de productos formará dos fases líquidas y en el caso de haber usado un catalizador sólido, se formaría una tercera fase sólida. La fase del fondo, que es la más densa y pesada, consiste de glicerol mientras que la fase superior corresponde al biodiesel y alcohol sin reaccionar. Si por el contrario, la reacción no alcanzó una conversión alta, los lípidos sin reaccionar y el glicerol formado formarán un producto semisólido en el fondo. **Kusdiana y Saka (2000)** reportaron que al usar relaciones molares de alcohol/aceite mayores a 6 se presentaron algunas dificultades en la separación del glicerol del metanol sin reaccionar.

1.14. Conclusiones de la revisión bibliográfica.

Con base en la revisión bibliográfica realizada en este primer capítulo, se puede observar que la ruta de transesterificación más comúnmente aplicada es en medio alcalino seguido de la reacción en medio ácido. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos puede ayudar a diseñar procesos continuos en lugar de procesos por lotes, lo cual incrementaría notablemente la producción de biodiesel. Debido a las regulaciones ambientales y a la disminución de las reservas de petróleo ligero a nivel mundial, se hace necesario buscar otras fuentes renovables de energía que permitan obtener combustibles de calidad semejante o incluso superior a los actuales y que puedan usarse en motores convencionales sin que estos tengan que sufrir modificaciones. Por ello, la síntesis de combustibles líquidos sería de gran ayuda pues su transporte, almacenamiento y uso no implicaría mayores cambios ni requeriría de infraestructura distinta a la que se tiene hoy en día a nivel industrial.

Los tipos de aceite que se usan son en la mayoría de los casos aceites comestibles, como el de soya, girasol, colza, canola. En otros casos, se ha usado el aceite de la palma aceitera para la fabricación de combustibles a partir de él. En nuestro país no hay una producción que permita tener en exceso algún tipo de aceite como el de maíz por lo que se recurre a la importación de aceites de distinto tipo para satisfacer el mercado alimenticio. Por tal motivo, no sería conveniente usar aceites comestibles debido a que encarecerían el precio de los alimentos. Este déficit de producción de aceites obliga a buscar otras fuentes no comestibles, por lo que este trabajo se ha enfocado a estudiar la transesterificación en medio alcalino usando aceite de piñón y aceite gastado de cocina. El aceite de piñón tiene la ventaja de no usarse en el consumo humano y de provenir de plantas que crecen de manera silvestre, sin tener que requerir del acondicionamiento de suelos para su cultivo, el cual ha tenido gran auge en los últimos años en estados como Veracruz, Puebla, Chiapas y Michoacán. El cultivo de esta planta puede eventualmente ayudar a la economía local y regional creando fuentes de empleo. Otra tipo de aceite que no tiene impacto en el precio de los alimentos es el aceite gastado de cocina, que se considera como un desecho principalmente en las grandes ciudades. Su reutilización abarataría significativamente el precio de la materia prima, pero podría aumentar el costo del procesamiento ya que generalmente este tipo de aceites posee un gran contenido de ácidos grasos libres que requieren de un pretratamiento. Sin

embargo, la reutilización de aceites gastados contribuiría también significativamente en su aprovechamiento disminuyendo con esto la contaminación que podrían causar con su eliminación.

Resulta prometedor el uso de aceites tanto de piñón como el aceite gastado para crear un combustible alternativo sobre todo que ayude a la búsqueda de alternativas viables a los combustibles de origen fósil. Por este motivo, en este trabajo se usaron ambos tipos de aceites para determinar las mejores condiciones a nivel de laboratorio en su transesterificación. Debido a la gran cantidad de aceite gastado que se logró recolectar, fue posible realizar la transesterificación a nivel piloto para obtener biodiesel con buenas propiedades físicas y químicas.

Capítulo 2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

2.1. Diseño de experimentos.

Para tener un resultado confiable en un experimento es necesario planificar el proceso de manera que sea posible caracterizar las variables de mayor influencia en la experimentación. Es necesario identificar y evaluar las variables explicativas y las variables de respuesta, para que si por alguna razón se modifican las variables explicativas del proceso, sea posible cuantificar el efecto que tendrá en la variable de respuesta.

Los pasos para aplicar un diseño de experimentos son:

- Comprender el problema.
- Definir el objetivo.
- Definir la o las respuestas.
- Identificar los factores de interés.
- Elaborar el plan experimental.
- Realizar el experimento.
- Interpretar los resultados.

Uno de los diseños experimentales que se pueden aplicar en distintas metodologías es el diseño central compuesto en el que no sólo se estudia el efecto de las variables explicativas individualmente, sino que también el efecto de su interacción con las otras variables, por lo que algunas ventajas de este tipo de diseño son:

- Se obtiene información de varios factores sin la necesidad de aumentar el tamaño de muestras, por lo tanto se economiza el material experimental.
- Se estudia el efecto de un factor de manera más amplia, ya que se puede estudiar en las diferentes condiciones representadas por los otros factores.
- Se puede estimar cómo se modifica el efecto de un factor en presencia de los otros factores.

Con este diseño se puede obtener un modelo matemático que representa una superficie de respuesta en la que es posible determinar el valor óptimo de las variables para obtener una respuesta máxima, el diseño está compuesto por puntos centrales que están ubicados en el centro del intervalo de estudio, puntos axiales que se ubican en $\pm\alpha$ de cada factor, donde $\alpha=[2^k]^{1/4}$ y puntos factoriales que representan la intersección de los límites de los factores.

Independientemente del tipo de aceite vegetal utilizado para hacer la reacción, las variables más importantes que existen en el proceso de producción de biodiesel son:

- Tiempo de reacción.
- Relación molar aceite/alcohol.
- Porcentaje en peso del catalizador.
- Temperatura de reacción.

Por tal motivo, en este trabajo se empleó un diseño central compuesto con 3 factores. Las variables que se optimizaron en la reacción de transesterificación fueron: a) temperatura, b) relación molar alcohol/aceite, y c) concentración de catalizador. Se mantuvo constante el tiempo de reacción en 90 min ya que la mayoría de los artículos consultados reportaron un tiempo similar para completar la reacción.

Se efectuaron 2 réplicas en la parte factorial y axial del diseño de experimentos y se consideraron 6 puntos centrales, por consiguiente se efectuaron un total de 34 corridas experimentales para cada uno de los aceites usados en este trabajo (aceite de piñón y aceite gastado de cocina) de acuerdo a la **Ecuación 2.1**:

$$\text{Número de corridas experimentales} = 2(2^3 + 2 \times 3) + 6 = 34 \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

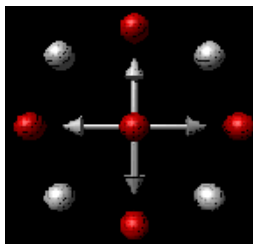


Figura 2-1 Representación esquemática del diseño central compuesto de 2 factores.

En la Figura 2-1 Representación esquemática del diseño central compuesto de 2 factores. se muestra la representación esquemática del diseño central compuesto. Los puntos rojos son los puntos axiales, los grises corresponden a los puntos factoriales y en el centro de la cruz se muestra el punto central.

Para comparar los rendimientos de biodiesel obtenidos a partir de las diferentes reacciones de transesterificación de aceite de piñón y aceite gastado estas se realizaron a las mismas condiciones de reacción. El rendimiento de biodiesel fue la variable de respuesta en todos los casos. Se utilizó el programa Design Expert v. 5 para el planteamiento del diseño de experimentos y el análisis de resultados. En la **Tabla 2-1** se muestra el diseño de experimentos para el caso del aceite de piñón con los valores de las variables independientes, mientras que en la **Tabla 2-2** se muestra el diseño para el aceite gastado de cocina.

Una vez que se realizaron los experimentos de acuerdo al diseño correspondiente y con base en la variable de respuesta (rendimiento de biodiesel) se seleccionó el modelo que estadísticamente es más significativo de acuerdo al valor de la prueba F y a la falta de ajuste (lack of fit), el cual correspondió a un modelo cuadrático polinomial de segundo grado para relacionar la variable de respuesta con cada una de

las variables independientes. La forma general de un polinomio de segundo grado se muestra en la **Ecuación 2.2:**

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \chi_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \varepsilon \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

En la ecuación anterior, Y es la respuesta o variable dependiente, β_0 es el coeficiente constante, β_i y β_{ij} el coeficiente del efecto lineal, cuadrático y la interacción entre efectos, respectivamente, χ_i y χ_j son los factores o variables independientes y ε es el error (Tiwari y col., 2007; Montgomery, 2001).

Tabla 2-1 Variables independientes (valores reales) en un diseño central compuesto para el aceite de piñón.

