



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ANÁLISIS DE LA ESTERIFICACIÓN POR CATÁLISIS ÁCIDA
HOMOGÉNEA COMO PRETRATAMIENTO DE ACEITE MODELO
ACIDIFICADO**

TESIS

que presenta

Ing. SALVADOR PIÑA CONTRERAS

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito parcial
para obtener el Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director: Dr. Rafael Maya Yescas
Co-Asesora: Dra. Gladys Jiménez García**

Morelia, Michoacán de Ocampo, Noviembre de 2020.

Dedicatoria

A la vida, por permitirme disfrutar una de las mejores experiencias, llena de alegría, tristezas, sufrimientos y satisfacciones.

A mis padres que, con sus enseñanzas, desvelos y mucho sacrificio han hecho de mí lo que soy, gracias por los momentos que nos ha tocado vivir, por su consejos, amor y paciencia, los llevaré eternamente en mi corazón.

A mis hermanos que, en el día a día, con su presencia, respaldo y cariño me impulsan para seguir adelante, sus consejos siempre han llegado a tiempo, no cambiaría a ninguno de ustedes, gracias.

A Adriana, el amor de mi vida, gracias por inspirar al que escribe, persona fundamental para poder lograr hoy una de muchas metas, espero siempre poder contar contigo, gracias por tu amor y apoyo incondicional. Te Amo.

A ti mamá, por siempre evitar que se me hiciera tarde para llegar a clase, la mayor parte de mi vida universitaria y sobre todo a mi papá por llevarme cuando era necesario.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y a todos sus maestros, por sus enseñanzas y su tiempo, que permitieron formar de mí a un buen estudiante y profesionista.

Al Dr. Rafael Maya Yescas por el apoyo brindado, por su tiempo, paciencia y enseñanzas; porque además de ser un muy buen asesor académico es una excelente persona y amigo con el que se puede contar.

A la Dra. Gladys Jiménez García por la confianza al abrirnos las puertas de su casa, consejos, asesorías académicas, por su gran y sincera amistad con la que siempre se puede contar.

Al Dr. Rafael Huirache Acuña, al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza y al Dr. Horacio Gonzáles Rodríguez por la colaboración científica, por tomar parte de su tiempo para involucrarse en avances, revisiones y el trabajo que esto conlleva.

Mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que se dieron el tiempo para dirigir hacia mí palabras de apoyo a largo de este camino, de alguna u otra forma nadie está preparado para ser ingeniero Químico hasta que lo vives, camino satisfactorio y arduo algunas veces, pero que no cambiaría, "Ningún camino fácil te llevara a algo que valga la pena".

No me resta más que agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la Beca Nacional para Estudios de Maestría otorgada esencial para que este proyecto llegara a buen fin.

¡GRACIAS!...

Contenido

Tabla de contenido

Contenido	i
Resumen	vii
Abstract.....	1
I. Introducción.....	2
I.1. Justificación.....	3
I.2. Planteamiento del problema	3
I.3. Hipótesis.....	3
I.4. Objetivos	4
I.4.1. Objetivo General.....	4
I.4.2. Objetivos Particulares y Objetivos Específicos	4
II. Marco Teórico.....	5
II.1a. Energías renovables	5
II.1b. Importancia del biodiésel como combustible.....	6
II.1c. Breve historia del biodiésel	7
II.2. Economía del biodiésel	9
II.3. Proceso de elaboración del biodiésel	10
II.4. Materias primas para la producción de biodiésel.....	11
II.5. Biodiésel de nueva generación	12
II.5a. Producción potencial en México de biodiésel a partir aceites usados	14
II.6. Pretratamientos	15
II.6. Reacciones de esterificación de AGL.....	17
II. 7. Equilibrio químico.....	22
II.8. Análisis de la reacción de esterificación.....	24
II.9. Reacción de transesterificación	26
II.11. Uso de biodiésel en el transporte.....	33
III. Metodología	35
III.1. Diagrama de flujo de la investigación.....	35
III.2. Cálculo del potencial de aceites usados	35
III.3. Selección de la fuente de triglicéridos	36
III.4. Selección de ácidos grasos.....	36

III.5. Selección del alcohol	37
III.6. Técnica usada para la esterificación	37
III.7. Determinación del índice de acidez	38
III.8. La reacción de esterificación	39
III.9. Diseño de experimentos	41
III.10. Técnica para el lavado de la mezcla	42
IV. Resultados y Discusión	45
IV.1. Estudio del potencial de aceites vegetales usados.....	45
IV.2. Efecto del tipo de catalizador	47
IV.3. Análisis de los efectos individuales de cada factor	49
IV.3.1. Efecto de la cantidad de catalizador.....	49
IV.3.2. Efecto de la temperatura	50
IV.3.3. Efecto de la cantidad inicial de metanol.....	51
IV.3.4. Efecto de la cantidad inicial de AGL	53
IV.4. Interacciones y efectos no lineales entre factores	54
IV.4.1. ANOVA para los experimentos usando ácido sulfúrico	54
IV.4.2. ANOVA para los experimentos usando ácido clorhídrico	58
IV.5. Transesterificación de la mezcla oleosa pretratada, en presencia de hidróxido de sodio.....	61
IV.5.1. Seguimiento de pH	61
V. Conclusiones y Recomendaciones.....	71
V.1. Conclusiones	71
V.2. Recomendaciones para trabajo a futuro	72
Referencias Bibliográficas	73
Glosario.....	76

Índice de Tablas

2a. Historia del desarrollo de nuevas fuentes de energía.	7
2b. Historia del desarrollo de la industria del biodiésel.	8
2c. Producción de biodiésel en Europa.	10
2d. Estructuras químicas de los ácidos grasos comunes.	15
2e. Distribución de ácidos grasos de algunas materias primas.	15
2f. Antecedentes de uso de varias fuentes de triglicéridos.	28
2g-h. Propiedades del biodiésel y el diésel.	32
2i. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel estandarizadas.	33
2j. Porcentaje de biodiésel en las mezclas más utilizadas.	34
3a. Datos cinéticos de la reacción de esterificación.	40
3b. Datos termodinámicos de la reacción de esterificación.	40
3c. Orden aleatorios de las corridas experimentales.	42
41a. Aceite consumido anualmente.	46
41b. Coeficientes de recuperación de aceite.	46
42a. Punto central.	47
42b. ANOVA catalizador H_2SO_4	55
42c. ANOVA catalizador HCl.	58
42d. Composición de la mezcla oleosa.	62
42e. Diluciones de alcohol.	63
42f. pH's y número de lavados.	65
42g. Seguimiento de la saponificación.	66
42h. Dilución de la más baja saponificación.	66
43i. Lavados con agua alcalinizada.	67
42j. Reporte del proceso de Esterificación/ Transesterificación.	69

Índice de Figuras

2a.	Fuentes de energía disponibles por fecha.	6
2b.	Desglose general de costos de producción.	9
2c.	Precio de los principales cultivos oleaginosos.	9
2d.	Representación esquemática del proceso general para la obtención de biodiésel.	10
2e.	Reacción de saponificación.	16
2f.	Representación esquemática del proceso para la obtención de biodiésel con AGL.	16
2g.	Reacción de esterificación de los ácidos grasos empleando un catalizador ácido.	17
2h.	Reacción de síntesis de la síntesis de Fisher.	17
2i-2k.	Esterificación (Carey 2006).	18-19
P1-P6	Mecanismo de reacción durante la esterificación.	19-21
2l.	Deslocalización electrónica del carbonilo protonado del ácido benzoico.	21
2m.	Carga positiva localizada en el hidroxilo protonado del ácido benzoico.	21
2n.	Reacción de esterificación catalítica ácida de ácidos grasos.	21
2o.	Esquema de transesterificación de triglicéridos.	27
3a.	Metodología de investigación del proyecto.	35
3b.	Tipo de aceites consumidos a nivel mundial.	36
3c.	Técnica del proceso de esterificación a nivel laboratorio.	38
3d.	Reacción de esterificación del ácido oleico.	39
3e.	Representación de la reacción de esterificación.	
3f.	Diseño de experimentos para aceites modelo.	42
4.1a.	Consumo a nivel aparente de grasas y aceites en México.	46
4.1b.	Metros cúbicos anuales de grasas y aceites disponibles para producir biodiésel.	47
4.2a.	Conversión alcanzada en los puntos centrales al usar el ácido sulfúrico.	48
4.2b.	Conversión alcanzada en los puntos centrales al usar el ácido clorhídrico.	48

4.3a.	Comportamiento de la conversión de AGL a distintas cantidades de ácido sulfúrico.	49
4.3b.	Comportamiento de la conversión de AGL a distintas cantidades de ácido clorhídrico.	50
4.3c.	Comportamiento de la temperatura para el ácido sulfúrico.	51
4.3d.	Comportamiento de la temperatura para el ácido clorhídrico.	51
4.3e.	Conversión de AGL con distintas cantidades de metanol en exceso usando ácido sulfúrico.	52
4.3f.	Conversión de AGL con distintas cantidades de metanol en exceso usando ácido clorhídrico.	52
4.3g.	Conversión de AGL con distintas cantidades de ácido oleico inicial usando ácido sulfúrico como catalizador.	53
4.3h.	Conversión de AGL con distintas cantidades de ácido oleico inicial usando ácido clorhídrico como catalizador.	54
4.4a.	Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre la conversión durante reacción de esterificación usando H_2SO_4 .	55
4.4b.	Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre el tiempo en que se alcanza el equilibrio, durante la reacción de esterificación usando H_2SO_4 .	56
4.4d.	Gráfico de contorno de conversión usando H_2SO_4 como catalizador.	57
4.4e.	Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre la conversión al equilibrio, durante la reacción de esterificación usando HCl.	59
4.4f.	Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre el tiempo en que se alcanza el equilibrio, durante la reacción de esterificación usando HCl.	59
4.4h.	Gráfico de contorno de conversión usando HCl como catalizador.	60
4.5a.	Reacción de la mezcla oleosa con metanol al colocar directamente la cantidad de ácido necesario para la esterificación.	61
4.5c.	Seguimiento de pH a del agua de lavado distintas concentraciones de ácido.	64
4.5d.	Seguimiento del número de lavados a distintas concentraciones de ácido.	64

4.5e.	Muestra las cantidades de agua necesaria para el lavado final.	65
4.5f.	Reacción de saponificación	66
4.5g.	Primera dilución de agua alcalina en presencia de la mezcla oleosa.	66
4.5h.	Diluciones bajas de agua alcalinizada.	67
4.5i.	Diluciones con saponificación apenas visible.	67
4.5j.	Producción de oleato de metilo en un reactor de tanque agitado continuo.	68

Resumen

ANÁLISIS DE LA ESTERIFICACIÓN POR CATÁLISIS ÁCIDA HOMOGÉNEA COMO PRETRATAMIENTO DE ACEITE MODELO ACIDIFICADO

Desarrolló: Ing. Salvador Piña Contreras

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Codirectora: Dra. Gladys Jiménez García

En el presente trabajo se desarrolló a nivel laboratorio, haciendo un análisis al pretratamiento para la producción de biodiesel haciendo uso de otras fuentes de triglicéridos de carácter no contenido de ácidos grasos libres (AGL), que en presencia de pueden dirigir la reacción química hacia la saponificación; lo que disminuye la producción a biodiésel y dificulta su purificación. Los AGL se pueden esterificar usando catálisis ácida, incrementado la conversión a biodiésel.

Los experimentos se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer con agitador magnético, al cual se le acondicionó un sistema refrigerante para evitar la evaporación del alcohol. En este pretratamiento se comparó el efecto de dos catalizadores, ácido sulfúrico (H_2SO_4) ampliamente utilizado para esta reacción, y ácido clorhídrico (HCl) menos utilizado para la esterificación, sin embargo, más económico. Con el fin de observar el efecto de cada factor que interviene en la reacción, como temperatura, concentración molar inicial del alcohol, % de AGL iniciales en la mezcla, y tipo y cantidad de catalizador, siguiendo como variables de respuesta la conversión a ésteres y la cantidad de agua de lavado, para encontrar así la región de operación que permitió disminuir el número de lavados sin comprometer la reacción de esterificación.

El factor que tuvo mayor efecto sobre la velocidad de la reacción de esterificación, para ambos ácidos, fue la temperatura. El metanol en exceso, 9 moles por mol de ácido graso (MeOH/Ag), se pudo notar como responsable para la disminución del agua de lavado, las cantidades de agua usada para llevar a cabo la neutralización disminuyeron de 8 volúmenes de agua a 4 volúmenes de agua, gracias al análisis del efecto de los distintos factores. Después de esto se llevaron a cabo lavados con agua alcalinizada a distintas concentraciones, alcanzando un mínimo de 3 volúmenes en promedio por lavado.

Palabras clave: Ácidos grasos libres, biodiésel, esterificación, transesterificación, saponificación.

Abstract

ANALYSIS OF ESTERIFICATION BY HOMOGENEOUS ACID CATALYSIS AS A PRE-TREATMENT OF ACIDIFIED MODEL OIL

Developed by: Mr. Salvador Piña Contreras

Supervisor: Prof. Rafael Maya Yescas

Co- Supervisor: Dr. Gladys Jiménez García

In the present work it was developed at laboratory level, making an analysis to the pre-treatment for biodiesel production using other triglyceride sources of non free fatty acid (FFA) content, which in presence of can direct the chemical reaction towards saponification; which decreases the production to biodiesel and makes difficult its purification. FFA can be esterified using acid catalysis, increasing the conversion to biodiesel.

The experiments were carried out in Erlenmeyer flasks with magnetic stirrer, to which a cooling system was conditioned to avoid alcohol evaporation. In this pre-treatment, the effect of two catalysts was compared, sulphuric acid (H_2SO_4) widely used for this reaction, and hydrochloric acid (HCl) less used for esterification, however, more economical. In order to observe the effect of each factor that intervenes in the reaction, such as temperature, initial molar concentration of the alcohol, % of initial LFA in the mixture, and type and amount of catalyst, following as response variables the conversion to esters and the amount of wash water, to thus find the operation region that allowed to decrease the number of washes without compromising the esterification reaction.

The factor that had the greatest effect on the speed of the esterification reaction, for both acids, was temperature. The excess methanol, 9 moles per mole of fatty acid (MeOH/Ag), was found to be responsible for the decrease in the wash water, the amounts of water used to carry out the neutralization decreased from 8 volumes of water to 4 volumes of water, thanks to the analysis of the effect of the different factors. After this, washes were carried out with alkaline water at different concentrations, reaching a minimum of 3 volumes on average per wash.

Key words: *Free fatty acids, biodiesel, esterification, transesterification, saponification.*

I. Introducción

El crecimiento de la población mundial ha provocado el aumento de explotación y uso de combustibles fósiles para generación de energía, teniendo como consecuencia el acelerado cambio climático; esto provoca la necesidad urgente de alternativas para satisfacer la demanda energética de la población. Estas fuentes alternas de energía tienen como objetivo común causar menos impacto ambiental, y como desventajas baja eficiencia, costos de producción elevados y desarrollos tecnológicos insuficientes, comparadas con los combustibles fósiles.

Los biocombustibles, o combustibles procesados a partir de la biomasa, son productos de tipo renovable, de contenido energético alto, que se origina de manera biológica. Un ejemplo es el biodiésel producido a partir de aceites vegetales o animales, ya que son renovables en la naturaleza y respetuosos del ambiente también. Recientemente, los aceites comestibles usados se están convirtiendo en la mejor alternativa, especialmente desde el punto de vista que el desecho inapropiado de aceites vegetales usados impacta negativamente al ambiente; su utilización como materia prima para la producción de algún biocombustible favorece la mitigación de este tipo de contaminación. El aprovechamiento de residuos ha ganado mucha importancia en los últimos años, mediante un manejo integral, los productos recuperados se incorporan temporalmente al ciclo económico y productivo, por medio de la reutilización o cualquier modalidad que lleve a beneficios sanitarios, ambientales y/o económicos.

Sin embargo, los aceites comestibles usados presentan contaminantes que interfieren con el proceso de producción de biodiésel, por ejemplo, los Ácidos Grasos Libres (AGL). Entre los inconvenientes que provocan destaca la inhibición de la formación de ésteres, la desactivación catalítica y la producción de jabones (saponificación), lo cual disminuye la producción de biodiésel, dificulta la separación de los ésteres producidos, e incrementa la cantidad de agua de lavado. A fin de minimizar el impacto ambiental de la producción de biodiésel, es necesario minimizar las cantidades de agua de lavado, aplicando algún tipo de pretratamiento, como la esterificación de estos utilizando catalizadores ácidos homogéneos. En este proyecto se analizó la ruta de pretratamiento de un aceite acidificado modelo, con el fin de emular un aceite usado, para analizar la factibilidad de esterificar los ácidos por catálisis homogénea básica, minimizando a su vez la cantidad de agua de lavado de los ésteres producidos.

I.1. Justificación

El método más económico para llevar a cabo la transesterificación es el método de catálisis básica, ya que la catálisis ácida se lleva a cabo a temperaturas más altas. Sin embargo, si durante la transesterificación por catálisis básica hay presencia de ácidos grasos libres, se puede observar la reacción de saponificación, que produce jabones, disminuyendo la conversión a biodiésel y aumentando la dificultad de separación de los productos de reacción (Wang & Zhang, 2014). Una vez que se ha identificado a los aceites comestibles usados como la mejor materia prima alternativa para la producción de biodiésel, y de haber encontrado como desventaja su alto contenido de ácidos grasos libres, es necesario buscar otros pasos en el proceso de producción que minimicen esta desventaja. La alternativa que se ha identificado es la esterificación de los ácidos grasos libres, usando catálisis ácida homogénea y a condiciones de reacción moderadas, cuyas metas son la producción de ésteres y eliminar la presencia de los ácidos grasos libres. Las metas de las condiciones de reacción moderadas son, primeramente, aumentar lo menos posible los costos de producción y, en segundo lugar, que no se tenga avance significativo de las reacciones de transesterificación de los triglicéridos, que se planean llevar a cabo en la etapa posterior de producción, mediante catálisis básica homogénea.

I.2. Planteamiento del problema

Se requiere conocer más certeramente el efecto de cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa y cantidad de ácidos grasos libres iniciales, para proponer las mejores condiciones de operación para el pretratamiento de aceites comestibles usados, que consiste en la reacción de esterificación usando catálisis ácida homogénea, para reducir la cantidad de AGL, favoreciendo la reacción de transesterificación posterior aumentando los costos de producción lo menos posible.

I.3. Hipótesis

Sí se acota el efecto de 4 factores, {cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa, cantidad de ácidos grasos libres iniciales}, sobre 2 variables de respuesta {tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, conversión de ácido oleico (AGL modelo)} al llevar a cabo la reacción de esterificación de ácidos grasos libres catalizada por ácidos y en medio homogéneo, se podrá plantear un pretratamiento para aceites de soja usados para poder llevar a cabo enseguida el proceso de transesterificación en medio básico homogéneo, sin afectar el proceso de obtención de biodiésel y sin incrementar el volumen de agua de lavado.

I.4. Objetivos

I.4.1. Objetivo General

Identificar la región de operación para la esterificación usando catálisis ácida homogénea, que permita disminuir el contenido de ácidos grasos en un aceite acidificado modelo, tal que pueda ser usada como pretratamiento para la transesterificación en presencia de hidróxido de sodio en medio básico homogéneo, sin comprometer la conversión de la reacción de transesterificación y reduciendo la cantidad de agua de lavado.

I.4.2. Objetivos Particulares y Objetivos Específicos

- I. Producir aceites modelo acidificados, con diferentes niveles de acidez.
 - I.1. Seleccionar la fuente de triglicéridos adecuada para producir los aceites modelo.
 - I.2. Analizar la composición de la fuente de triglicéridos.
 - I.3. Seleccionar, de acuerdo a la naturaleza del aceite, el ácido graso libre adecuado para aumentar el índice de acidez de la mezcla oleosa.
- II. Plantear un diseño de experimentos, tomando 4 factores, {cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa, cantidad de ácidos grasos libres iniciales}, para ver su efecto sobre 2 variables de respuesta {tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, conversión del AGL modelo}.
 - II.1. Seleccionar dos catalizadores ácidos homogéneos, en base a revisión bibliográfica.
 - II.2. Comparar su desempeño en la esterificación en medio homogéneo del AGL modelo, en base al diseño de experimentos.
 - II.3. Localizar la mejor región de operación para el pretratamiento, en función de las 2 variables de respuesta.
- III. Realizar el seguimiento del pH del agua de lavado en el subsiguiente proceso de transesterificación en presencia de hidróxido de sodio en medio homogéneo.
 - III.1. Encontrar una región para la transesterificación de aceite de soja acidificado compatible con la mejor opción de pretratamiento.
 - III.2. Analizar el impacto de cada factor, de forma que se pueda disminuir el agua de lavado sin afectar la conversión de la reacción de esterificación.
 - III.3. Realizar lavados con agua alcalinizada y observar si afecta o no el número de lavados necesarios para su neutralización.

II. Marco Teórico

II.1a. Energías renovables

En base a los problemas contaminantes que provoca el uso de combustibles de origen fósil como fuentes de energía, en los pasados 40 años múltiples estudios se han enfocado hacia la producción de fuentes alternas de energía, que sean renovables. Actualmente, estas energías alternas no solucionan todo el problema, pero pueden ser factores para la disminución tanto de la dependencia del petróleo (factor económico) como de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) hacia la atmósfera, los cuales han sido identificados como causantes del cambio climático global en nuestro planeta.

Las energías renovables se definen, según la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de Energía (CONUEE), como formas de energía que provienen de recursos naturales, prácticamente inagotables en relación al tiempo de vida promedio del ser humano en el planeta, y cuyo aprovechamiento es técnicamente viable. Algunas fuentes de energías renovables son: la solar, la eólica, la hidráulica, y la biomasa (Mata, 2010).

La biomasa, se refiere al conjunto de la materia biológicamente renovable (árboles, cultivos, etc.), de la que se pueden obtener biocombustibles como bioetanol (derivado de la caña de azúcar, el maíz o el agave, entre otros), y biodiésel (obtenido de aceite de plantas, semillas, o grasas de algas y animales superiores). La generación de biocombustibles líquidos a partir de biomasa ha sido un gran logro de la biotecnología, porque son una fuente renovable y abundante (Stephanopoulos, 2008).

En años recientes se han estudiado los impactos económicos y ambientales de la producción de bioetanol, biometano, biohidrógeno, y biodiésel (Jason Hill, 2006). En este estudio se propuso que, al usar bioetanol, obtenido a base de granos de maíz, como combustible, se obtiene 25% más de energía que aquella invertida en su producción. Haciendo un análisis similar, se observó que el biodiésel a base de aceite de soja genera 93% más energía que aquella invertida en su producción. En comparación con el diésel de petróleo, el biodiésel libera solo el 1.0%, el 8.3% y el 13% de los contaminantes de nitrógeno, fósforo y pesticidas agrícolas, respectivamente, por ganancia de energía neta. Además, las emisiones de GEI son 12% inferiores a las producidas por combustión de bioetanol y en 91% por combustión de diésel (G & S., 2010). Estas grandes ventajas ambientales ofrecidas por los biocombustibles incentivan a disminuir la dependencia de los combustibles derivados

del petróleo ya que, por el momento, no es posible sustituirlos por completo. Para ello, las fuentes alternativas deberán bajar los costos de producción, para así competir y en un futuro no muy lejano ser la mejor opción en lo que a combustibles se refiere (Sharma Y, 2009).

Hasta los recientes aumentos en los precios del petróleo, los altos costos de producción hicieron que los biocombustibles fueran rentables sin subsidios, según (Jason Hill, 2006) el biodiésel proporciona suficientes ventajas ambientales para merecerlo. Pero, las dificultades de no poder competir económicamente con los derivados del petróleo en el ámbito comercial limitan su producción, al resultar más costoso que su equivalente fósil.

II.1b. Importancia del biodiésel como combustible

A la fecha, los combustibles fósiles proporcionan más del 87.3% de la energía primaria consumida en el mundo, el 48.3% de esa cantidad se utiliza en el sector transporte (AIE, 2016) (Figura 2a).

