



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



DEPARTAMENTO DE BIOQUÍMICA-ALIMENTOS

PRODUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE BIODIESEL POR LOS MÉTODOS
ÁCIDO BASE Y ALCALINO A PARTIR DE ACEITES VEGETALES
RECICLADOS CARACTERIZADOS

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO FARMACOBÍOLOGO

PRESENTA

p.Q.F.B. CORONA BERISTAIN LUIS ENRIQUE

DIRECTOR DE TESIS

DRA. CABRERA HILERIO SANDRA LUZ

ASESOR DE TESIS

DRA. CAMARILLO JIMÉNEZ ELSA A.

Diciembre, 2014.

ÍNDICE

No.	Contenido	Pág.
	Índice de figuras	A
	Índice de tablas	A
	Abreviaturas	B
	Resumen	C
1.	Introducción	1
2.	Antecedentes	2
2.1	Dependencia del petróleo.....	2
2.2	Cambio climático.....	4
2.3	Biocombustibles como alternativa energética.....	5
2.4	Biodiesel a partir de aceites reciclados.....	7
2.5	Método alcalino.....	8
2.6	Método ácido-base.....	9
2.7	Calidad del biodiesel B100 para su uso como biocombustible.....	10
2.8	Ventajas y desventajas del biodiesel.....	11
2.9	Cambios físicos y químicos del aceite durante el freído.....	11
2.10	Determinación del poder calorífico del Biodiesel (B100).....	14
2.11	Caracterización química de los aceites.....	15
3.	Justificación.....	18
4.	Objetivos.....	19
4.1	Objetivo general.....	19
4.2	Objetivos particulares.....	19
5.	Diagrama de trabajo.....	20
6.	Materiales y métodos.....	21
6.1	Material.....	21
6.2	Método.....	21
7.	Metodología.....	22
7.1	Obtención de la materia prima.....	22
7.2	Acondicionamiento de la materia prima.....	22

7.3	Caracterización de los aceites.	22
7.4	Obtención del biodiesel por el método alcalino.	22
7.5	Obtención de biodiesel por el método ácido-base.	23
7.6	Evaluación del rendimiento de los métodos de producción de biodiesel. . .	24
7.7	Estándares de calidad del biodiesel.	24
7.8	Determinación del poder calorífico.	25
8.	Resultados y discusión.	26
8.1	Caracterización de los aceites reciclados.	26
8.1.1	Índice de acidez.	26
8.1.2	Índice de peróxidos.	27
8.1.3	Índice de saponificación.	28
8.1.4	Índice de yodo.	29
8.2	Producción y evaluación del rendimiento de biodiesel por el método alcalino.	30
8.3	Producción y evaluación del rendimiento del biodiesel por el método ácido-base.	32
8.4	Estándares de calidad en la producción del biodiesel.	34
8.5	Determinación del poder calorífico.	36
9.	Conclusiones.	38
10.	Recomendaciones.	39
11.	Bibliografía.	40
12	Anexos.	46
Anexo I	Estándares de calidad del biodiesel.	46
Anexo II	Producción mundial de biodiesel.	48
Anexo III	Principales fuentes de emisión de gase de efecto invernadero.	48
Anexo IV	Producción de energía por sector.	50
Anexo V	Calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática.	51

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1.	Reacción de transesterificación.	9
Figura 2.	Producción mundial de biodiesel.	48
Figura 3.	Fuentes de emisión de CO ₂ .	48
Figura 4	Fuentes de emisión de CO ₂ al utilizar combustibles fósiles.	49
Figura 5.	Emisión nacional de contaminantes por categoría de fuente.	49
Figura 6.	Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante.	50
Figura 7.	Producción de energía por sector.	50
Figura 8.	Esquema de calorímetro isoperibólico de bomba estática.	51

ÍNDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Parámetros y referencias para el control de la calidad del biodiesel.	10
Tabla 2.	Calor de combustión de diferentes tipos de biodiesel.	15
Tabla 3.	Métodos utilizados para cada determinación.	21
Tabla 4.	Resultados del índice de acidez de los diferentes aceites reciclados.	27
Tabla 5.	Resultados del índice de peróxidos.	27
Tabla 6.	Resultados del índice de saponificación.	28
Tabla 7.	Resultados del índice de yodo.	29
Tabla 8.	Producción de biodiesel, glicerina y su rendimiento por el método alcalino.	30
Tabla 9.	Producción de biodiesel, glicerina y su rendimiento por el método ácido-base.	32
Tabla 10.	Estándares de calidad en la producción de biodiesel de los diversos aceites mediante el método alcalino	35
Tabla 11.	Estándares de calidad en la producción de biodiesel de los diversos aceites mediante el método ácido-base	35
Tabla 12.	Resultados de poder calorífico de biodiesel a partir de aceites reciclados de soya, canola y maíz.	37
Tabla 13.	Estándares de calidad del biodiesel (B100)	46

ABREVIATURAS

AGL	Ácidos grasos libres
Al₂O₃	Trióxido de Aluminio
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
CaO	Oxido de Calcio
CO₂	Dióxido de Carbono
EN	Estándares Europeos
FAME	Éster metílico de ácidos grasos
HCl	Ácido Clorhídrico
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
H₃PO₄	Ácido Fosfórico
KOH	Hidróxido de Potasio
MgO	Oxido de Magnesio
NaOH	Hidróxido de Sodio
RSO₃	Sulfito
SO₄/ZrO₂	Mezcla de Sulfato y Dióxido de Circonio
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
WO₃/ZrO₂	Mezcla de Trióxido de Wolframio y Dióxido de Circonio

Resumen

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, de una u otra forma lo usamos cada día de nuestra vida, sin embargo el uso excesivo del petróleo ha provocado diversos problemas de ámbito social, cultural, económico y ecológico. Una alternativa que ofrece la biotecnología ante esta dependencia, es el uso de biocombustibles. El objetivo de este estudio fue obtener un biocombustible a partir de aceites vegetales reciclados de maíz, soya, canola, mezcla de soya y canola así como una mezcla de varios aceites, a los cuales se les determinaron las características fisicoquímicas, como: índice de acidez, índice de saponificación, índice de peróxidos y de yodo. La producción de biodiesel fue realizada por los métodos: alcalino con NaOH y ácido-base, las pruebas fisicoquímicas para evaluar la calidad del biodiesel fueron: pH, densidad, viscosidad, de acuerdo al Reglamento Técnico Centroamericano 2008, así como se determinó el poder calorífico del biodiesel obtenido para medir la eficiencia del biodiesel que tendrá durante la combustión completa. Al realizar la obtención de biodiesel mediante el método alcalino, se observa que el aceite reciclado de maíz aportó el rendimiento más alto de biodiesel (92.9%), con un pH de 7, densidad de 0.8823g/mL y viscosidad de 6.337mm²s, por otro lado, la muestra conformada por varios aceites reciclados aportó un rendimiento de 69.3%, sin embargo, fue la única muestra de la cual se obtuvo biodiesel mediante el método ácido-base, con un rendimiento de 83.4%, con un pH de 6.9, densidad de 0.8855g/mL y viscosidad de 4.511mm²s, al caracterizar la muestra conformada por una mezcla de varios aceites se obtuvieron los siguientes resultados; porcentaje de acidez: 0.16%, índice de peróxidos: 20 Meq/Kg, índice de yodo: de 79.8 gI₂/100g. Las pruebas de calidad fueron las sugeridas por el Reglamento Técnico Centroamericano 2008. El resultado del poder calorífico de biodiesel más favorable fue el obtenido de aceite reciclado de soya (49283.13 J/g).

1. Introducción

El agotamiento de las reservas de petróleo constituye un grave problema, pues al ritmo actual de consumo las reservas mundiales se agotarían en menos de 40 años. La alta dependencia que el mundo tiene del petróleo, la inestabilidad que caracteriza al mercado internacional y las fluctuaciones de los precios de este producto, han llevado a que se busquen nuevas formas de energía más económicas y renovables como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, y el uso de biocombustibles, entre otras (USDA, 2009). Por otro lado en México hay una carencia importante de programas que apoyen al procesamiento de residuos de aceite de cocina reciclado, reflejándose en la contaminación de aguas de ríos y océanos. Este evento es igual de grave que el de producción de gases de efecto invernadero ya que solo la mitad de los residuos de aceites de uso comestible son procesados en plantas de tratamiento de aguas residuales y la otra mitad se mezcla en ríos océanos y mares. Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético que está avanzando rápidamente, es el uso de los biocombustibles, como es el biodiesel, combustible que está formado por ésteres mono-alquilados de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites y grasas vegetales o animales que reúnen las especificaciones de la (ASTM D6751 y EN 14214-2003).

El uso de aceites vegetales reciclados es una de las alternativas más económicas para la producción de biodiesel y con su utilización se evitaría los gastos del tratamiento como residuo, además de contribuir a disminuir problemas de contaminación del agua por todo el aceite que se drena a los mantos acuíferos. Existen diversos métodos para la obtención del biodiesel de los cuales se han investigado ampliamente los métodos alcalino, ácido, enzimático, no catalítico y con exceso de alcohol (Narasimharao et al., 2007) y ácido-base (Ercolio et al., 2008). Para probar la calidad del biodiesel se debe de tomar en cuenta las determinaciones propuestas por la ASTM D 6751-07 y EN 14214:2003 para el buen funcionamiento y calidad del biodiesel (B100).

2. ANTECEDENTES

La sociedad de consumo que se creó en los países industrializados dependió (y depende) en gran medida del uso doméstico de la electricidad. El alumbrado artificial modificó la duración y distribución horaria de las actividades individuales y sociales, de los procesos industriales, del transporte y de las telecomunicaciones. Para satisfacer estos requerimientos se utilizan diferentes fuentes de energía como el carbón y el petróleo, pero también el gas, la energía nuclear, la hidráulica, el viento, el mar, el sol y la biomasa. Sin embargo, la electricidad, por ser un producto derivado, comienza una mayor producción cuando el carbón, el petróleo y el gas le sirven de materia prima (Canakci et al., 2008). Aunque hoy se utilice menos, el carbón fue el combustible por excelencia en los países más desarrollados hasta que cedió esta condición al petróleo, a inicios del siglo XX. Ambos constituyen fuentes de energía no renovables, es decir, que llegará un momento en que se agotarán. Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético, es el uso de los biocombustibles como lo es el biodiesel (Demirbas et al., 2008). Cuando Rudolf Diesel diseñó su prototipo de motor diesel cien años atrás, lo hizo funcionar con aceite de maní. Él vislumbraba que los motores diesel operarían a base de una variedad de aceites vegetales. A mediados de los 70, la escasez de combustible en los Estados Unidos estimuló el interés en diversificar sus fuentes y con ello el interés en desarrollar biodiesel como una alternativa al fabricado con petróleo (Johnston et al., 2007).

2.1 Dependencia del petróleo

El petróleo tiene mayor cantidad energética que el carbón, es más fácil de transportar y produce menos residuos durante la combustión. Hasta ahora ha sido más fácil de extraer, por eso, su consumo se impuso a partir de la Segunda Guerra Mundial, dando origen a la llamada era del petróleo (Pahl et al., 2005). Sin embargo, el uso del carbón y del petróleo no sólo representa el uso de combustibles no renovables y un aumento periódico en el costo de los mismos

sino también aumentan las emisiones de gases responsables del calentamiento global.

El petróleo es la fuente de energía más importante de la sociedad actual, y casi todo el mundo lo necesita, de una u otra forma lo usamos cada día de nuestra vida, nos proporciona fuerza, calor y luz; lubrica la maquinaria y produce alquitrán para asfaltar la superficie de las carreteras y de él se fabrican una gran variedad de productos químicos que hacen más comfortable la vida diaria (Johnston et al., 2007).

A pesar de lo indispensable que resulta en nuestra vida, el uso del petróleo hoy está seriamente cuestionado por la contaminación derivada de su combustión, generando un problema asociado ya que los países occidentales no lo poseen en cantidad suficiente y dependen de países en conflicto con regímenes inestables que no garantizan su suministro, circunstancia que se ha convertido en permanente fuente de conflictos. Los recursos deseados están controlados en gran medida por países islámicos poco afines a la sociedad occidental (Girard et al., 2006).