Número de corrida	Catalizador, % peso	Relación molar alcohol/aceite	Temperatura, °C
1	0.50	4.01	40.00
2	0.50	4.01	40.00
3	1.51	4.00	40.00
4	1.53	3.99	40.00
5	0.51	10.00	40.00
6	0.51	10.13	40.00
7	1.51	10.01	40.00
8	1.54	10.01	40.00
9	0.50	4.04	60.00
10	0.53	4.00	60.00
11	1.51	4.01	60.00
12	1.50	4.03	60.00
13	0.54	10.00	60.00
14	0.53	10.03	60.00
15	1.53	10.00	60.00
16	1.54	10.01	60.00
17	0.16	7.00	50.00
18	0.15	7.00	50.00
19	1.85	7.00	50.00
20	1.90	7.02	50.00
21	1.03	1.96	50.00
22	0.99	1.95	50.00
23	1.05	12.04	50.00
24	1.00	12.07	50.00
25	1.03	7.01	33.18
26	1.04	7.01	33.18
27	1.03	7.01	66.82
28	1.04	7.02	66.82
29	1.05	7.01	50.00
30	1.01	7.02	50.00
31	1.01	7.01	50.00
32	1.00	7.01	50.00
33	1.00	7.01	50.00
34	1.04	7.00	50.00

Tabla 2-2 Variables independientes (valores reales) en un diseño central compuesto para el aceite gastado de cocina.

Número de corrida	Catalizador, % peso	Relación molar alcohol/aceite	Temperatura, °C
1	0.50	4.01	40.00
2	0.50	4.01	40.00
3	1.51	4.00	40.00
4	1.53	3.99	40.00
5	0.51	10.00	40.00
6	0.51	10.13	40.00
7	1.51	10.01	40.00
8	1.54	10.01	40.00
9	0.50	4.04	60.00
10	0.53	4.00	60.00
11	1.51	4.01	60.00
12	1.50	4.03	60.00
13	0.54	10.00	60.00
14	0.53	10.03	60.00
15	1.53	10.00	60.00
16	1.54	10.01	60.00
17	0.16	7.00	50.00
18	0.15	7.00	50.00
19	1.85	7.00	50.00
20	1.90	7.02	50.00
21	1.03	1.96	50.00
22	0.99	1.95	50.00
23	1.05	12.04	50.00
24	1.00	12.07	50.00
25	1.03	7.01	33.18
26	1.04	7.01	33.18
27	1.03	7.01	66.82
28	1.04	7.02	66.82
29	1.05	7.01	50.00
30	1.01	7.02	50.00
31	1.01	7.01	50.00
32	1.00	7.01	50.00
33	1.00	7.01	50.00
34	1.04	7.00	50.00

En ambos casos, las variables son: catalizador (% peso), relación molar alcohol/aceite y temperatura (°C). En el caso del aceite de piñón, la concentración mínima de catalizador fue 0.15% mientras que la máxima fue 1.90%. La relación molar alcohol/aceite mínima fue 1.95 y la máxima de 12.07. La temperatura mínima de la reacción fue 33°C mientras que la máxima fue 67°C. Para el caso del aceite gastado de

cocina, la concentración mínima de catalizador fue 0.15% y la máxima de 1.91%, la relación molar alcohol/aceite mínima fue 1.96 y la máxima 12.04 mientras que la temperatura mínima de reacción fue 33°C y la máxima 67°C de acuerdo con la información de la secuencia aleatoria de los experimentos a realizar proporcionada por el programa usado.

En la **Tabla 2-3** se muestran las variables codificadas y no codificadas (valores reales) para el aceite de piñón, mientras que en la **Tabla 2-4** se muestra la misma información para el aceite gastado de cocina. Los valores son muy similares puesto que se usaron las mismas condiciones de reacción en ambos aceites.

Tabla 2-3 Variables independientes: codificadas y valores reales en el diseño central compuesto para el aceite de piñón.

Variables	Símbolos	Nivel mínimo	Nivel máximo	Valores codificados		Media	Desviación estándar
Catalizador, % peso	A	0.15	1.91	-1 (0.50)	+1 (1.50)	1.02	0.45
Alcohol/aceite*	B	1.96	12.04	-1 (4.00)	+1 (10.00)	7.01	2.69
Temperatura, °C	C	33.18	66.82	-1 (40.00)	+1 (60.00)	50	8.96

* Relación molar.

Tabla 2-4 Variables independientes: codificadas y valores reales en el diseño central compuesto para el aceite gastado de cocina.

Variables	Símbolos	Nivel mínimo	Nivel máximo	Valores codificados		Media	Desviación estándar
Catalizador, % peso	A	0.15	1.90	-1 (0.50)	+1 (1.50)	1.02	0.45
Alcohol/aceite*	B	1.95	12.07	-1 (4.00)	+1 (10.00)	7.01	2.69
Temperatura, °C	C	33.18	66.82	-1 (40.00)	+1 (60.00)	50	8.96

* Relación molar.

Posteriormente, con base en los resultados obtenidos a partir del diseño de experimentos se hicieron pruebas a nivel planta piloto para el aceite gastado de cocina debido a que su disponibilidad es mayor que el aceite de piñón.

Capítulo 3. EXPERIMENTACIÓN

3.1. Materias primas usadas.

Se usaron distintos tipos de aceite como materia prima, un alcohol y un catalizador para efectuar la transesterificación en medio alcalino. Las materias primas se mencionan a continuación.

3.1.1. Aceites.

En la experimentación se emplearon dos tipos de aceites vegetales: a) aceite gastado de cocina, b) aceite de piñón (*Jatropha curcas L.*).

El aceite gastado de cocina se recolectó de un restaurante que elabora empanadas estilo Ruso en el norte de la Ciudad de México. De todas las propiedades que posee este aceite, la más importante antes de iniciar con la experimentación es la determinación del contenido de ácidos grasos libres, ya que su cantidad determinará el tipo de proceso a usar (transesterificación alcalina o pretratamiento en medio ácido seguido de transesterificación alcalina).

El aceite de piñón se obtuvo del campo de cultivo del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI) del Instituto Politécnico Nacional, localizado en Yautepec, Morelos, México.

Otra propiedad importante por determinarse antes de iniciar la reacción para la obtención de biodiesel es el contenido de humedad en el aceite, ya que si este valor es alto habrá una mayor tendencia a la formación de jabones por hidrólisis alcalina. Adicionalmente, el exceso de humedad puede favorecer el mayor consumo de catalizador y con ello una disminución del rendimiento de biodiesel. Por tal motivo, para minimizar el contenido de humedad el aceite de piñón se secó a 105°C durante 4 h y posteriormente se colocó en un desecador. Una vez que el contenido de humedad se redujo al mínimo y después de verificar que el contenido de ácidos grasos libres permanece en un nivel bajo, es posible producir biodiesel mediante transesterificación en medio alcalino en una sola etapa.

El aceite gastado de cocina se recolectó de diversos locales comerciales en diversos puntos de la Ciudad de México, sin que se conozca el aceite vegetal de origen. Debido a que es un aceite gastado, este contiene sólidos suspendidos y un contenido de humedad relativamente alto por lo que se tuvo que acondicionar previamente. El acondicionamiento consistió en filtrar el aceite para separar los sólidos que en la mayoría de los casos correspondió a trozos de comida usando una centrífuga con filtro en la pared. Una vez que se obtuvo el aceite libre de sólidos, este se recuperó en un tanque colector y se hizo pasar por un filtro relleno de sulfato de sodio para adsorber el exceso de humedad. El aceite libre de partículas suspendidas y de humedad se almacenó en un recipiente para su posterior reacción.

En la **Figura 3-1** Proceso de acondicionamiento del aceite gastado de cocina. se muestra un diagrama de bloques del proceso de acondicionamiento del aceite gastado de cocina como paso previo a su uso en la transesterificación.

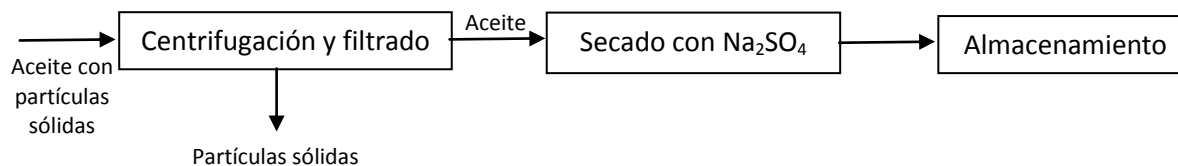


Figura 3-1 Proceso de acondicionamiento del aceite gastado de cocina.

3.1.2. Alcohol.

Se usó metanol anhidro marca Fermont de procedencia nacional en todas las pruebas. Las propiedades principales del metanol se muestran en la Figura 3-1.

Tabla 3-1 Propiedades físicas y químicas del metanol.

Propiedad	Valor
Peso molecular, g/mol	32.04
Punto de ebullición, °C	65
Densidad relativa	0.79
Presión de vapor a 20°C, kPa	12.3
Solubilidad en agua	Miscible
Pureza, %	99.8

El metanol es una sustancia tóxica y por lo tanto se deben tener precauciones al manejarlo. Su apariencia es incolora y tiene un aroma característico, es muy volátil y las vías de exposición son por inhalación, absorción por la piel o ingestión. Para trabajar con metanol es recomendable trabajar en un lugar ventilado y con protección en la piel y vías respiratorias.