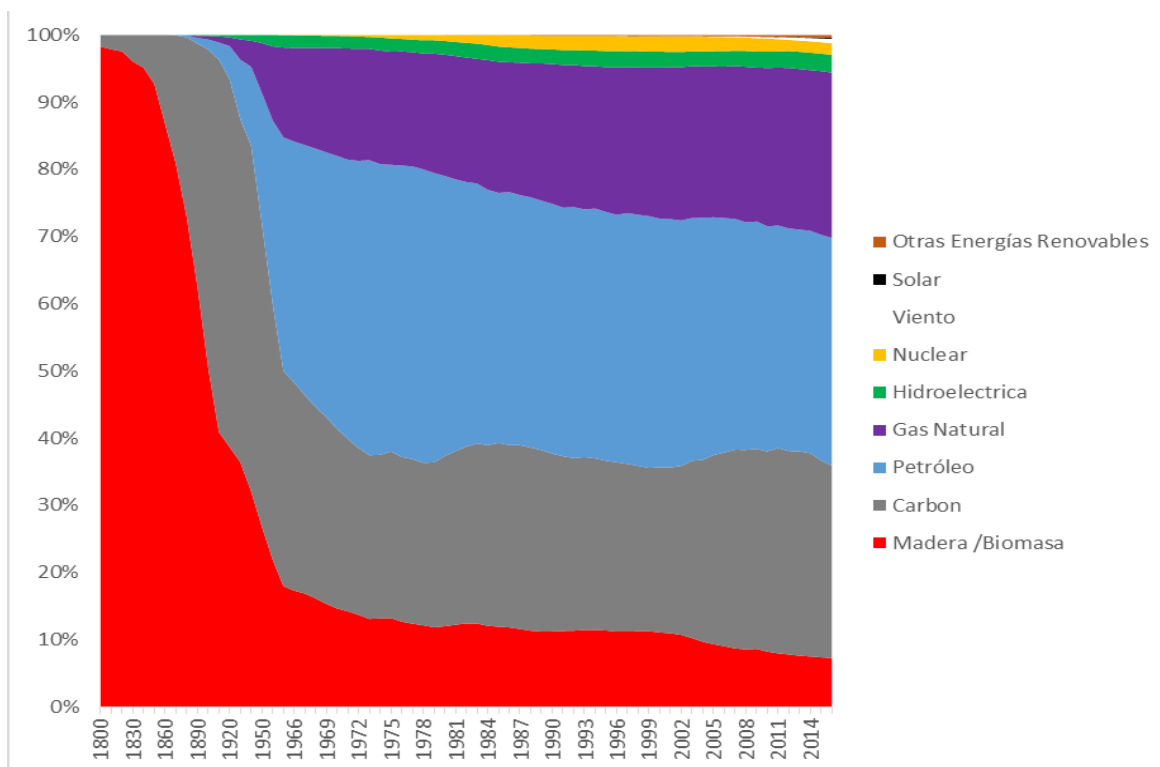


Figura 2a. Fuentes de energía disponibles por fecha (Ritchie & Roser, 2018).

El uso de distintas fuentes de energía ha variado con respecto al tiempo y al avance tecnológico disponible. Los combustibles fósiles como el petróleo (35%), el carbón (29%) y el gas natural (24%) son los más utilizados; mientras que energía nuclear, hidroelectricidad, eólica y otras energías renovables únicamente representan del 5% al 6% del total del consumo primario de energía, respectivamente. Actualmente, el sector transporte es completamente dependiente de combustibles derivados de petróleo, su demanda aumenta anualmente en 1.4% promedio. De continuar con ese uso de combustibles, las temperaturas promedio del planeta podrían aumentar hasta 5° C para mediados del presente siglo (Mata, 2010).

Es aquí donde se encuentra la oportunidad para generar fuentes alternas de energía, buscando sean amigables con el ambiente y los ecosistemas, que se puedan producir con la tecnología disponible, que no impliquen un riesgo mayor tanto en su producción como en su uso, que no compitan con los alimentos y, además, compitan en el ámbito económico con los derivados del petróleo.

II.1c. Breve historia del biodiésel

Las energías alternas han sido de interés para la humanidad desde hace las dos últimas décadas del siglo XIX (Tabla 2a).

Tabla 2a. Historia del desarrollo de nuevas fuentes de energía.	
<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
<i>Septiembre de 1882</i>	Se construye la Primer Presa Hidroeléctrica del mundo, ubicada en el río Fox en Wisconsin, Estados Unidos de América; ideada y creada por HF. Rogers.
<i>Marzo de 1883</i>	Charles Fritts construye el primer panel solar, capaz de transformar la energía solar en eléctrica.
<i>Año de 1887</i>	Charles F. Brush inventa y construye el primer aerogenerador en Cleveland.
<i>Año de 1891</i>	Kemp, quien fue un fabricante de tuberías y calefactores, pone un taque de agua pintado de negro dentro de una caja cubierta con un vidrio.

Entre ellas el biodiésel, también conocido como éster metílico de ácidos grasos (FAME), se produce a partir de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con la adición de metanol o etanol. La reacción es catalizada por ácidos, bases o enzimas (Lin Lin, 2011); su desarrollo ha recorrido un largo camino histórico (Tabla 2b), y a la fecha sigue en investigación.

Tabla 2b. Historia del desarrollo de la industria del biodiésel (Lin Lin, 2011).	
<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
<i>Agosto 10, 1893</i>	El primer modelo de motor diésel de Rudolf Diesel, alimentado con aceite de cacahuete, funciona por cuenta propia por primera vez en Augsburg, Alemania.
<i>1900</i>	Rudolf Diesel muestra su motor en la exposición mundial en París, alimentado con 100% aceite de cacahuete.
<i>Agosto 31, 1937</i>	El científico belga, G. Chavanne, obtiene la patente de un "Procedimiento para transformación de aceites vegetales en combustibles"; lo que hoy se conoce como "biodiésel".
<i>1977</i>	El científico brasileño Expedito Parente, solicita la primera patente industrial para producir biodiésel.
<i>1979</i>	Al sur de África se inicia la investigación sobre el uso de aceite de girasol transesterificado, y refinado a los estándares de combustible diésel.
<i>1983</i>	El proceso para producir biodiésel con calidad de combustible y probado en el motor es completado y publicado mundialmente.
<i>Noviembre 1987</i>	La empresa austriaca Gaskoks establece la primera planta piloto de biodiésel.
<i>Abril 1989</i>	Gaskoks establece la primera planta a escala industrial.
<i>1991</i>	Se emite la primera norma de biodiésel de Austria.
<i>1997</i>	Se formaliza la norma alemana, DIN 51606.
<i>2002</i>	La norma ASTM D6751 es publicada por primera vez.
<i>Octubre 2003</i>	Un nuevo estándar europeo de biodiésel, DIN EN14214 es publicado.
<i>Septiembre 2005</i>	Minnesota se convierte en el primer estado de los EUA en exigir que todo el combustible diésel vendido contenga al menos 2% de biodiésel.
<i>Octubre 2008</i>	ASTM publica nuevos estándares de especificaciones de mezcla de biodiésel.
<i>Noviembre 2008</i>	La norma actual europea EN 14214 es publicada.

Como se puede notar (Tabla 2b), el uso de aceites vegetales en motores diésel se remonta al 10 de agosto de 1893. Ese día en la ciudad de Augsburg, Alemania, Rudolf Diésel, el inventor del motor que lleva su nombre, mostró su invento cual alimentando el tanque de combustible con aceite de cacahuete (Lin Lin, 2011). En conmemoración de este evento, el 10 de agosto ha sido declarado "Día Internacional del Biodiésel".

II.2. Economía del biodiésel

De acuerdo a (Meng X, 2009), el costo final del biodiésel depende principalmente del precio de la materia prima (Figura 2b); por tanto, los precios del mercado internacional de los principales cultivos oleaginosos afectan de manera sustancial al precio de producción del biodiésel (Figura 2c).

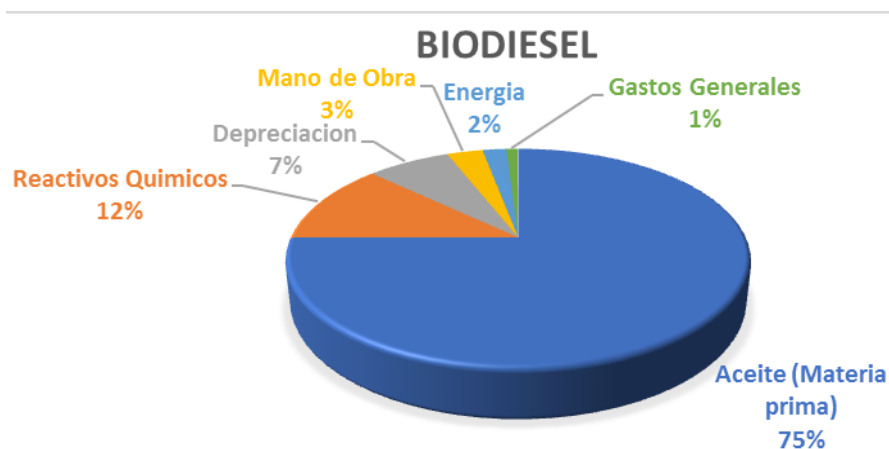


Figura 2b. Desglose general de costos de producción (Meng X, 2009).

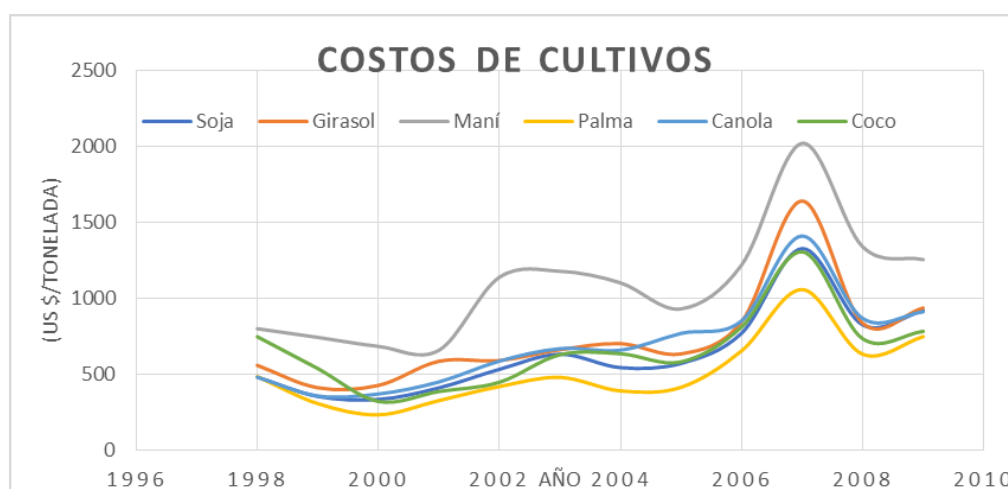


Figura 2c. Precio de los principales cultivos oleaginosos. (Frank D, 2013).

Desafortunadamente, con el precio del aceite vegetal en alza en los últimos años (Figura 2c), el costo de producción de biodiésel seguirá aumentando. Consecuentemente, se perderá su ventaja competitiva. Además, la producción de biodiésel experimenta problemas asociados con los impactos en la seguridad alimentaria y cambio de uso de tierras. Adicionalmente, modificación genética también se está utilizando para introducir rasgos favorables en plantíos para la producción del biodiésel, cualidades, tales como mayores rendimientos de aceite por hectárea o la

capacidad de crecer cultivos en tierra no arable (Ghadge SV, 2005); (C & S, 2009). Por otro lado, aun bajo estas limitantes, grandes cantidades de biodiésel se producen y utilizan en Europa, en los sectores de transporte y de generación de energía eléctrica (Tabla 2c).

Tabla 2c. Producción de Biodiésel en Europa (Lin Lin, 2011).		
País	Capacidad Instalada (toneladas)	Producción (toneladas)
Alemania	550 000	415 000
Francia	290.000	286 000
Italia	240.000	160 000
Bélgica	110.000	86 000
Inglaterra	20.000	20 000
Austria	20 000	20 000
Suecia	11 000	6 000

II.3. Proceso de elaboración del biodiésel

Como se ha mencionado, el proceso de elaboración de biodiésel consiste en la transesterificación de triglicéridos, provenientes de aceites vegetales y grasas animales (Figura 2d). Estos lípidos se rompen en sus monoglicéridos, los cuales reaccionan con un alcohol de bajo peso molecular, por ejemplo, metanol o etanol, en presencia de ácidos, bases o enzimas (Lin Lin, 2011).

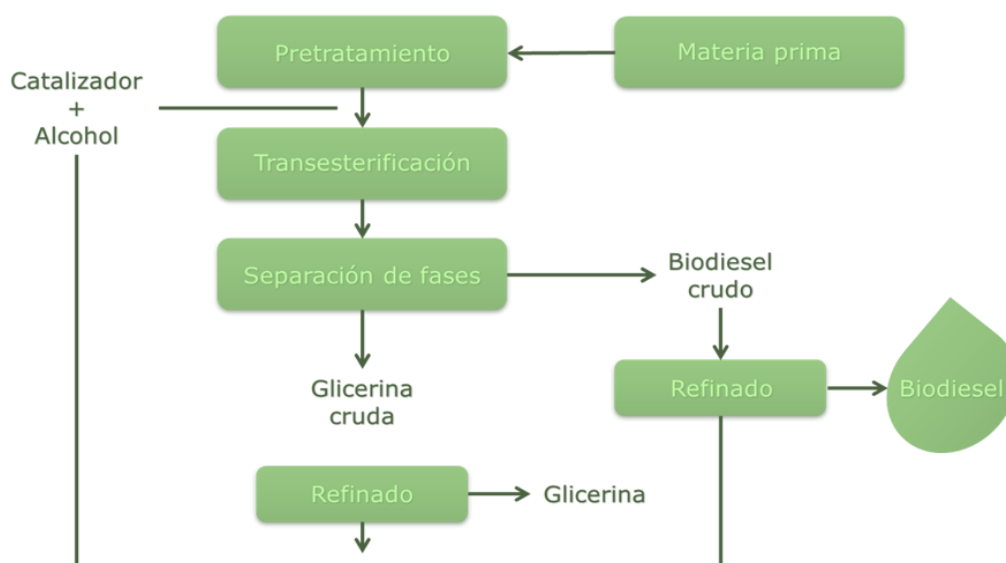


Figura 2d. Representación esquemática del proceso general para la obtención de biodiésel (Mario A, 2018).

II.4. Materias primas para la producción de biodiésel

Los procesos de transesterificación pueden adaptarse para usar diferentes aceites, pudiendo ser vírgenes, procesados, brutos, o muy ácidos. El particular interés en los aceites muy ácidos reside en que, generalmente, o son residuos o están fuera de las normas de comercialización y son frecuentemente rechazados por los compradores; por lo que sus precios son proporcionalmente bajos.

Las materias primas típicas para preparar biodiésel son el aceite de colza, el aceite de canola, el aceite de soja, el aceite de girasol y el aceite de palma, así como también, el aceite de cocina usado; son fuentes de triglicéridos que pueden ser usados como materias primas. Entre las materias primas de origen animal se encuentran el sebo de reses y ovejas, y el aceite de aves de corral. Hay más materias primas para preparar biodiésel: jatropha, almendra, cebada, camelina (*Camelina sativa*), coco, copra, aceite de pescado, maní, karanja (*Pongamia glabra*), laurel, avena, semilla de amapola, semilla de okra, salvado de arroz, sésamo, sorgo y trigo (Pinto AC, 2005); (Montefri MJ, 2010); (Anwar F, 2010); (Altun, 2011).

El uso de aceites de origen vegetal como materia prima irá ganando importancia en el mercado con el paso del tiempo, ya que se obtiene ganancia positiva neta de energía, son amigables con el ambiente, competitivos de manera económica y, a su vez, su producción no compite con la de los alimentos.

En los últimos años, se han realizado esfuerzos en la investigación acerca del uso directo de grasas y aceites como combustibles en motores de encendido por compresión (ciclo diésel), esto debido a que algunas propiedades que comparten con el biodiésel. Sin embargo, su uso en motores diésel de inyección directa está restringida por algunas propiedades físicas desfavorables, en particular su viscosidad, ya que la viscosidad del aceite vegetal es aproximadamente diez veces mayor que la del diésel de origen fósil. Además, su uso a largo plazo planteó serios problemas como el cambio de fase de los gases de emisión al estado sólido, anillos pegados y bloqueo de los inyectores en el motor (Muniyappa R, 1996). Debido a esto se requiere la reducción de la viscosidad de los aceites para su uso como combustible en motores de combustión; por lo que los aceites vegetales y las grasas animales seguirán siendo sometidos a reacciones de esterificación y transesterificación para producir biodiésel con la viscosidad adecuada.

II.5. Biodiésel de nueva generación

Basándose en lo anterior, surge la necesidad de desarrollar una nueva generación de biodiésel, con el fin de ayudar a evitar tales problemas. Una solución potencial es el empleo de materias primas alternativas de diferentes tipos, calidades y costos. Estas materias primas pueden incluir grasas que se usan en la fabricación de jabones, aceites ácidos, aceites de cocina usados, grasas animales y aceites vegetales de grado no alimenticio.

Una amplia variedad de aceites con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL) están disponibles en grandes cantidades, pero al no ser adecuados para el consumo humano simplemente se destinan a procesos como la fabricación de jabones, cosméticos, lubricantes automotrices, cremas para calzado. Desafortunadamente, muchas veces se desechan sin el pretratamiento adecuado, contaminando fuentes de agua.

La alternativa de utilizar los aceites vegetales usados es de gran importancia. Sin embargo, un inconveniente del uso de aceites residuales como materia prima para la producción de biodiésel es que tienen propiedades diferentes a las de los aceites refinados o crudos, ya que son degradados por reacciones hidrolíticas y oxidativas que ocurren durante su uso (R, Neto, & Luciano F, 2000).

Las propiedades de los aceites vegetales residuales dependen del tipo de tratamiento al que son sometidos. El tipo de aceite, duración de la cocción, temperatura del aceite, exposición al aire, periodo de almacenamiento y el tipo de alimento cocinado; esto factores determinan la presencia y el tipo de contaminantes primarios o secundarios, que le darán al aceite residual sus características finales (R & Mason, 2012).

Las altas temperaturas de los procesos típicos de cocción y el agua de los alimentos aceleran la hidrólisis de los triglicéridos e incrementan el contenido de ácidos grasos libres (AGL), impartiendo al aceite un color más oscuro y un olor desagradable (Felizardo, y otros, 2006). El desecho de este tipo de residuos es altamente contaminante para distintos sectores, como la salud humana, salud de animales, contaminación de suelos y aguas.

Por un lado, al desechar aceites que han comenzado su proceso de degradación se generan sustancias perjudiciales para la salud, formación de acrilamida (altamente perjudicial) y ácidos grasos trans- que tiene el aceite filtrado y, en segundo lugar,

porque que estas operaciones ilegales se realizan generalmente en lugares insalubres y sin ninguna precaución higiénica.

La alimentación de animales preparados para consumo humano es muy importante, ya que una buena nutrición de ellos implica buena salud y limita el riesgo de enfermedades, tanto para los animales como para los que los consumimos, dicho lo anterior la presencia de ácidos grasos trans-, generados por llevar aceites comestibles a altas temperaturas, afecta la circulación y su crecimiento de estos animales (pollos, vacas, ovejas, etc.).

Si se desecha al aceite vegetal usado directamente en tiraderos de basura o rellenos sanitarios, se contribuye a la generación y permeabilidad de los lixiviados. La materia orgánica presente en los residuos sólidos urbanos (RSU) se degrada formando un líquido contaminante, de color negro y de olor muy penetrante, denominado lixiviado. Este líquido arrastra todo tipo de sustancias nocivas (hasta 200 compuestos diferentes), algunos de ellos tóxicos y hasta cancerígenos. La humedad de los residuos y la lluvia son los dos factores principales que aceleran la generación de lixiviados.

Si estos aceites usados son vertidos al fregadero o inodoro de manera de manera totalmente inconsciente, se están contaminando las aguas de lagos, ríos, mantos acuíferos, etc., ya que estos son un gran problema para las redes de saneamiento (los cuales generan taponamientos) y elevan los costos de las plantas tratadoras de agua potable.

Un litro de aceite vegetal usado puede contaminar hasta 1,000 litros de agua, o lo que es lo mismo, la cantidad de agua que toma una persona promedio durante 1.15 años. Según el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) de la Argentina, aunque otras estimaciones indican que el potencial es de 1 a 10,000 litros, es decir, un litro de aceite podría contaminar 10,000 litros de agua, la ingesta de una persona promedio por 11.5 años.

También aumenta los presupuestos de las plantas de tratamiento de agua, en las cuales incrementa en un 30% los costos anuales de operación y mantenimiento. Si el aceite usado de cocina se tira directamente al drenaje, lo tapa y es alimento para roedores y cucarachas. La combinación del aceite usado de cocina y detergentes es muy problemática, pues va tapando los drenajes, como si de venas ocluidas por colesterol

se tratara, las mismas que al taponearse, requieren de grandes presupuestos para su retiro, pues de lo contrario, los encharcamientos e inundaciones se hacen presentes.

Si finalmente llega a ríos y lagos, forma una película que afecta a la capacidad de intercambio de oxígeno y altera el ecosistema, lo cual al utilizarlo como materia prima para la producción de biodiésel es un plus, ya que pasa de ser un problema ambiental a una oportunidad de abaratar el proceso de producción de biodiésel, en resumen, pasa de ser un contaminante pasa a ser parte de la solución.

II.5a. Producción potencial en México de biodiésel a partir aceites usados

Al estimar el potencial de recuperación de aceites para cocina usados para convertir a biodiésel en México, se pueden usar dos hipótesis: baja recuperación (10% del consumo aparente) y alta recuperación (35% del consumo nacional de aceites vegetales en 2019). Los volúmenes recuperables se estiman entre 180,110 m³/año y 630,387 m³/año, respectivamente (año 2019).

Para el caso de México, la Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles informa que a nivel nacional alrededor de 78% del consumo de aceites embotellados es de aceite vegetal comestible (mixto) y 22% es puro.

La PROFECO probó 61 aceites vegetales al descubrirse que los ácidos grasos saturados son perjudiciales para el corazón, mientras que los monoinsaturados (oliva, canola, cártamo y girasol) y poliinsaturados (soja, maíz, linaza) protegen las arterias. Los estudios también revelaron que los aceites sobrecalentados pueden promover la formación de compuestos tóxicos, tomando un color oscuro. Sin embargo, Profeco reveló que 30% de la gente sí los reutiliza: una vez 77.5%, dos 18.7%, tres 1.2%, cuatro o más 2.5%. (PROFECO, 2019)

Por otra parte, los aceites vegetales usados (AVUs), son una materia prima económica para la producción de biodiésel (Banerjee & Chakraborty, 2009), (Wang & Zhang, 2014), (Yaakob, 2013). Sin embargo, debe de considerarse que, durante el freído o uso de los aceites, siendo que es sometido a temperaturas elevadas entre 180° C y 190° C (Hamilton & Perkins, 2002), se provoca la formación de ácidos grasos provenientes de la hidrólisis de triglicéridos, afectando las propiedades del aceite.

Niveles elevados de (AGL) durante la transesterificación, pueden provocar la desactivación del catalizador alcalino, y favorecer la reacción de saponificación; lo que

aumenta la dificultad de separación de los productos (Wang & Zhang, 2014). Para reducir la acidez de la materia prima a un nivel inferior al 0.5%, es necesario un pretratamiento para eliminar el contenido de agua y material sólido en suspensión (Berrios, 2007). Los ácidos grasos comunes, que existen en aceites y grasas, se muestran en las Tablas 2d y 2e.

Tabla 2d. Estructuras químicas de los ácidos grasos comunes (Lin Lin, 2011).	
Ácido Graso	Formula Química
Láurico (12:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico (14:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico (16:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Estearico (18:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleico (18:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico (18:2)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolénico (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Araquídico (20:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenico (22:0)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erúcico (22:1)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

Tabla 2e. Distribuciones de ácidos grasos de algunas materias primas (Goering CE, 1982); (Canakci M G. J., 2001); (Canakci M S. H., 2008).							
<i>Materia Prima</i>	<i>Ácidos grasos (% w/w)</i>						
	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
<i>Girasol</i>	-	-	6.08	3.26	16.93	73.73	-
<i>Canola</i>	-	-	3.49	0.85	64.40	22.30	8.23
<i>Soja</i>	-	-	10.58	4.76	22.52	52.34	8.19
<i>Palma</i>	-	1	42.8	4.5	40.5	10.1	0.2
<i>Maní</i>	-	0.3	12.3	4.6	53.6	29	0.1
<i>Coco</i>	46.5	19.2	9.8	3	6.9	2.2	-
<i>Aceite de freír usado</i>	-	-	12	-	53	33	1
<i>Sebo</i>	-	3-6	24-32	20-25	37-43	2-3	-
<i>Manteca de cerdo</i>	-	1-2	28-30	12-18	4-50	7-13	-

II.6. Pretratamientos

Los triglicéridos al ser sometidos a calor y, además, estar en contacto con agua, sufren un proceso de hidrólisis donde se liberan los monoglicéridos del triglicérido, los cuales forman ácidos grasos libres (AGL). Estos AGL representan problemas, ya que en presencia de hidróxido de sodio favorecen la producción de jabones por saponificación (Figura 2e) antes que la de biodiésel.