Tal como lo menciona Girard et al., (2006); otras consecuencias asociados al uso desmedido del petróleo son las siguientes:

1. Deterioro medioambiental generalizado (efecto invernadero, deforestación, desertización, contaminación, agotamiento de los recursos, extinción de especies, pérdida de biodiversidad, disminución de la capa de ozono, incremento de residuos tóxicos y radioactivos, etc.).
2. Excesiva ocupación de espacios.
3. Sobreexplotación de acuíferos y contaminación del agua.
4. Migraciones a gran escala.
5. Tendencia al modo de vida urbano y a la pérdida de contacto con la naturaleza, con un crecimiento desmesurado de los suburbios de las grandes ciudades.
6. Guerras, invasiones y represión en países pobres.

7. Desigualdad entre ricos y pobres.
8. La globalización: el poder en manos de grandes corporaciones.
9. Problemas de salud.

Actualmente, el agotamiento de las reservas de petróleo constituye un grave problema, pues al ritmo actual de consumo las reservas mundiales se agotarían en menos de 40 años. La alta dependencia que el mundo tiene del petróleo, la inestabilidad que caracteriza al mercado internacional y las fluctuaciones de los precios de este producto, han llevado a que se busquen nuevas formas de energía más económicas y renovables como la energía solar, eólica, hidroeléctrica, y el uso de biocombustibles, entre otras (USDA, 2009).

2.2 El cambio climático

El calentamiento global es uno de los problemas más grandes que la humanidad no ha podido solucionar. La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), tiene como propósito concientizar a todos los gobiernos del mundo sobre el calentamiento global, ya que atribuye directa o indirectamente a la actividad humana como principal culpable del cambio en la composición de la atmósfera. En el actual modelo energético, que es un sistema abierto, el hombre adiciona a la atmósfera elevadas cantidades de (CO_2) a un ritmo tal que la naturaleza es incapaz de procesar dicho compuesto. Este CO_2 de origen antropogénico se debe básicamente al cambio en el uso del suelo (principalmente por la deforestación) y a las emisiones por el uso de los combustibles fósiles (Narvaez et al., 2007).

Como consecuencia del aumento de CO_2 en la atmósfera, la radiación térmica alcanza a la tierra atravesando la atmósfera con más facilidad comparada con la radiación térmica que la tierra transfiere al espacio, produciendo un calentamiento en todo el planeta. Este fenómeno es conocido como “el efecto invernadero”.

Narvaez et al., (2007) atribuye al calentamiento global los impactos climáticos con las siguientes consecuencias:

1. Ascenso del nivel del mar.
2. Incremento de los fenómenos meteorológicos extremos tales como: lluvias torrenciales, sequías, deshielos, tormentas tropicales (huracanes y tsunamis), olas de calor y de frío.
3. Extinción de especies y destrucción de ecosistemas.
4. Acidificación de los océanos.
5. Crisis sociales y económicas.

Otras organizaciones como el IPCC (Panel Intergubernamental de Cambio Climático), la OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) han confirmado que el calentamiento del planeta podría significar costos que alcancen hasta un 20% del PIB de la economía mundial, aún a las mejores tasas de crecimiento económico convencional, los daños ocasionados a las sociedades por la variación significativa del clima superan por mucho a otras crisis económicas que se han presentado a lo largo de la historia (Canakci et al., 2001; Darnoko et al., 2000).

Es necesario que los países tomen medidas para un reparto adecuado y justo de la energía, así como frenar el incremento en la demanda de combustibles fósiles, aumentar la diversidad del abastecimiento energético y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Una alternativa viable es el uso de la llamada “Energía verde” o “Energía renovable” que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales. Entre las energías renovables se cuentan la eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz, solar, la biomasa y los biocombustibles (Kouzu et al., 2012).

2.3 Biocombustibles como alternativa energética

Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético que está avanzando rápidamente, es el uso de los biocombustibles, los cuales se han

ido desarrollando poco a poco y se encuentran como tecnologías alternas y compatibles con el ambiente, como los son el bioetanol y el biodiesel (Demirbas et al., 2008).

Los biocombustibles se definen como aquellos combustibles obtenidos a partir de biomasa que se encuentran en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Se emplean en calderas para la producción de calor y electricidad o en motores de combustión interna, en cuyo caso se denominan biocombustibles (Moser et al., 2009).

Una rama de los biocombustibles la constituye el bioetanol obtenido de materias primas azucaradas (caña, remolacha), amiláceas (maíz, yuca) o la celulosa. El proceso a partir de almidón y la celulosa es más complejo que a partir de sacarosa, pues implica procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima (algunas veces residuos vegetales de otros procesos), que pueden consistir en una combinación de trituración, pirólisis y ataque con ácidos y otras sustancias, para que la biomasa pueda ser luego atacada por enzimas hidrolizantes en reactores de fermentación (Iwuoha et al., 1996).

Otra rama de biocombustibles está constituida por el biodiesel, combustible que está formado por ésteres mono-alcilados de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites y grasas vegetales o animales que reúnen las especificaciones ASTM D6751 y EN 14214-2003 (Iwuoha et al., 1996). Hay dos tipos de presentaciones de biodiesel; mezcla de biodiesel-diésel y biodiesel puro. La mezcla de biodiesel-diésel más común es la que tiene 20% de biodiesel y 80% de diésel, más conocida como B20. Pero en algunos países industrializados ha sido usado con eficacia en mayores proporciones (B30), e incluso en su forma pura (B100). El biodiesel también se usa como combustible para calefacción según la Sociedad Americana para la Prueba de Materiales (ASTM) (Reglamento técnico, 2008). El biodiesel es obtenido inicialmente a partir de plantas oleaginosas convencionales, tales como la palma africana, la soja, la colza; o a partir de oleaginosas alternativas como: *Jatropha curcas*, *Cynara cardunculus*,

Ricinus communis, microalgas y aceite vegetal o animal reciclado (Iwuoha et al., 1996; Galeano et al., 2012).

2.4 Biodiesel a partir de aceite reciclado

En la actualidad las actividades de preparación de alimentos implican la generación de aceites vegetales residuales, los cuales, debido a la falta de normatividad y conciencia ambiental son dispuestos de manera indirecta a las líneas de drenaje municipal ocasionando con ello serios problemas de contaminación. Por otro lado en México hay una carencia importante de programas que apoyen al procesamiento de residuos de aceite de cocina reciclado, reflejándose en la contaminación de aguas de ríos y océanos. Este evento es igual de grave que el de producción de gases de efecto invernadero ya que solo la mitad de los residuos de aceites de uso comestible son procesados en plantas de tratamiento de aguas residuales y la otra mitad se mezcla en ríos océanos y mares. Esto quiere decir que miles de litros de aceite quemado no están siendo procesados, produciendo así lo que se conoce como contaminación hídrica (Caballero et al., 2012).

Una alternativa que ofrece la biotecnología es la utilización de estos aceites para la producción de biodiesel. La producción mundial de biodiesel demuestra que este biocombustible ha emergido como una alternativa real y complementaria al diésel del petróleo como lo demuestran los datos de producción del año 2011 para los Estados Unidos así como los países de la Unión Europea para el 2012, los cuales fueron de 1.1 billones de galones y 23.5 billones de galones, respectivamente (National Biodiesel Board, 2013; European Biodiesel Board, 2013). Comparado con el diésel de petróleo, el biodiesel reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono, no contiene hidrocarburos aromáticos ni azufre, no es tóxico, es altamente biodegradable y es renovable, ya que representa un ciclo del CO₂ en gran parte cerrado (aproximadamente del 78 %) pues es derivado de biomasa. Existen diversos métodos para la obtención del biodiesel de los

cuales se han investigado ampliamente los métodos alcalino, ácido, enzimático, no catalítico y con exceso de alcohol (Narasimharao et al., 2007) y ácido-base (Ercolio et al., 2008).

2.5 Método alcalino

El método más común para la obtención de biodiesel es la transesterificación de triglicéridos de aceite vegetal con metanol y un catalizador alcalino produciendo glicerol como subproducto (Figura 1). Para ello 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 la calidad. Además requiere de pasos posteriores de biodiesel para reducir su contenido de impurezas procedentes del proceso, principalmente resto de catalizador y de postratamiento de la glicerina para purificarla (Narasimharao et al., 2007).

Transesterificación

Aunque la esterificación es un proceso posible, el método utilizado comercialmente para la obtención de biodiesel es la transesterificación (también llamada alcoholólisis). Se basa en la reacción de moléculas de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular para producir ésteres y glicerina (que puede ser utilizada en cosmética, alimentación, farmacia, etc.). La reacción de transesterificación y las diferentes reacciones que tienen lugar en la transesterificación, se llevan a cabo en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3 a 1, reaccionando en la metanólisis 1 mol de triglicérido con 3 moles de alcohol (aunque se añade una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster metílico) (Ercolio et al., 2008).

El triglicérido es el principal componente del aceite vegetal o la grasa animal. Además, la formación de la base de la glicerina, inmiscible con los ésteres metílicos, juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción hacia los

productos, alcanzándose conversiones cercanas al 100% (Figura 1) (Galeano et al., 2012).

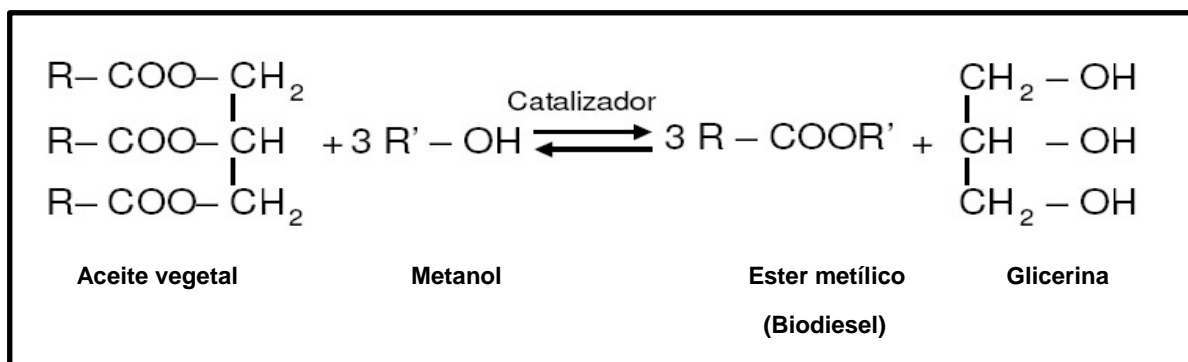


Figura 1. Reacción de transesterificación.

Cabe resaltar que es importante el uso de un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final, sin él no sería posible esta reacción. Los catalizadores pueden ser ácidos homogéneos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , RSO_3), ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2), básicos heterogéneos (MgO , CaO , $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$), básicos homogéneos (KOH , NaOH) o enzimáticos (Lipasas que forman parte de microorganismos como: *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*); de todos ellos, los catalizadores que se suelen utilizar a escala comercial son los catalizadores homogéneos básicos ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas (Ercolio et al., 2008).

2.6 Método ácido-base

Para producir biodiesel de forma eficiente a partir de aceites usados hay que evitar un gran problema: la formación de jabón. El jabón se forma durante la transesterificación alcalina catalizada debido a que los iones de sodio se combinan con los ácidos grasos libres. El jabón perjudica el rendimiento del proceso porque une a los metilésteres con el agua formando una emulsión, esos metilésteres se pierden en la fase de lavado; es más difícil separar el biodiesel del agua.

Es un procedimiento sencillo, la primera etapa no es la transesterificación, sino la esterificación. El siguiente paso después de la esterificación es la

transesterificación, pero en condiciones ácidas es mucho más lenta que en condiciones alcalinas y no se completa porque depende mucho más del equilibrio. La cantidad de metanol necesaria para que se completara la reacción encarecería el proceso ya que necesita mucho más de lo normal, por eso es necesaria la etapa alcalina (Narasimharao et al., 2007).

2.7 Calidad del biodiesel B100 para su uso como biocombustible

Para probar la calidad del biodiesel se debe de tomar en cuenta las determinaciones propuestas por la ASTM D 6751-07 así como la EN 14214:2003 para el buen funcionamiento y calidad del biodiesel (B100) (Reglamento técnico, 2008). En la siguiente tabla se muestran las características fisicoquímicas que debe mantener un biodiesel (B100).

Tabla 1. Parámetros y referencias para el control de la calidad del biodiesel.

Características	Unidades	Método de análisis	Valores de referencia.
pH		Potenciómetro	6.5-7.5
Densidad	Kg/L	ASTM D 1298	0.860 – 0.900
Viscosidad cinemática	mm ² / s	ASTM D 445	1.9-6.5
Punto de inflamación	°C	ASTM D 93	130.0 Mín.
Numero de cetano		ASTM D613	47 Mín.
Glicerina total	% masa	ASTM D6751-02	0.24 Máx.
Glicerina libre	% masa	ASTM D6751-02	0.02 Máx.