3.1.3. Catalizador.

Se utilizó KOH como catalizador con las siguientes propiedades físicas y químicas, mismas que se muestran en la Figura 3-2Tabla 3-2 Propiedades físicas y químicas del hidróxido de potasio..

El uso de KOH facilita su disolución en el metanol comparado con el NaOH. El KOH al ser corrosivo, requiere de manipulación con equipo de seguridad y en lugares ventilados también. La mayor miscibilidad del KOH en metanol ayuda a reducir los gradientes de transferencia de masa y a que la reacción se efectúe de manera ligeramente más rápida comparada con el uso de NaOH como catalizador.

Tabla 3-2 Propiedades físicas y químicas del hidróxido de potasio.

Propiedad	Valor
Peso molecular, g/mol	56.10
Punto de ebullición, °C	1320
Punto de fusión, °C	361
Densidad, g/cm ³	2.044
Solubilidad en agua	Soluble
Pureza, %	>95

3.2. Determinación del contenido de ácidos grasos libres.

Los ácidos grasos libres se determinaron mediante titulación volumétrica de los aceites con KOH 0.1 N disueltos en metanol anhidro. Si el valor de AGL es mayor a 5% no es conveniente realizar la transesterificación alcalina en una sola etapa, ya que el exceso de ácidos grasos y de humedad favorecería la reacción de saponificación en lugar de la transesterificación. El KOH se dejó gotear lentamente a un matraz que contenía al aceite y un indicador de fenolftaleína. El volumen que neutraliza los AGL se determinó por el vire del indicador de incoloro a rosa claro. Este procedimiento se realizó con el aceite de piñón así como con el aceite gastado de cocina.

La ecuación para calcular la concentración de ácidos grasos libres es:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2 \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

donde V_1 y V_2 son los volúmenes de KOH consumido y de aceite vegetal, respectivamente, mientras que C_1 y C_2 son las concentraciones de KOH y ácidos grasos libres y donde C_2 es la incógnita por determinar.

3.3. Transesterificación alcalina a nivel de laboratorio.

Una vez que se determinó el contenido de ácidos grasos libres para ambos tipos de aceite y con base en su contenido se decidió usar la ruta de transesterificación alcalina en una sola etapa. La secuencia de experimentos se planeó tomando en cuenta el diseño central compuesto como se mostró en las **Tablas 2.1 y 2.2**. Los microrreactores son tubos de vidrio con una capacidad de 50 mL con tapa roscada. Para calentar cada uno de los reactores, se usó una parrilla de calentamiento que permitió ajustar la temperatura al valor deseado agitando simultáneamente cada tubo con un agitador magnético. Los tubos se sumergieron en un cristizador con agua.

Después de que cada reacción se realizó, el microrreactor de vidrio se sumergió en agua helada para frenar el avance de la reacción e impedir que se siguiera produciendo más biodiesel. Posteriormente, cada tubo se centrifugó para separar las dos fases obtenidas, es decir, el glicerol y el biodiesel y se dejó

reposar durante 24 h pasadas las cuales se separaron las fases con ayuda de una pipeta. El biodiesel recuperado se almacenó en tubos de ensaye y se protegió de la luz.

La cuantificación de biodiesel obtenido se hizo determinando su masa final después de separarlo del glicerol y se determinó el rendimiento de biodiesel en % peso con respecto a la cantidad de aceite usado para la reacción. La variable de respuesta en el diseño de experimentos fue el rendimiento de biodiesel, cada valor obtenido a distintas condiciones de reacción se ingresó al programa Design Expert v.5 para obtener el modelo estadísticamente más significativo y que se ajustó mejor a los datos experimentales.

3.4. Transesterificación alcalina a nivel de planta piloto.

Debido a que comúnmente en las grandes ciudades se desechan distintos tipos de aceite que se usaron para cocinar alimentos, se dispone de una gran cantidad de este producto. Si bien es cierto que una parte de él se usa en la fabricación de jabones, hay una sobreproducción de aceites residuales de cocinas en todo México. Una buena forma de utilizarlos es convirtiéndolos en combustibles renovables del tipo diesel. Aunque a nivel de laboratorio ya se ha reportado este procedimiento e incluso se han escrito distintos artículos donde se optimizan algunas variables de reacción para lograr una mayor producción (**Kulkarni y Dalai, 2006; Halim y col., 2009**), la obtención de biodiesel a partir de aceite gastado a nivel de planta piloto no se ha realizado de manera significativa, por lo que una meta de este trabajo fue producir biodiesel en una mayor cantidad. Con algunos ajustes en las condiciones de reacción tomadas del diseño de experimentos para el aceite gastado se logró obtener biodiesel de buena calidad.

Para lograr este objetivo se usó un reactor por lotes con capacidad de 60 L con agitación constante y una camisa de calentamiento para alcanzar la temperatura adecuada. El reactor puede operar tanto con vapor de agua proveniente de una caldera así como con un baño de recirculación de agua caliente.

El procedimiento para realizar una reacción a nivel piloto constó de los siguientes pasos:

1. Pesar el catalizador en la cantidad apropiada.
2. Disolver el catalizador en metanol agitando constantemente.
3. Pesar la cantidad adecuada de aceite secado previamente y libre de partículas sólidas.
4. Colocar el aceite en el reactor calentando a la temperatura a la cual se realizó cada prueba.
5. Agregar al reactor el catalizador y metanol.
6. Iniciar la agitación durante el tiempo que dure la reacción.
7. Detener la agitación una vez que transcurrió la reacción y enfriar el reactor usando agua fría.
8. Dejar reposar por gravedad los productos durante 24 h.
9. Drenar el glicerol por la parte inferior del reactor y recuperarlo en un recipiente para su almacenamiento.
10. Drenar el biodiesel por la parte inferior del reactor y recuperarlo en un recipiente para su lavado.
11. Lavar con agua corriente el biodiesel para remover las trazas de glicerol, jabón, catalizador y metanol.

12. Drenar el agua de lavado y recuperar el biodiesel lavado.
13. Repetir los pasos de lavado de biodiesel hasta que el agua se vea cristalina.
14. Secar el exceso de humedad del biodiesel haciéndolo pasar por un filtro empacado con sulfato de sodio.
15. Almacenar el biodiesel en un recipiente y caracterizarlo posteriormente.

El rendimiento de biodiesel obtenido se determinó por la cuantificación de su masa respecto a la masa del aceite inicialmente usado.

3.5. Caracterización del biodiesel obtenido.

En la producción a nivel piloto, también se cuantificó el rendimiento de biodiesel con base en el porcentaje en masa obtenida al final de la reacción respecto a la masa del aceite inicial.

El biodiesel producido a nivel de planta piloto es el producto mayoritario de la reacción y este debe reunir ciertas propiedades físicas y químicas para poderse usar en motores convencionales de diesel. Por tal motivo, se caracterizó para determinar la densidad, viscosidad cinemática, viscosidad dinámica y sus intervalos de ebullición mediante la destilación atmosférica basada en el método estándar ASTM D-86. Con el valor correspondiente al 50% del volumen destilado obtenido mediante el uso del método ASTM D-86 y la densidad del biodiesel a 15.6°C se determinó el índice de cetano con base en el método ASTM D-976, que es una medida del buen quemado del combustible.

Los intervalos en los que ebulle el biodiesel son de gran importancia en los vehículos que funcionan con diesel de petróleo, ya que esto influye en el arranque y en la tendencia a formar vapor a altas temperaturas de operación o altitudes significativas. La presencia de componentes con alto punto de ebullición puede favorecer la formación de depósitos sólidos como consecuencia de la combustión.

Para determinar los intervalos de ebullición, se utilizan 100 mL de biodiesel y se colocan en un matraz de vidrio que tiene acoplado un condensador y a la salida de este se recibe la muestra ya condensada en un recipiente graduado para determinar el volumen destilado. Se inicia el calentamiento a presión atmosférica y se realizan lecturas de temperatura y volumen condensado. También se registra el volumen del residuo, es decir, la parte no destilada y que permanece en el matraz. Los resultados finales se expresan comúnmente como porcentaje evaporado o recuperado contra la temperatura correspondiente, ya sea en forma de tabla o de gráfica.

3.6. Equipo usado.

Se usaron distintos equipos para la realización de las pruebas tanto a nivel laboratorio como a nivel piloto. Los equipos empleados se mencionan a continuación.

3.6.1. Densímetro/viscosímetro.

Para determinar la densidad y viscosidad del biodiesel, se usó un densímetro/viscosímetro digital modelo Anton Paar. El equipo opera en los siguientes intervalos de densidad, viscosidad y temperatura:

Densidad: 0.65-3.00 g/cm³.

Viscosidad: 0.2-20,000 mPa s.

Temperatura: 15-105°C.