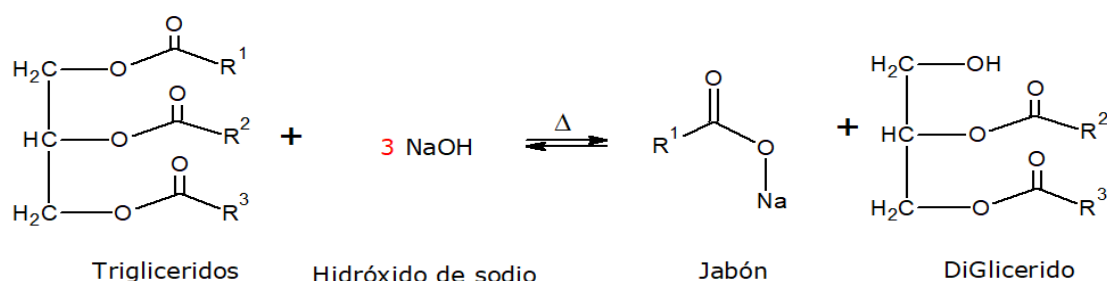


Figura 2e. Reacción de saponificación.

El pretratamiento es de vital importancia, debido a que se deben acondicionar los aceites o grasas (materia prima), para que puedan ser procesados con catálisis alcalina (transesterificación), eliminando los sólidos disueltos, humedad y el contenido de ácidos grasos libres, que influyen en el proceso de transesterificación. En resumen, el pretratamiento, se basa en la separación o acondicionamiento de la materia prima, para poder llevar a cabo el proceso de transesterificación sin problemas (Figura 2f).

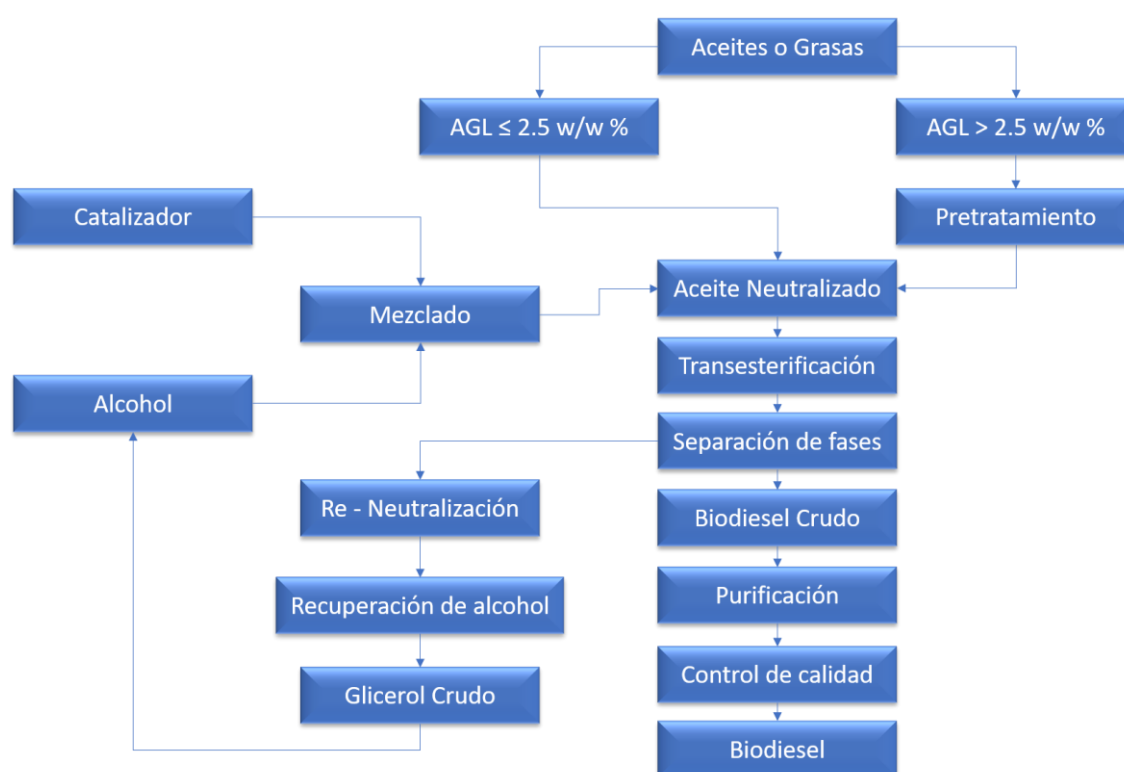


Figura 2f. Representación esquemática del proceso para la obtención de biodiésel, tomando en cuenta el contenido de (AGL) en la materia prima.

II.6. Reacciones de esterificación de AGL

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación catalítica sin inconvenientes en la producción de biodiésel, es necesario disminuir el nivel de AGL. El tratamiento necesario para disminuir el porcentaje inicial de AGL de los aceites vegetales usados (AVU's) es el proceso de esterificación catalítica, la reacción de AGL con un alcohol, en presencia de un catalizador ácido (Figura 2g).

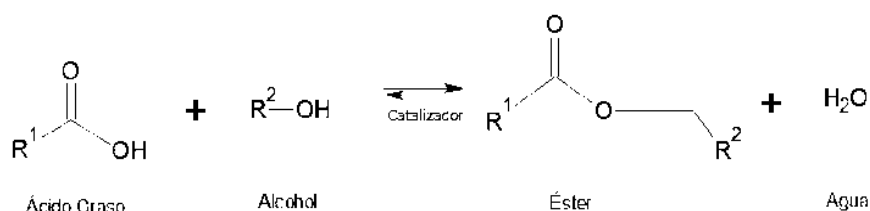


Figura 2g. Reacción de esterificación de ácidos grasos, empleando un catalizador ácido.

En el pretratamiento se acondicionan los (AVU's), para poder llevar a cabo la esterificación; aquí también se realiza el filtrado de materia orgánica e impurezas contenidas con un tamiz de 5 μm , se elimina el mayor porcentaje de humedad y disminuye el contenido de AGL de 2%p a 3%p.

II.6.1. Síntesis de Fisher

Emil Fischer y Arthur Speier (1891), describe por primera vez la reacción de esterificación que consiste en la formación de un éster por reflujo de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador ácido, que hoy lleva su nombre "esterificación de Fischer". La mayoría de los ácidos carboxílicos son aptos para la reacción, pero el alcohol debe ser generalmente un alcohol primario o secundario.

La reacción de esterificación de los ácidos grasos con alcoholes corresponde a la síntesis de Fischer. Los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes en la presencia de un ácido, con lo cual se producen ésteres (Figura 2h).

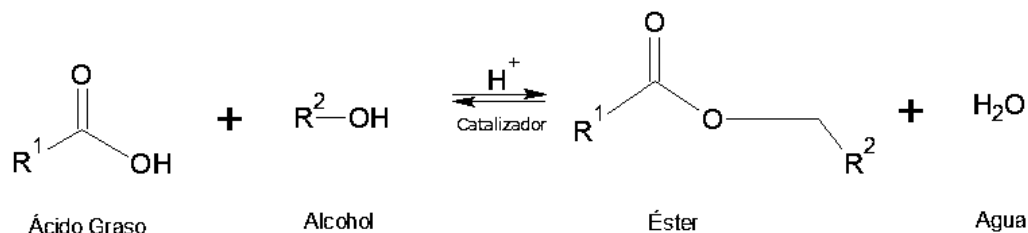


Figura 2h. Reacción de Síntesis de Fisher (Carey, 2006).

II.6.2. El oxígeno y las reacciones de Roberts-Ulrey

Un asunto importante acerca del mecanismo de esterificación catalizada por ácidos tiene relación con el origen del oxígeno del alcoxi. Irving Roberts y Harold C. Urey, de la Universidad de Columbia, proporcionaron una respuesta definitiva en 1938 (Carey, 2006). Prepararon metanol que había sido enriquecido en el isótopo de oxígeno con masa 18. Cuando se esterificó esta muestra de metanol con ácido benzoico, el benzoato de metilo producido contenía todo el oxígeno marcado ^{18}O que había originalmente en el metanol (Figura 2i). Así, los resultados del experimento indican que el enlace C-O del alcohol se conserva durante la esterificación; el oxígeno que se pierde en forma de molécula de agua debe provenir del grupo carboxilo.

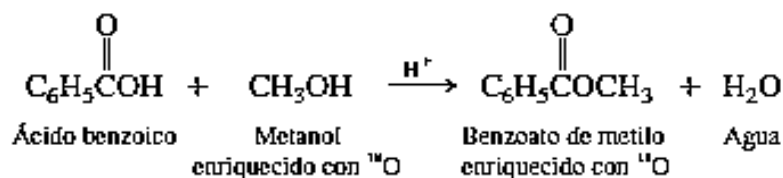


Figura 2i. (Carey, 2006).

El mecanismo consta de dos etapas (Figura 2j). En la primera etapa se tiene la formación de un intermediario tetraédrico (pasos p1 a p3). La especie que vincula las dos etapas se llama intermediario tetraédrico, porque la hibridación en el carbono ha cambiado de sp^2 en el ácido carboxílico a sp^3 en el intermediario, antes de regresar a sp^2 en el éster como producto. En la segunda etapa se observa la disociación de este intermediario (pasos p4 a p6).



Figura 2j. (Carey, 2006).

El intermediario tetraédrico se forma por la adición nucleofílica de un alcohol a un ácido carboxílico (Figura 2k), y es análogo al hemiacetal, que se forma por la adición nucleofílica de un alcohol a un aldehído o una cetona.

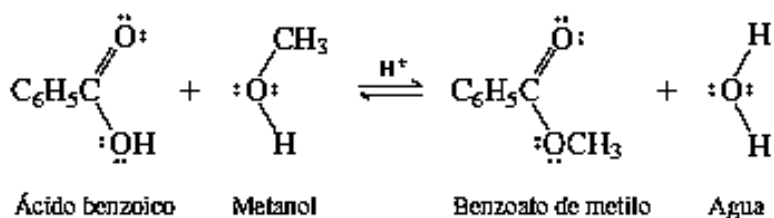


Figura 2k. Reacción General (esterificación del ácido benzoico con metanol, catalizada por ácidos).

Los pasos de las reacciones Roberts-Ulrey se describen, en detalle, como:

Paso 1: El ácido carboxílico es protonado en su oxígeno carbonílico. El donador de protones indicado en la ecuación de este paso es un ion alquiloxonio formado por la transferencia de un protón, del catalizador ácido al alcohol.

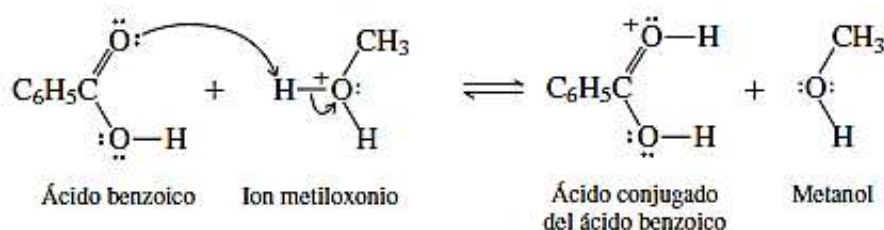


Figura P1. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Paso 2: La protonación del ácido carboxílico aumenta el carácter positivo de su grupo carbonilo. Una molécula del alcohol actúa como nucleófilo y ataca al carbono carbonílico.

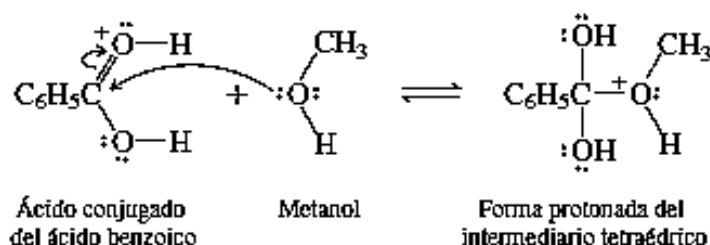


Figura P2. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Paso 3: El ion oxonio, formado en el paso 2, pierde un protón para formar el intermediario tetraédrico en su forma neutra. Con este paso se concluye la **primera etapa** del mecanismo.

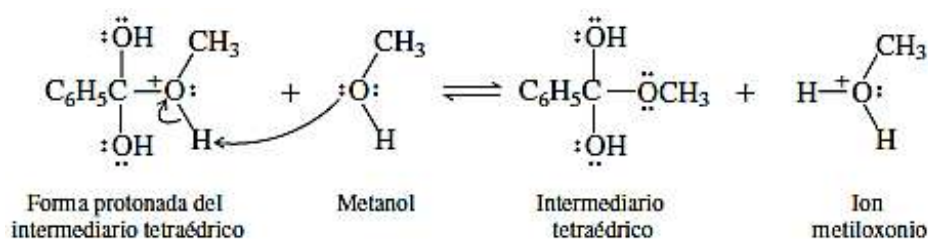


Figura P3. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Paso 4: La **segunda etapa** comienza con la protonación del intermediario tetraédrico en el oxígeno de uno de sus hidroxilos.

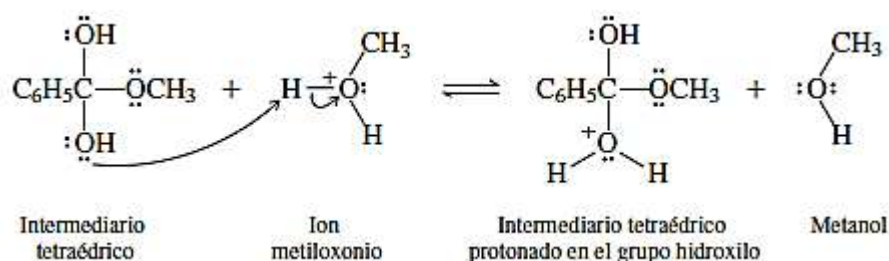


Figura P4. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Paso 5: Este intermediario pierde una molécula de agua para llegar a la forma protonada del éster.

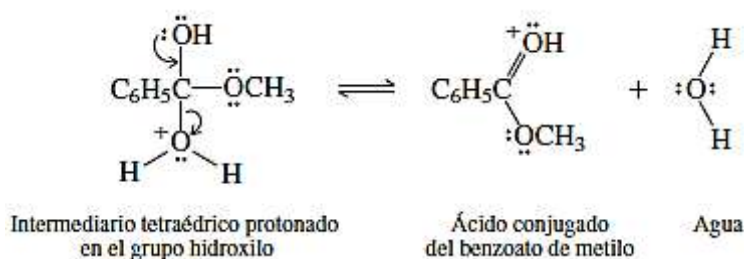


Figura P5. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Paso 6: La desprotonación de la especie formada en el **paso 5**, por el ataque de una molécula de alcohol al hidrógeno que protona al carbonilo, produce la forma neutra del éster y un ión metiloxinio.

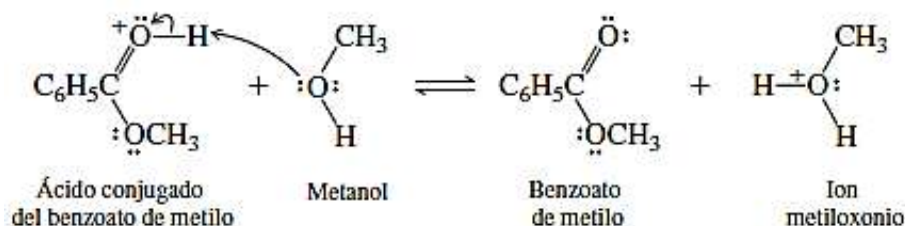


Figura P6. (esterificación del ácido benzoico con metanol).

Los tres pasos que llevan al intermediario tetraédrico de la primera etapa de la esterificación son análogos a los del mecanismo de la adición nucleofílica catalizada por ácidos, de un alcohol a un aldehído o una cetona. El intermediario tetraédrico no se puede aislar. Es inestable bajo las condiciones de su formación y sufre deshidratación catalizada por ácidos para formar el éster. El oxígeno del metanol se incorpora al benzoato de metilo producido, de acuerdo con el mecanismo, como indican los resultados del experimento de Roberts-Urey.

También el oxígeno carbonílico del ácido carboxílico se protona en el primer paso, y no el oxígeno del hidroxilo. La especie que se forma por la protonación del oxígeno carbonílico es más estable, porque está estabilizada por deslocalización electrónica (Figura 2l), esto es que la carga positiva se comparte por igual entre ambos oxígenos. Por otro lado, la protonación del oxígeno del hidroxilo forma un catión menos estable, ya que la carga positiva en este catión no puede compartirse entre los dos oxígenos, está localizada en uno de ellos (Figuras 2l-m). Debido a que la protonación del oxígeno carbonílico produce un catión más estable, preferentemente se forma ese catión.

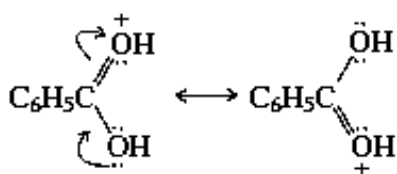


Figura 2l. Deslocalización electrónica en el carbonilo protonado de ácido benzoico.

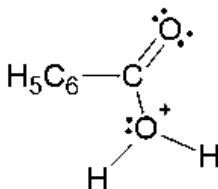


Figura 2m. Carga positiva localizada en el hidroxilo protonado del ácido benzoico.

II. 7. Equilibrio químico

Equilibrio químico es la denominación que se hace a cualquier reacción química que ocurre simultáneamente en dos sentidos. (reacción reversible) cuando se observa que las cantidades relativas de dos o más sustancias permanecen constantes, es decir, los reactivos se transforman en productos y los productos se transforman en reactivos.

Para cualquier reacción:



Los coeficientes estequiométricos, es decir, el número relativo de moles de cada sustancia que interviene en la reacción se indican como **a,b** para los reactivos y **c,d** para los productos, mientras que la doble flecha indica que la reacción puede ocurrir en uno u otro sentido, directo e inverso.

Puesto que la reacción puede proceder en ambas direcciones y el sentido neto de la reacción está definido por la presión, la temperatura y la concentración relativa de reactivos y productos en el medio en que se desarrolla, la definición de reactivos y productos en este tipo de reacciones es convencional y está dada por el tipo de proceso estudiado.

Definido lo anterior, la constante de equilibrio K_c , también llamada K o K_{eq} , se define como:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad 2.2$$

De acuerdo con estas expresiones matemáticas:

- Si $K_c \ll 1$, se dice que la reacción se encuentra desplazada a la izquierda.
- Si $K_c = 1$, es una reacción en la que se obtiene 50% de reactivos y 50% de productos.
- Si $K_c \gg 1$, la reacción exhibe alta conversión, y se dice que esta desplazada a la derecha.

A diferencia de K_c , que se basa en concentraciones en el equilibrio, Q puede calcularse ya sea que estemos en el equilibrio o no. Para las reacciones fuera del equilibrio podemos escribir una expresión similar llamada cociente de reacción Q que es igual K_c en el equilibrio.

$$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad 2.3$$

El valor de Q, que disminuye durante la reacción hasta que permanece constante al equilibrio, relación antes del equilibrio.

A partir del principio de Le Châtelier, se sabe que cuando se aplica un esfuerzo que desplaza una reacción fuera del equilibrio, la reacción tratará de ajustarse para regresar al equilibrio. Cuando se comparan Q y Kc, se puede ver cómo se ajusta la reacción:

- Si $Q < K_c$: la reacción se lleva a cabo hacia los productos (derecha), y Q va a aumentar hasta llegar a Kc, donde se vuelve constante.
- Si $Q > K_c$: se tiene más producto presente de lo que se tendría en el equilibrio. Por lo tanto, la reacción tratará de usar algo del exceso de producto y favorecer la reacción inversa para alcanzar el equilibrio (izquierda).
- Si $Q = K_c$: el sistema se encuentra en equilibrio. Las concentraciones no cambiarán puesto que la velocidad de las reacciones hacia adelante y hacia atrás son iguales.

Los factores principales que influyen a las reacciones químicas son concentración, presión y temperatura.

Concentración:

- A mayor concentración en los productos el equilibrio tiende a desplazarse hacia los reactivos para compensar la reacción (el equilibrio se va hacia la izquierda).
- A mayor concentración en los reactivos, el equilibrio tiende a desplazarse hacia los productos (el equilibrio se va hacia la derecha).

Presión:

- Es importante hacer notar, que la presión sólo afecta a aquellos productos o reactivos que se encuentran en fase gaseosa.
- A mayor presión, el equilibrio tenderá a irse a donde hay menor número de moles. De acuerdo con la ley del gas ideal, $PV = nRT$, a mayor número de moles, mayor presión.

Temperatura:

En la temperatura se debe de considerar su entalpía de reacción (ΔH°):

- Si $\Delta H^\circ > 0$, la reacción es endotérmica. Si una reacción es endotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplazará hacia la derecha (mayor formación de productos).
- Si $\Delta H^\circ < 0$, la reacción es exotérmica. Si una reacción es exotérmica, al aumentar la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda (mayor formación de reactivos).

II.8. Análisis de la reacción de esterificación.

El método de esterificación de AGL es uno de los mejores pretratamientos para la producción final de esteres metílicos, disminuyendo el grado de acidez de las grasas y aceites simultáneamente.

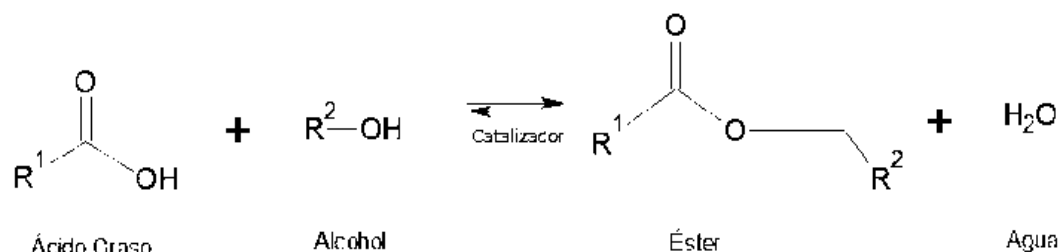


Figura 2n. Reacción de esterificación catalítica ácida de ácidos grasos.

Al ser una reacción reversible, fuertemente dominada por el equilibrio, normalmente la conversión a ésteres se ve limitada. Para favorecer la formación de dicho producto se recurre al desplazamiento del equilibrio químico. La máxima conversión teórica que un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) puede alcanzar un tiempo de residencia infinito, bajo condiciones estequiométricas e isotérmicas, se consideró el límite conversión, que es la conversión cuando el equilibrio químico es alcanzado. Se ha reportado que, a la temperatura de trabajo de 64.7° C, que es el punto de ebullición del compuesto más volátil del sistema (metanol), se puede obtener un máximo de 52% de conversión. (Mauro Bancho, 2014).

Es por lo anterior, que al tratarse de desplazar el equilibrio de esta reacción hacia los productos (ésteres metílicos) es conveniente aumentar las concentraciones de los reactivos y así incrementar la conversión en el equilibrio. La esterificación catalítica se lleva a cabo frecuentemente con catalizadores ácidos, los más comunes son el ácido clorhídrico (HCl) y el sulfúrico (H₂SO₄), debido a su fuerte acidez. Es importante señalar que un catalizador no puede alterar la conversión al equilibrio, ya que está determinada por la termodinámica química, y su papel está restringido a la velocidad de reacción,

determinando el tiempo en que se puede alcanzar el equilibrio, o a la inhibición de reacciones no deseadas.

Por medio del análisis termodinámico se puede predecir los intervalos de las condiciones de operación de la reacción de esterificación, para la reacción de ácido acético y Metanol.

Abordaremos el análisis algunas magnitudes termodinámicas para la reacción de esterificación, como son: variación de la entalpía estándar, ΔH° ; variación de la entropía estándar, ΔS° , y variación energía libre de Gibbs estándar, ΔG° .