(Reglamento técnico, 2008)

2.8 Ventajas y desventajas del biodiesel

Actualmente, uno de los inconvenientes que han llamado la atención en la producción de biodiesel es el elevado costo en comparación con el diésel fósil, la mayoría de la industria que produce biodiesel utiliza como materia prima aceites vegetales refinados siendo este el 75% de costo total de producción (Lam et al., 2011). Además, la mayoría de los procesos empleados para la producción de biodiesel utilizan un catalizador básico homogéneo, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (Felizardo et al., 2006; Kulkarni y Dalai, 2006). Estos catalizadores presentan ciertas ventajas, como son: baja temperatura de reacción, alta conversión en tiempos cortos, disponibles y económicos. Sin embargo, el empleo de estos catalizadores se limita a aceites vegetales refinados que contengan menos de 0.5 % en peso de ácidos grasos libres, la utilización de aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres conduce al consumo del catalizador y al incremento del costo de purificación ya que los ácidos grasos libres son saponificados por el catalizador alcalino homogéneo produciendo exceso de jabón. Debido a ello es necesaria la búsqueda de fuentes de aceite vegetal no comestible, tales como el aceite vegetal reciclado, con la finalidad de asegurar la viabilidad económica en la producción de biodiesel (Endalew et al., 2011).

Diversos estudios que se han realizado sobre los aceites reciclados y han demostrado ser una alternativa para la producción de biodiesel, siempre y cuando se realicen estudios de caracterización a los aceites para poder demostrar científicamente el rendimiento que se obtendrá en el producto final, y de ser necesario utilizar métodos alternativos (Basumatary et al., 2012; NMX-F-030-SCFI-2011).

2.9 Cambios físicos y químicos del aceite durante el freído

Durante el freído, los aceites normalmente son sometidos a temperaturas entre 160°C y 190°C, en ocasiones, innecesariamente llegando por encima del punto de

humo, en presencia de aire y luz por tiempos relativamente largos con varias reutilizaciones. Estas condiciones causan cambios químicos que dependen principalmente de la composición del aceite (Kulkarni et al., 2006).

Las investigaciones realizadas por Paul et al. (1996), permiten establecer que durante la utilización de los aceites comestibles se presentan tres tipos de alteraciones químicas causadas por diversos agentes tales como la humedad del equipo de cocción y/o del material cocinado, el oxígeno del aire y el calor. Los componentes resultantes de estas alteraciones son: ácidos grasos libres, glicerol, monómeros, dímeros y polímeros oxidados, dímeros no polares, trímeros, epóxidos, componentes volátiles, dímeros y polímeros no oxidados (Paul, 2005).

A) Alteraciones termolíticas: Estas reacciones ocurren en ausencia de oxígeno y a muy altas temperaturas. Si los triglicéridos contienen ácidos grasos saturados, estos en ausencia de oxígeno se convierten en alcanos, alquenos y ácidos de cadena corta. Los ácidos grasos insaturados bajo estas condiciones producen dímeros y componentes policíclicos. Los ácidos grasos insaturados también reaccionan con otros ácidos grasos insaturados vía reacciones Diels-Alder, formando dímeros y trímeros (Nawar et al., 1984).

B) Alteraciones oxidativas: Los ácidos grasos insaturados pueden reaccionar con oxígeno molecular vía mecanismo de radicales libres. Los hidroperóxidos formados como productos primarios durante la reacción, pueden formar numerosos compuestos tales como isómeros que contienen grupos dienos conjugados. Los hidroperóxidos también producen muchas sustancias con distintos pesos moleculares de importancia biológica. Los radicales alcoxi, están formados vía ruptura del enlace O-O de hidroperóxidos. Estos radicales alcoxi pueden ganar o perder átomos de H para formar hidróxidos o ceto derivados respectivamente. Varias sustancias químicas como aldehídos, hidrocarburos, (semi aldehídos) y ácidos, se forman por la descomposición de los radicales alcoxi. En la presencia de

oxígeno del aire en exceso, los radicales alcoxi y peróxidos pueden ser transformados en compuestos dímeros y oligómeros (Kulkarni et al., 2006).

C) Reacciones hidrolíticas: El vapor producido durante la preparación de alimentos causa la hidrólisis de los triglicéridos, resultando en la formación de ácidos grasos libres, glicerol, monoglicéridos y diglicéridos. Estos compuestos se forman dependiendo de muchas variables entre las cuales están la temperatura a la que se eleva el aceite durante el freído, el tiempo, el número de re-usos de aceite, la composición inicial de los lípidos del aceite, la composición de los alimentos sometidos a fritura, el grado de insaturación del aceite y los aditivos entre otros (Ruiz et al., 2008)

La combinación de los productos de todas esas reacciones químicas, pueden generar compuestos indeseables formados durante el freído, los cuales tienen efectos toxicológicos desconocidos al ser consumidos. Todas las sustancias formadas durante el freído, poseen mayor polaridad que la inicial en el triglicérido, y esta polaridad es fácilmente cuantificable por cromatografía (Kulkarni et al., 2006).

El contenido de estas sustancias polares en los aceites, se incrementa al recalentarse el aceite. La calidad del aceite comestible después de varios freídos, generalmente se basa en el contenido de estas sustancias. La concentración de sustancias polares en el aceite fresco está usualmente entre 0.4 y 6.4 mg/100 g. Muchos países europeos tienen establecido el máximo contenido de polares en un nivel del 25% del aceite comestible usado, pudiendo ser descartados los aceites y las grasas cuando la fracción polar es superior a este valor (Kumar et al., 2011).

En algunos estudios realizados en aceite de girasol y oliva, se reporta que después de 20 freídas, el contenido de sustancias polares en el aceite de girasol se incrementó en 64% y que en el aceite de oliva se incrementó en 48%. Después de 40 freídas, el contenido de polares fue mayor al 25%. La cantidad y el tipo de productos indeseables formados durante el freído, afecta el desarrollo de las reacciones de transesterificación e igualmente cualquiera de las propiedades del

biodiesel, por lo tanto es importante conocer la cantidad de estos productos, especialmente, el tipo de componentes polares que se forman durante el freído.

Dado que estos componentes pueden afectar el rendimiento en la formación de alquilésteres, algunos autores como Demirbas (2009), Supple et al. (2002) y Wang et al. (2005), recomiendan realizar un tratamiento previo a aceite usado de cocina, con el fin de eliminarlos y luego proceder a la etapa de transesterificación.

Además de las alteraciones químicas de los aceites, se han observado cambios en el color, incremento en la viscosidad, en el calor específico, en la tensión superficial y en la tendencia del aceite a formar espuma (Mittelbach et al., 1999).

Por ello deben realizarse estudios de caracterización de los aceites reciclados de cocina para determinar los parámetros como índice de yodo, acidez, peróxidos entre otros para mejorar el rendimiento y calidad del biodiesel.

2.10 Determinación del poder calorífico del Biodiesel (B100)

Para medir la eficiencia del biodiesel que tendrá durante la combustión es necesario determinar el poder calorífico, ya que permite conocer la cantidad de energía obtenida durante la combustión completa de un material en presencia de oxígeno hasta la formación de CO_2 (g) y H_2O (L). Este tipo de reacción es llevada a cabo en un calorímetro de combustión de bomba estática, el cual consiste de un reactor calorimétrico, bomba de combustión, cubeta calorimétrica con recubrimiento de cromo que esta inducida en una chaqueta calorimétrica que se encuentra aislada en una caja de madera y poliuretano así como un baño de agua circundante a temperatura constante (Flores, et al., 2004).

Como la reacción de combustión es un proceso exotérmico, el poder calorífico se determina a partir de la medición del incremento total de temperatura durante el experimento (Levine, 2004)

La tabla 2, muestra algunos valores de referencia del calor de combustión para algunos tipos de biodiesel.

Tabla 2. Calor de combustión de diferentes tipos de biodiesel.

Tipo de biodiesel	Calor de Combustión (MJ/Kg)
Ester metílico de soya	39.8
Ester etílico de soya	40.0
Ester butílico de soya	40.7
Ester metílico de girasol	35.2
Ester metílico de canola	40.1
Ester etílico de canola	41.4

(González, 2010)

El poder calorífico determina el biodiesel con mayor capacidad en términos de combustión completa, dicho biodiesel es el que tiene un mayor aporte de energía. Por ejemplo si se compara el poder de combustión de biodiesel obtenido de diversos tipos de aceites (Tabla 2) se puede observar que el de canola posee un contenido energético mayor (41.4 MJ/kg) comparado con el obtenido de aceite de soya (39.8 MJ/kg), a pesar de la diferencia que es poca el biodiesel a partir de aceite de canola aporta mayor cantidad de energía durante la combustión (González, 2010).

2.11 Caracterización química de los aceites

Las determinaciones más importantes para la caracterización química de los aceites reciclados son, índices de acidez, peróxidos, saponificación y yodo. Al obtener los valores de caracterización de aceites reciclados se facilitará la elección del método de producción del biodiesel.

Las determinaciones necesarias para la caracterización son:

Índice de acidez: Se emplea de acuerdo a la titulación con el fundamento de ácido-base, usando como solución conocida (titulante) al hidróxido de sodio y con fenolftaleína como indicador de pH para la región neutra (pH: 7). Llegado al punto de titulación, se realizan las operaciones de comparación entre la molaridad y volumen del titulante. El resultado de esta titulación es directamente proporcional a los ácidos grasos libres que se encuentran en aceite (NMX-F-030-SCFI-2011).

Índice de peróxidos: Es igual a los miliequivalentes de oxígeno activo contenidos en un kilogramo de grasa, calculados a partir del yodo liberado del yoduro de potasio, operando en las condiciones especificadas según la metodología analítica. Las sustancias que oxidan al yoduro de potasio en las condiciones descritas, se consideran peróxidos u otros productos similares provenientes de la oxidación de las grasas, por lo cual el índice obtenido es considerado, con una aproximación bastante aceptable, como una expresión cuantitativa de los peróxidos de la grasa muestra (NMX-F-030-SCFI-2011).

Índice de saponificación: Es una reacción que se lleva en dos partes y por tanto es hecha con el fundamento de una titulación residual, se hace reaccionar hidróxido de sodio para llevar a cabo el proceso de saponificación. Como resultado, se encuentran ácidos grasos libres (AGL) saponificados y con un consumo de la molécula del hidróxido de sodio (NMX-F-030-SCFI-2011).

Índice de yodo: es una determinación de las insaturaciones presentes en los ácidos grasos que conforman un triglicérido (dobles enlaces). Los ácidos grasos no saturados son líquidos a temperatura ambiente. El índice de yodo está relacionado con el punto de fusión o dureza así como densidad de la materia grasa, y se define como los gramos de halógeno calculados en yodo que pueden fijar bajo ciertas condiciones 100 gramos de grasa (NMX-F-030-SCFI-2011).

Los aceites comestibles contienen más del 50% de ácidos grasos insaturados, dando índice de yodo relativamente altos. Existe relación entre el grado de insaturación y el grado de enranciamiento, puesto que los glicéridos de ácidos grasos con dos o tres dobles enlaces son más sensibles a la oxidación (NMX-F-030-SCFI-2011).

En investigaciones anteriores acerca de obtención de biodiesel se ha reportado el uso diversas materias primas, las más utilizadas en la investigación son aceites vegetales obtenidos de oleaginosas por medios mecánicos o por medio de solventes, usando un solo método de obtención sea este alcalino, ácido o ácido-

base, entre otros. Dichos estudios miden la calidad del biodiesel según las Normas de calidad de la ASTM y EN, sin embargo en la presente investigación a diferencia de las ya reportadas, se realizó la producción de biodiesel a partir de 5 tipos de aceites reciclados de cocina, incidiendo en la caracterización de los aceites para la elección del mejor método de obtención del combustible, de igual manera se estudiaran dos métodos de obtención (alcalino y ácido-base) para su evaluación. Y se evaluó el rendimiento del biodiesel en términos de combustión mediante la determinación del poder calorífico, al biodiesel obtenido de aceites reciclados de maíz, soya y canola. Cabe mencionar que el poder calorífico de este biodiesel no ha sido reportado en la literatura.

3. JUSTIFICACIÓN

La enorme dependencia por los combustibles fósiles ha provocado cambios muy marcados en los diversos ecosistemas que conforman a nuestro planeta. Una de las principales preocupaciones es el cambio climático, resultado de los gases de efecto invernadero generados por dichos combustibles fósiles.