La densidad y viscosidades se determinaron a 20°C. El procedimiento experimental consistió en tomar aproximadamente 5 mL de muestra con una jeringa e inyectarlos en el aparato. Se selecciona la temperatura a la cual se desea realizar la medición y después de algunos segundos se obtiene la lectura correspondiente. El análisis se hizo por triplicado y se promediaron los valores leídos.

3.6.2. Balanza analítica y báscula.

Se usó para determinar la masa de aceite, catalizador, metanol y biodiesel a nivel de laboratorio. El modelo de la balanza analítica es Sartorius con capacidad para 250 g. Para pesar los reactivos usados en la planta piloto así como el biodiesel y glicerol obtenidos se usó una báscula con capacidad para 50 kg.

3.6.3. Destilador a presión atmosférica.

Con base en el método estandarizado que se usó, el equipo empleado para determinar el intervalo de ebullición consistió de un matraz de fondo redondo para colocar la muestra a destilar al cual se acopla un condensador. Los vapores condensados se reciben en un recipiente graduado que permite determinar el volumen de la muestra recuperada. El calentamiento puede realizarse con una mantilla de calentamiento. Los valores de la temperatura a la cual destila un determinado porcentaje de la muestra se leen en un termómetro. En la **Figura 3-2** Destilador a presión atmosférica para la determinación de los intervalos de ebullición del biodiesel. se muestra un esquema representativo del equipo de destilación a presión atmosférica.

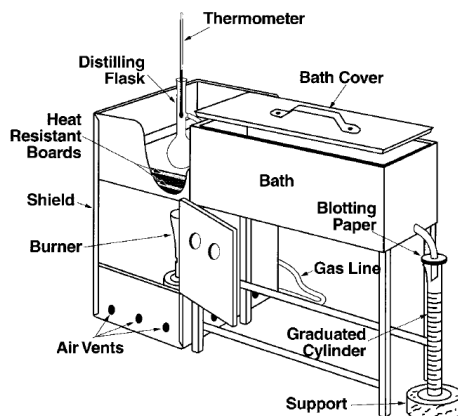


Figura 3-2 Destilador a presión atmosférica para la determinación de los intervalos de ebullición del biodiesel.

Capítulo 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de los aceites.

La caracterización de aceites es la etapa principal al inicio de las pruebas de transesterificación, ya que permite conocer la cantidad de ácidos grasos libres y con base en su contenido se puede proponer la ruta de reacción más adecuada y establecer el diseño de experimentos. Por tal motivo, para el aceite virgen de piñón, se efectuó una caracterización más detallada del mismo que consistió en el análisis de los ácidos grasos mediante cromatografía de gases, contenido elemental, densidad y viscosidad. El contenido de ácidos grasos libres se determinó mediante titulación volumétrica con KOH 0.1 N.

En el caso del aceite gastado de cocina, al provenir de distintas fuentes y tener diferentes orígenes, sólo se le determinó el contenido de ácidos grasos libres. Dicho valor es un promedio ya que la carga usada fue el resultado de la mezcla de distintos aceites gastados. Por tal motivo, el valor de interés fue el contenido de AGL para dicho aceite.

4.1.1. Aceite de piñón.

La determinación de ácidos grasos se realizó mediante cromatografía de gases empleando un método modificado reportado por **Lee y col. (1998)**. Se usó n-decano como estándar interno. En la **Tabla 4-1** se muestra la composición de ácidos grasos del aceite de piñón.

Tabla 4-1 Composición de ácidos grasos en el aceite de piñón proveniente de Yautepec, Morelos.

Acido graso	Estructura	Concentración, % peso
Mirístico	C14:0	0.13

Palmítico	C:16:0	12.76
Palmitoleico	C:16:1	0.60
Estearico	C:18:0	7.46
Oleico	C:18:1	43.89
Linoleico	C:18:2	34.78
Linolenico	C:18:3	0.29
Cis-11-eicosenoico	C:20:1	0.08

Cx:y donde x: número de átomos de carbono, y: número de dobles enlaces.

Se puede observar que la composición mayoritaria del aceite de piñón es de ácido oleico y linoleico, ya que su porcentaje es mayor al 75%. El ácido palmítico también se encuentra en una concentración significativa al igual que el ácido estearico. Es de notarse el gran contenido de insaturaciones en el aceite debido a que el 79.64% del total de ácidos grasos tiene al menos un doble enlace. Al aceite de piñón también se le determinaron algunas propiedades físicas y químicas importantes como el contenido de C, H, O, N y S, la densidad y la viscosidad. En la Tabla 4-2 se muestran los resultados de esta caracterización.

Tabla 4-2 Propiedades físicas y químicas del aceite de piñón.

Propiedad	Valor
Composición elemental, % peso	
C	77.06
H	11.57
N	0.05
S	0.00
O*	11.32
Densidad relativa a 20°C	0.92
Viscosidad a 25°C, mPa s	45.72
Viscosidad a 40°C, mPa s	25.70

* Valor obtenido por diferencia respecto al 100%.

El contenido de ácidos grasos libres se determinó al titular volumétricamente el aceite de piñón con KOH al 0.1 N disuelto en metanol. El valor de ácidos grasos determinado de esta forma fue de 3.1%. Como el contenido de AGL fue menor al 5%, se decidió realizar la transesterificación del aceite en una etapa en medio alcalino.

4.1.2. Aceite gastado de cocina.

El procedimiento para valorar la cantidad de ácidos grasos libres en el aceite gastado fue el mismo que en el caso del aceite de piñón. Se adicionó KOH al 0.1 N hasta el vire del indicador de incoloro a rosa claro. Después de cuantificar el volumen consumido de la base en la neutralización, se obtuvo que el

contenido de AGL fue 2.8%, por lo que se puede usar la transesterificación en una etapa en medio alcalino para la obtención de biodiesel.

4.2. Análisis estadístico.

Debido a que la cantidad de AGL en los dos tipos de aceite no excedió del 5% la transesterificación puede realizar en una sola etapa. El conocimiento de dicha concentración permitió proponer el diseño de experimentos adecuado para optimizar el número de experimentos y recabar la mayor cantidad posible de información con el ahorro de tiempo y recursos. La variable de respuesta fue el rendimiento de biodiesel obtenido al pesar el producto ya purificado. Para cada tipo de aceite se obtuvieron 34 rendimientos distintos los cuales se alimentaron al programa Design Expert v.5 para obtener un modelo estadísticamente significativo basado en la prueba F y la falta de ajuste.

4.2.1. Aceite de piñón.

En este trabajo se estudió la relación entre la variable de respuesta (rendimiento de biodiesel) y tres factores independientes (concentración del catalizador, relación molar de alcohol/aceite y temperatura de reacción). En la **Tabla 4-3** Resultados del rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de piñón. se muestran los rendimientos experimentales obtenidos para cada condición de reacción, mismos que están basados en el diseño experimental de la **Tabla 2-1** Variables independientes (valores reales) en un diseño central compuesto para el aceite de piñón..

Tabla 4-3 Resultados del rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de piñón.

Número de corrida	Catalizador, % peso	Relación molar alcohol/aceite	Temperatura, °C	Rendimiento de biodiesel, %
1	0.50	4.01	40.00	87.13
2	0.50	4.01	40.00	87.15
3	1.51	4.00	40.00	86.40
4	1.53	3.99	40.00	86.38
5	0.51	10.00	40.00	73.50
6	0.51	10.13	40.00	73.23
7	1.51	10.01	40.00	72.92
8	1.54	10.01	40.00	72.91
9	0.50	4.04	60.00	87.05
10	0.53	4.00	60.00	87.16
11	1.51	4.01	60.00	86.38
12	1.50	4.03	60.00	86.27
13	0.54	10.00	60.00	73.48
14	0.53	10.03	60.00	73.42
15	1.53	10.00	60.00	72.95
16	1.54	10.01	60.00	72.91
17	0.16	7.00	50.00	79.98

18	0.15	7.00	50.00	79.91
19	1.85	7.00	50.00	78.91
20	1.90	7.02	50.00	78.79
21	1.03	1.96	50.00	70.00
22	0.99	1.95	50.00	70.00
23	1.05	12.04	50.00	69.41
24	1.00	12.07	50.00	69.46
25	1.03	7.01	33.18	79.39
26	1.04	7.01	33.18	79.37
27	1.03	7.01	66.82	79.39
28	1.04	7.02	66.82	79.34
29	1.05	7.01	50.00	79.39
30	1.01	7.02	50.00	79.33
31	1.01	7.01	50.00	79.45
32	1.00	7.01	50.00	79.42
33	1.00	7.01	50.00	79.40
34	1.04	7.00	50.00	79.37

La secuencia experimental se realizó en forma aleatoria. El análisis de regresión es una aproximación general para ajustar el modelo empírico a los datos de la variable de respuesta. Mediante el uso de una regresión múltiple, la respuesta obtenida en la **Tabla 4-3** se correlacionó con las tres variables independientes de acuerdo con la **Ecuación 2.2**. Los coeficientes del modelo obtenido por regresión y su significancia estadística se determinaron a partir del programa de cómputo usado. El modelo final en términos de las variables codificadas se muestra en la **Ecuación 4.1** donde Y es el rendimiento de biodiesel mientras que las demás variables ya se definieron anteriormente:

$$Y = 79.22 - 0.39A - 4.01B - 2.617 \times 10^{-3}C + 0.013AB - 0.019AC + 0.011BC + 0.81A^2 - 2.55B^2 + 0.88C^2$$

Ecuación 4.1

Los signos positivos significan un efecto sinérgico mientras que los negativos indican un efecto antagónico. Los resultados obtenidos se analizaron mediante ANOVA (análisis de varianza) para evaluar el correcto ajuste de los datos los cuales se muestran en la **Tabla 4-4**.