Para ello emplearemos la siguiente ecuación:

$$\Delta Q^\circ_{rx} = \sum_{i=1}^n \Delta Q^\circ_{f \text{ productos } i} - \sum_{i=1}^n \Delta Q^\circ_{f \text{ reactantes } i} \quad 2.4$$

Aquí:

ΔQ°_{rx} = Variación de la función de estado de la reacción a condiciones estándar ($P = 101.32 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$ y $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$). La función de estado puede ser entalpía ($Q=H$), energía libre de Gibbs ($Q=G$) o entropía ($Q=S$).

n_i = Número de moles del reactante o del producto i en la ecuación química balanceada.

ΔQ°_{fi} = Variación de la función de estado de formación del compuesto i a condiciones estándar indicadas. La función de estado puede ser entalpía ($Q=H$), energía libre de Gibbs ($Q=G$) o entropía ($Q=S$).

Efecto de la temperatura de reacción

La constante de velocidad (k) de esterificación es fuertemente dependiente de la temperatura, de acuerdo a la ecuación establecida inicialmente por el químico Arrhenius.

$$K(T) = A e^{-E_a/RT} \quad 2.5$$

Aquí:

A = constante denominada "factor pre-exponencial" o "factor de frecuencia".

E_a = energía de activación, J/mol.

R = constante universal de los gases = 8.314 J/mol K .

T = temperatura absoluta, K.

La ecuación 2.5 permite determinar la energía de activación, E_a , a partir de la pendiente de la recta $\ln k$ versus $1/T$, y de la ordenada al origen de la misma permite determinar el factor de frecuencia, A para el sistema en estudio.

Conocida como ecuación de Arrhenius, ha demostrado ser válida para representar el comportamiento de la constante de velocidad con respecto a la temperatura para la mayoría de las reacciones químicas y en un amplio intervalo de temperatura. No existen valores típicos para el factor de frecuencia y la energía de activación, si bien para cada familia de reacciones existen correlaciones que permiten el cálculo de la energía de activación.

II.9. Reacción de transesterificación

En esa reacción, los triglicéridos se convierten en éster metílico de ácido graso (FAME), en presencia de alcohol de cadena corta, como el metanol o etanol y un catalizador, como álcali o ácido; además se produce glicerol como subproducto (Vasudevan P, 2008).

Ahora, una vez llevada la esterificación de AGL se puede llevar a cabo la transesterificación, la transesterificación (alcohólisis) es la reacción química entre los triglicéridos y el alcohol en presencia de un catalizador para producir mono esteres. Las moléculas de triglicéridos de cadena larga y ramificada se transforman en mono esteres y glicerina; los esteres producidos tienen propiedades físicas y químicas parecidas a las del diésel.

El proceso de transesterificación consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas (Figura 2o). Es decir, la conversión de triglicéridos a diglicéridos seguido de la conversión de diglicéridos a monoglicéridos. Los glicéridos posteriormente se convierten en glicerol y se obtiene una molécula de éster a cada paso, la reacción puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas (Man Kee Lam, 2010).

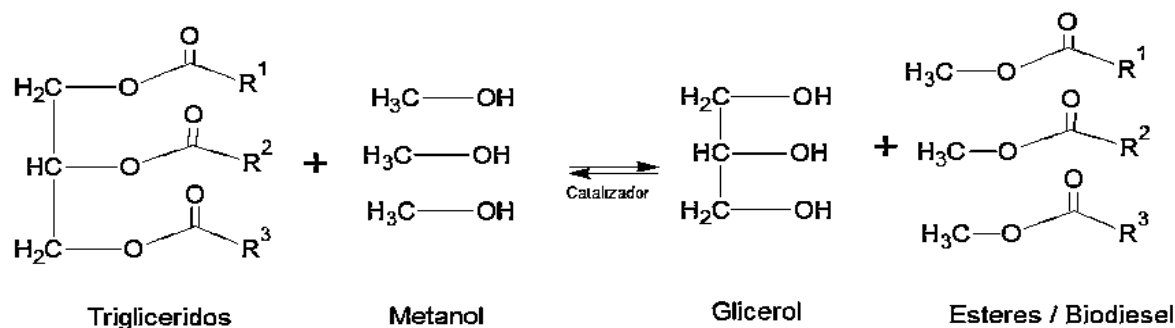


Figura 2o. Esquema de la transesterificación de triglicéridos.

Para completar una reacción de transesterificación, estequiométricamente, se necesita una relación molar 3: 1 de alcohol a triglicéridos. En la práctica, esta relación molar debe ser más alta que la relación estequiométrica; esto porque la reacción es reversible, entonces el exceso de alcohol se usa para cambiar el equilibrio hacia el lado de los productos, (AK, 2007).

Como se ha mencionado, una forma para producir el biodiésel es extraer el aceite de semillas cultivadas, (ya sea soja, jatropha, girasol, etc.), dejando atrás cascara, que a su vez se pueden pulverizar en forma de harina, misma que puede usarse como forraje animal. El aceite es refinado y sometido a la transesterificación, lo que además del biodiésel produce glicerina como un subproducto.

El biodiésel también se puede producir a partir de materias primas alternativas, como grasas animales y aceites comestibles usados, principalmente en países como Canadá, México e Irlanda (Atabani A, y otros, 2012), son materias primas ideales a bajo costo, ya que normalmente para el proceso de obtención de biodiésel, el aceite vegetal representa aproximadamente el 75% de costos de producción.

En los últimos años se ha producido biodiésel a partir de soja, girasol y palma, siendo esta última la principal fuente vegetal utilizada en Malasia para la producción de biodiésel PME y PEE (Palm Methyl Ester y Palm Ethyl Ester).

La (Tabla 2f) muestra los principales esfuerzos en América, Europa y Asia de productores de Biodiésel en los años 2007-2014.

Tabla 2f. Antecedentes del uso de varias fuentes de triglicéridos.

<i>Fecha</i>	<i>Evento</i>
<i>Agosto del 2007</i>	Producción de biodiésel por esterificación de ácido graso de palma destilada. Universidad de Caldas, Colombia. (S. Chongkhong).
<i>Febrero del 2007</i>	Esterificación de los ácidos grasos libres (ffa) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional vs microondas. Universidad Tecnológica de Pereira. (Paula Mazo).
<i>Mayo del 2008</i>	Producción de biodiésel a partir de residuos de sebo. Departamento de Química, Pakistán. (Haq Nawaz Bhatti).
<i>Septiembre del 2010</i>	Esterificación del aceite de jatropha para posterior producción de biodiésel. Universidad de Braga, Portugal. (Supriyono Suwito).
<i>Enero del 2014</i>	Desechos de grasas animales como materias primas para la producción de biodiésel. Facultad de Tecnología, Universidad de Niš, Leskovac, Serbia. (Pedro Felizardo).
<i>Noviembre del 2014</i>	Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiésel. Universidad de Caldas. (Mauricio Medina Villadiego).

II.9.1. Catalizadores

Ya que se mencionó la materia prima y lo relevante que es para el proceso de obtención del biodiésel, es importante mencionar el papel que juegan los tipos de catalizadores empleados, alcoholes, tiempo de reacción y concentración de los reactivos. Como las reacciones de transesterificación son lentas al punto de no haber un cambio en la mezcla reaccione a condiciones normales es necesario el uso de catalizadores. Estos catalizadores pueden ser: homogéneos básicos o ácidos, enzimáticos o heterogéneos básicos o ácidos.

Catalizadores básicos

A nivel industrial los catalizadores más usados son los básicos ya que permiten alcanzar velocidades de reacción altas y se puede operar la reacción bajo condiciones moderadas de presión y temperatura, no obstante, para el caso en el que se usen como materias primas aceites reutilizados dado que poseen un contenido alto de agua y ácidos grasos libres se promueve la formación de jabones (M. Zabeti, 2009).

Siendo los catalizadores básicos homogéneos poco usados, ya que implican etapas posteriores de purificación a diferencia de los catalizadores enzimáticos y heterogéneos que no propician la producción de jabones, pero una condición importante es que no se tiene mucha información del empleo de este catalizar en el proceso de producción a nivel industrial con aceites usados.

Catalizadores ácidos

La transesterificación usando ácidos como catalizadores es uno de los métodos convencionales para producir biodiésel. De este tipo de catalizadores, el ácido sulfúrico ha sido el más utilizado (Nascimento, R. S. Angélica, Zamian, & Filho, 2011) como catalizador cuando se trabaja con aceites cuyo contenido de ácidos grasos es alto. A pesar de las ventajas de este catalizador se resalta que la reacción es bastante lenta. Este tipo de catalizadores se han empleado con buenos resultados en los aceites de baja calidad en especial cuando tienen un valor $>3\%$ w/w; como catalizador se han empleado el HCl y H_2SO_4 en diferentes concentraciones; según las investigaciones establecen que el H_2SO_4 tienen una mayor actividad catalítica.

Catalizadores enzimáticos

Recientemente muchos investigadores han mostrado interés por el estudio de la transesterificación usando catalizadores enzimáticos (M. Zabeti, 2009), la ventaja del uso de este tipo de catalizadores es que son amigables con el medio ambiente, es decir la reacción se efectúa a temperaturas cercanas a $20 - 30^\circ\text{C}$, se pueden reutilizar cuando las enzimas se inmovilizan sobre soportes, requieren menos procesos de purificación que con los catalizadores básicos y la glicerina que se produce es limpia (M, D, S, J, & S, 2011). Por otro lado, las desventajas técnicas del uso de enzimas es que las velocidades de reacción son bajas, además que las enzimas sufren inactivación ante la presencia de glicerina y alcohol.

Catalizadores Heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los dos reactivos. Actualmente se han probado catalizadores heterogéneos cuya fase activa son: óxidos metálicos principalmente soportados sobre alúminas y silicatos.

La mayor de las ventajas de estos catalizadores es que se pueden reutilizar y a diferencia de las enzimas son más estables, es decir se pueden regenerar un mayor número de veces, mientras que por otro lado uno de los mayores problemas de estos catalizadores está asociado a la transferencia de masa, debido a que forma una tercera fase distinta a la de los reactivos, como solución a este inconveniente se emplean algunos hexanos como co-solventes para promover la miscibilidad de las fases.

En adición a esta dificultad también se suman los requerimientos de altas temperaturas y presiones (M. Zabeti, 2009) a las razones por las cuales este tipo de catalizadores no han podido ser implementados a nivel industrial.

II.9.2. Alcoholes

La reacción de transesterificación depende de la materia prima, el catalizador y el alcohol empleado, además de ser afectada por las condiciones de operación. Por ende, la calidad de los reactivos, como son, el aceite (el porcentaje de ácidos grasos libres y humedad presente), tipo de catalizador y concentración, tiempo, temperatura y finalmente la relación molar aceite-alcohol; intervienen con el mecanismo de reacción de transesterificación; estas afectaciones trascienden en la calidad y rendimiento de biodiésel obtenido.

Los alcoholes más usados son metanol y etanol, por ser de cadena corta. Con estos alcoholes se obtienen muy buenas propiedades del biodiésel como combustible; inclusive mejores que con alcoholes de cadena más larga como propanol, butanol, *i*-propanol que impactan aumentando la viscosidad del biodiésel, principalmente. Por ello metanol y etanol son los alcoholes principalmente seleccionados.

La cantidad de AGL y de agua son parámetros importantes para el proceso de transesterificación del aceite. La reacción puede ser completa teniendo en cuenta que el valor de AGL debe de ser menor al 3%p/p, si la acidez es muy alta se tendrá menor conversión a ésteres, así como si posee una presencia de humedad tendrá menor rendimiento en la producción (S, T, & Y, 2010).

Por esto, el pretratamiento por esterificación es necesario para reducir los AGL, y así los aceites usados puedan ser una materia prima buena y rentable para producción de biodiésel.

II.9.3. Contenido de AGL y humedad

Previo a la utilización de residuos grasos y/o aceites no convencionales en la producción de biodiésel, es necesario determinar sus propiedades fisicoquímicas, contenido de ácidos grasos libres (AGL) y humedad; a fin de evitar la presencia de impurezas que interfieren en la reacción de transesterificación. Por esto, dependiendo de sus características, dichas materias primas deben ser sometidas a pretratamiento, el cual puede consistir en uno o más de los siguientes procesos: desgomado (eliminación de fosfolípidos), neutralización (eliminación de AGL), esterificación ácida (formación de ésteres a partir de (AGL) cuando la acidez es mayor a 5%), winterización (separación en frío de estearinas, ceras y esteroides), lavado (eliminar residuos de la neutralización) y secado (eliminar agua usando un evaporador al vacío). Para los aceites reciclados, los métodos de pretratamiento más usados son: sedimentación, neutralización,

cromatografía en columna (constituida por partes iguales de silicato de magnesio y óxido de aluminio), y evaporación al vacío (Kulkarni & Dalai, 2006).

Una vez descrito el mecanismo de los ácidos carboxílicos mediante la reacción de Fisher, a continuación, se describirán algunas propiedades del biodiésel. Los factores que intervienen para la esterificación de los ácidos grasos del aceite de desecho infieren a la concentración de ácidos grasos más insaturados (ácido linoleico y linolénico) en todas las muestras respecto al aceite fresco, debido a que los ácidos grasos insaturados son menos estables que los ácidos grasos saturados (R & Mason, 2012).

Por ello como materia prima se propondrá un aceite modelo con el fin de evitar la mayor cantidad de ácidos grasos poliinsaturados, ya que el biodiésel obtenido a partir de esta materia prima podría tener una mejor estabilidad oxidativa durante el almacenamiento.

Por lo anterior para freído de alimentos son recomendadas grasas o aceites como: Láurico, Mirístico, Palmítico, Esteárico y Oleico, dado a que los aceites que los contienen dan origen a estos ácidos durante la etapa de freído y quemado caso contrario a Linoleico, Linolénico, Araquídico, Behénico y Erúcico son los menos recomendables dado a tanto problemas de salud que ello implica durante el freído de los alimentos (dado que originan a grasas tipo trans) y a la inestabilidad del producto durante el proceso de obtención del biodiésel.

II.10. Propiedades de Diésel y Biodiésel

Las propiedades físicas y químicas del biodiésel dependen básicamente de la distribución de los ácidos grasos del triglicérido utilizado en la producción. El mayor contenido de ácidos grasos saturados, en general, mejora la estabilidad a la oxidación, aumenta el número de cetano y empeora el punto de obstrucción del filtro de flujo frío y puntos de nube de biodiésel. En la Tabla 2g, se muestran algunas propiedades críticas de combustible diésel en comparación del biodiésel (FAME) producidos a partir de diferentes materias primas, respectivamente. La gran ventaja que esto sugiere es que al motor que ya funciona con combustible diésel no se le debe hacer modificación alguna, gracias a las propiedades físicas y químicas que estos comparten.

Tabla 2g. Propiedades de diésel y biodiésel.

Combustible	Viscosidad Cinemática (mm ² /s, a 40° C)	Densidad (g/cm ³ , a 21° C)	Índice de Cetano	Punto de inflamabilidad ° C	Punto de nube ° C	Punto de fluidez ° C
Diésel	2-4.5	0.82-0.86	51	55	-18	-25
Biodiésel preparado a partir de:						
Soja (ME)	4.08	0.88	50.9	131	-0.5	-4
Canola (ME)	4.83	0.88	52.9	155	-4	-10.8
Palma (ME)	4.71	0.86	57.3	135	16	12
Girasol (ME)	4.60	0.88	49.0	183	1	-7
Jatropha (ME)	4.4	0.87	57.1	163	4	-
Sebo (ME)	5	0.87	58.8	150	12	9

Es fácil de observar que el biodiésel exhibe mejores propiedades como combustible que el diésel, por ejemplo, mayor índice de cetano, mayor punto de inflamación y mejor lubricación del motor (Tabla 2h).

Tabla 2h. Propiedades de biodiésel y diésel (Larosa, 2013).

Datos Físicos y Químicos	Biodiésel	Diésel
Composición	Ester Metílico Ácidos grasos C12-C22	Hidrocarburos C10-C21
Poder calorífico Inferior (Kcal/Kg), aproximadamente.	9500	10800
Viscosidad Cinemática (mm ² /s, a 40° C)	3.5-5	3-4.5
Peso específico (g/cm ³)	0.875-0.900	0.850
Azufre, %p.	0	0.2
Punto de ebullición (° C)	190-340	180-335
Punto de inflamación (° C)	120-170	60-80
Punto de escurrimiento (° C)	-15/+16	-35/-15
Índice Cetano	48-60	51
Relación estequiométrica (Aire/Combustible p/p)	13.8	15

Sin embargo, al producirse principalmente de aceites de calidad alimentaria, la viabilidad económica del biodiésel de “primera generación” se encuentra amenazada seriamente. Según algunas investigaciones, la materia prima actualmente representa

más del 75% de los gastos de producción de biodiésel. Y, por otro lado, al aplicarse las normas de que las materias primas de biocombustibles no compitan con productos alimenticios, también su producción se ve potencialmente amenazada.

El biodiésel, un combustible competitivo e incluso mezclable con el diésel de petróleo debe de cumplir algunas características para su uso, mismas que se encuentran especificadas en la (Tabla 2i).

Tabla 2i. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel estandarizadas (Bulla-Pereira, 2014).			
Propiedad	Unidades	Estándares del biodiesel	
		EN14214	ASTM D 6751
Contenido de éster	%(m/m)	96,6>	-
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860 – 900	-
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3,5 – 5,0	1,9 – 6,0
Punto de inflamación	°C	120 <	130 <
Punto de nube	°C	-	Reporte
Punto de fluidez	°C	-	-
Carbón residual (Al 10% del residuo de la destilación)	%(m/m)	0,3>	0,5>
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5>	0,8>
Índice de cetano	-	51,0<	47,0<
Contenido de azufre	%(m/m)	0,001>	0,0015>
Contenido de cenizas sulfatadas	%(m/m)	0,02>	0,020>
Contenido de agua	mg/kg	0,05>	0,05>
Lamina de cobre a la corrosión (3 h a 50 °C)	Clasificación	1a	3 ^a

De acuerdo con la definición de la ASTM D6751 el biodiésel está compuesto de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites de plantas o grasas animales, que se designa como B100 y cumple los requerimientos de la ASTM D6751. El término ésteres mono-alquílicos indica que el biodiésel contiene sólo un éster enlazado a cada molécula.

II.11. Uso de biodiésel en el transporte

El biodiésel puede usarse en su forma pura (B100) o mezclado en cualquier proporción con diésel regular (Tabla 2j) para su uso en motores de ignición a compresión. (Cuellar-Palmeros, 2008) El B100 es biodegradable, no tóxico, también es libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilicen en la transesterificación. En Europa, es producido principalmente a partir del aceite de canola (también conocida como colza o rapeseed) y metanol, denominado comercialmente como RME (Rapeseed Methyl Ester), el cual es utilizado en las

máquinas diésel puro o mezclado con aceite diésel, en proporciones que van desde B5 hasta B20, generalmente. En Alemania y Austria se usa puro para máximo beneficio ambiental (Cuellar-Palmeros, 2008).

Tabla 2j. Porcentaje de biodiésel presente en mezclas más utilizadas (Mario A, 2018).		
Nombre de la Mezcla	<i>Porcentaje de biodiésel utilizado</i>	<i>Porcentaje de diésel utilizado</i>
B1	1	99
B5	5	95
B20	20	80
B50	50	50
B100	100	0

El biodiésel es bastante similar al diésel derivado del petróleo, véase la Tabla 2i, en características tales como el contenido de energía, la viscosidad y los cambios de fase (Steven Lim, 2010). Por ello, el biodiésel se ha convertido en uno de los biocombustibles más comunes.

III. Metodología

III.1. Diagrama de flujo de la investigación

El siguiente diagrama (Figura 3a) presenta la metodología seguida en el presente proyecto de investigación, enfatizando los puntos clave de decisión. Cada vez que la respuesta a la pregunta de avance fue positiva se avanzó a la siguiente actividad, y en caso contrario se rectificó la acción previamente tomada.

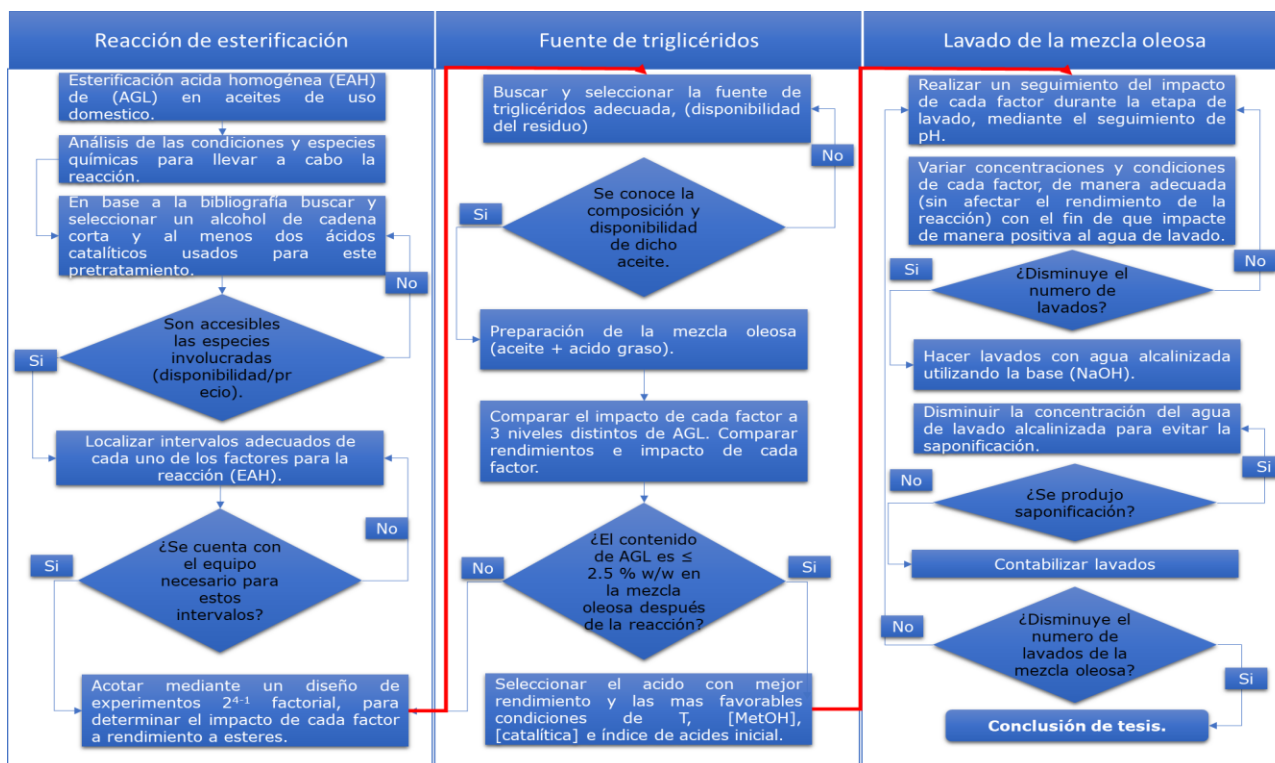


Figura 3a. Metodología de la investigación del proyecto.

III.2. Cálculo del potencial de aceites usados

Para la estimación del aceite usado potencialmente utilizable para la producción de biodiésel, se utilizó el método reportado por (Scheinbaum, 2013) (Ec. 3.1).

$$AuB = (Aca) * (Rr) * (Rc)$$

3.1

Aquí:

AuB = Aceite usado disponible para biodiésel.

Aca = Aceite consumido anualmente.

Rr = Proporción de recuperación.

Rc = Proporción de aceite recuperable.

Por su parte, el aceite consumido anualmente se estimó a partir de la siguiente ecuación.

$$Aca = Apn [L] + Ai [L] - Ae [L] \quad 3.2$$

Aquí:

Apn = Aceite producido nacionalmente en litros.

Ai = Aceite importado al país en litros.

Ae = Aceite exportado en litros.

III.3. Selección de la fuente de triglicéridos

La fuente elegida para la producción de biodiésel debe estar ampliamente disponible, su composición debe incluir, relativamente, alto porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados (C16:0, C18:1), baja proporción de ácidos poliinsaturados (C18:2, C18:3) y contenido adecuado de ácidos grasos saturados (C16:0, C18:0) (Adepoju, 2013).