Dicho lo anterior, este trabajo tiene como justificación ser una alternativa más a la dependencia de combustibles de origen fósil, si bien no se puede sustituir aun el consumo de combustibles fósiles, los biocombustibles son una posible solución al gran problema de contaminación ambiental y cambios climáticos. Por otro lado, la utilización de aceites usados de cocina como materia prima para elaboración de biodiesel disminuye la contaminación de ríos, océanos, mares y reduce el daño provocado a especies marinas a causa de la contaminación de su hábitat. En este estudio se plantea la producción y evaluación de biodiesel por los métodos ácido base y alcalino a partir de aceites vegetales reciclados y caracterizados que permitan la mejor elaboración de biodiesel.

4. OBJETIVOS

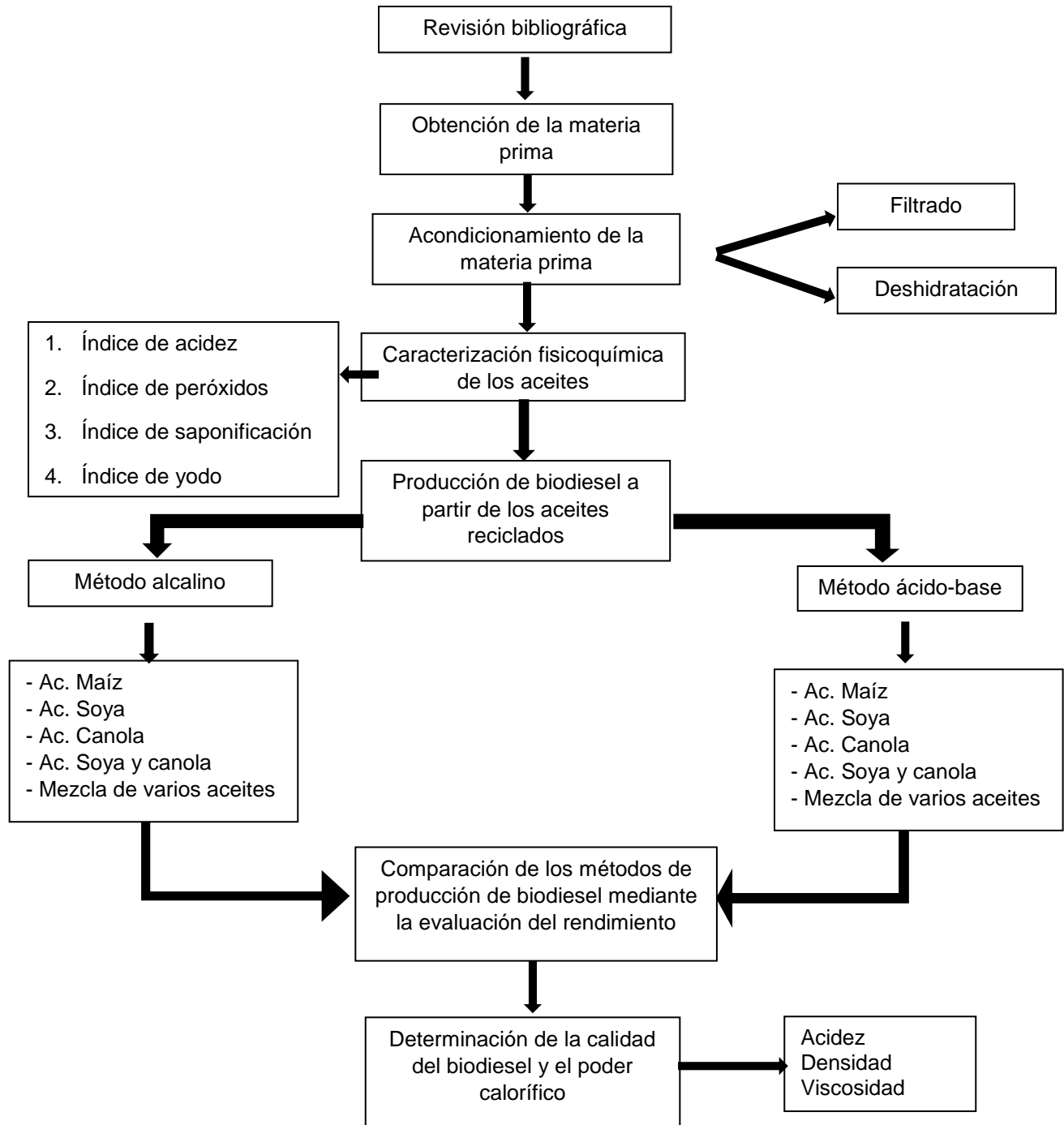
4.1 Objetivo general

Producir y evaluar biodiesel por los métodos ácido-base y alcalino (NaOH) a partir de aceites vegetales reciclados caracterizados.

4.2 Objetivos particulares

- Caracterizar químicamente los aceites reciclados: Maíz, Soya, Canola, soya y canola y mezcla de varios aceites (Índice de acidez, índice de peróxidos, índice de yodo e índice de saponificación).
- Producir biodiesel mediante el método alcalino con NaOH y método ácido-base a partir de aceites reciclados en estudio.
- Comparar los rendimientos de producción de biodiesel de los métodos alcalino con NaOH y ácido-base de cada aceite.
- Determinar la calidad del biodiesel mediante las pruebas de acidez, densidad, viscosidad.
- Determinar el poder calorífico del biodiesel de soya, maíz y canola por calorimetría de combustión.

5. DIAGRAMA DE TRABAJO



6. MATERIALES Y MÉTODO

6.1 Material

Para realizar las determinaciones se usó material de vidrio y reactivos de grado analítico.

Las muestras de aceite fueron utilizados de tres a cinco veces en la cocción de alimentos, utilizando específicamente un tipo de aceite de las siguientes marcas: Aceite de maíz (Cristal ®); Aceite de soya (Nutrioli ®); Aceite de canola (Capullo ®); Aceite de soya y canola (Sabrosano ®) así como una mezcla de varios aceites desconociendo el número de veces en las que fue utilizado en la cocción de alimentos.

6.2 Método

Los métodos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Métodos utilizados para cada determinación.

Determinación	Métodos	Referencia
Caracterización		
Ácidos grasos libres	Índice de acidez	NMX-F-030-SCFI-2011
Material Saponificable	Índice de saponificación	NMX-F-030-SCFI-2011
Grado de Instauraciones	Índice de Yodo	NMX-F-030-SCFI-2011
Oxígeno activo	Índice de peróxidos	NMX-F-030-SCFI-2011
Obtención de Biodiesel		
Transesterificación	Alcalino con NaOH como catalizador.	Ercolio et al., 2008
Esterificación y transesterificación	Método ácido-base	Caballero et al., 2012
Control de calidad		
Acidez	Potenciómetro	Reglamento técnico, 2008.
Densidad	Picnómetro	Reglamento técnico, 2008.
Viscosidad	Viscosímetro	Reglamento técnico, 2008.
Poder calorífico	Calorimetría de combustión	P. Amador et al., 2012

7. METODOLOGÍA

7.1 Obtención de la materia prima

Las muestras fueron obtenidas de diversas marcas conocidas: Aceite de maíz (Cristal ®); Aceite de soya (Nutrioli ®); Aceite de canola (Capullo ®); Aceite de mezcla de soya y canola (Sabrosano ®) y así como también una mezcla de varios aceites.

Ya obtenidos los aceites vegetales de cocina se utilizaron en el cocinado de alimentos de tres a cinco veces. Por último se recolectaron cada una de las muestras y se transportaron al laboratorio de Bromatología para ser procesado.

7.2 Acondicionamiento de la materia prima

Para acondicionar la materia prima se eliminaron las impurezas, partículas o restos de material que pudieran contener las muestras, para ello se realizó un filtrado del aceite con un papel filtro (Whatman No.1) a vacío. Las muestras no deben contener humedad por ello se procedió a la deshidratación del aceite mediante calentamiento a 100°C por 1hr.

7.3 Caracterización de los aceites

La caracterización se llevó a cabo bajo los parámetros indicados por la ASTM, en los cuales, los que tienen mayor importancia para la producción de biodiesel son: Índice de acidez, Índice de peróxido, Índice de saponificación e Índice de yodo, de acuerdo a la NMX-F-030-SCFI-2011.

7.4 Obtención de biodiesel por el método alcalino

Se usaron 200 mL de cada uno de los aceites empleados (aceite reciclado de maíz, soya, canola, mezcla de soya y canola así como mezcla de varios aceites).

En la preparación del metóxido de sodio se agregó 3.5 g/L NaOH como catalizador, metanol al 95%, con un volumen de 120 mL por cada litro de aceite. La reacción de transesterificación se realizó en un matraz Erlenmeyer donde se coloca la muestra de aceite caracterizada a 45°C, posteriormente se agregó el metóxido de sodio al aceite con agitación constante, cuidando siempre la temperatura, esta mezcla se dejó reaccionar durante una hora. Posteriormente la mezcla se dejó reposar por 24 horas en un embudo de separación para lograr que las dos fases (glicerina y biodiesel) queden separadas, por diferencia de densidad la glicerina se quedó en la parte de abajo y el biodiesel en la parte superior. Para eliminar los restos de glicerina y material saponificable, se hizo un lavado agregando agua al embudo y agitando con mucho cuidado. Se dejó reposar el lavado por unos minutos hasta que se separe el resto de glicerina y biodiesel, por último se decantó la glicerina restante. El lavado fue repetido 3 ó 4 veces hasta que el biodiesel se encontró a un pH neutro (Ercolio et al., 2008).

7.5 Obtención de biodiesel por el método ácido-base

Primera etapa.- Para la obtención de biodiesel por el método ácido-base, se utilizaron 200mL del aceite empleado (aceite reciclado de maíz, soya, canola, mezcla de soya y canola así como mezcla de varios aceites). El aceite se calentó hasta 35°C con ayuda de una parrilla. Se agregó al aceite caliente 80mL de metanol al 99% de pureza, agitar durante 5 minutos. Por cada litro de aceite se mezcló 1mL de Ácido sulfúrico al 95%. Manteniendo la temperatura a 35°C y con agitación constante se dejó reaccionar durante una hora, después se dejó de calentar pero no de agitar por un lapso de una hora, en total sometió a dos horas de agitación. Se dejó reposar la mezcla una noche.

El metóxido de sodio se utilizó en las mismas proporciones que el método alcalino 120 mL de metanol y 3.5 g de hidróxido de sodio. (Se preparó el metóxido de sodio para varias muestras, es por ello que fue posible usarlo para los dos métodos). A la mañana siguiente se vertió la mitad del metóxido de sodio en la mezcla y agitó durante 5 minutos.

Segunda etapa.- Se calentó la mezcla hasta 55°C durante todo el proceso de reacción, en seguida, se añadió el resto del metóxido de sodio y agitó a no más de 500 a 600 rpm. Como el método se realizó en matraz Erlenmeyer fue necesario esperar durante 90 min para completar la reacción de transesterificación (Ercolio et al., 2008). Por último, se llevó la mezcla a un embudo de separación y se realizó el mismo lavado que el método alcalino siguiendo los mismos pasos cuidadosamente.

7.6 Evaluación del rendimiento de los métodos de producción de biodiesel

Para evaluar los métodos de obtención de biodiesel (alcalino y ácido-base), es necesario conocer el rendimiento de las reacciones, es decir, se midió el volumen del producto final (biodiesel) obtenido de la transesterificación de los aceites reciclados. Esta simple medición de volumen se fundamenta en la estequiometría de la reacción; 3 moles de metanol más un mol de triglicéridos da como resultado 3 moles de metiléster de ácidos grasos y un mol de glicerina. Por lo tanto por cada litro de aceite vegetal transesterificado dará como resultado 1 litro de biodiesel. En esta parte experimental se permitió un margen de rendimiento más bajo ya que se utiliza aceite reciclado y no aceite vegetal puro (Caballero et al., 2012).

Otro factor que se tomó en cuenta es la capacidad del método para dar como producto biodiesel y no una mezcla de varios productos inservibles (anhídridos, éter, material saponificable, glicerina).

7.7 Estándares de calidad en la producción del biodiesel

Para determinar la calidad del biodiesel en este trabajo, se determinaron los valores de: pH, densidad y viscosidad.

El pH se determinó por medio de un potenciómetro marca Hanna.

Para medir la densidad se utilizó la ecuación 1 y un picnómetro de 25mL. La masa del aceite corresponde a la diferencia entre la masa del picnómetro vacío menos la masa del picnómetro con aceite y el volumen es conocido.

$$densidad = \frac{masa}{volumen}$$

Ecuación 1.