Tabla 4-4 Análisis de varianza para el modelo cuadrático de una superficie de respuesta.

Parámetro	Suma de cuadrados	GL	Media de los cuadrados	Valor F
Modelo	701.8600	9	77.98	4.7760
A	4.3500	1	4.35	0.2662
B	440.0800	1	440.08	26.9524
C	0.0002	1	0.00	0.0000
AB	0.0027	1	0.00	0.0002
AC	0.0056	1	0.01	0.0003
BC	0.0019	1	0.00	0.0001
A ²	16.1600	1	16.16	0.9896

B ²	146.3400	1	146.34	8.9623
C ²	17.3400	1	17.34	1.0621
Residual	391.8800	24	16.33	-

GL: grados de libertad.

Con base en un nivel de confianza de 95%, el modelo resultó ser significativo indicando que la regresión es confiable para la predicción del rendimiento de biodiesel (Lee y col., 2005). De las variables estudiadas, la que tiene mayor influencia es la relación molar alcohol/aceite como se aprecia en la tabla anterior, en donde la variable B y su cuadrado (B²) tienen gran influencia en el rendimiento del biodiesel.

En la **Figura 4.1** se muestra una gráfica de los valores predichos por el modelo contra los valores reales obtenidos experimentalmente. Se puede observar que hay dos puntos (marcados en azul marino) que se salen por completo del ajuste. Estos dos valores correspondieron en la práctica a dos muestras en las que la relación de alcohol/aceite fue la más baja de acuerdo con el diseño de experimentos por lo que la reacción, al ser reversible, no procedió por completo hacia la formación de productos y hubo problemas al separar el biodiesel del glicerol, ya que se formó una interfase que lo impidió. Por lo tanto, el rendimiento de biodiesel se vio afectado por dichas condiciones de reacción.

Para el resto de los puntos, el ajuste en general es bueno obedeciendo a que el modelo pudo reproducir los resultados obtenidos experimentalmente.

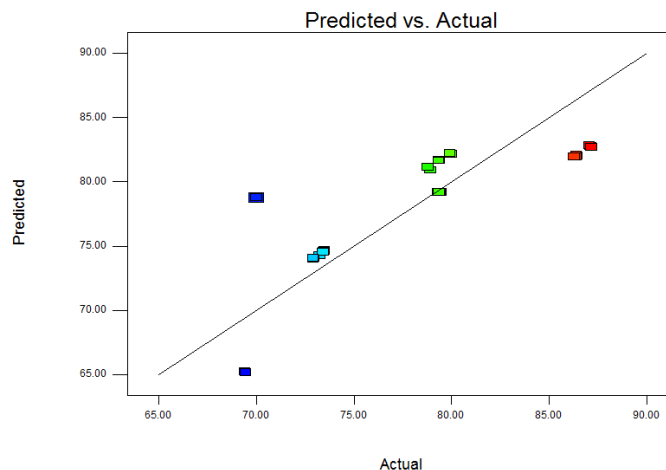


Figura 4-1 Valores predichos por el modelo contra valores reales obtenidos a partir de la transesterificación del aceite de piñón.

Con el análisis de varianza de los resultados obtenidos también se determinó que el coeficiente de variación fue 5.15%, que puede considerarse como adecuado. Dicho valor indica la precisión y confiabilidad de los experimentos realizados y entre más bajo sea este será mejor (Yuan y col., 2008). De acuerdo con el coeficiente de variación (CV), definido como la relación del error estándar del estimado respecto al valor medio de la respuesta observada y medido como un porcentaje, puede considerarse

que el modelo obtenido es razonablemente reproducible si el valor de CV es menor a 10% (Beg y col., 2003).

En la **Figura 4.2** se muestra el rendimiento de biodiesel en función de la variación de la relación molar de alcohol/aceite y concentración del catalizador. Se observa que inicialmente el rendimiento se incrementa conforme la relación molar alcohol/aceite es más alta hasta aproximadamente 6:1, ya que un incremento en la relación ocasiona una disminución en la cantidad de biodiesel producido. En el caso de la concentración del catalizador, no tiene una influencia tan marcada como la relación molar de alcohol/aceite, ya que el rendimiento se mantiene casi constante.

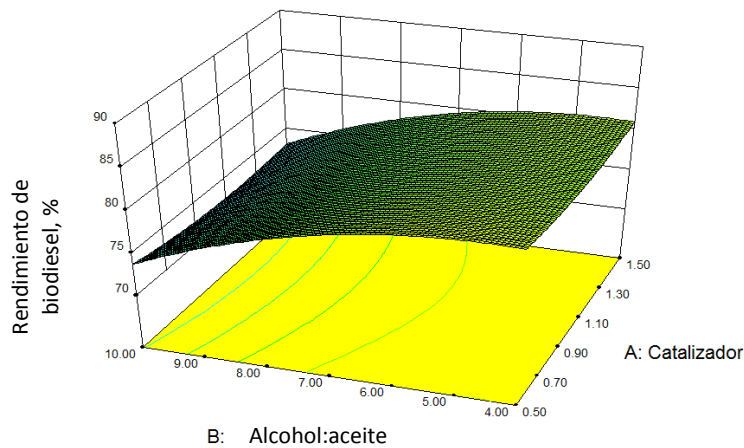


Figura 4-2 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y catalizador.

En la **Figura 4.3** se muestra el rendimiento obtenido en función de la temperatura y de la relación alcohol/aceite. Se puede observar que la influencia de la relación molar es más significativa que la de la temperatura. En el caso de la temperatura se observa que prácticamente se mantiene constante la cantidad de biodiesel con la variación de la temperatura. Hay solamente un ligero incremento de aproximadamente 1% en el rendimiento obtenido cuando la temperatura de reacción es de 60°C comparado con 40°C. En cuestiones prácticas, un incremento de sólo 1% no justificaría operar 20°C por encima del valor mínimo. En el caso de la relación alcohol/aceite, se tiene nuevamente un máximo alrededor de 6:1. La relación molar alcohol/aceite encontrada en este trabajo coincide con las reportadas en la literatura mientras que en otros estudios la temperatura se ha estudiado en el intervalo de 30-70°C.

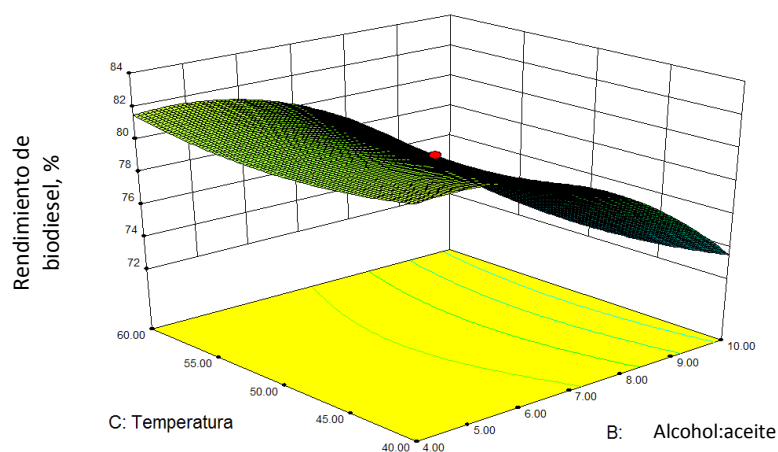


Figura 4-3 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y temperatura.

4.2.2. Aceite gastado de cocina.

En la **Tabla 4.5** se muestran los rendimientos experimentales obtenidos para cada condición de reacción tomando como base el diseño experimental de la **Tabla 2.2**.

Tabla 4-5 Resultados del rendimiento de biodiesel obtenido a partir del aceite de cocina gastado.