La fuente de triglicérido tiene que ver con el uso de aceites para cocina más común (Figura 3b), ya que esta misma será la fuente de materia prima. En base al mercado mexicano, el aceite de soja es el más consumido, por ello se ha seleccionado como fuente de triglicéridos para la producción del aceite modelo.

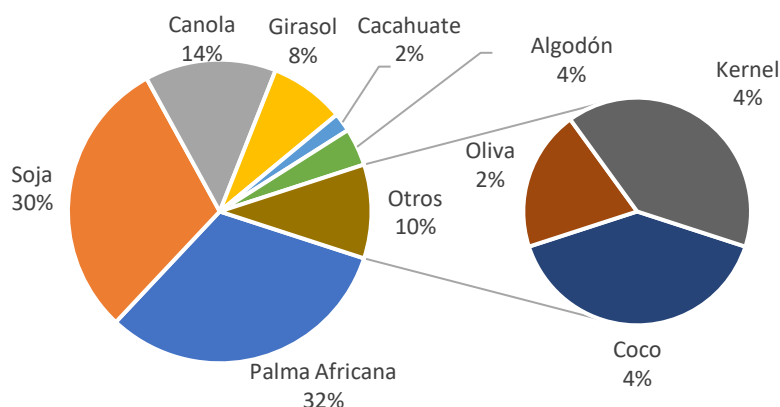


Figura 3b. Tipo de aceites consumidos a nivel mundial. (USDA, 2013).

III.4. Selección de ácidos grasos

Una vez seleccionado el aceite, se procedió a aumentar sus niveles de acidez con ácidos grasos específicos que conformen su composición, con el fin de controlar el porcentaje inicial de acidez, y posteriormente esterificar la mezcla oleosa.

Como se observa en la Tabla 2e (Marco Teórico), el aceite de soja puede liberar ácidos grasos monoinsaturados. En base a la composición, se empleará al ácido oleico (**C18:1**) como ácido graso modelo (AGL monoinsaturado) para simular el proceso de elevación de acidez durante el freído o cocción de los alimentos, haciendo uso del aceite de soja.

La conversión del ácido oleico fue calculada usando la siguiente definición (4.1), que contiene a la acidez inicial de la mezcla (a_i) y la acidez en algún momento " t " (a_t).

$$X_{AGL} = \frac{(a_i - a_t)}{a_i} \quad (4.1)$$

III.5. Selección del alcohol

Habitualmente, se utilizan alcoholes de cadena corta, como el metanol o el etanol que reaccionan más rápidamente puesto que son moléculas pequeñas y no tienen cadenas ramificadas que dificulten el proceso. Así, la facilidad de los alcoholes para formar ésteres sigue el orden:

Primarios > Secundarios > Terciarios (DURAND, 2015).

Se seleccionaron tres niveles de concentración de alcohol en exceso (metanol), con el fin de desplazar el equilibrio químico de la reacción hacia la formación de productos.

3:1 MeOH/Ag, **6:1** MeOH/Ag y **9:1** MeOH/Ag.

Aquí, MeOH/Ag (moles de Metanol por mol de ácido oleico).

III.6. Técnica usada para la esterificación

El proceso de esterificación es necesario y ampliamente utilizado para convertir los (AGL) en biodiésel, si bien al usarlo como pretratamiento antes de la transesterificación básica es necesario realizar varias reacciones, se eliminan bastantes problemas relacionados con las impurezas del biodiésel, facilitando cumplir con los estándares de calidad. La esterificación siguió los siguientes pasos (Figura 3c):

1. Medir la cantidad de aceite modelo en un vaso de precipitados y precalentar a la temperatura indicada.

2. Medir la cantidad de metanol de acuerdo al diseño de experimentos. Colocándole en un vaso de precipitados, posteriormente se agrega poco a poco el ácido catalítico (Pereira, 2014).
3. Una vez alcanzada la temperatura, se mezclan y se procede a la agitación (de 200 rpm a de 300 rpm) con un agitador magnético durante 3 horas, como tiempo de reacción (J.M. Marchetti, 2008).
4. Se toman muestras de 3ml (para la medición de índice de acidez), a los 0 min, 30 min, 90 min y 180 min.
5. Una vez concluida la medición se suspenden agitación y calentamiento, y la mezcla se deja reposar durante 24 h; periodo después del cual se mide una vez más la acidez de la mezcla.
6. La mezcla restante se coloca en un embudo de separación, para obtener en la fase acuosa, ácido y metanol, a su vez, en la mezcla oleosa los ésteres generados por los AGL los demás triglicéridos.
7. Una vez separada la mezcla oleosa, que es de densidad más baja, y antes de concluir el pretratamiento, se procede a hacerle lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro.

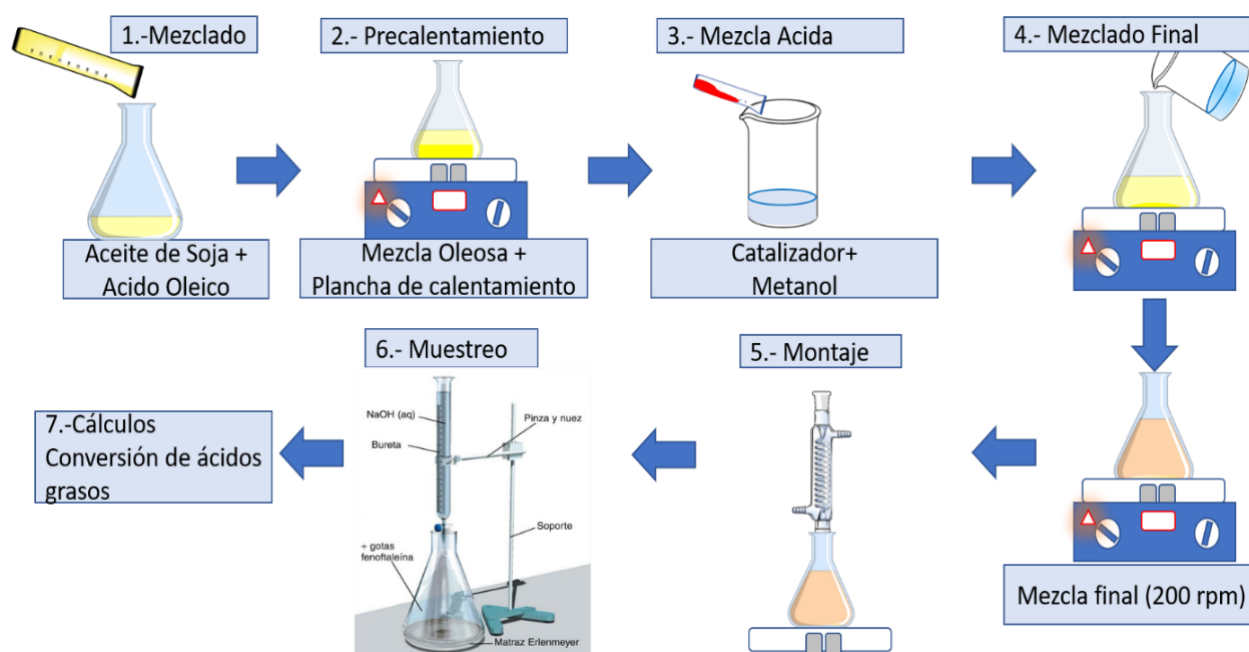


Figura 3c. Técnica del proceso de esterificación a nivel laboratorio.

III.7. Determinación del índice de acidez

Esta prueba se basa en la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en una muestra de aceite por medio de una valoración con hidróxido de sodio de acuerdo al

$$IA = \frac{(40 * N * V)}{m} \quad \mathbf{3.3}$$

III.8. La reacción de esterificación

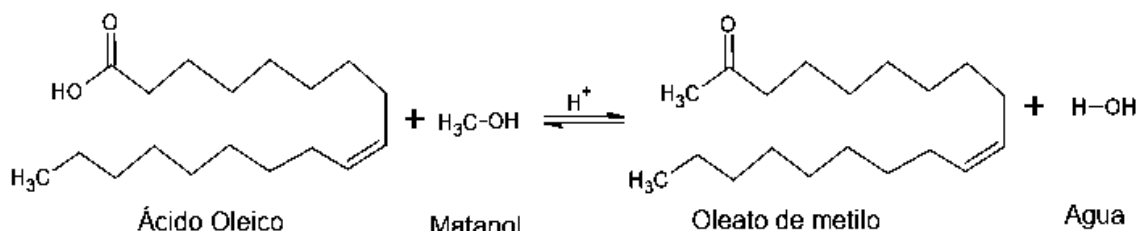


Figura 3d. Reacción de esterificación del ácido oleico.

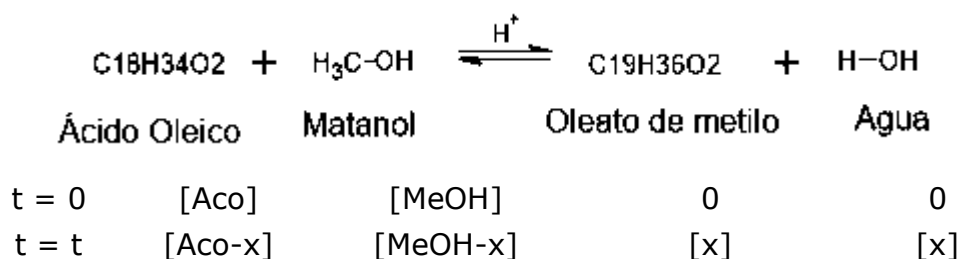


Figura 3e. Representación de la reacción de esterificación.

$$dx/dt = k_1[C19:1][H_2O] - k_{-1}[Aco][MeOH] = 0 \quad \mathbf{3.4}$$

Al ser esta reacción reversible, el sistema tiende al equilibrio, condición que se alcanza al momento que ambas velocidades se igualan (Ecuaciones 3.5, 3.6).

$$k_1[C19:1]_{eq}[H_2O]_{eq} = k_{-1}[Aco]_{eq}[MeOH]_{eq} \quad 3.5$$

$$K_{eq} = \frac{[C19:1][H_2O]}{[Aco][MeOH]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad 3.6$$

La esterificación del ácido oleico en presencia de ácido sulfúrico (Ec. 3.5) ya ha sido estudiada; por ejemplo (Mauro Banchemo, 2014) calculó sus parámetros cinéticos (Tabla 3a).

Tabla 3a. Datos cinéticos de la reacción de esterificación.

k_1 (mol cm ³ g _{cat} ⁻² min ⁻¹)	Ln k_1 = (12.93)	E_{a-1} (kJ/mol) = 58.57
k_{-1} (mol cm ³ g _{cat} ⁻² min ⁻¹)	Ln k_{-1} = (8.76)	E_{a-1} (kJ/mol) = 47.36

También se dispone de datos de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de formación de reactivos y productos de la reacción, a condiciones estándar (273.15 K y 101.325 kPa) (Tabla 3b).

Tabla 3b. Datos termodinámicos de la reacción de esterificación
(M. G. Aca-Aca, 2009).

Componente	ΔH_f° , kJ/mol	ΔG_f° , kJ/mol	ΔS_f° , kJ/mol K
Ácido Oleico	-649.20	-162.80	-1.75
Metanol	-238.66	-166.35	0.127
Oleato de Metilo	-637.42	-120.83	-1.73
Agua	-241.80	-228.60	-0.069

Los datos de la Tabla 4b, permiten calcular la entalpía de la reacción de esterificación del ácido oleico (Ecuación 3.7); el valor positivo indica que la esterificación es endotérmica.

$$\Delta H^\circ_{R\ 298\ K} = \left(-637.42 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-241.80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right) - \left(-649.20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + (-238.66 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) \right)$$

$$\Delta H^\circ_{R\ 298\ K} = + 8.64 \text{ kJ/mol} \quad 3.7$$

Siguiendo un procedimiento similar, se calcula la entropía de la reacción a condiciones estándar (Ecuación 3.8); el valor de esta entropía indica que a 298 K la reacción no es espontánea.

$$\Delta S^{\circ}_{R\ 298\ K} = \left(-1.73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} + (-0.044 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}) \right) - \left(-1.75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} + (0.069 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}) \right)$$

$$\Delta S^{\circ}_{R\ 298\ K} = -0.093 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \quad \mathbf{3.8}$$

Finalmente, se calcula la energía libre de Gibbs (Ecuación 4.4) para la reacción de esterificación de ácido oleico (Ecuación 3.9); esta reacción es endergónica, lo cual significa que necesita energía para poder llevarse a cabo.

$$\Delta G^0_R = \left(8.64 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - (273.15 + 25) \text{ K} \left(-0.093 \frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right)$$

$$\Delta G^0_R = 36.36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \mathbf{3.9}$$

Estos resultados referenciales para la esterificación, a condiciones estándar, indican que la reacción es endotérmica y que se desplaza a favor de los productos (oleato de metilo y agua), mientras se suministre la energía suficiente.

III.9. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos planteado para este caso de estudio es un 2^{4-1} , el cual permite reunir información sobre el efecto de los factores a sus valores superiores (Figura 3f). Este diseño fue utilizado para la esterificación de aceite de soja virgen, modelo de aceite usado por acidificación con ácido oleico, a fin de poder seguir el desarrollo de la reacción en un medio controlado.

Como variables de respuesta se monitorearon los mililitros de solución de NaOH 0.1 N gastados en la neutralización del agua de lavado, usando como indicador fenolftaleína al 1%p, a fin de medir indirectamente el índice de acidez (Ec. 3.1). Las corridas fueron aleatorizadas utilizando el programa estadístico Minitab 18, a fin de minimizar el sesgo; además se realizaron 5 réplicas del punto central, a fin de estimar el error promedio, dando un total de 13 experimentos por cada catalizador ácido usado en la esterificación (Tabla 3c).

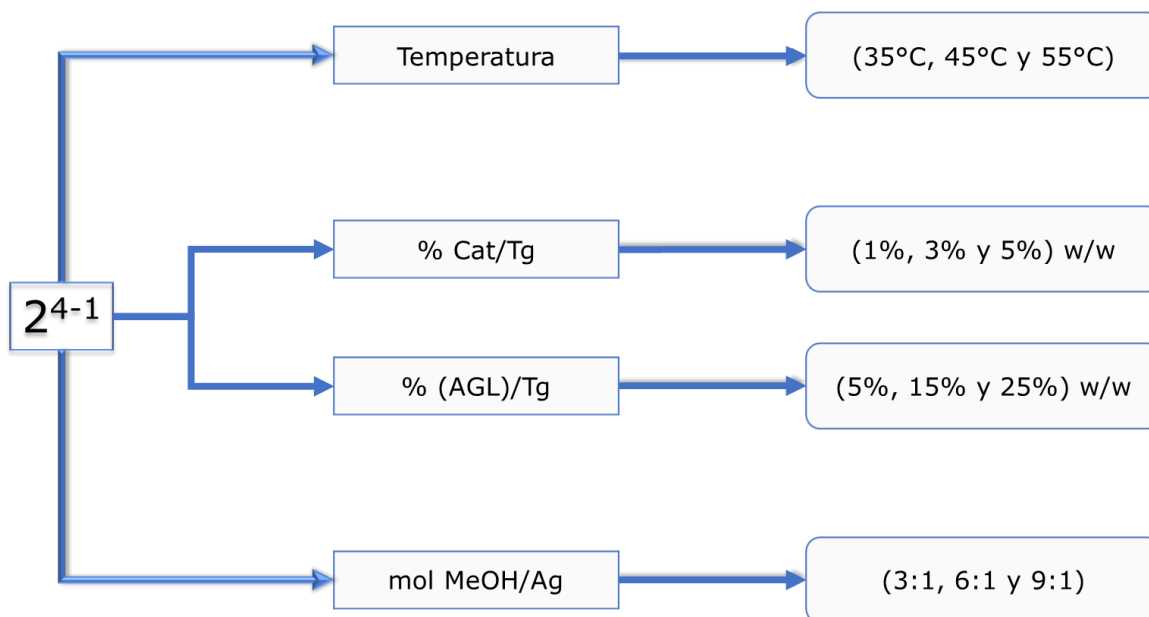


Figura 3f. Diseño de experimentos para aceite modelo.

Tabla 3c. Orden aleatorio de las corridas experimentales.

Corrida	Temperatura	MetOH rel. Molar	Catalizador %	% AGL
1	45	6	3	15
2	55	9	5	25
3	45	6	3	15
4	55	3	1	25
5	55	3	5	5
6	45	6	3	15
7	35	9	5	5
8	35	3	5	25
9	45	6	3	15
10	35	9	1	25
11	55	9	1	5
12	45	6	3	15
13	35	3	1	5

III.10. Técnica para el lavado de la mezcla

La técnica de lavado, durante la separación de la mezcla, siguió los pasos listados:

1. Se muestrea la mezcla directamente del matraz Erlenmeyer en el cual se llevó a cabo la reacción de esterificación; el volumen de la muestra se mide y se coloca en un embudo de separación.

2. Se deja reposar por 2 h, para asegurar la separación de las fases líquidas de la mezcla.
3. Se separan, en un vaso de precipitados, el catalizador ácido, el metanol y la mezcla oleosa (en ese orden).
4. Se mide el volumen obtenido de la mezcla oleosa, ya que ese volumen se utiliza para medir la cantidad de agua destilada por lavado.
5. Una vez que se cierra la llave del embudo de separación, se procede a hacer los lavados de dicha mezcla con agua destilada (ajustando la equivalencia de un volumen de agua a los mililitros resultantes de mezcla oleosa).
6. Se miden el pH de cada lote de agua de lavado después de pasar por la mezcla oleosa, hasta que se alcance el valor neutro y se mantenga estable; contando los lavados necesarios para ello.

IV. Resultados y Discusión

En este Capítulo se analizan los resultados obtenidos en la etapa experimental. Se inicia (sección IV.1) por el estudio del potencial de aceites vegetales usados, y su disponibilidad, para ser usados como materia prima para convertirse a biodiésel. Al proponer emular la acidificación del aceite durante la cocción de alimentos, se le agregaron diferentes cantidades de ácido oleico; estas mezclas modelo se usaron en la esterificación en medio homogéneo ácido.

Se utilizaron 2 catalizadores ácidos modelo, el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, siguiendo cada uno el diseño factorial fraccionado 2^{4-1} , presentado en la Metodología. Los experimentos para ambos ácidos fueron realizados en paralelo, por lo que se reportan simultáneamente. En la sección (IV.2) se describen las diferencias de desempeño de cada catalizador en el punto central del diseño de experimentos. Los efectos lineales individuales de cada factor del diseño de experimentos se describen en la segunda sección (IV.3). En la tercera sección (IV.4) se realiza el análisis de varianza global a fin de describir los efectos de los factores combinados por pares.

Una vez seleccionado el método de pretratamiento, en la última sección (IV.5) se procede a la transesterificación, en presencia de hidróxido de sodio, del aceite acidificado pretratado, a fin de identificar aquellas condiciones que permitan maximizar la producción de ésteres metílicos (evitando saponificación del aceite) y que minimicen la cantidad de agua de lavado de la mezcla final de ésteres.

IV.1. Estudio del potencial de aceites vegetales usados

En lo que se refiere al Consumo Nacional Aparente de Aceites y Grasas Vegetales (Figura 4.1a), en 2019 se alcanzó un monto de 2.91 millones de toneladas; cifra que representa un aumento de 0.05% con respecto al año previo (Sanz, 2020). Este comportamiento que fue consecuencia del crecimiento en la actividad de molienda nacional, es decir, aquellos aceites obtenidos del procesamiento de oleaginosas en el país, encabezado por el aceite de soya y seguido el aceite crudo de palma (Scheinbaum, 2013).

El consumo nacional aparente (Figura 4.1a, Tabla 4.1a) consiste de dos componentes principales: el consumo de aceite embotellado para cocinar, y el consumo de aceites para usos industriales (producción de margarinas, mantecas vegetales, mayonesas, jabones, etc.). El aceite embotellado para cocinar, 60% del total, exhibe un consumo

per cápita anual de aproximadamente 10.2 L; este valor se tomó como base para estimar el potencial de recuperación de aceite usado de cocina.

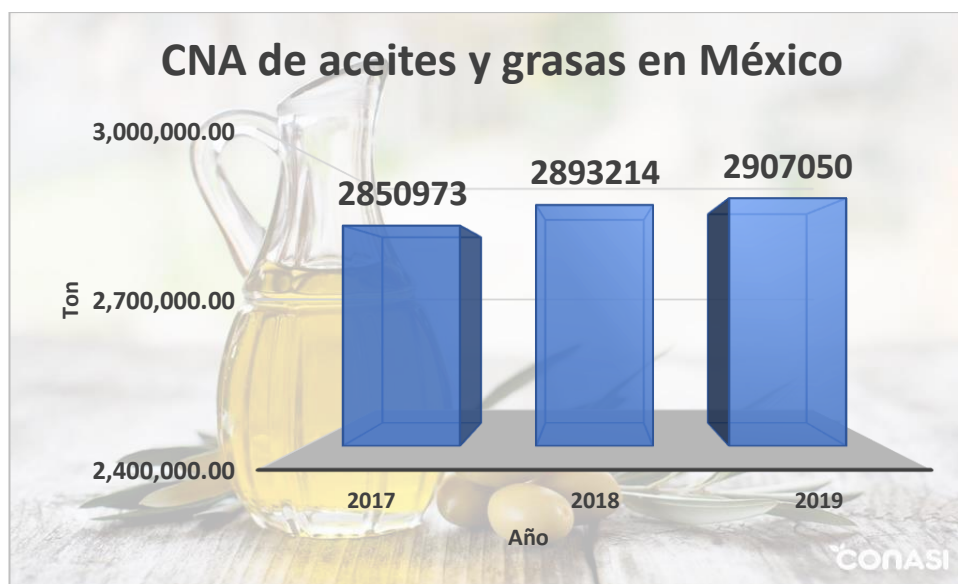


Figura 4.1a. Consumo a nivel nacional aparente de aceites y grasas en México.

Tabla 4.1a. Aceite consumido anualmente (Sanz, 2020).

Año	(Aca) m ³ /a.
2017	3098883
2018	3144797
2019	3159836

Para el coeficiente de recuperación de aceites usados (R_r), se encontraron valores muy discrepantes en la bibliografía (Tabla 4.1b). Se supusieron los valores más conservadores, asignando $R_r = 10\%$ para el escenario de baja producción y $R_r = 35\%$ para el escenario de alta producción.

Tabla 4.1b. Coeficientes de recuperación encontrados en la bibliografía.

Autor	Coef. recuperación
(Iglesias L., 2012)	10%
(ReOil, 2011)	40%
(D.Murphy, 2009)	21%
(Plascencia, 2010)	49%
(Claudia Sheinbaum, 2013)	30%

En cuanto al coeficiente de proporción de aceite recuperable (R_c) se supuso 57%, que de acuerdo a (INEGI, 2019) es el porcentaje de la población que habita en comunidades con más de 100 mil habitantes, las cuales se consideraron viables para recolectar de aceite. Llevando a cabo los cálculos mostrados en la sección III.2 de la Metodología, se pueden estimar las cantidades de aceite que, potencialmente, podrían ser convertidas a biodiésel (Figura 4.1b).



Figura 4.1b. m³/año de aceites y grasas disponibles para producir biodiésel.

IV.2. Efecto del tipo de catalizador

Como catalizadores ácidos se propusieron a los ácidos sulfúrico y clorhídrico; las variables de respuesta experimental que definirán la región de operación son la velocidad de reacción y la cantidad de agua de lavado. Las condiciones del punto central (Tabla 4.2a) consideran como "Cat" a ambos ácidos (H_2SO_4 y HCl).

Tabla 4.2a. Punto central.

T= 45° C	3% Cat	15% AGL	6:1 MeOH/Ag
----------	--------	---------	-------------

Para ambos catalizadores ácidos, en el punto central muestra que la conversión alcanza el valor máximo de 94% al usar el H_2SO_4 (Figura 4.2a) y 86% usando el HCl como catalizador (Figura 4.2b), respectivamente. El tiempo promedio que tarda la reacción en alcanzar el equilibrio con cada uno de los catalizadores fue 60 min, aproximadamente, usando H_2SO_4 ; mientras que al usar HCl fue aproximadamente 150 min (H.A. Farag, 2010). La variación en la conversión y el tiempo para alcanzar el equilibrio se consideraron como el potencial catalítico de cada catalizador.