La viscosidad cinemática se determinó por medio de un viscosímetro marca Brookfield modelo RVT. Estos parámetros se aplicaron a cada una de las muestras obtenidas.

7.8 Determinación del poder calorífico

Como prueba adicional, se determinó el poder calorífico para determinar el biodiesel que libera mayor energía. El poder calorífico representa la cantidad de energía por unidad de masa producida durante la reacción de combustión completa del biodiesel hasta la formación de dióxido de carbono y agua.

El poder de combustión de las muestras de biodiesel obtenidas a partir de aceite reciclado de canola, soya y maíz, se determinó utilizando un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática Parr 1108 ubicado en el laboratorio de Termoquímica de la BUAP. La energía específica fue obtenida a una temperatura de 298.15 K y presión de 0.1 MPa.

La medición del poder calorífico, permite establecer en términos de combustibles, cual es el mejor biodiesel (Amador et al., 2012).

8. Resultados y discusión

8.1 Caracterización de los aceites reciclados

8.1.1 Índice de acidez

Como se observa en la tabla 4 los resultados del índice de acidez de cada uno de los aceites reciclados de maíz (0.03%), soya (0.02%) y canola (0.03%) se encuentran dentro de los intervalos de referencia, lo que sugiere que fueron utilizados en la cocción de alimentos con bajo contenido de agua o bien no se aumentó la temperatura por arriba del punto de humo de dichos aceites como lo menciona Herrera et al., (2008), los resultados de acidez de ambas mezclas de aceites con respecto a los valores de la Norma NMX-F-030-SCFI-2011 se observa que se encuentran fuera del valor de referencia, este aumento puede ser causado por la interacción con alimentos con alto contenido de agua, uso prolongado y al ser sometidos a aumentos de temperatura por arriba de su punto de humo en la cocción de alimentos, lo cual provoca la ruptura de los dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos seguido de la adición de iones hidronio (H^+) provenientes del agua "hidrólisis" (Ruiz et al., 2008), no obstante, dichos valores experimentales están dentro del intervalo de índice de acidez de aceites residuales (0.2%) reportado por Herrera, et al., (2008). La investigación realizada por Kulkarni et al., (2006) menciona que la adición de hidrógenos provenientes del agua a la cadena de triglicéridos produce la formación de ácidos grasos libres provocando la acidificación de los aceites reflejándose en el aumento en el índice de acidez y disminución del pH, dicho fenómeno promueve la formación de subproductos como aldehídos, cetonas y glicerina en la reacción de transesterificación.

Tabla 4. Resultados del índice de acidez de los diferentes aceites reciclados.

Tipo de aceite	Valore experimental (%)	valor de referencia Máximo (%)
Maíz	0.03	0.05
Soya	0.02	
Canola	0.03	
Soya y canola	0.06	
Mezcla de varios aceites	0.16	

*Los intervalos de referencia son de aceites vegetales no utilizados.

8.1.2 Índice de peróxidos

Los resultados del índice de peróxidos de cada uno de los aceites reciclados se encuentran reportados en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados del índice de peróxidos.

Tipo de aceite	Valore experimental (Meq/Kg)	Valor de referencia Máximo (Meq/Kg)
Maíz	14.0	2.0
Soya	16.0	
Canola	14.0	
Soya y canola	12.0	
Mezcla de varios aceites	20.0	-

*Los intervalos de referencia son de aceites vegetales no utilizados. *(-)= No se ha reportado el valor de referencia.

Los valores del índice de peróxidos de los aceites reciclados se encuentran por arriba de los valores de referencia de la NMX-F-030-SCFI-2011. Paul et al., (2005) y Herrera et al. (2008) reportan que un alto índice de peróxidos sugiere que pudieron estar expuestos al almacenamiento prolongado en contacto con la luz solar, así como a la presencia de radicales libres formados debido al uso en exceso en la cocción de alimentos de los aceites vegetales. El mecanismo propuesto por Paul et al. (1996) hace referencia a la oxidación de las cadenas de ácidos grasos presentes en los aceites causado por la absorción de oxígeno del aire por los aceites, este proceso de peroxidación de las cadenas de ácidos grasos también es llamado enranciamiento y es provocado por la adición de oxígeno a los carbonos con doble enlace en la cadena de ácidos grasos, realizando un mecanismo similar al de adición de radicales libres. El proceso es acelerado por diversos factores como almacenamiento en contacto con luz solar

(radiación ultravioleta), aumento de temperatura en la cocción de alimentos y presencia de radicales libres formados en el uso excesivo de los aceites, como consecuencia de esta oxidación se formaran peróxidos en la cadena de ácidos grasos.

Por otro lado, los valores del índice de peróxidos de los aceites reciclados ya mencionados están entre los valores normales del índice de peróxidos de un aceite residual menores a 20 Meq / kg de aceite determinados por Herrera et al., (2008), si bien dichos valores se encuentran dentro de los intervalos aceptables para un aceite residual, no se debe olvidar que afecten la estabilidad del biodiesel obtenido a partir de estas materia prima.

8.1.3 Índice de saponificación

Los resultados del índice de saponificación de cada uno de los aceites reciclados se encuentran reportados en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados del índice de saponificación.

Tipo de aceite	Valore experimental (mgKOH/g)	Intervalos de referencia (mgKOH/g)
Maíz	61.6	187-195
Soya	63.0	180-200
Canola	65.8	182-193
Soya y canola	65.8	-
Mezcla de varios aceites	60.0	-

*Los intervalos de referencia son de aceites vegetales no utilizados. *(-)= No se ha reportado el valor de referencia.

Los índices de saponificación de los aceites reciclados se encuentran por debajo de los valores de referencia de la NMX-F-030-SCFI-2011, es decir, para hidrolizar un gramo de triglicéridos fue necesario utilizar menor cantidad de KOH en comparación con la cantidad del mismo reactivo utilizado para saponificar los triglicéridos de aceites vegetales no utilizados (Demirbas et al., 2009), dichos resultados sugiere que se tienen ácidos grasos de cadena larga fácilmente saponificables, por esta razón, se sugiere realizar un pretratamiento (esterificación), como el realizado en el método ácido-base para favorecer la

formación del producto deseado “ésteres de ácidos grasos”, y no la formación del subproducto indeseado “sales básicas de ácidos graso” (Supple et al., 2002); El índice de saponificación es una determinación muy importante en la caracterización de los aceites reciclados cuando se usan como materia prima en la producción de biodiesel ya que proporciona información acerca del porcentaje de glicerina que se obtendrá en la reacción de transesterificación, como ya se mencionó anteriormente los resultados del índice de saponificación de los aceites vegetales reciclados se encuentran por debajo del intervalo de referencia, por lo tanto se espera obtener un porcentaje de glicerina total del 15 al 20% del producto final en la reacción de transesterificación de los aceites vegetales reciclados de acuerdo a la investigación realizada por Wang et al., (2005).

8.1.4 Índice de yodo

Los resultados del índice de yodo de cada uno de los aceites reciclados se encuentran reportados en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados del índice de yodo.

Tipo de aceite	Valore experimental ($gI_2/100g$)	Intervalos de referencia ($gI_2/100g$)
Maíz	94.4	103-128
Soya	96.9	120-141
Canola	97.9	110-126
Soya y canola	93.9	-
Mezcla de varios aceites	79.8	-

*Los intervalos de referencia son de aceites vegetales no utilizados. *(-)= No se ha reportado el valor de referencia.

Los resultados se encuentran por debajo de los valores de referencia de la NMX-F-030-SCFI-2011, sin embargo estos resultados eran de esperarse ya que el índice de yodo está relacionado con el índice de acidez y peróxidos, por lo tanto si se tiene un índice de acidez y peróxidos aumentado, las insaturaciones presentes en la cadena de ácidos grasos han sido disminuidas, ya que los hidrógenos y oxígenos provenientes de las moléculas de agua (Herrera et al., 2008), el oxígeno del aire así como del aumento de temperatura en la cocción de alimentos, han roto los dobles enlaces de las cadenas de ácidos grasos, es por ellos que el índice

de yodo en cada uno de los aceites reciclados dieron un resultado menor en comparación con los valores de referencia (Matissec et al., 1992).

8.2 Producción y evaluación del rendimiento de biodiesel por el método alcalino

Para disminuir errores en la parte experimental, se realizaron por triplicado los métodos de obtención de biodiesel para cada una de las muestras, es por ello que se reporta en las tablas 8 y 9 la media de los resultados de rendimiento de biodiesel.

Tabla 8. Producción de biodiesel, glicerina y su rendimiento por el método alcalino.

Tipo de aceite	Volumen de Biodiesel (mL)	Volumen de glicerina (mL)	Rendimiento (%)
Maíz (283mL)	263	20	92.9
Soya (122mL)	107.5	14.5	89.5
Canola (291mL)	262	29	90.0
Soya y canola (381mL)	319	62	83.5
Mezcla de varios aceites (639.4mL)	438	201.4	69.3

*Los resultados del rendimiento es proporcional a la cantidad de aceite utilizado para cada muestra.

Las principales variables que influyen en el rendimiento, conversión y cinética de la reacción de transesterificación son la calidad de la materia prima, el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de alcohol, la relación molar alcohol/aceite y las condiciones de reacción como temperatura, presión y agitación (Benjumea et al., 2003; Freedman et al. 1984; Hanna et al., 1999).

La temperatura influye en la cinética de la reacción, un valor alto de esta variable puede ser negativo, ya que puede afectar el rendimiento de metilésteres al promover la reacción de saponificación de los triglicéridos o de la fase biodiesel a medida que se forma, para evitar la influencia negativa de la temperatura, se mantuvo una temperatura constante de 45°C en la reacción de transesterificación (Vicente, et al., 2001).

El metanol suele ser el alcohol preferido en la producción de biodiesel por razones técnicas y económicas (Knothe et al., 2005). Una vez fijado el tipo de alcohol, la variable de interés es la cantidad de este reactivo a utilizar, la cual se expresa como relación molar metanol/aceite, dicha relación indica la cantidad de alcohol a utilizar en la reacción de transesterificación, es decir, al utilizar como materia prima aceites vegetales residuales, se debe utilizar una mayor cantidad de metanol de la necesaria para favorecer la formación de biodiesel en la reacción de transesterificación, ya que los triglicéridos presentes en dichos aceites han sufrido interacciones con las moléculas de agua presentes en los alimentos así como Oxígeno del ambiente y aumento de temperatura (Benjumea et al., 2003).

Como se observa en la tabla 8, los rendimientos de biodiesel a partir de aceites reciclados de maíz (92.9%), canola (90.0%) así como el de soya (89.5%) fueron los más favorables, formando un porcentaje de glicerol u otros subproductos como aldehídos y cetonas, de solo 7.1%, 10% y 10.5% respectivamente.

El rendimiento obtenido a partir de aceite reciclado de la mezcla de soya y canola fue de (83.5%), dicho rendimiento se encuentra por debajo del obtenido a partir de los aceites reciclados de maíz, canola y soya debido a que los resultados de caracterización química (Índice de acidez 0.06% e Índice de yodo 93.9 $\text{gl}_2/100\text{g}$) se encuentran más alejados del valor de referencia de los aceites ya mencionados, Kulkarni et al., (2006) y Herrera, et al., (2008), atribuyen dicho resultado de rendimiento a que hay más saturaciones presentes en la cadena de triglicéridos provocados por la interacción de moléculas de agua y aumento de temperatura en la cocción de alimentos, es por ello que se adicionan hidrógenos a la cadena de triglicéridos provocando más ácidos grasos libres como productos en la reacción de transesterificación y disminuyendo el volumen del producto primordial “ésteres metílicos de ácidos grasos”.

El rendimiento obtenido de biodiesel a partir de la mezcla de varios aceites (69.3%) fue el más bajo en comparación con los demás aceites reciclados, debido a que los aceites reciclados que conforman la mezcla fueron utilizados mucho más veces que los aceites reciclados antes mencionados, así como el tiempo de

almacenamiento en presencia de luz solar fue mayor que el resto de los aceites reciclados (Paul et al., 2005), por consecuencia, los resultados de caracterización química (índice de acidez 0.16%, índice de peróxidos 20 Meq/kg, índice de saponificación 61.0 mg KOH/g, índice de yodo 79.8 $gI_2/100g$) están más alejados de los valores de referencia que el resto de los aceites reciclados, dando como subproducto en la reacción de transesterificación aldehídos y cetonas. El elevado contenido de ácidos grasos libres en la mezcla de varios aceites influye en la hidrólisis y oxidación del biodiesel, así como problemas causados en la separación de glicerol y biodiesel disminuyendo el rendimiento por la pérdida de biodiesel en el proceso de lavado (Demirbas et al., 2009).