Número de corrida	Catalizador, % peso	Relación molar alcohol/aceite	Temperatura, °C	Rendimiento de biodiesel, %
1	0.51	4.01	40.00	84.37
2	0.51	4.00	40.00	87.16
3	1.50	4.00	40.00	86.36
4	1.51	4.01	40.00	86.36
5	0.54	10.01	40.00	73.42
6	0.50	10.01	40.00	73.46
7	1.54	10.02	40.00	72.89
8	1.51	10.01	40.00	72.94
9	0.50	4.01	60.00	87.15
10	0.50	4.00	60.00	87.17
11	1.50	4.04	60.00	86.30
12	1.53	4.01	60.00	86.30
13	0.54	9.99	60.00	73.50
14	0.50	10.00	60.00	73.50
15	1.50	9.99	60.00	72.99
16	1.51	10.00	60.00	72.93
17	0.18	7.00	50.00	79.95
18	0.15	7.01	50.00	79.90
19	1.88	7.06	50.00	78.70

20	1.91	7.00	50.00	78.83
21	1.05	1.97	50.00	70.00
22	1.03	1.96	50.00	70.00
23	1.00	12.04	50.00	69.46
24	1.05	12.04	50.00	69.49
25	1.03	7.00	33.18	79.42
26	1.00	7.00	33.18	79.38
27	1.03	7.00	66.82	79.43
28	1.04	7.02	66.82	79.35
29	1.00	7.02	50.00	79.30
30	1.04	7.03	50.00	79.29
31	1.00	7.01	50.00	79.41
32	1.01	7.01	50.00	79.40
33	1.06	7.01	50.00	79.37
34	1.01	7.00	50.00	79.40

Mediante el uso de una regresión múltiple, la respuesta obtenida en la **Tabla 4.5** se correlacionó con las tres variables independientes de acuerdo con la **Ecuación 2.2**. El modelo resultante en términos de las variables codificadas se muestra en la **Ecuación 4.2**:

$$Y = 79.23 - 0.35A - 3.92B + 0.10C + 0.013AB - 0.20AC - 0.15BC + 0.75A^2 - 2.58B^2 + 0.85C^2$$

Ecuación 4.2

donde Y es el rendimiento de biodiesel, A es la concentración de catalizador, B es la relación molar alcohol/aceite y C es la temperatura.

Se realizó el análisis de varianza para evaluar el ajuste de los datos. Los resultados se muestran en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4-6 Análisis de varianza para el modelo cuadrático de una superficie de respuesta.

Parámetro	Suma de cuadrados	GL	Media de los cuadrados	Valor F
Modelo	674.5776	9	74.95	4.8063
A	3.3487	1	3.35	0.2147
B	418.3938	1	418.39	26.8292
C	0.2953	1	0.30	0.0189
AB	0.0026	1	0.00	0.0002
AC	0.6191	1	0.62	0.0397
BC	0.3429	1	0.34	0.0220
A ²	13.9074	1	13.91	0.8918
B ²	147.9769	1	147.98	9.4889
C ²	16.0534	1	16.05	1.0294
Residual	374.2735	24	15.59	-

GL: grados de libertad.

Con base en un nivel de confianza de 95%, el modelo resultó ser significativo indicando que la regresión de los datos es confiable para la predicción del rendimiento de biodiesel al igual que en el caso del aceite de piñón. De las variables estudiadas, la más significativa fue la relación molar alcohol/aceite (término B) nuevamente al igual que su cuadrado (B^2).

En la **Figura 4.4** se muestra una gráfica de los valores predichos por el modelo contra los valores reales obtenidos experimentalmente.

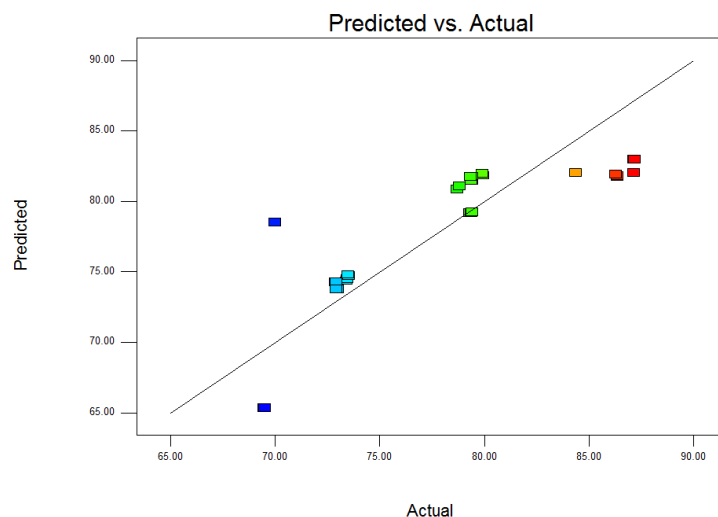


Figura 4-4 Valores predichos por el modelo contra valores reales obtenidos a partir de la transesterificación del aceite gastado de cocina.

Al igual que en el caso anterior, aparecen dos puntos (marcados en azul marino) que no se ajustan bien al modelo. La explicación para este problema observado es igual que para el aceite de piñón, ya que por las condiciones de reacción, los productos no se pudieron separar adecuadamente por la formación de una interfase que lo impidió. Esta gráfica sirve para apreciar la importancia que tiene la relación molar de alcohol/aceite, ya que si esta es insuficiente no se logrará una conversión aceptable debido a que la reacción es reversible y con bajas relaciones de alcohol/aceite no se desplaza el equilibrio hacia la formación de productos. Para el resto de los puntos, el ajuste en general es bueno obedeciendo a que el modelo pudo reproducir los resultados obtenidos experimentalmente. Con los puntos restantes el ajuste fue más adecuado y los valores predichos son similares a los determinados experimentalmente. El coeficiente de variación fue 5.03% que es muy similar al obtenido en el caso del aceite de piñón. Debido a que es menor al 10% el modelo se puede considerar reproducible.

En la **Figura 4.5** se muestra el rendimiento de biodiesel en función de la variación de la relación molar de alcohol/aceite y concentración del catalizador. El rendimiento de biodiesel tiene un máximo aproximadamente en una relación alcohol/aceite de 6:1 pero con relaciones mayores el rendimiento tiende a disminuir. La concentración del catalizador no afecta significativamente el rendimiento de

biodiesel. El valor que comúnmente se reporta en la literatura es de 1.0-1.5% de catalizador respecto al aceite.

En la **Figura 4.6** se muestra el rendimiento obtenido en función de la temperatura y de la relación alcohol/aceite. La temperatura tampoco influye notablemente en la cantidad de biodiesel sintetizado en el intervalo de 40 a 60°C. La relación molar de alcohol/aceite óptima fue 6:1 y la concentración de catalizador más adecuada es 1% peso con respecto al aceite.

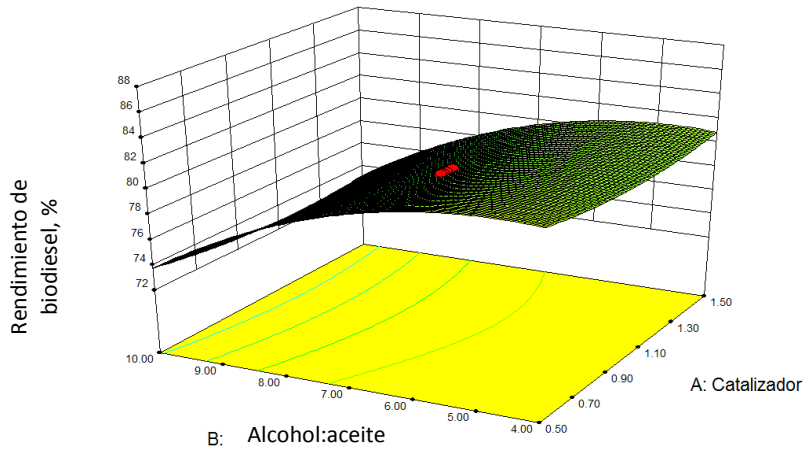


Figura 4-5 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y catalizador.

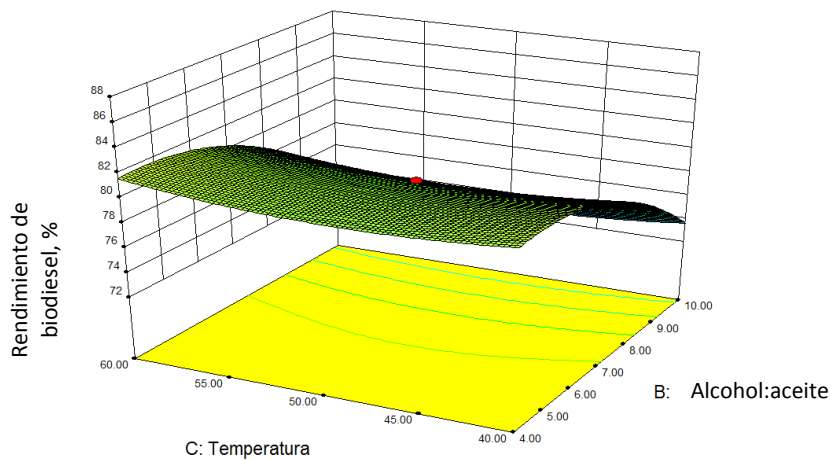


Figura 4-6 Superficie de respuesta indicando el efecto de la interacción entre la relación molar alcohol/aceite y temperatura de reacción.

Una vez que se realizó el análisis estadístico de las reacciones de transesterificación de ambos tipos de aceite a nivel de laboratorio se identificaron las variables con mayor influencia en la producción de biodiesel.