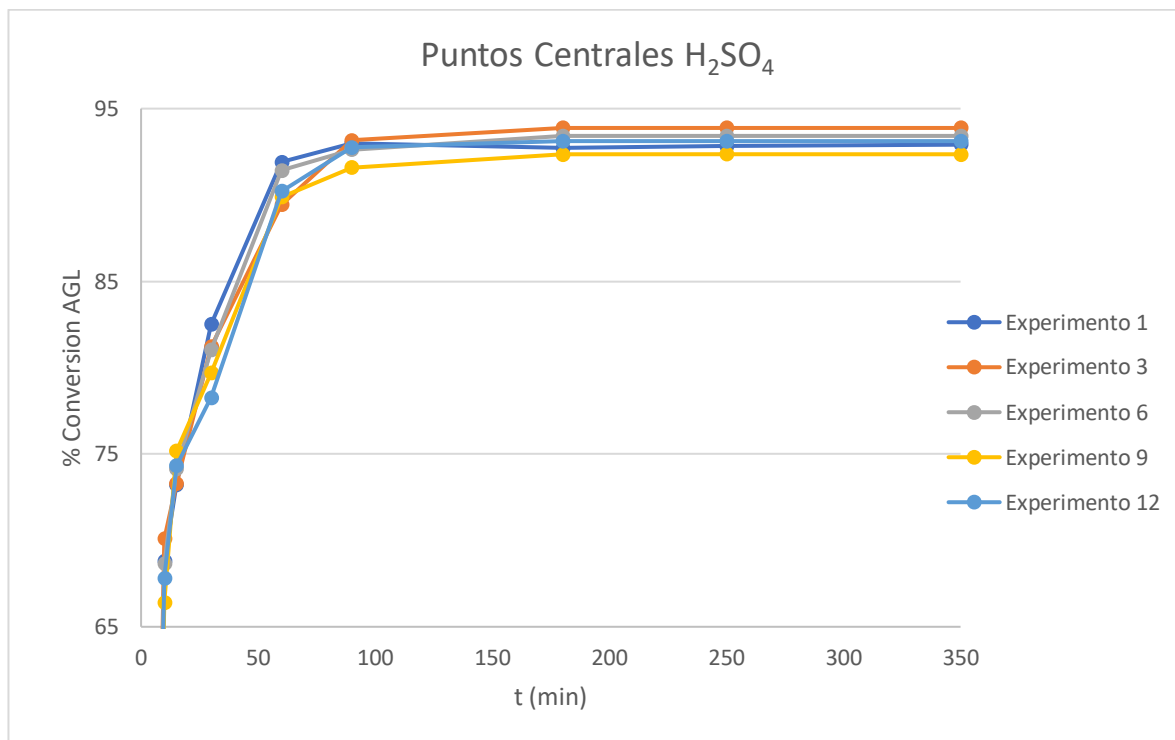


Figura 4.2a. Conversión alcanzada en los puntos centrales al usar el ácido sulfúrico.

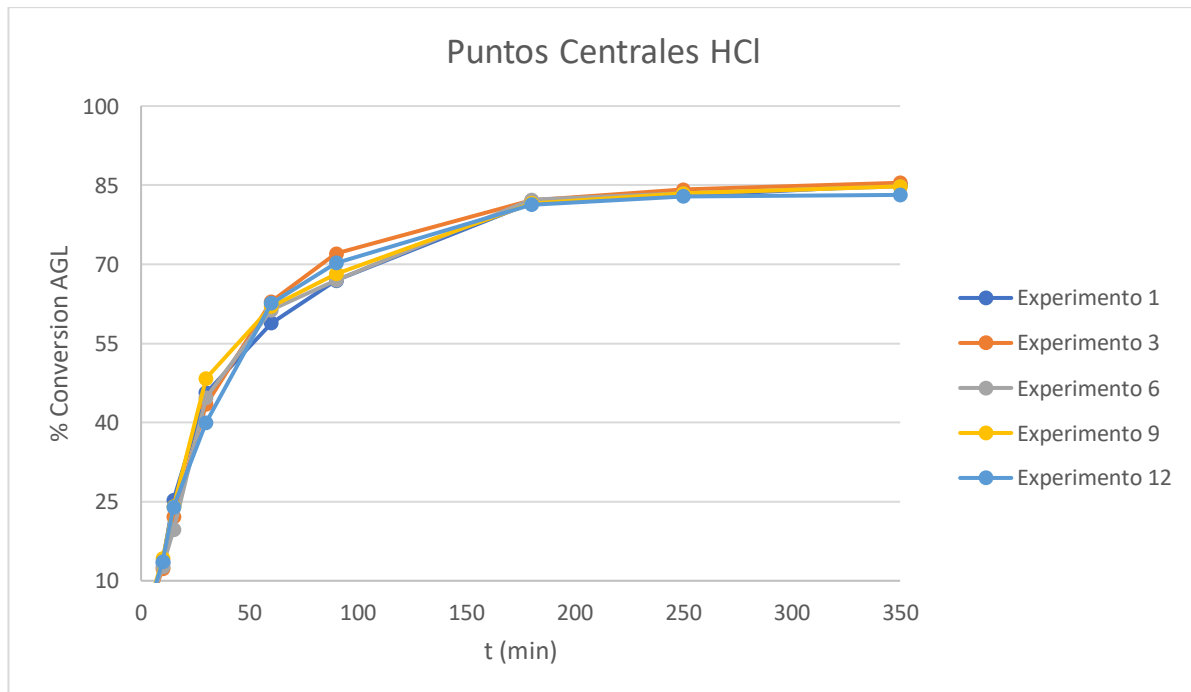


Figura 4.2b. Conversión alcanzada en los puntos centrales al usar el ácido clorhídrico.

IV.3. Análisis de los efectos individuales de cada factor

Para cada catalizador, se estudió el efecto de 4 factores {cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa, cantidad de ácidos grasos libres iniciales} sobre 2 variables de respuesta {tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, conversión del ácido oleico (AGL modelo)}.

IV.3.1. Efecto de la cantidad de catalizador

El efecto de la cantidad de catalizador se estudió en el intervalo de 1%p a 5 %p del ácido por gramo de aceite acidificado. Al usar H_2SO_4 como catalizador (Figura 4.3a) para la conversión de AGL a ésteres, se observó que en los niveles medio y superior (3%p y 5%p) el tiempo que tomó alcanzar el equilibrio no fue significativamente diferente; caso contrario al nivel más bajo de catalizador (1%p), ya que el tiempo en alcanzar el equilibrio casi se triplicó. Este comportamiento es similar al observado previamente (J.M. Marchetti, 2008).

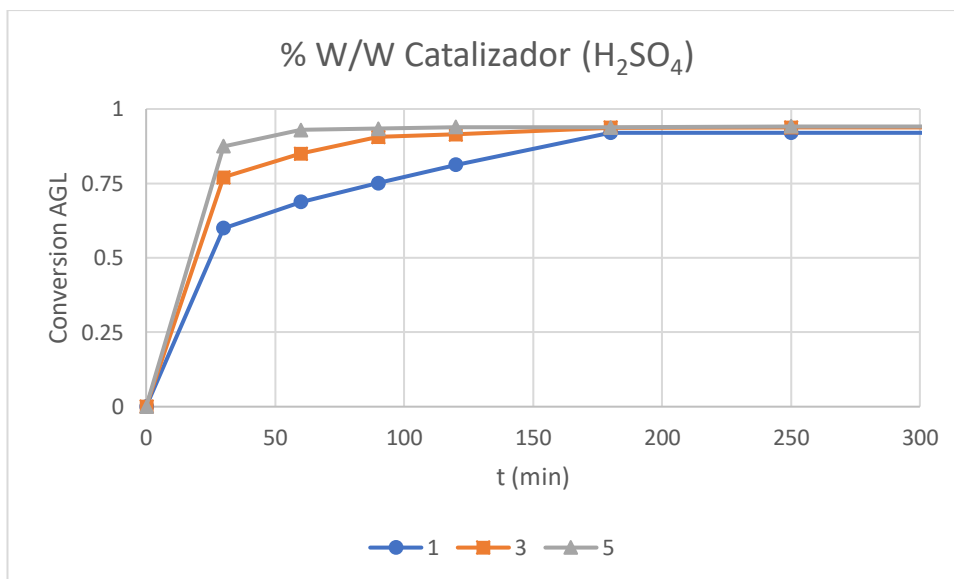


Figura 4.3a. Comportamiento de la conversión de AGL a distintas cantidades de ácido sulfúrico.

Al usar HCl como catalizador (Figura 4.3b), se notó que hay diferencia apreciable en velocidad de reacción, observándose mejor desempeño el nivel superior (5%p). Sin embargo, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio no fue significativamente diferente al observado al usar cantidades menores de catalizador (3%p y 1%p). Este comportamiento es similar al observado previamente (H.A. Farag, 2010).

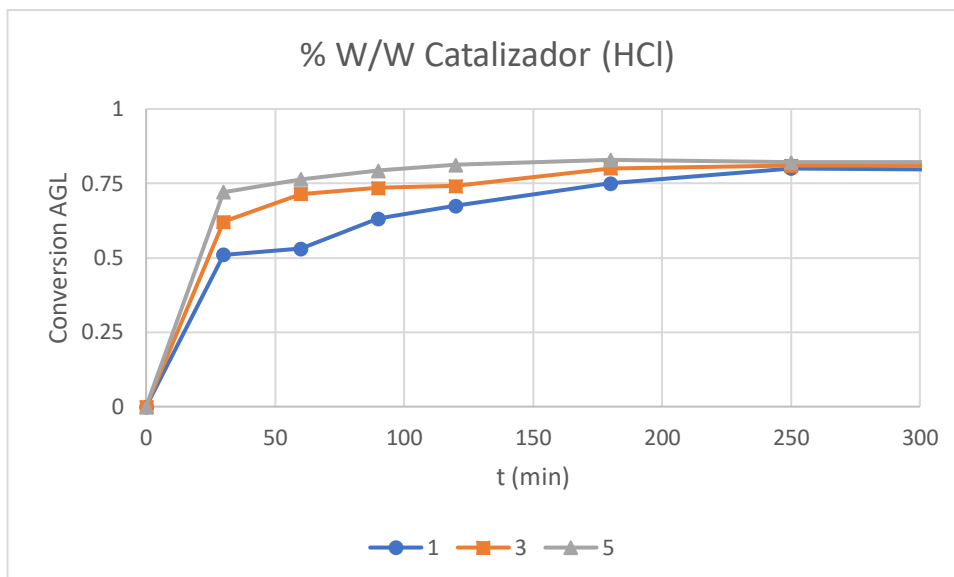


Figura 4.3b. Comportamiento de la conversión de AGL a distintas cantidades de ácido clorhídrico.

IV.3.2. Efecto de la temperatura

El efecto de la variación de temperatura se muestra a las condiciones de 3%p de catalizador, 6:1 mol (MeOH/Ag), 15% de AGL iniciales, para los niveles de temperatura (35, 45, 55)° C. En este intervalo, no se observó disminución significativa del tiempo para alcanzar el equilibrio (Figuras 4.3c, 4.3d), aunque si se nota que la velocidad inicial de la reacción es directamente proporcional al nivel de la temperatura. La conversión máxima se mantuvo cerca del nivel del punto central, por lo que se nota que en este intervalo de temperatura no hay efectos lineales significativos. Este comportamiento es similar al observado previamente (J.M. Marchetti, 2008).

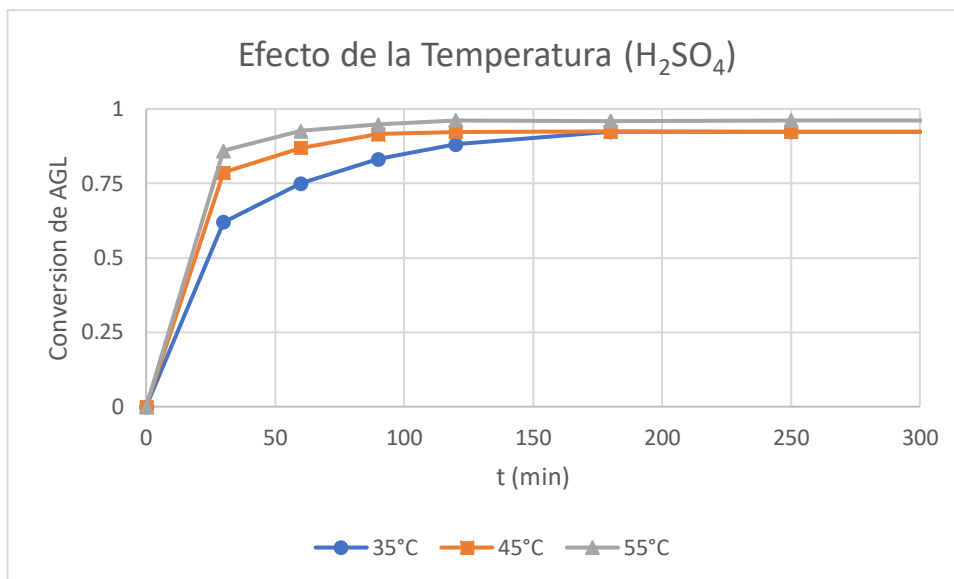


Figura 4.3c. Comportamiento de la temperatura para el ácido sulfúrico.

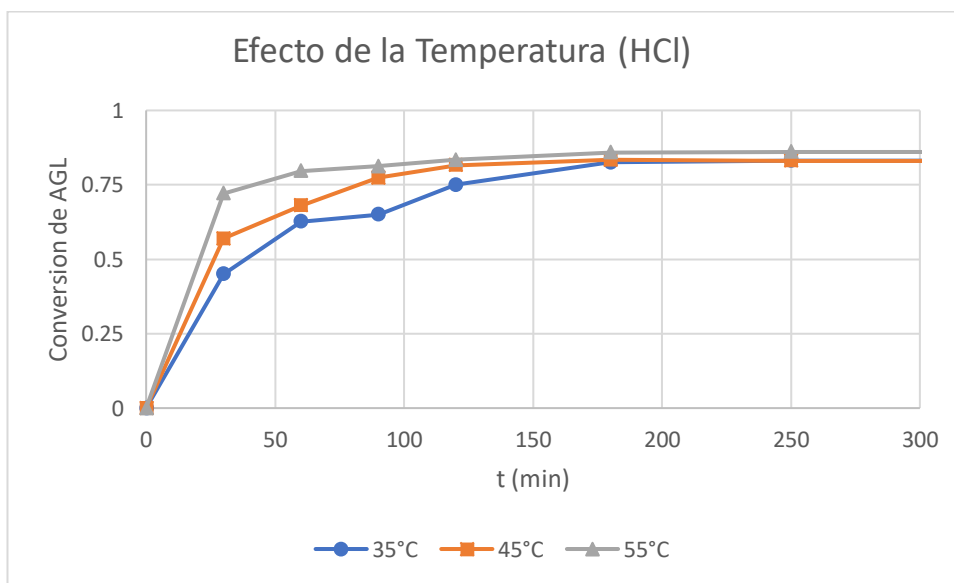


Figura 4.3d. Comportamiento de la temperatura para el ácido clorhídrico.

IV.3.3. Efecto de la cantidad inicial de metanol

Los 3 niveles de este factor, 3:1 MeOH/Ag (moles de metanol/moles de ácido graso), 6:1 MeOH/Ag y 9:1 MeOH/Ag, son el exceso de alcohol recomendado con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación de productos; por ello los niveles de metanol marcan diferencias significativas con respecto al porcentaje de conversión de los ácidos grasos en la mezcla oleosa.

Para ambos catalizadores se puede observar que, al utilizar el nivel bajo de este factor, la conversión alcanzada de AGL es la menor de los tres niveles (Figuras 4.3e, 4.3f). Esto coincide con lo observado previamente (López Manríquez Alejandro, 2017), y es por lo que se recomienda usar excesos similares al nivel medio de este factor. Observando los niveles medio (6:1 MeOH/Ag) y máximo (9:1 MeOH/Ag), se puede notar que se alcanzan conversiones similares, lo que indicaría que el nivel central del exceso de metanol es suficiente.

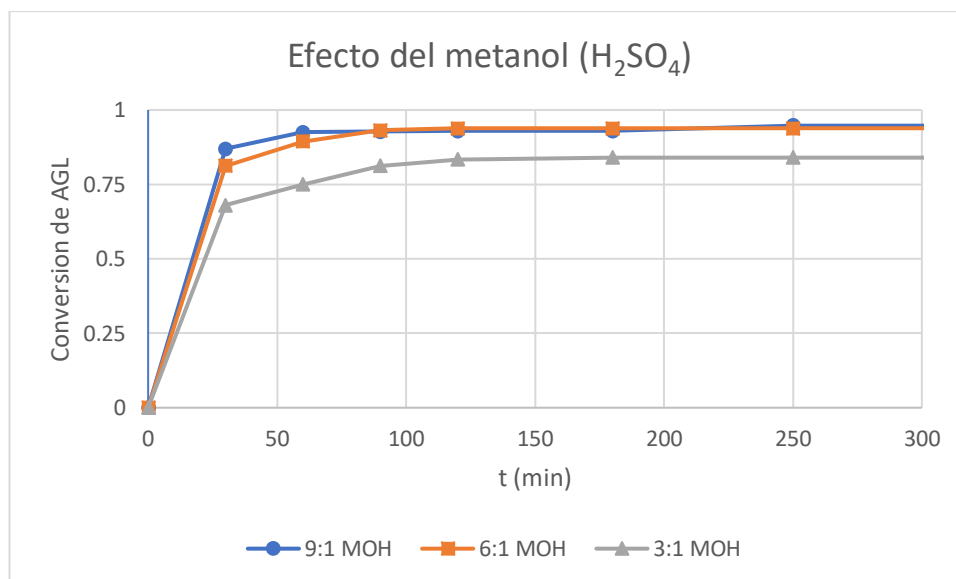


Figura 4.3e. Conversión de (AGL) con distintas cantidades de metanol en exceso, usando ácido sulfúrico.

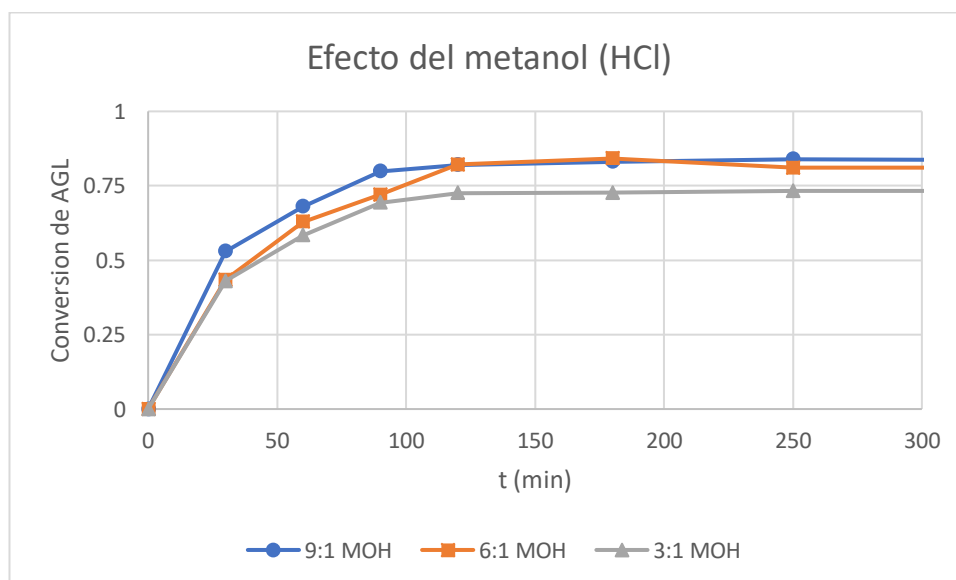


Figura 4.3f. Conversión de (AGL) con distintas cantidades de metanol en exceso, usando ácido clorhídrico.

Cabe notar que, para ambos catalizadores, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio se ve reducido al incrementar el exceso de metanol entre los niveles inferior y central, y no siendo así al aumentar al nivel superior. Finalmente, en todos los casos, la reacción catalizada por ácido sulfúrico alcanza el equilibrio en menor tiempo que su equivalente catalizada por ácido clorhídrico.

IV.3.4. Efecto de la cantidad inicial de AGL

El efecto de la cantidad inicial de ácido oleico en la mezcla oleosa se muestra para Temperatura = 45° C, Catalizador = 3% y MeOH/Ag= 6.

Cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador (Figura 4.3g) se observa que la cantidad de AGL iniciales no interfirió o inhibió la reacción de esterificación, de manera que no afectó significativamente ni a la conversión ni al tiempo en alcanzar el equilibrio. Este comportamiento es favorable, ya que por lo menos en los intervalos de AGL planteados se encontraron altas cantidades de ésteres metílicos. Como se había observado anteriormente, el aumento de la concentración de los reactivos favorece la conversión a ésteres metílicos.

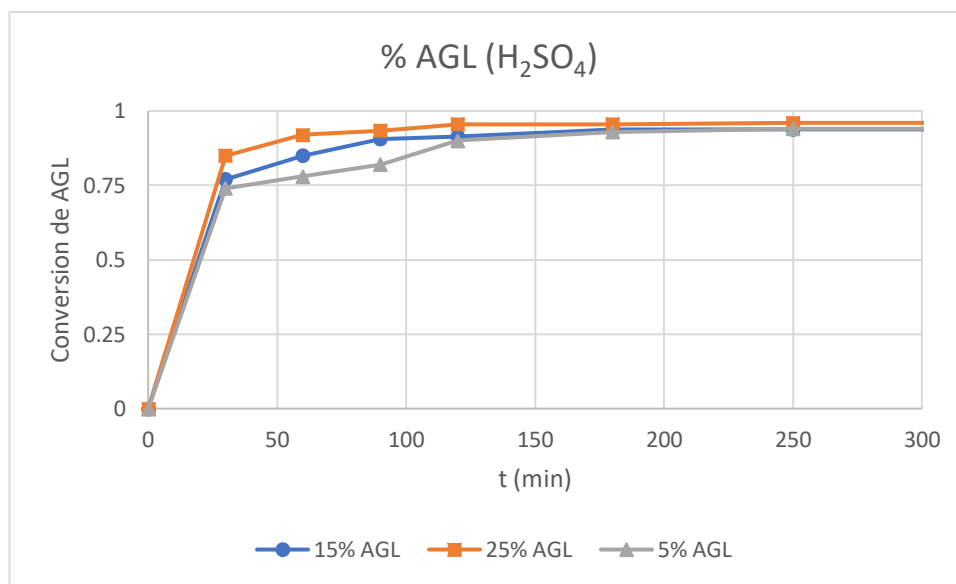


Figura 4.3g. Conversión de (AGL) con distintas cantidades de ácido oleico inicial, utilizando ácido sulfúrico como catalizador.

En el caso de usar ácido clorhídrico como catalizador se nota que hay un efecto significativo, ya que a la concentración intermedia de AGL se nota mayor conversión

que a la concentración máxima (Figura 4.3h). Esto podría indicar que cuando la cantidad de AGL iniciales alcanza ese nivel, puede ser capaz de interferir o inhibir la reacción de esterificación, disminuyendo la conversión, situación que es indeseable.



Figura 4.3h. Conversión de (AGL) con distintas cantidades de ácido oleico inicial, utilizando ácido clorhídrico como catalizador.