8.3 Producción y evaluación del rendimiento de biodiesel por el método ácido-base

Tabla 9. Producción de biodiesel, glicerina y su rendimiento por el método ácido-base.

Tipo de aceite	Biodiesel (mL)	Glicerina (mL)	Rendimiento (%)
Maíz (283mL)	-	-	-
Soya (122mL)	-	-	-
Canola (291mL)	-	-	-
Soya y canola (381mL)	-	-	-
Mezcla de varios aceites (110mL)	91.5	18.5	83.4

*Los resultados del rendimiento es proporcional a la cantidad de aceite utilizado para cada muestra. *(-)= No se obtuvo el valor experimental.

Cuando se realiza la producción por el método ácido-base presenta diversos inconvenientes que favorecieron la formación de subproductos no deseados en la reacción de transesterificación, por ello, no se logró obtener biodiesel a partir de los aceites vegetales reciclados de maíz, soya, canola, así como en la mezcla de soya y canola (Mohammed et al., 2012). Un factor importante es la adición de ácido sulfúrico para promover la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en las muestras, ya que si no se utiliza la concentración o volumen necesario de ácido sulfúrico y metanol no se producirá la esterificación de los

ácidos grasos libres a ésteres de ácidos grasos (Ercolio et al., 2008). El aumento en la cantidad de metanol favorece el rendimiento cuando la cantidad de catalizador es mayor 1.0%, pero disminuye el mismo cuando la cantidad de catalizador es menor. En ocasiones, el exceso de metanol afecta la separación de la glicerina debido al incremento de su solubilidad, cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción de transesterificación revierta hacia la izquierda (reacción reversible), disminuyendo la eficiencia de la transesterificación y aumentando los subproductos residuales (Dorado et al., 2002), por otro lado Albis et al., (2005) ha demostrado que el alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de formación del éter, y el ácido orgánico puede sufrir descarboxilación.

En la tabla 4 se observa que el índice de acidez (contenido de ácidos grasos libres) de los aceites reciclados de maíz (0.03%), soya (0.02%), canola (0.03%), no rebasa el valor máximo de referencia de 0.05% , el índice de acidez del aceite reciclado de soya y canola (0.06%) apenas es mayor que el valor de máximo permitido, así que al tener un bajo contenido de ácidos grasos libres en las muestras, la adición de más ácido a la muestra no solo provocó la esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en dichos aceites reciclados, también hay producción de más ácidos grasos libres, aldehídos, cetonas entre otros subproductos, provocados por el mismo ácido sulfúrico y el metóxido de sodio al combinarse en el método ácido-base (Albis et al., 2005).

El rendimiento de biodiesel a partir de aceite reciclado de la mezcla de varios aceites fue de 83.4% debido a una muy buena conversión de los triglicéridos y a la neutralización de los ácidos grasos libres, pero el uso de cantidades mayores de catalizador favorece la formación de jabones y la emulsión del producto en la práctica esto dificulta los lavados y la separación de fases, produciendo una disminución del producto final (Mittelbach et al., 2004; Moser et al., 2009), al observar el índice de acidez de la mezcla de varios aceites (0.16%) es mayor que el valor de referencia, es decir, hay gran cantidad de acidez grasos libres presentes en dicha muestra, los cuales se esterifican al adicionar ácido sulfúrico

en presencia de metanol a la muestra en el proceso de obtención de biodiesel por el método ácido-base, dando como resultado esteres de ácidos grasos, así como evitando la formación de más ácidos grasos libres (Ercolio et al., 2008).

Comparando los rendimientos del aceite reciclado de mezcla de varios aceites con respecto al método básico (69.3%) y el método ácido-base (83.4%) se observa que hay diferencias significativas en cada uno de ellos, dos factores determinan el rendimiento en el método ácido-base y son; la adición de más volumen de ácido sulfúrico para esterificar más ácidos grasos libres así como mayor cantidad de catalizador en la esterificación para neutralizar el ácido presente en la mezcla y transesterificar mayor cantidad de triglicéridos para favorecer la producción de esteres metílicos (biodiesel) (Mohammed et al., 2012).

Un biodiesel con un alto valor de metilésteres, reducirá el porcentaje de sustancias no deseadas, lo que tendrá un excelente comportamiento en el motor y se asemejará más al diesel de petróleo. Estos resultados también indican lo efectivo que es el proceso de lavado aplicado en esta investigación y la experiencia adquirida en esta importante etapa del proceso (Herrera et al., 2008).

8.4 Estándares de calidad en la producción del biodiesel

Los resultados expresados en las tablas 10 y 11 muestran los valores de los estándares de calidad que se han reportado para la producción de biodiesel de acuerdo al Reglamento Técnico Centroamericano (2008), el cual es el parámetro que integra las normas europeas, mexicanas y centroamericanas para los estándares de calidad de pH, densidad y viscosidad.

Tabla 10. Estándares de calidad en la producción de biodiesel de los diversos aceites mediante el método alcalino.

Parámetros de calidad	Biodiesel (B100) a partir de aceites reciclados de:					Intervalos de referencia
	Maíz	Soya	Canola	Soya y canola	Mezcla de varios	
pH	7	6.5	6.8	6.5	6.9	6.5-7.5
Densidad (g/mL)	0.8823	0.8828	0.8822	0.8831	0.8832	0.860 – 0.900
Viscosidad (mm ² s)	6.337	ND	5.417	5.458	ND	1.9-6.5

ND: no se determino

Tabla 11. Estándares de calidad en la producción de biodiesel de los diversos aceites mediante el método ácido-base.

Parámetros de calidad	Biodiesel (B100) a partir de:	Intervalos de referencia
	Mezcla de varios	
pH	6.9	6.5-7.5
Densidad (g/mL)	0.8855	0.860 – 0.900
Viscosidad (mm ² s)	4.511	1.9-6.5

En las tablas 10 y 11 se encuentran reportados los parámetros de calidad del biodiesel por el método alcalino y ácido-base respectivamente, los parámetros de calidad medidos se encuentran dentro de los intervalos de referencia correspondientes al Reglamento Técnico Centro Americano (2008), de tal manera, se obtuvo un valor de pH entre 6.5 y 7 en cada uno de las muestras de biodiesel, es decir, el biodiesel resultante de la transesterificación no contiene residuos de catalizador ni otro tipo de subproductos que puedan mantener a un pH por arriba de 7.5, así como un exceso de ácidos grasos libres que mantengan el pH por debajo de 6.5 provocando que el biodiesel se hidrolice u oxide con facilidad. Los valores de densidad de cada una de las muestras se encuentran dentro de un rango de 0.860 – 0.900 g/mL, es decir no afectará la velocidad de inyección del combustible a los motores de combustión interna, así como se obtendrá un buen funcionamiento del motor. Tat and Van Gerpen et al., (2000) sugieren que la

densidad de los combustibles ayuda a definir directamente la masa de combustible que se inyecta a la cámara de combustión, debido a que los medidores de las bombas de inyección de combustible están diseñados para medir al combustible por su volumen y no por su masa, un combustible más denso contiene una mayor masa para la misma cantidad de volumen. Los valores de viscosidad reportados en la tabla 10 se encuentran dentro de los valores de 1.9-6.5 mm²s, así que no afectara el rendimiento del motor ocasionado por la formación de gotas de gran tamaño afectando la atomización del combustible, la viscosidad es un parámetro sumamente importante en los combustibles, ya que afecta directamente al proceso de atomización, combustibles con alta viscosidad tienden a formar gotas más grandes en la inyección y ocasionar una mala atomización del combustible, así como fomentar la formación de depósitos en el motor y provocar la necesidad de mayor energía en el bombeo del combustible. (Tat and Van Gerpen et al., 2000).

En el proceso de obtención de biodiesel por el método acido-base utilizando las muestras de aceites vegetales reciclados de maíz, soya, canola así como en la mezcla de soya y canola, no se logró obtener esteres metílicos después realizar de la reacción de transesterificación, es por ello que solo se reporta en la tabla 11 los estándares de calidad de biodiesel obtenido a partir de la mezcla de varios aceites.

8.5. Determinación del poder calorífico

A partir de la tabla 12, de la determinación del poder calorífico, se observa que el biodiesel obtenido de aceite reciclado de soya posee un contenido energético mayor (49.28313 MJ/Kg) comparado con el de aceite reciclado de canola (44.70463 MJ/Kg) y maíz (43.80628 MJ/Kg), es decir, el biodiesel obtenido a partir de aceite reciclado de soya tendrá un mayor aporte de energía durante la combustión (Levine 2004), siendo el biodiesel más óptimo en términos de combustión, por otro lado, en la tabla 12 se observa que las muestras de biodiesel obtenidas a partir de los aceites reciclados de maíz y canola tienen mayor poder calorífico superior en comparación con los obtenidos en investigaciones anteriores

(González, 2010), las cuales fueron utilizadas como referencia, sugiriendo que el biodiesel obtenido a partir de los aceites vegetales reciclados de soya, canola así como el de maíz no presentan ninguna desventaja en términos de combustión con respecto al biodiesel producido con aceites vegetales no preutilizados en la cocción de alimentos o bien otras materias primas ya mencionadas anteriormente.

Tabla 12. Resultados de poder calorífico de biodiesel a partir de aceites reciclados de soya, canola y maíz.

Tipo de aceite	Poder calorífico (MJ/Kg)	Poder calorífico de referencia (MJ/Kg)
Soya	49.28313	39.8
Canola	44.70463	40.1
Maíz	43.80628	-

El biodiesel tiene un menor poder calorífico que el diesel (45 MJ/Kg) (Agudelo et al., 2004), sin embargo, no se refleja exactamente en la pérdida de potencia, debido a que el biodiesel tiene una mayor lubricidad (González, 2010) así como densidad ligeramente más alta que el diesel (Shafer et al., 1995). Dado que el motor es una maquina volumétrica el efecto sobre el consumo de combustible o la potencia del vehículo habrá que referirlo al poder calorífico inferior (Lapuerta et al., 2004).

Por lo anterior se espera que al usar biodiesel (B100), proporcione una disminución en torno a la 10% en la potencia del vehículo manteniendo constante la entrega del combustible, o un incremento en el consumo de combustible entorno al 10% para mantener constante la potencia y que la disminución o incremento de una u otra, fuera directamente proporcional a la concentración del biodiesel si se usara en una mezcla (Agudelo et al., 2004).

Es importante mencionar que no se pudo obtener el poder calorífico de las muestras de biodiesel obtenido a partir de mezclas de dos o más aceites vegetales reciclados, ya que cada tipo de aceite presentan diferentes propiedades energéticas, impidiendo su determinación exacta del poder calorífico.

9. CONCLUSIONES

- La caracterización química de los aceites reciclados empleados en el presente estudio; índice de acidez, índice de peróxidos, índice de yodo e índice de saponificación, es importante para la elección del método de obtención de biodiesel más eficiente.
- El método alcalino con NaOH como catalizador es una técnica eficiente en comparación con el método ácido-base de producción de biodiesel con aceites con índice de acidez menores a 0.05%, ya que si este valor es mayor hay disminución del rendimiento.
- El método ácido-base es un método confiable de producción de biodiesel con aceites reciclados con índices de acidez mayores a 0.06%, ya que si este valor es menor no hay obtención de biodiesel.
- Las pruebas fisicoquímicas realizadas al biodiesel obtenido a partir de los aceites reciclados empleados, cumplen con las normas de calidad (acidez, densidad y viscosidad) establecidas en el Reglamento Técnico Centroamericano.
- El biodiesel de aceite reciclado de soya aporta un mayor poder calorífico superior durante la combustión completa en comparación con las muestras de biodiesel obtenido a partir de los aceites reciclados de maíz y canola.
- El biodiesel de aceite reciclado de maíz, soya así como el de canola contienen un mayor contenido energético que el obtenido por investigaciones utilizadas como referencia, por ello es probable que el biodiesel obtenido en la presente investigación, tendrá mayor eficiencia en términos de combustión que el obtenido en investigaciones anteriores
- El aceite reciclado de cocina es una alternativa para la producción de biodiesel.