4.3. Transesterificación de aceite gastado de cocina a nivel de planta piloto.

Tomando en cuenta que el aceite gastado de cocina se puede obtener con gran facilidad a precios muy bajos y en muchos casos de forma gratuita, resulta conveniente explorar la producción de biodiesel a una escala mayor de reacción. Por este motivo, se usó un reactor a nivel piloto con capacidad de 60 L. El equipo cuenta con agitación mecánica constante de modo que la mezcla reaccionante se mantiene homogéneamente mezclada durante todo el tiempo que dura la reacción.

Tomando como base el diseño de experimentos para el aceite gastado de cocina, se realizó la transesterificación con algunas modificaciones en las condiciones de reacción identificadas como óptimas debido a que la capacidad del reactor y el manejo de los reactivos no permitieron operar en condiciones anhidras. Sin embargo, al realizar algunas pruebas preliminares fue posible identificar los valores de las variables que permitieron maximizar la producción de biodiesel.

Se hicieron tres corridas en el reactor de la planta piloto y el biodiesel que se obtuvo se caracterizó para conocer la densidad, las viscosidades cinemática y dinámica, el intervalo de destilación de la muestra y su índice de cetano.

En la **Tabla 4.7** se muestran los resultados de la densidad, viscosidad cinemática y dinámica así como el contenido de azufre para los tres lotes de biodiesel producido.

Tabla 4-7 Caracterización de biodiesel producido a partir de aceite gastado de cocina y comparación con las propiedades del diesel de petróleo de ultra bajo azufre.

Propiedad	Biodiesel	Diesel de petróleo
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.86	0.82-0.86
Azufre, ppm	7	< 10
Viscosidad cinemática a 37°C, cSt	3.8	2-4

Se puede observar que la densidad se encuentra dentro del intervalo marcado para el diesel de petróleo. Una de las ventajas de usar aceites como fuente de obtención de diesel es que el combustible final no contiene azufre, como también se puede apreciar en los resultados anteriores. De esta forma, el biodiesel sintetizado cumple con las propiedades de densidad, viscosidad y contenido de azufre. El rendimiento de biodiesel en los tres lotes producidos fue superior al 90%.

Para calcular el índice de cetano se requiere previamente la densidad o la gravedad API de la muestra así como la temperatura a la que se destila el 50% del biodiesel. Este último dato se obtiene al destilar la muestra aplicando el método ASTM D-86.

La densidad de los tres lotes de biodiesel sintetizado fue similar entre sí, por lo que su promedio es de 0.86 g/cm³. A diferencia del diesel convencional, el biodiesel tiene un intervalo más estrecho debido a

que está compuesto principalmente por C_{16} - C_{20} a diferencia del diesel que contiene desde C_{12} hasta C_{22} aproximadamente. En la **Figura 4.7** se muestra un nomograma con base en el método ASTM D-987 para calcular el índice de cetano con base en la densidad y temperatura de destilación del 50% del volumen de biodiesel. Al unir los valores de ambas variables entre sí por medio de una línea recta, se obtiene que el índice de cetano es 49.

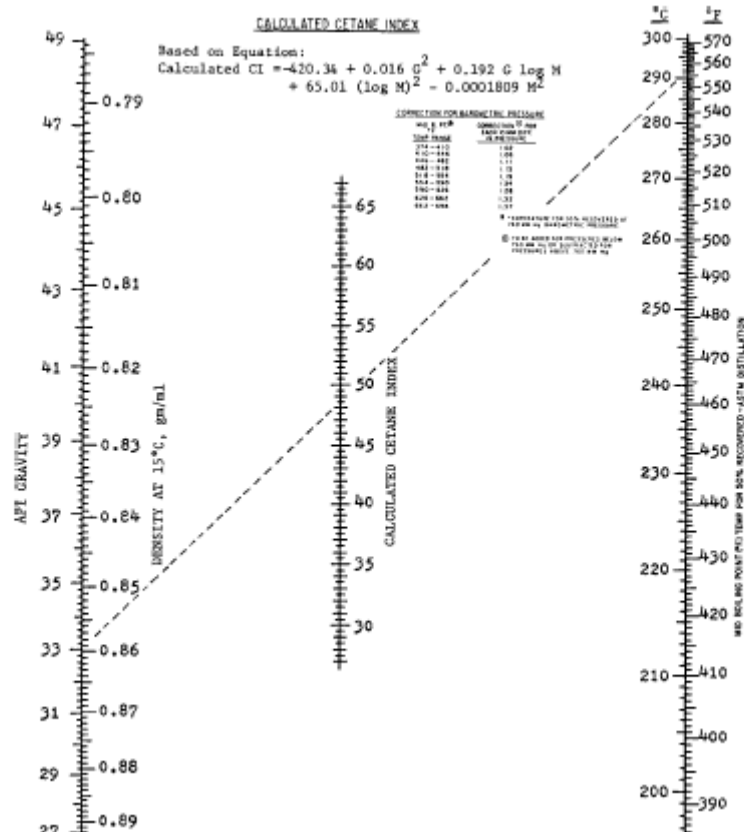


Figura 4-7 Nomograma usado para el cálculo del índice de cetano con base en la densidad y la temperatura de destilación del 50% del volumen del biodiesel.

De acuerdo con las normas para el diesel de petróleo, el valor mínimo del índice de cetano es 45. Se puede apreciar que el biodiesel posee un valor mayor lo cual es resultado de sus mejores propiedades tanto físicas como químicas.

El mayor valor obtenido para el biodiesel es una consecuencia de que los ácidos grasos son cadenas lineales (parafinas) y entre mayor sea el contenido de dichas cadenas lineales mayor será el valor del índice de cetano. El diesel de petróleo contiene además de cadenas lineales, cadenas ramificadas que reducen dicho valor pero a cambio mejoran las propiedades en frío del combustible, es decir, disminuye la temperatura a la cual se congela el diesel.

Cuando las cadenas son altamente lineales, estas se empaquetan muy bien y cristalizan cuando disminuye la temperatura. Por este motivo, el biodiesel no tiene buenas propiedades en frío pero por el

contrario, tiene un alto valor de cetano. En la práctica, el índice de cetano mejora el quemado del combustible y se evita la emisión de humo negro cuando se enciende el motor. Debido a sus buenas propiedades lubricantes, es común que el biodiesel se mezcle con el diesel de petróleo para mejorar el índice de cetano de este último. Las mezclas que más se usan son diesel (80% volumen)/biodiesel (20% volumen), conocido generalmente como B20 y diesel (95% volumen)/biodiesel (5% volumen), que se conoce como B5.

De esta forma, con el desarrollo de este trabajo se propone una alternativa para el uso de aceites de cocina gastados. En una ciudad como el D.F., con una población de 8.5 millones de habitantes aproximadamente, el número de locales comerciales que utilizan y desechan aceite es muy grande, lo que constituye un problema para procesar el aceite residual. La saponificación es una alternativa para reusar las grasas y aceites usados, pero debido al superávit que se tiene de este producto de desecho, la transesterificación puede ayudar a solucionar parte del problema de su reutilización y al mismo tiempo crear un combustible que sustituya al menos parcialmente el diesel de petróleo. La gran ventaja del biodiesel es que no adiciona CO₂ a la atmósfera ayudando a la reducción de este contaminante.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en la experimentación realizada se concluye que:

La metodología de la superficie de respuesta basada en un diseño central compuesto empleada para el análisis de resultados fue adecuada para describir el comportamiento de los datos experimentales obtenidos a partir de la transesterificación del aceite de piñón y el aceite gastado de cocina.

El modelo polinomial obtenido para la síntesis de biodiesel a partir de ambos tipos de aceites tiene un buena reproducibilidad y para los dos casos el coeficiente de variación es menor al 10% por lo que se considera como adecuado.

La relación molar de alcohol/aceite fue la variable más significativa tanto para el aceite de piñón como para el gastado. El valor óptimo de esta relación en los dos casos fue de 6:1 mientras que la temperatura de reacción y la concentración del catalizador tienen un efecto menos notorio que la relación molar de alcohol/aceite.

El escalamiento a nivel de planta piloto del aceite gastado de cocina se realizó por triplicado obteniendo en los casos un rendimiento mayor a 90%. La densidad del biodiesel de los tres lotes producidos fue constante e igual a 0.86 g/cm^3 . El índice de cetano promedio para los tres lotes de biodiesel fue 49.

La transesterificación de aceites gastados es una herramienta útil para aprovechar y reusar el aceite residual que se obtiene de la preparación de alimentos. Con ello, se contribuye a la creación de un combustible alternativo al diesel de petróleo ayudando a reducir la contaminación ambiental.

Como recomendaciones para trabajos futuros, se tienen las siguientes:

Evaluar el desempeño del biodiesel sintetizado realizando pruebas de motoquímica para conocer los gases que se emiten al quemar este combustible.

Realizar mezclas de diesel de petróleo con biodiesel y estudiar su comportamiento en motores convencionales.