IV.4. Interacciones y efectos no lineales entre factores

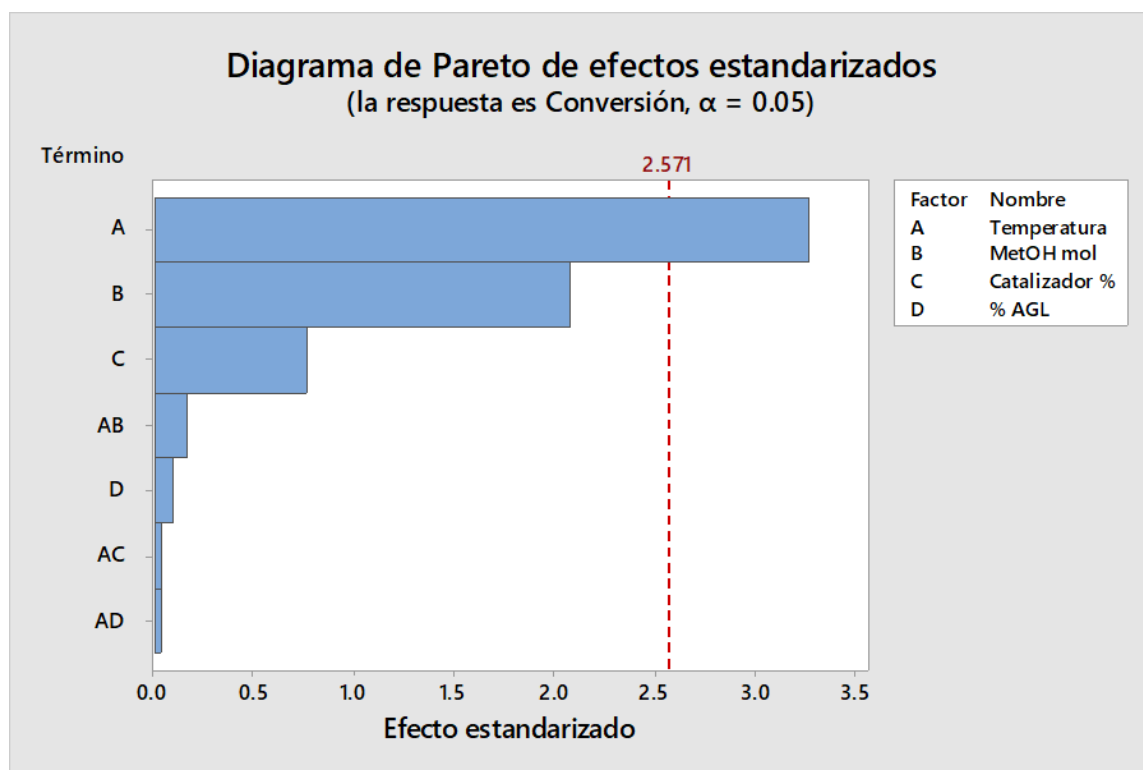
Una vez que se estudió el efecto individual de los 4 factores {cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa, cantidad de ácidos grasos libres iniciales} sobre las 2 variables de respuesta {tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, conversión del ácido oleico (AGL modelo)}, se procedió a buscar las posibles interacciones entre ellos mediante el análisis de varianza (ANOVA) de los experimentos. Este análisis se realizó para cada catalizador usado, por lo que se presenta primero para los experimentos en los que se usó ácido sulfúrico y luego para aquellos en los que se usó ácido clorhídrico.

IV.4.1. ANOVA para los experimentos usando ácido sulfúrico

Al analizar el ANOVA para estos experimentos (Tabla 4.2b), se nota que en la región de operación en la que se ubica el diseño de experimentos, la conversión es sensible únicamente al factor temperatura ($p < 0.05$). Por otro lado, no se observan efectos significativos de las interacciones dobles entre los factores. Así, del análisis de los resultados del ANOVA, se concluye que la temperatura de operación es la variable por controlar para disminuir el tiempo en el que se alcanza el equilibrio y aumentar la conversión a ésteres metílicos, sin efecto significativo de los otros factores.

Tabla 4.2b. ANOVA. Catalizador H_2SO_4 .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	17.9188	2.5598	2.23	0.197
Lineal	4	17.8850	4.4713	3.90	0.084
Temperatura	1	12.2513	12.2513	10.67	0.022
MetOH mol	1	4.9612	4.9612	4.32	0.092
Catalizador %	1	0.6612	0.6612	0.58	0.482
% AGL	1	0.0112	0.0112	0.01	0.925
Interacción de 2 factores	3	0.0337	0.0112	0.01	0.998
Temperatura*MetOH mol	1	0.0312	0.0312	0.03	0.875
Temperatura*Catalizador %	1	0.0013	0.0013	0.00	0.975
Temperatura*% AGL	1	0.0013	0.0013	0.00	0.975
Error	5	5.7387	1.1477		
Falta de ajuste	1	5.7372	5.7372	15505.95	0.000
Error puro	4	0.0015	0.0004		
Total	12	23.6574			

**Figura 4.4a.** Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre la conversión, durante la reacción de esterificación usando H_2SO_4 .

A fin de confirmar estas observaciones, se llevó a cabo el análisis estadístico de estos resultados mediante el diagrama de Pareto (Figura 4.4a), mismo que muestra el efecto

de las diferentes combinaciones de factores sobre la conversión a ésteres. Se puede observar nuevamente que, para el nivel de confiabilidad ($\alpha = 95\%$), la temperatura es la única que tiene influencia significativa sobre la conversión, como variable de respuesta.

Haciendo la revisión del diagrama de Pareto para el tiempo en alcanzar el equilibrio (Figura 4.4b), se puede observar que, nuevamente, la temperatura es uno de los factores que influyen significativamente sobre el tiempo al equilibrio. Además, el efecto de la concentración de catalizador y de la concentración de metanol son significativos también, para el nivel de confiabilidad ($\alpha = 95\%$). En este caso, las interacciones binarias tampoco tienen efectos significativos sobre la respuesta.

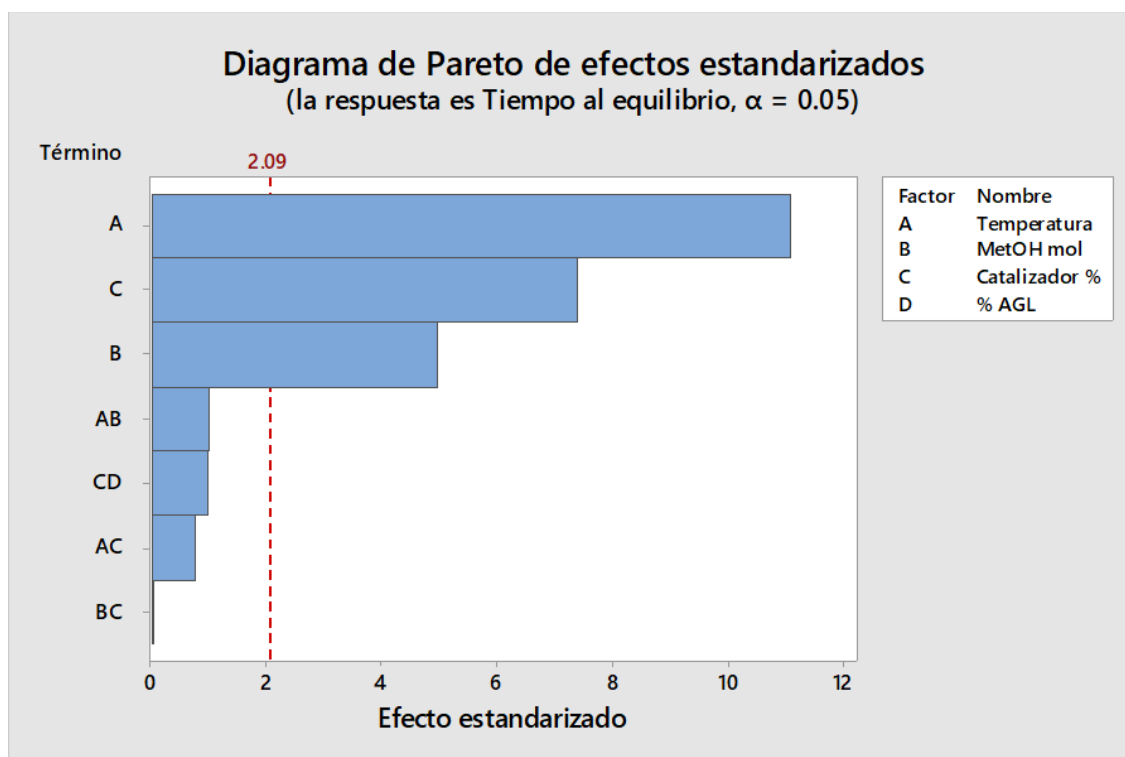


Figura 4.4b. Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre el tiempo en que se alcanza el equilibrio, durante la reacción de esterificación usando H_2SO_4 .

Revisando brevemente la superficie de respuesta con respecto a la conversión y el efecto de las interacciones de los factores que influyen sobre ella, se puede notar que la cantidad de metanol en exceso es el segundo factor que provoca efecto (Figura 4.4c, columna izquierda), por lo que este factor podría explorarse en una región de operación más amplia en el futuro.

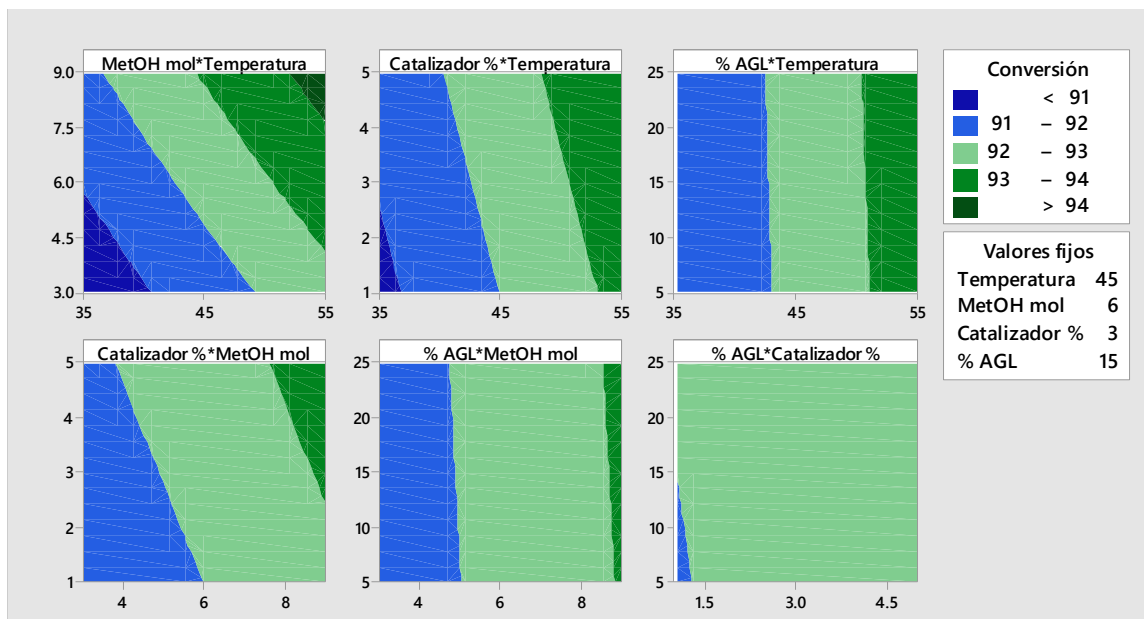


Figura 4.4c. Gráfico de contorno de conversión usando H_2SO_4 como catalizador.

La superficie de respuesta con respecto al tiempo de reacción se muestra a continuación, notando que los niveles de los factores temperatura, cantidad de catalizador y el metanol en exceso tienen efecto significativo sobre el tiempo de reacción, no habiendo efecto de las interacciones binarias de los factores. Se confirma que el metanol en exceso podría explorarse en una región de operación más amplia.

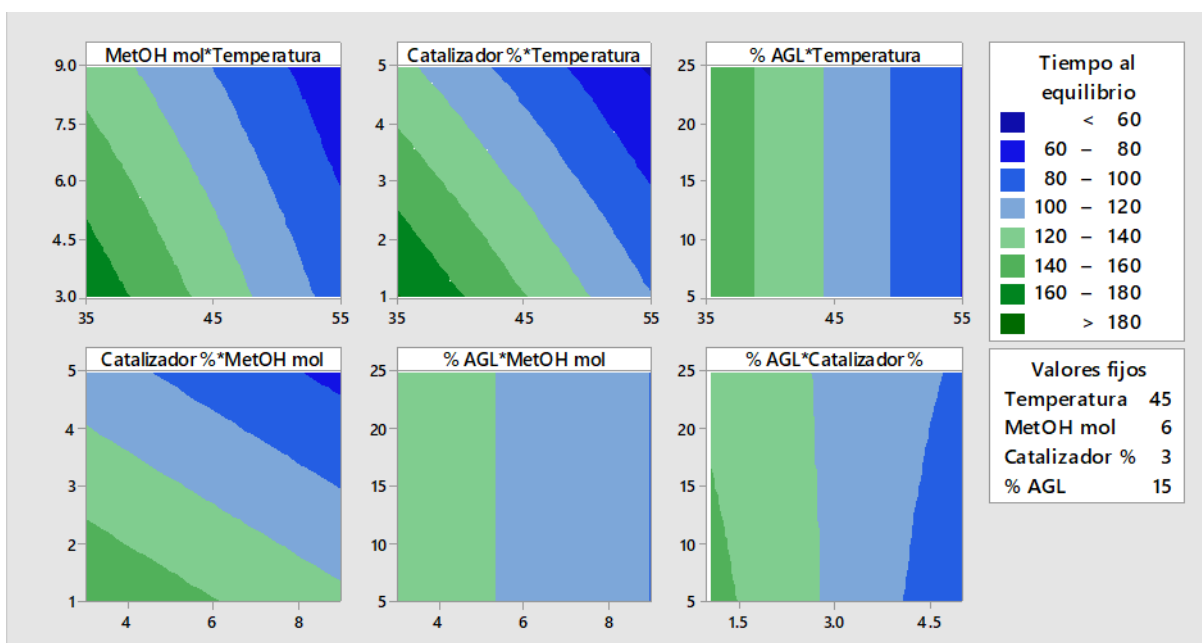


Figura 4.4d. Gráfico de contorno de conversión usando H_2SO_4 como catalizador.

IV.4.2. ANOVA para los experimentos usando ácido clorhídrico

Al analizar el ANOVA para estos experimentos (Tabla 4.2c), se nota que en la región de operación en la que se ubica el diseño de experimentos, la conversión es sensible tanto al factor temperatura como al factor MeOH/Ag, ya que en ambos $p < 0.05$. Por otro lado, no se observan efectos significativos de las interacciones dobles entre los factores. Así, del análisis de los resultados del ANOVA, se concluye que la temperatura de operación adecuada para disminuir el tiempo de en el que se alcanza el equilibrio y aumentar la conversión a ésteres metílicos es la máxima propuesta, con la cantidad MeOH/Ag en la media propuesta, sin efecto significativo de los otros factores.

Tabla 4.2c. ANOVA. Catalizador HCl.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	52.6566	7.5224	22.59	0.002
Lineal	4	51.9412	12.9853	38.99	0.001
Temperatura	1	42.6888	42.6888	128.19	0.000
MetOH mol	1	7.8408	7.8408	23.55	0.005
Catalizador %	1	1.3778	1.3778	4.14	0.098
% AGL	1	0.0338	0.0338	0.10	0.763
Interacción de 2 factores	3	0.7154	0.2385	0.72	0.583
Temperatura*MetOH mol	1	0.6498	0.6498	1.95	0.221
Temperatura*Catalizador %	1	0.0008	0.0008	0.00	0.963
MetOH mol*Catalizador %	1	0.0648	0.0648	0.19	0.678
Error	5	1.6650	0.3330		
Falta de ajuste	1	1.6622	1.6622	2374.62	0.000
Error puro	4	0.0028	0.0007		
Total	12	54.3216			

A fin de confirmar estas observaciones, se llevó a cabo el análisis estadístico de datos mediante el diagrama de Pareto (Figura 4.4e), mismo que muestra el efecto de las diferentes combinaciones de factores sobre la conversión a ésteres. Se puede observar, que para el nivel de confiabilidad ($\alpha = 95\%$), es significativo el efecto de la temperatura y la cantidad MeOH/Ag, y no hay influencia de las interacciones binarias de los factores sobre la conversión.

Haciendo una revisión del diagrama de Pareto para el tiempo en alcanzar el equilibrio (Figura 4.4f), se puede observar nuevamente que la temperatura es uno de los factores con efecto sobre el tiempo al equilibrio. Además, los efectos de la concentración de catalizador y de la cantidad de metanol en exceso son significativos. En este caso, las interacciones binarias tampoco tienen efecto significativo sobre la respuesta.

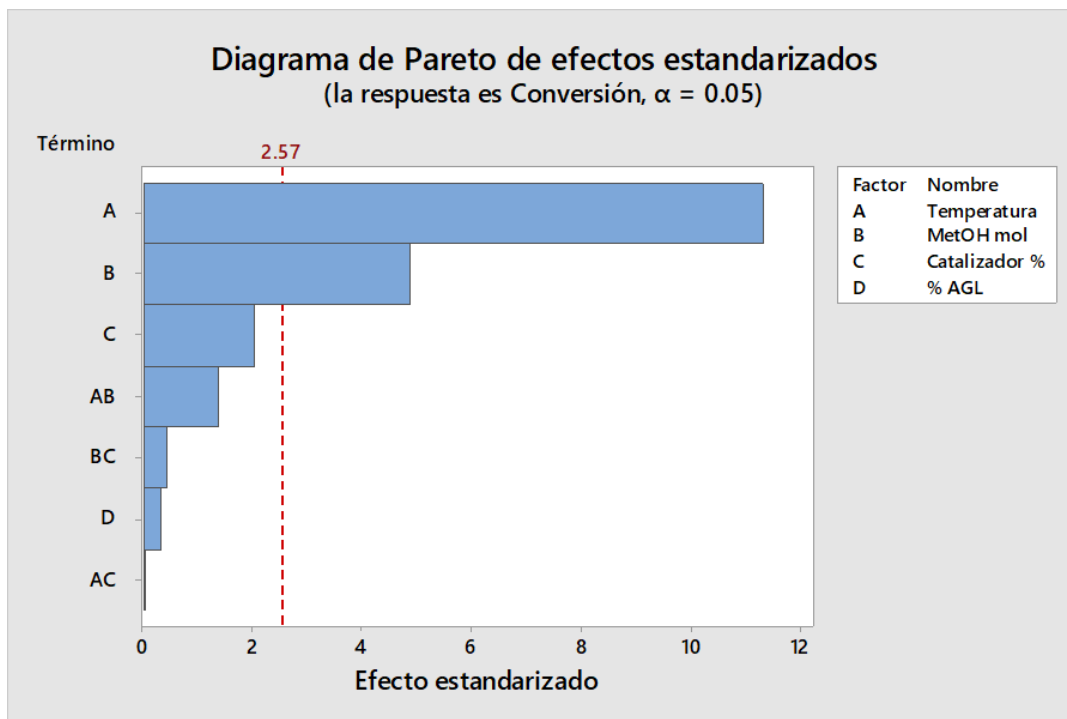


Figura 4.4e. Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre la conversión al equilibrio, durante la reacción de esterificación usando HCl.

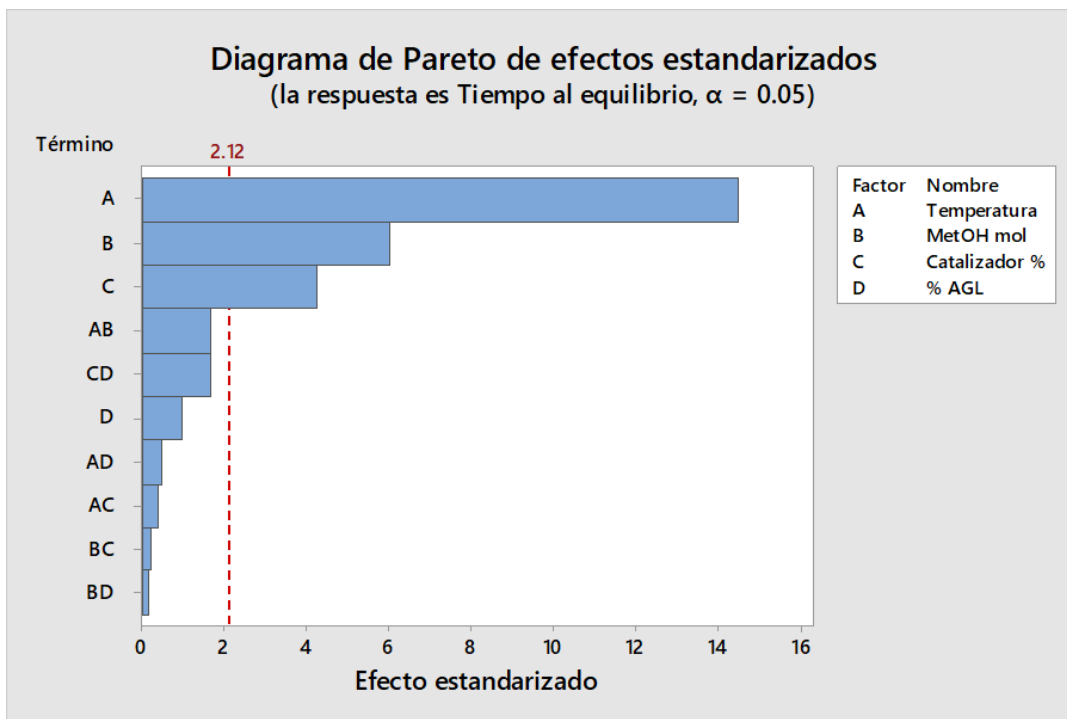


Figura 4.4f. Efecto lineal y de las interacciones dobles de los factores sobre el tiempo en que se alcanza el equilibrio, durante la reacción de esterificación usando HCl.

Revisando brevemente la superficie de respuesta con respecto a la conversión y el efecto de las interacciones de los factores que influyen sobre ella, se puede notar que la cantidad de catalizador es el tercer factor que provoca algún efecto (Figura 4.4g, columna izquierda), por lo que este factor podría explorarse en una región de operación más amplia en el futuro.

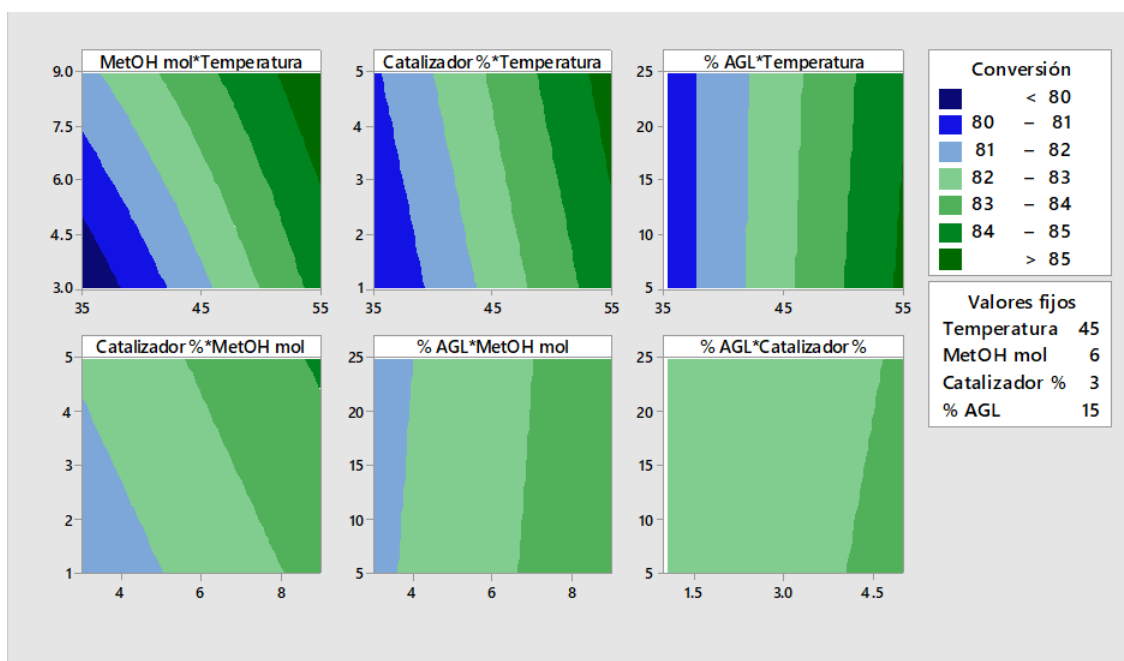


Figura 4.4g. Gráfico de contorno de conversión de reacción HCl.