10. Recomendaciones

- Si bien las pruebas de calidad (densidad, ph, viscosidad) son muy útiles para la producción de biodiesel, es necesario realizar más pruebas de calidad para reducir cualquier error así como evitar el mal funcionamiento del biodiesel en motores de combustión interna.
- Medir el porcentaje de humedad del biodiesel como prueba de calidad así como facilitar la determinación del poder calorífico.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Albis, A., Parra, J., Sánchez, F. (2005). Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. En revista ingeniería e investigación (58) 25 (2): 71-77.
- Agudelo, S., Benjumea, H., Pérez B., (2004). Pruebas de corte en ruta en vehículos tipo microbús con biodiesel de aceites de palma colombiana. Revista de ciencia y tecnología 24 (1): 3.
- Amador, P., Martínez E., Sánchez-Daza O., Flores H. (2012). Energies of combustion and standard molar enthalpies of formation of ricinoleic acid and methyl ricinoleate. Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; Puebla, México: 15-18.
- Basumatary, S. (2012). Non-Edible Oils of Assam as Potential Feedstocks for Biodiesel Production: A Review J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. B, 3 (1): 551-558.
- Benjumea, P., Agudelo, J., Zapaza P., Mendoza, R. (2003). Biodiesel: Una revisión del proceso de obtención mediante la transesterificación de aceites vegetales. Revista Energética. 29. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín: 9-18.
- Caballero, M. E., López, M., Espinosa, O., Roblero, G. I. (2012). Aceites reciclados de cocina como materia prima de próxima generación para la obtención de biodiesel en Chiapas. Ideas CONCYTEG 7 85: 895-910.
- Canakci, M., Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 35 (5): 431-441.
- Canakci, M., Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. Transactions of the ASAE 44 (6): 1429-1436.
- Darnoko, D., Cheryan, M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. Journal of the American Oil Chemists Society 77 (12): 1263-1267.

- Demirbas, A. (2008). Biodiesel, a realistic fuel alternative for diesel, engines, Spain. Springer: 56.
- Demirbas, A. (2009). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification Sila Science, Trabzon 61040, Turkey: 2.
- Dorado, M., Ballesteros, E., de Almeida, J., Schellert, C., Löhrlin, H., Krause, R. (2002) An alkaly catalysed transesterification process for high free fatty acid waste oils. Transactions of the ASAE 45 (3): 525 – 529
- Endalew, A., Kiros, Y., Zanzi, R., (2011). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. Biomass and Bioenergy. 35(9): 3787-3809.
- Ercolio, O. M., Lazo, M. J., Saldaña M., Mougnot, A. (2008). Industrias y servicios; Biocombustibles: 14.
- European Biodiesel Board, Statistics: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. Consultado el 20 de mayo del 2014.
- Freedman (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils”. JAOCS 61 (10): 1638-1643.
- Flores, H., Amador, P. (2004) Chem.Thermodyn. (36): 1019-1024.
- F., Ma., Hanna, M. (1999). Biodiesel Production: A Review. Bioresource Technology 70: 1-15.
- Vicente, G. (2001). Biodiesel: una alternativa real al gasoleo mineral. Ingeniería Química: 135-145.
- Galeano, C., Guapacha, E. (2012). Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos de pollo para producir un combustible (biodiesel). Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química: 114.

- Girard, P., Fallot, A. (2006). Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries. *Energy for Sustainable Development* 10 (2): 92-108.
- González, J. (2010). La nueva generación de combustibles. *Biocombustibles*. Departamento de Física aplicada, EII UNEX: 5-16.
- Herrera, J. (2008). Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (Biodiesel), Colombia, Universidad Tecnológica de Pereira.
- Banco Internacional de Desarrollo, Conflictos entre UE y Argentina por el Biodiesel: <http://www10.iadb.org/intal/cartamensual/Cartas/Articulo.aspx?Id=93b2097e-1c37-4f5d-abf0-00795932848b>. Consultado el 12 de noviembre del 2014.
- Iwuoha, C.I., Ubbaonu, C.N., Ugwo, R.C., Okereke, N.U. (1996). Chemical and physical characteristics of palm, palm kernel and groundnut oils as affected by degumming. *Food Chemistry* 55 (1): 29-34.
- Johnston, M., Holloway, T. (2007). A Global Comparison of National Biodiesel Production Potentials. *Environmental Science & Technology* 41 (23): 7967-7973.
- Kac, Aleks, Journey to forever: http://journeytoforever.org/es/biodiesel_fabircar.html. Consultado el 5 de junio del 2014.
- Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press. Campaign Illinois.
- Kouzu, Hidaka, M. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO. A review. *Fuel*, 93(0): 1-12.
- Kumar, G., Ravi, R., Chadha, A. (2011). Kinetic Studies of Base-Catalyzed Transesterification Reactions of Non-edible Oils To Prepare Biodiesel: The Effect of Cosolvent and Temperature. *Energy & Fuels*. 25(7): 2826-2832.

- Kulkarni, M., Dalai, A. (2006). Waste Cooking Oils An Economical Source for Biodiesel: A Review. Catalysis and Chemical Reaction Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, S7N 5C5 Canada.
- Lapuerta, Magín, A., John R., (2004). Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos. Módulo II. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real. España: 3.
- Levine, I. N. (2004). Fisicoquímica Quinta edición, Volumen 1. Mc Graw Hill: 245
- Matissec, R., Schnepel, F., Steiner, G. (1992). Análisis de los alimentos: Grasas y sustancias acompañantes. Berlín, Alemania. Editorial: Springer-Verlag. GMBH & C., KG.
- Mittelbach, M., Enzelsberger H. J. (1999). Transesterification of heated rapeseed oil for extending diesel fuel. Am Oil Chem. Soc. 76 (5).
- Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) Biodiesel - The comprehensive handbook. 1st ed. Graz: Mittelbach, M. Moser, B. (2009) Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant 45 (3): 229-266.
- Mohammed, I., Ahmad, A., M., S., Hamza, A., Muazu, K., Aliyu, A. (2012). Cosolvent transesterification of Jatropha curcas seed oil. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels, 3(4): 42-51.
- Moser, B. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant 45 (3): 229-266.
- Narasimharao, K. L., Wilson, A. K. (2007). Catalysts in Production of Biodiesel: A review. En: Journal of Biobased Materials and Bioenergy, Vol. 1: 19-30.
- Narvaez, P., Rincón, S., Sanchez, F. (2007). Kinetics of Palm Oil Methanolysis. Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (10): 971-977.
- Nawar, W. W. (1984). Chemical Changes in Lipids Produced by Thermal Processing. J. Chem. 61 (4): 299-302.

- Norma Mexicana NMX-F-030-SCFI-2011 Alimentos, aceite comestible especificaciones: 5.
- Norma Paraguaya (2011) NP-16-018-05 Combustibles, biodiesel puro (B100) requisitos generales: 10-15.
- Paul, G. (2005). Biodiesel. Growing a New Energy Economy, ed. Publishing, C.G. Canada.
- Paul, S. & G. S. Mittal. (1996). Dynamics of Fat/Oil Degradation during Frying Based on Optical Properties. School of Engineering, University of Guelph, Guelph, Canada: 2.
- Reglamento técnico centroamericano. (2008). Biocombustibles. Biodiesel (B100) y sus mezclas con aceite combustible diesel. Especificaciones. Este reglamento es una adaptación de las especificaciones que aparecen en las normas ASTM D 6751-07 y EN 14214:2003: 1-5.
- Schafer, Ansgar (1995). The use of biofuel in modern diesel engines. Proceedings of porim of biofuel. International Biofuel Conference: 91.
- Sarmiento, Propiedades físicas y químicas del biodiesel vs diesel de petróleo: <http://energiaadebate.com/Articulos/Noviembre2008/SarmientoNov2008.htm> Consultado el 14 de Agosto del 2014.
- Semarnat, Informe de la situación del medio ambiente en México: http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_2008/05_atmosfera/cap5_1.htm I. Consultado el 13 de noviembre del 2014.
- Silvern, Cambio climático global: http://cgge.aag.org/GlobalClimateChange1e/cs-3esp/cs-3esp_print.html. Consultado el 12 de noviembre del 2014.
- Supple, B., Howard-Hildige, R. Gonzalez-Gomez, E., Leahy, J.J. (2002). The Effect of Steam Treating Waste-Cooking Oil on the Yield of Methyl Ester. Departments of Chemical and Environmental Sciences and Mechanical and Aeronautical Engineering, University of Limerick, Limerick, Ireland: 2.

- Tat M., Van Gerpen, JH (2000). The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. JAOCS 77:115-9.
- U.S. Biodiesel Production: <http://www.biodiesel.org/production/production-statistics>. Consultado el 20 de mayo del 2014.
- USDA. (2009). Oilseeds: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service, Circular series FOP 11-09. <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/2009/November/oilseedsfull1109.pdf>. Consultado 19 mayo 2014.
- Wang, Y., Shiyi O., Pengzhan L., Zhisen Z. (2006). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. Department of Food Science and Engineering: 2.

12. ANEXOS

Anexo I. Estándares de calidad del biodiesel

Tabla 13. Estándares de calidad del biodiesel (B100).

Características	Unidades	Método de Análisis	Valores
Aditivos	-----	-----	Reportar ^B
Contenido de ésteres	fracción de masa (% masa)	EN 14103	96,5 mín.
Contenido de metanol o etanol	fracción de masa (% masa)	EN 14110	0,20 máx.
Gravedad API a 15,56 °C (60 °F) o Densidad a 15 °C	^o API kg/m ³	ASTM D-287 ASTM D-1298	Reportar
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	H	EN 14112	6,0 mín.
Punto de inflamación ("Flash point")	°C	ASTM D 93	130,0 mín.
Agua y sedimentos	fracción de volumen (% volumen)	ASTM D 2709	0,050 máx.
Viscosidad cinemática a 40 °C.	mm ² /s	ASTM-D 445	1,9 – 6.5 ^C
Ceniza sulfatada	fracción de masa (% masa)	ASTM D 874	0,020 máx.
Contenido de azufre total ^D	mg/kg	ASTM D 5453	15 máx.
Corrosión tira de cobre, 3 h, 50 °C	-----	ASTM D 130	N° 3 máx.
Número de cetano	-----	ASTM D 613	47 mín.
Punto de enturbamiento ^E	°C	ASTM D 2500	Reportar
Residuo de carbón ^F	fracción de masa (% masa)	ASTM D 4530	0,050 máx.
Número ácido	mg KOH / g	ASTM D 664	0,50 máx.
Glicerina libre	fracción de masa (% masa)	ASTM D 6584	0,020 máx.
Glicerina total	fracción de masa (% masa)	ASTM D 6584	0,240 máx.
Contenido de fósforo	fracción de masa (% masa)	ASTM D 4951	0,001 máx.
Temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperado	°C	ASTM D 1160	360 máx.
Sodio (Na) y potasio (K) combinados	mg/kg	UOP 391	5 máx.
Calcio (Ca) y magnesio (Mg) combinados	mg/kg	EN 14538	5 máx.

(Reglamento técnico, 2008)

En la tabla 13, se muestran los estándares de calidad del biodiesel (B100), dichos estándares cuentan con estatutos establecidos por la ASTM los cuales son:

A: Si para cumplir condiciones especiales de operación de equipos que requieran, por razones técnicas, especificaciones de calidad diferentes a las indicadas en

esta tabla, el Ente Nacional Competente podrá autorizar mediante resolución razonada, la modificación de las mismas.

B: La información que se debe presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material (“Material Safety Data Sheet”)
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)
- Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antioxidante, biácida, etc.; Para una completa información sobre contaminación microbiana referirse a la Guía ASTM D 6469.

Esta información debe ser proporcionada al Ente Nacional Competente, cada vez que se cambia el aditivo.

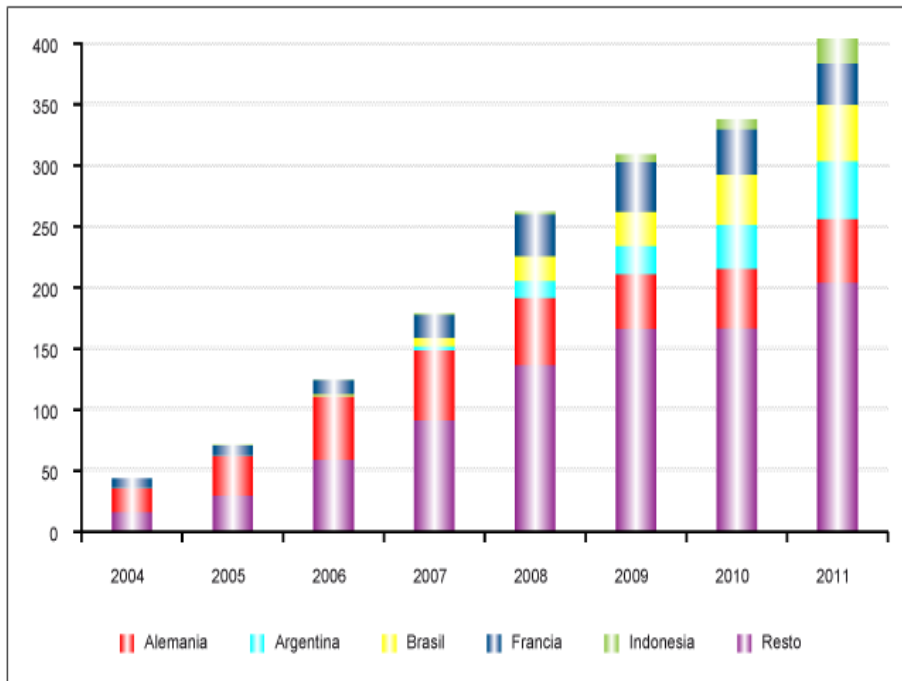
C: El límite superior de viscosidad cinemática de 6.5 mm²/s, es más alto que el del Diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

D: El B100 es esencialmente libre de azufre.