Transesterificar distintos tipos de aceite que no sean usados para el consumo humano. Sintetizar catalizadores heterogéneos para producir biodiesel y desarrollar procesos de manera continua en sustitución de los procesos por lotes.

Referencias bibliográficas.

Aceite de canola: <http://www.krol.com.ar/> (Consultada en Mayo de 2011).

Aceite de colza: http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_de_colza (Consultada en Mayo de 2011).

Aceite de girasol: http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_de_girasol (Consultada en Mayo de 2011).

Aceite de palma: http://es.wikipedia.org/wiki/Aceite_de_palma (Consultada en Mayo de 2011).

Aceite de piñón: <http://www.bio-ter.5u.com/PINON/pinon.html> (Consultada en Mayo de 2011).

Aceite de soya: <http://www.enbuenasmanos.com/articulos/muestra.asp?art=1173> (Consultada en Mayo de 2011).

Aksoy, H. A., Becerik, I., Karaosmanoglu, F., Yamaz, H. C., Civelekoglu, H. Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. *Fuel* 69 (5) (1990) 600-603.

Andersen, A. J. C. Refinación de Aceites y Grasas Comestibles. Compañía Editorial Continental México, D. F. 1962.

Arango, G. J. Metabolitos Primarios de Interés Farmacognóstico. Universidad de Antioquía. Medellín, Colombia. 2002.

Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos: www.epa.gov/espanol/ (Consultada en Mayo de 2011).

Agencia Internacional de Energía: www.iea.org. (Consultada en Mayo de 2011).

Bajwa, U., Bains, G. S. Studies on the glycerolysis of groundnut oil and cottonseed oil. *Journal of Food Science and Technology* 24 (2) (1987) 81-83.

Beg, Q., Sahai, V., Gupta, R. Statistical media optimization and alkaline protease production from *Bacillus mojavensis* in a bioreactor. *Process Biochemistry* 39 (2) (2003) 203–209.

Canakci, M., van Gerpen, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASABE* 44 (6) (2001) 1429-1436.

Canakci, M., van Gerpen, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASABE* 42 (5) (1999) 1203-1210.

Carrín, M. E., Crapiste, G. H. Mathematical modeling of vegetable oil-solvent extraction in a multistage horizontal extractor. *Journal of Food Engineering* 85 (3) (2008) 418-425.

Castro, P., Coello, J., Castillo, L. Opciones para la Producción y Uso del Biodiesel en el Perú. Editorial Soluciones Prácticas-ITDG. Lima, Perú. 2007.

Climent, M. J., Iborra, S., Morera, I., Encinas, S. Química Orgánica. Principales Aplicaciones Industriales. Primera Edición. Limusa-Universidad Politécnica de Valencia. México, D.F. 2010.

Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., Ishizaki, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry* 37 (1) (2001) 65-71.

Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management* 44 (13) (2003) 2093-2109.

Dorado, M. P., Ballesteros, E., López, F. J., Mittelbach, M. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Brassica carinata* oil for biodiesel production. *Energy and Fuels* 18 (1) (2004) 77-83.

FACT. Fuels from Agricultural in Communal Technology. 2009. www.fact-foundation.com

Ficha técnica *Jatropha curcas*: www.jatrophacurcasweb.com.ar/docs/ficha_tecnica_200807.pdf (Consultada en Mayo de 2011).

Filip, V., Zajic, V., Smidrkal, J. Methanolysis of rapeseed oil triglycerides. *Revue Française des Corps Gras* 39 (3-4) (1992) 91-94.

Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (10) (1986) 1375-1380.

Freedman, B., Pryde, E. H., Mounts, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61 (10) (1984) 1638-1643.

Frondel, M., Peters, J. Biodiesel: a new oilorado? *Energy Policy* 35 (3) (2007) 1675-1684.

Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (5) (2001) 405-416.

Graille, J., Lozano, P., Pioch, D., Geneste, P. Tests of alcoholysis of vegetable oils with natural catalysers for the production of diesel fuels. *Oléagineux* 40 (5) (1985) 271-276.

- Guerrero-García, A. Cultivos Herbáceos Extensivos. Quinta Edición. Editorial Mundi-Prensa. Madrid, España. 1992.
- Halim, S. F. A., Kamaruddin, A. H., Fernando, W. J. N. Continuous biosynthesis of biodiesel from waste cooking palm oil in a packed bed reactor: optimization using response surface methodology (RSM) and mass transfer studies. *Bioresource Technology* 100 (2) (2009) 710-716.
- Hernández-Alvarado, A. K. Planta de Refinación y Producción de Biodiesel a Partir de la Transesterificación de Aceites Usados. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F. 2009.
- Hoydonckx, H. E., De Vos, D. E., Chavan, S. A., Jacobs, P. A. Esterification and transesterification of renewable chemicals. *Topics in Catalysis*.27 (1-4) (2004) 83-96.
- Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tüter, M., Ertekin, S. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy and Fuels* 10 (4) (1996) 890-895.
- Kartika, I. A., Pontalier, P. Y., Rigal, L. Extraction of sunflower oil by twin screw extruder: screw configuration and operating condition effects. *Bioresource Technology* 97 (18) (2006) 2302-2310.
- Khan, A. K. Research into Biodiesel Kinetics and Catalyst Development. Bachelor thesis. University of Queensland. Brisbane, Australia, 2002.
- Kulkarni, M. G., Dalai, A. K. Waste cooking oil – an economical source of biodiesel: a review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45 (9) (2006) 2901-2913.
- Kusdiana, D., Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80 (5) (2000) 693-698.
- Lawson, H. Aceites y Grasas Alimentarios. Tecnología, Utilización y Nutrición. Primera Edición. Acribia. Zaragoza, España. 1999.
- Lee, D. S., Noh, B. S., Bae, S. Y., Kim, K. Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics. *Analytica Chimica Acta* 358 (2) (1998) 163-175.
- Lee, K.T., Mohtar, A. M., Zainudin, N. F., Bhatia, S. Optimum conditions for preparation of flue gas desulfurization absorbent from rice husk ash. *Fuel* 84 (2-3) (2005) 143–151.
- Liu, K. S. Preparation of fatty-acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71 (11) (1994) 1179-1187.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., Goodwin, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (14) (2005) 5353-5363.
- Ma, F., Hanna, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 (1) (1999) 1-15.
- Matthys, D. Producing Biodiesel. A Simple Affair? A Practical Guide to Read Before Building your Plant. American Soybean Association. Ghent, Belgium. 2003.

- Meher, L. C., Sagar, D. V., Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (3) (2006) 248-268.
- Mittelbach, M., Silberholz, A., Koncar, M. In Novel aspects concerning acid-catalyzed alcoholysis of triglycerides, *Oils, Fats and Lipids, Proceedings of the 21st World Congress of the International Society for Fats Research, The Hague, October 1995*, 497-499.
- Montgomery, D.C. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons. New York, USA. 2001.
- Mortimer, C. *Química*. Ed. Iberoamericana. México, D.F. 2001.
- Nye, M. J., Willianson, T. W., Deshpande, S., Schrader, J. H., Snively, W. H., Yurkewich, T. P., Frech, C. R. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. *Journal of the American Chemical Oil Chemists' Society* 60 (8) (1983) 1598-1601.
- Pemex. *Producción de biodiesel: estudio de la cinética de un proceso sustentable con enfoque de ciclo de vida*. 2008.
- Pimentel, D., Patzek, T. W. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural Resources Research* 14 (1) (2005) 65-76.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. M. Tranesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society* 9 (3) (1998) 199-210.
- Schuchardt, U., Vargas, R. M., Gelbard, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *Journal of Molecular Catalysis* 109 (1) (1996) 37-44.
- Srivastava, A., Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4 (2) (2000) 111-133.
- Suppes, G. J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J. B., Mason, M H., Heppert, J. A. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78 (2) (2001) 139-146.
- Szybist, J. P., Song, J., Alam, M., Boehman, A. L. Biodiesel combustion, emissions and emission control. *Fuel Processing Technology* 88 (7) (2007) 679-391.
- Schwab, A. W., Baghy, M. O., Freedman, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66 (10) (1987) 1372-1378.
- Tanaka, Y., Okabe, A., Ando, S. Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids. US Patent 4,303,590. 1981.
- Tiwari, A.K., Kumar, A., Raheman, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy* 31 (8) (2007) 569–575.
- van Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* 86 (10) (2005) 1097-1107.

Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Zhang, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management* 48 (1) (2007) 184-188.

Yuan, X., Liu, J., Zeng, G., Shi, J., Tong, J., Huang, G. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. *Renewable Energy* 33 (7) (2008) 1678–1684.

Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* 89 (1) (2003a) 1-16.

Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* 90 (3) (2003b) 229-240.

Zhang, J., Jiang, L. Acid-catalyzed esterification of *Zanthoxylum bungeanum* seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Bioresource Technology* 99 (18) (2008) 8995-8998.

Zhou, W., Konar, S. K., Boocock, D. G. V. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80 (4) (2003) 367-371.