E: El punto de enturbiamiento de Biodiesel es generalmente más alto que el del Diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

F: El residuo de carbón debe ser obtenido del 100% de la muestra (Reglamento técnico, 2008).

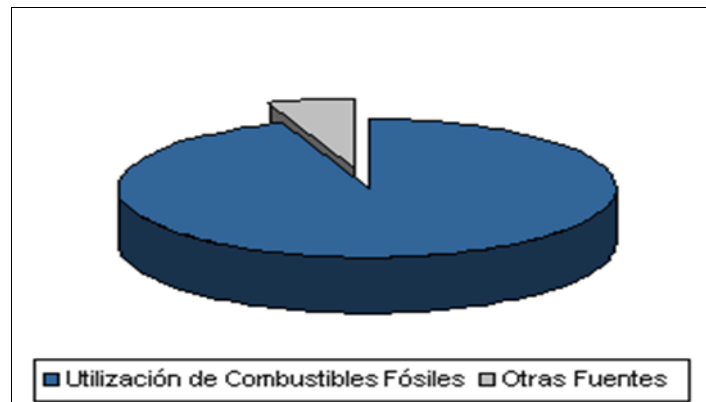
Anexo II. Producción mundial de biodiesel.



(US Energy Information Administration)

Figura 2. Producción mundial de biodiesel en miles de galones por litro.

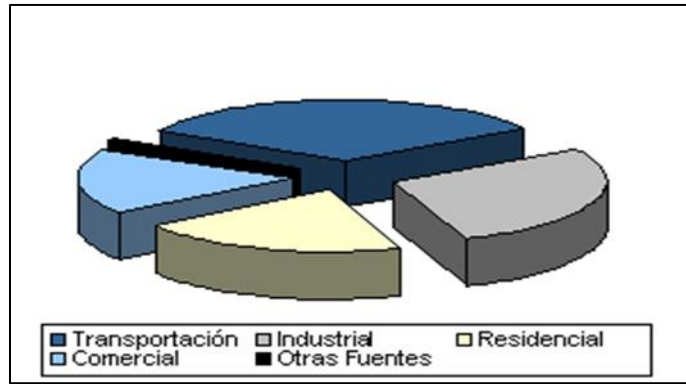
Anexo III. Principales fuentes de emisión de gases de efecto invernadero



(Banco mundial, 2011)

Figura 3. Fuentes de emisión de CO₂.

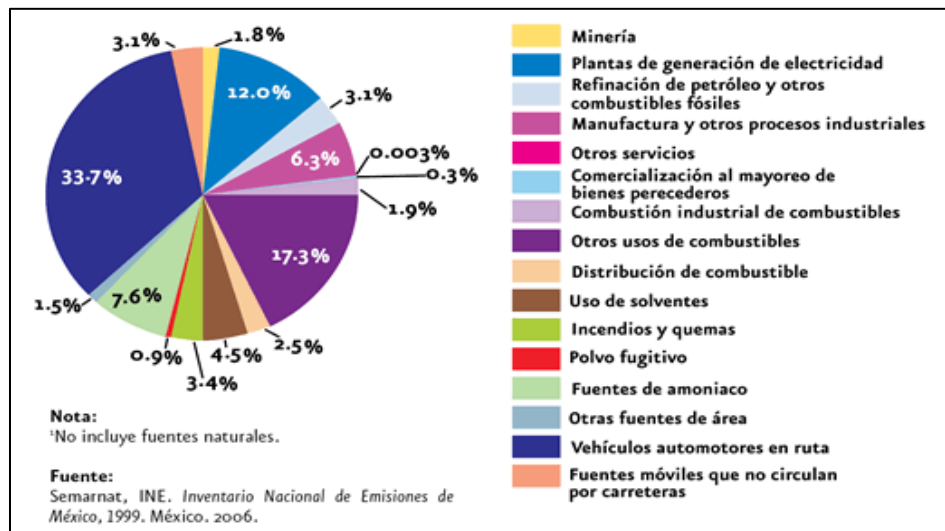
Como se observa en la figura 3 casi todas las emisiones de CO₂ (96.5%) provienen de los combustibles fósiles. Los 3 tipos de combustibles fósiles más utilizados son el carbón, el gas natural y el petróleo. Al producirse la combustión de los combustibles fósiles, el producto mayoritario es CO₂ (Banco mundial, 2011).



(Banco mundial, 2011)

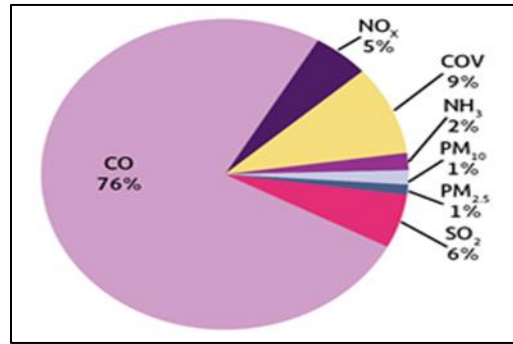
Figura 4. Fuentes de emisión de CO₂ al utilizar combustibles fósiles.

En la figura 4 se observa el impacto producido por el transporte público y productos sobre el efecto invernadero y el cambio climático, el efecto producido por el transporte público es tan significativo que sobrepasa al conjunto de las emisiones industriales (Banco mundial, 2011).



(Semarnat, 2008).

Figura 5. Emisión nacional de contaminantes por categoría de fuente.

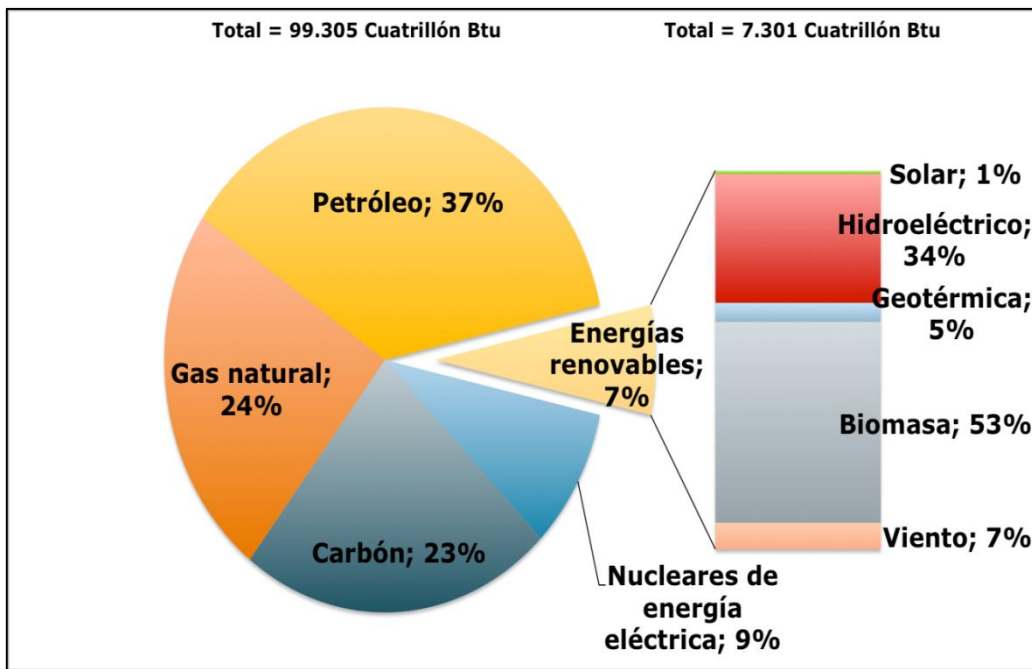


(Semarnat, 2008).

*COV: Compuestos Orgánicos Volátiles. *PM: Partículas Menores.

Figura 6. Emisión nacional de contaminantes de origen antropogénico por contaminante.

Anexo IV. Producción de energía por sector



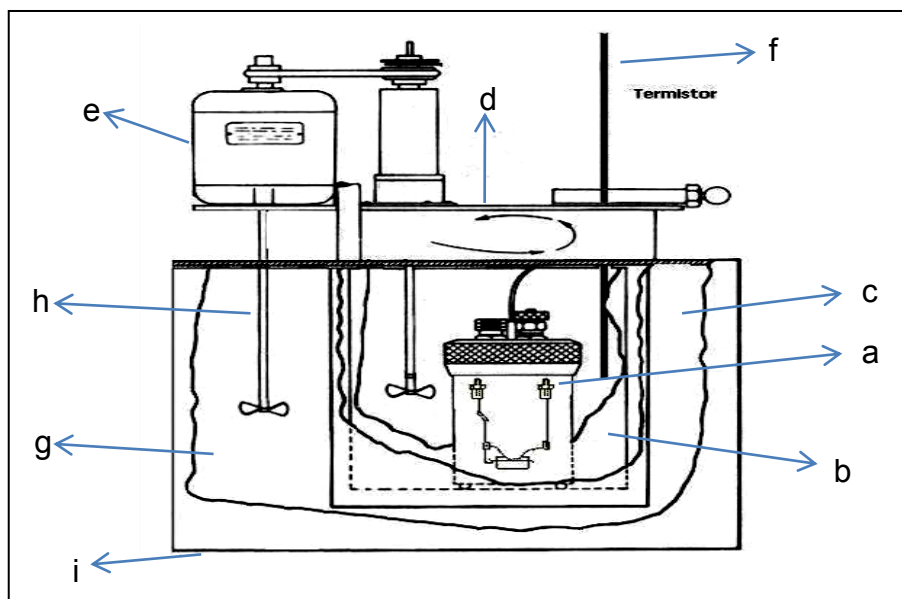
(Administración de Información sobre la Energía, 2011)

Figura 7. Producción de energía por sector.

Anexo V. Calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática

En el trabajo experimental se emplea un calorímetro isoperibólico de combustión de bomba estática (Figura 8), el cual fue diseñado, calibrado y probado en el laboratorio de Termodinámica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

El equipo calorimétrico consta de una bomba de combustión Parr modelo 1108, construida de acero inoxidable de un volumen interno de 0.3456dm^3 , donde se induce la reacción de combustión. La cubeta calorimétrica está fabricada de latón; cuenta con un recubrimiento de cromo y tiene una capacidad de tres litros. Ésta se introduce en la chaqueta calorimétrica metálica que se encuentra aislada mediante una caja de madera y poliuretano. El sistema se cierra con una tapa metálica en la cual se encuentra el agitador de cuatro propelas y una resistencia eléctrica que funciona para calentar el líquido calorimétrico si así se requiere (Flores, et al., 2004).



*a: Bomba de combustión, b: Cubeta calorimétrica, c: Chaqueta calorimétrica, d: Tapa metálica, e: Motor de agitación 1155^o rpm, f: Termistor Hart Scientific 5610, g: Poliuretano, h: Agitadores, i: Caja de madera.

Figura 8. Esquema de calorímetro isoperibólico de bomba estática.

Todo instrumento analítico debe ser calibrado antes de iniciar la medición experimental, con la finalidad de validar el método empleado y asegurar que éstas

presenten alta precisión y exactitud. En la calibración se emplean estándares primarios sometidos a condiciones experimentales exactamente iguales a las cuales se manipulara la muestra. Existe una variedad de material estándar para calibrar los calorímetros de combustión, por ejemplo; un estándar primario es el ácido benzoico el cual presenta un poder calorífico de 26.434 ± 1 MJ/Kg o bien, un estándar secundario como el ácido succínico con un poder calorífico de 12.638 ± 1.5 MJ/Kg.