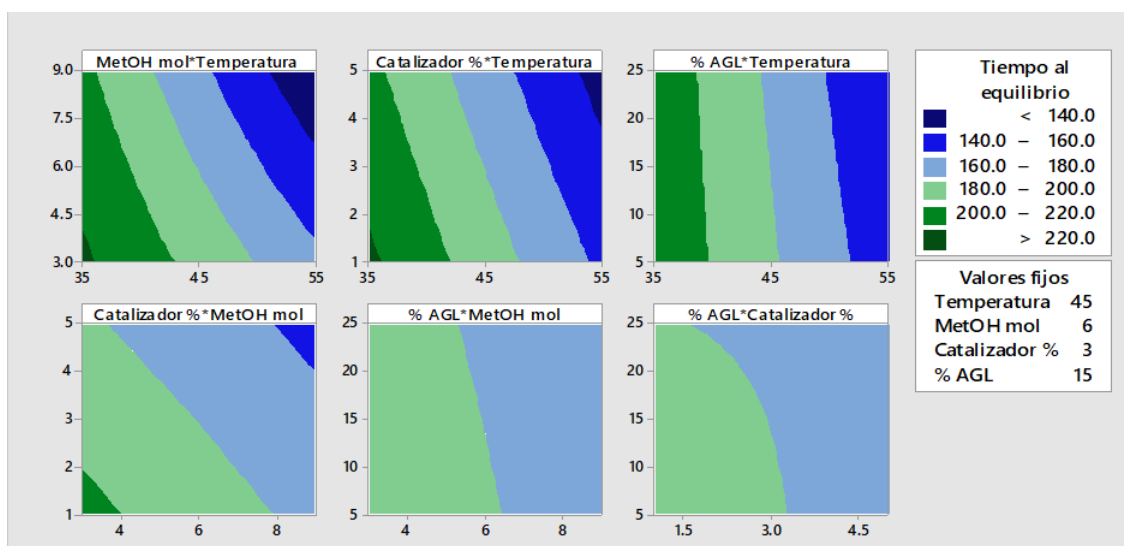


Figura 4.4h. Gráfico de contorno de conversión usando HCl como catalizador.

La superficie de respuesta con respecto al tiempo de reacción (Figura 4.4h), muestra que los factores temperatura, cantidad de catalizador y cantidad de metanol en exceso

tienen efecto significativo sobre el tiempo de reacción; nuevamente no hay efecto de las interacciones binarias entre factores.

IV.5. Transesterificación de la mezcla oleosa pretratada, en presencia de hidróxido de sodio

Tomando en cuenta las mejores condiciones a las que se llevó a cabo la reacción de esterificación durante el pretratamiento, {catalizador ácido con mejor conversión (H_2SO_4), temperatura (55°C), alcohol (MeOH -6:1), AGL iniciales (25%)}, se procederá a medir la cantidad de agua de lavado de la mezcla, una vez llevada a cabo la reacción de esterificación en presencia de hidróxido de sodio.

IV.5.1. Seguimiento de pH

La metodología para llevar a cabo la esterificación gana relevancia al centrarse en la cantidad de lavados de la mezcla oleosa, dado que dependiendo del método de agregación del ácido se podía generar cierta turbidez o ennegrecer la mezcla por completo al llevarse a cabo reacciones no deseadas. Por ello, es necesario el seguimiento de ésta última fase de lavado.

El primer experimento se llevó a cabo agregando el ácido directamente al matraz, el cual contenía el alcohol y el aceite modelo (Figuras 4.5a, 4.5b). Inmediatamente se notó un cambio de color intenso, efecto de reacciones no deseadas. Dado esto, se tomó en cuenta el método de agregación, tanto del ácido como del metanol, cuidando principalmente no excederse en la cantidad de ácido y no limitar la cantidad de metanol.



Figura 4.5a. Reacción de la mezcla oleosa con metanol al colocar directamente la cantidad de ácido necesario para la esterificación.



Figura 4.5b. Reacción de esterificación después de 2 horas.

A partir de este punto, se probó mezclar perfectamente el aceite de soja virgen junto con el ácido oleico (AGL), se precalentó a 55° C y se fue variando el método de agregación del ácido sulfúrico. Para ello se nombró "Concentrado" a la mezcla de 6:1 MeOH/Ag y 3% H₂SO₄ (con respecto a los triglicéridos). Posteriormente, el concentrado se agregó al matraz que contenía la mezcla oleosa precalentada (55° C). Enseguida, se tomó una muestra de 3 ml, la cual se denominó tiempo "0", para comenzar con la reacción de esterificación.

Haciendo los cálculos necesarios (Ecs. 4.0-4.5), se determinó la concentración que se está agregando de la mezcla metanol-ácido sulfúrico, con el mejor pretratamiento obtenidos en la primera parte de la experimentación (ver Tabla 4.2d).

$$N = \frac{\text{No Eq gr soluto}}{V (L)} \quad 4.0$$

$$\text{No Eq gr de soluto} = \frac{\text{gr soluto}}{Eq} \quad 4.1$$

$$Eq = \frac{PM}{\#H} \quad 4.2$$

De aquí:

$$\text{No Eq gr de soluto} = \frac{\text{gr soluto} * \#H}{PM} \quad 4.3$$

$$N = \frac{\text{gr de soluto} * \#H * (\frac{1000\text{ml}}{L})}{V (ml) * PM (\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \quad 4.4$$

Por lo tanto, a cada lote inicial de aceite de soja virgen se le caracterizó (Tabla 4.4d), calculando la concentración de metanol que se le agrega a la mezcla (Ec. 4.5).

Tabla 4.2d. Composición de la mezcla.

Componente	Composición	peso g	densidad g/ml	volumen ml
Aceite	Tg	50	0.922	54.22
Ácido Oleico	25%/Tg	12.5	0.895	16.75
Metanol	6:1 MeOH/Ag	8.45	0.792	10.66
Ácido Sulfúrico	3%/Tg	1.49	1.84	0.81

$$N = \frac{(12.5 \text{ gr}) * \#1 * (\frac{1000 \text{ ml}}{L})}{(10.66 + 13.96) \text{ ml} * (282.5 \frac{\text{gr}}{\text{mol}})} = 1.8 \text{ mol/L} \quad 4.5$$

Al no poderse disminuir la cantidad de metanol ni aumentar la cantidad de ácido sin afectar a la reacción, se procede a diluir la solución metanol + ácido sulfúrico (Tabla 4.2e). A cada lote de esterificación se le da seguimiento midiendo los pH resultantes del agua de lavado, a fin de disminuir la cantidad usada.

Tabla 4.2e. Diluciones alcohol / AGL.

Dilución	mL Metanol	mL Metanol Adicional	Adicional %
Concentrado (1.8 N)	10.62	0.00	0.0
1.75 N	11.32	0.70	6.6
1.70 N	12.07	1.45	13.6
1.65 N	12.86	2.23	21.0
1.60 N	13.69	3.07	28.9
1.55 N	14.59	3.96	37.3
1.50 N	15.54	4.92	46.3
1.45 N	16.56	5.93	55.9
1.40 N	17.65	7.02	66.1
1.35 N	18.82	8.19	77.1

De acuerdo a las respuestas de pH y el comportamiento de los lavados frente a las diluciones (Figuras 4.5c, 4.5d), se puede observar que los lavados necesarios para neutralizar el agua de lavado (con la concentración inicial de 6:1 de metanol con respecto a los AGL) impactan de forma significativa a este proceso de esterificación, ya que se parte de un pH muy ácido, necesitando como mínimo 8 lavados para neutralización de la mezcla oleosa y su correcta separación. Por lo anterior, se observó que agregar exceso de metanol puede favorecer disminuyendo el número de lavados (RODRÍGUEZ, 2011).

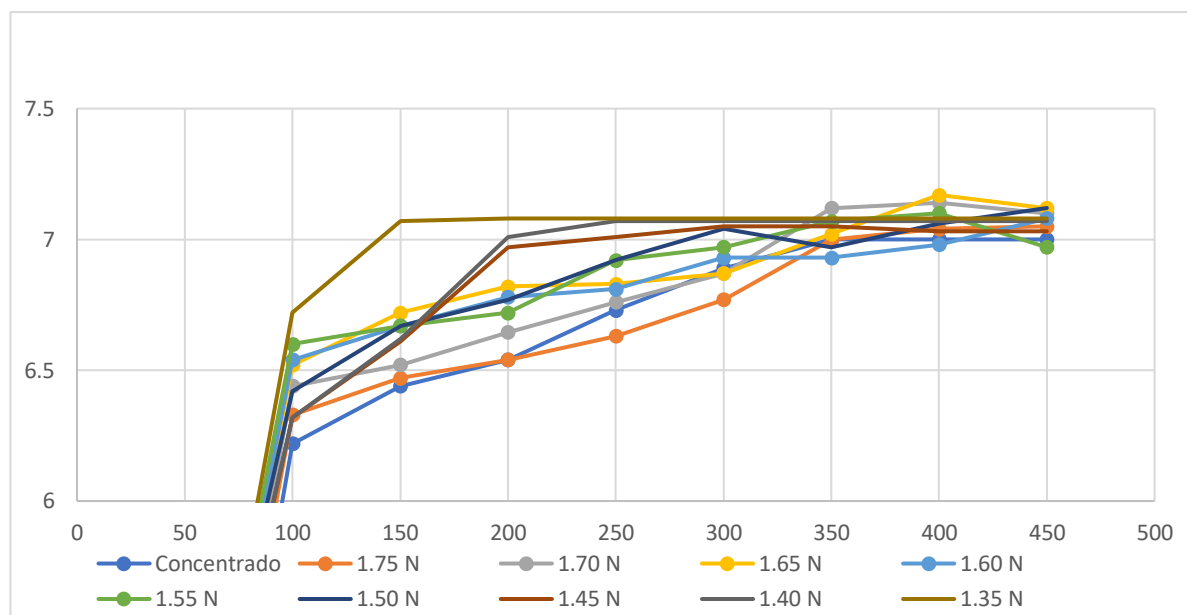


Figura 4.5c. Seguimiento de pH a del agua de lavado distintas concentraciones de ácido.

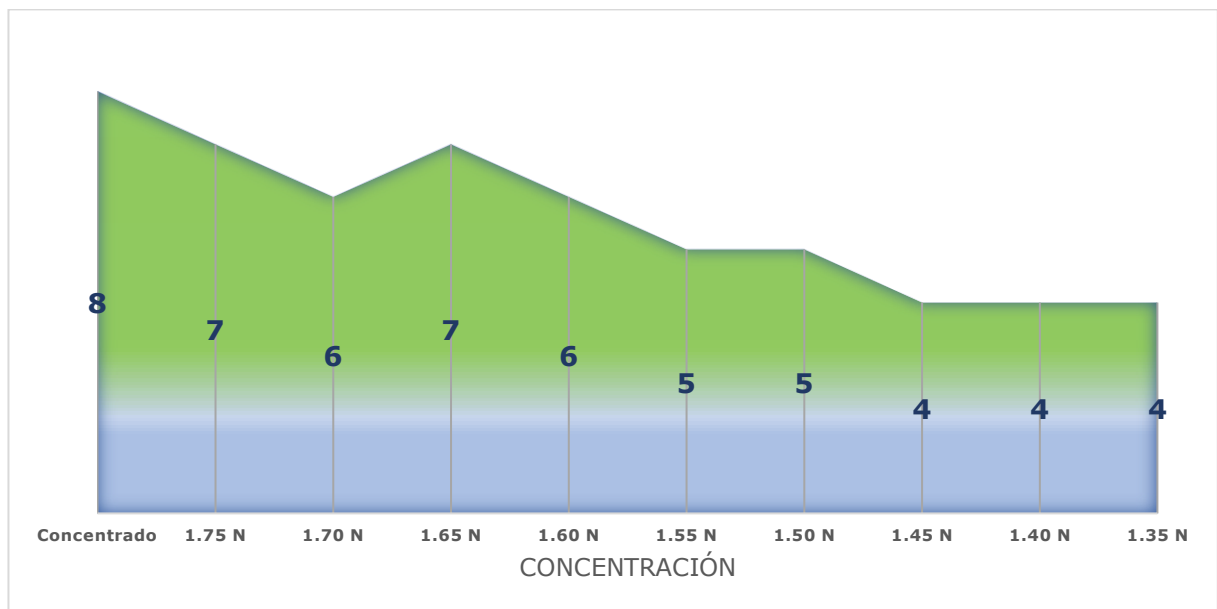


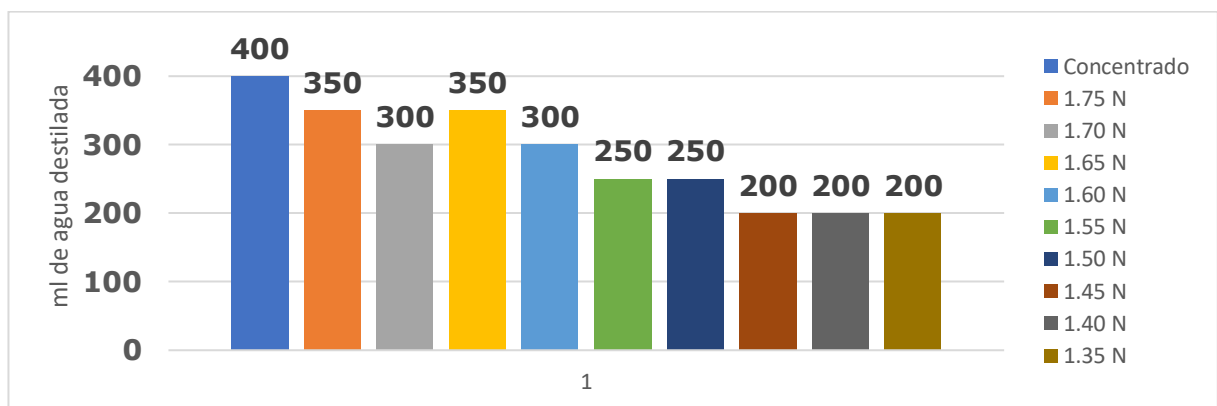
Figura 4.5d. Seguimiento del número de lavados a distintas concentraciones de ácido.

Al agregar el 55.9 % más de metanol, llegando a la concentración de **1.45 N**, se observó que no es necesario para la reacción, pero si facilitó la separación, ya que con ello se logró disminuir la cantidad de agua necesaria para la mezcla (utilizando solo el 60% del agua inicial) que se refleja en el número lavados (Figura 4.5d, Tabla 4.2f).

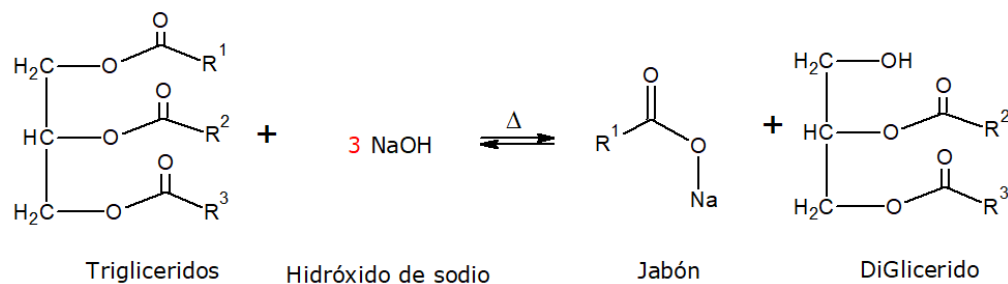
Tabla 4.2f. pH's y número de lavados necesarios.

Dilución	% metanol Adicional	[mol MeOH/Ag]	# Lavados (prom)	pH final
Concentrado (1.8)	0.0	6:1	8	7.12
1.75 N	6.6	6.3:1	7	7.05
1.70 N	13.6	6.8:1	6	7.10
1.65 N	21.0	7.2:1	7	7.12
1.60 N	28.9	7.7:1	6	7.08
1.55 N	37.3	8.2:1	5	6.97
1.50 N	46.3	8.7:1	5	7.03
1.45 N	55.9	9.3:1	4	7.10
1.40 N	66.1	9.9:1	4	7.09
1.35 N	77.1	10.5:1	4	7.05

Como parte de la idea de neutralización, se planteó la idea de hacer los mismos lavados, pero con agua ligeramente alcalina, por ello se procedió a alcalinizar volúmenes de agua y observar si mejora la respuesta de pH's, y a su vez disminuye la cantidad de agua de lavado (Figura 4.5e).

**Figura 4.5e.** Muestra las cantidades de agua necesaria para el lavado final.

Se sabe que la reacción de saponificación sigue la ruta esquemática simplificada (Figura 4.5f). Tomando en cuenta que se puede producir la saponificación durante la transesterificación de triglicéridos en presencia de hidróxido de sodio, se llevaron a cabo diluciones (Tabla 4.2g) hasta que se evitó la producción de jabones (Tabla 4.2h).

**Figura 4.5f.** Reacción de saponificación.**Tabla 4.2g.** Seguimiento de la saponificación.

Concentración	Saponificación
0.1 N	Alta
0.01 N	Alta
1×10^{-3} N	Baja
1×10^{-4} N	N/a
1×10^{-5} N	N/a
1×10^{-6} N	N/a
1×10^{-7} N	N/a
1×10^{-8} N	N/a

Tabla 4.2h. Dilución de la más baja saponificación.

Concentración	Saponificación
0.01 N	Si
5×10^{-3} N	Si
2.5×10^{-3} N	Si
2×10^{-3} N	Si
1.5×10^{-3} N	Si
1.25×10^{-3} N	Poco
1×10^{-3} N	N/a

A continuación, se presentan algunas imágenes en donde se puede apreciar la reacción de cada una de las disoluciones anteriores.

En la Figura 4.5g queda clara la producción de jabones, por lo cual se procedió a continuar con las diluciones hasta inhibir casi por completo esta reacción (representación gráfica de la Tabla 4.2h).

**Figura 4.5g.** Primera dilución de agua alcalina en presencia de la mezcla oleosa.

Las imágenes, (Figuras 4.5h, 4.5i) son representaciones graficas de la Tabla 4.2g.



Figura 4.5h. Diluciones bajas de agua alcalinizada.

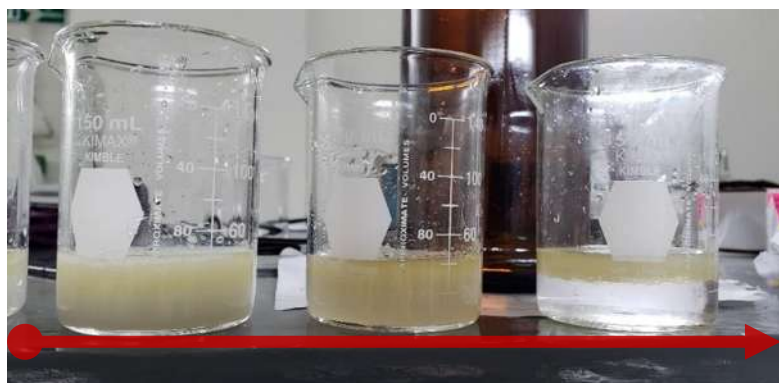


Figura 4.5i. Diluciones con saponificación apenas visible.

Tomando solo la dilución recomendada (marcada en la Tabla 4.2h), se muestran los lavados posteriores necesarios para neutralizar el agua de lavado y garantizar la ausencia del catalizador ácido que pudiese inhibir la acción catalítica alcalina durante la transesterificación.

Tabla 4.2i. Tabla de lavados con agua alcalinizada.

Dilución	% metanol Adicional	# Lavados Sol. NaOH 1.25×10^{-3}	pH. final
Concentrado (1.8 N)	0	5-6	7.13
1.45 N	55	3	7.06

Como se puede notar, aunque la concentración del agua alcalinizada es muy baja, fue capaz de disminuir 2 lavados en el caso de la solución concentrada, y un lavado para la solución diluida 9:1 mol MeOH/Ag.

El desplazamiento del equilibrio aumentando las cantidades de reactivos, en este caso de metanol, para obtener una mejor conversión de los AGL se ha reportado previamente. Por ejemplo, (López Manríquez Alejandro, 2017) utilizó un reactor continuo de tanque agitado, y empleó H_2SO_4 como catalizador para producir oleato de metilo (Figura 4.5j). En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo, los porcentajes de conversión son semejantes a los reportados; sin embargo, en su trabajo no hace mención alguna acerca del agua de lavado.

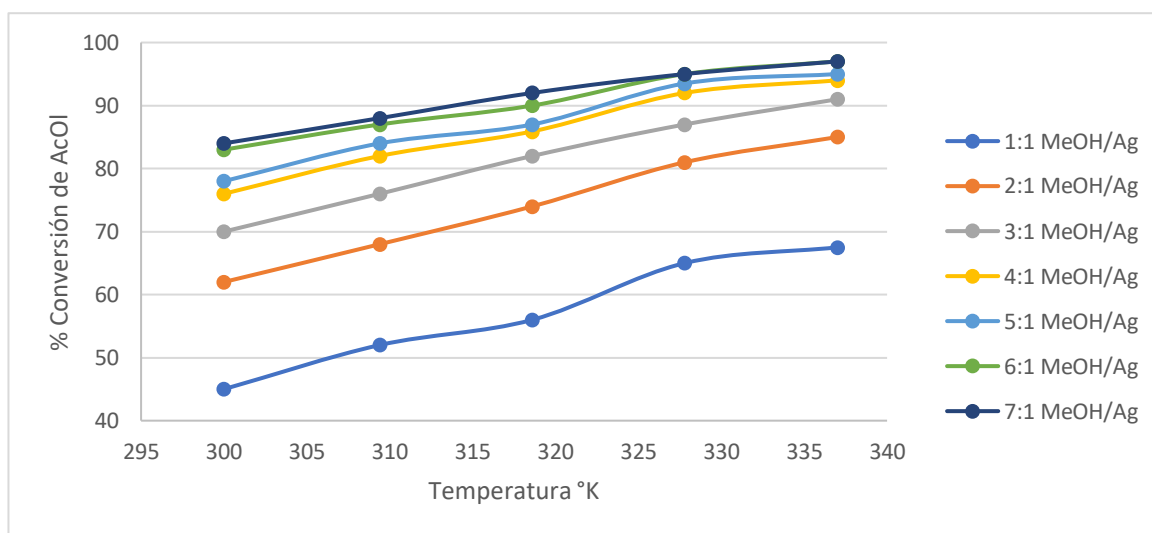


Figura 4.5j. Producción de oleato de metilo en un reactor de tanque agitado continuo (López Manríquez Alejandro, 2017).

Al usar exceso de metanol para desplazar el equilibrio químico de la reacción de esterificación, en este trabajo no se llegó a cantidades tan elevadas como las presentadas en otros estudios. Por ejemplo, (Leung et al, 2010; Marchetti et al., 2007) comparan los procesos de esterificación y transesterificación, proponiendo que si se usa catalizador ácido, el exceso sea 30:1 (Tabla 4.2j), 5 veces mayor al encontrado.

Tabla 4.2j. Reporte del proceso de Esterificación/ Transesterificación
(Leung et al, 2010; Marchetti et al., 2007).

Variable	Catalizador Alcalino	Catalizador Acido
Temperatura de reacción (°C)	60-70	55-80
Presencia de Ácidos grasos libres en la MP	Productos saponificados	Ésteres
Presencia de Agua en la materia prima (MP)	Interferencia con la reacción	Interferencia con reacción
Producción de Metil Ésteres	Normal	Normal
Recuperación del glicerol	Difícil	Difícil
Purificación de Metil ésteres	Varios lavados	Varios lavados
Relación molar alcohol-aceite	6:1	30:1
Reacciones presentes	Transesterificación	Transesterificación Esterificación
Cantidad de catalizador	1% peso	1-5% peso
Tiempo de reacción	1 h	3-20 h

En ambos trabajos mencionados (Leung et al, 2010; Marchetti et al., 2007), se considera la cantidad de lavados necesarios a fin de desechar el agua a pH cercano al neutro. Sin embargo, no se menciona la cantidad promedio de estos lavados, sino por el contrario se deja indicado de manera cualitativa como “*varios lavados*”. Es por lo que se sigue notando la oportunidad de mejorar estos procesos mediante la disminución del agua requerida para lavar la mezcla final de ésteres, disminuyendo así la contaminación producida por la producción de biodiésel usando catálisis homogénea.

V. Conclusiones y Recomendaciones

V.1. Conclusiones

Se produjeron aceites modelo con diferentes niveles de acidez, proponiendo como la fuente de triglicéridos al aceite de soja virgen, y añadiéndole cantidades controladas de ácido oleico como ácido graso libre modelo.

Se seleccionaron dos catalizadores ácidos, el ácido sulfúrico por ser el más comúnmente usado en la esterificación homogénea de ácidos orgánicos, y el ácido clorhídrico porque además de haber sido usado en esta reacción es considerablemente más barato que el ácido sulfúrico. Se concluyó que, a pesar de su precio, el ácido sulfúrico es el mejor candidato para este proceso.

Mediante un diseño de experimentos, tomando 4 factores {cantidad de catalizador, temperatura de reacción, proporción de alcohol en la mezcla oleosa, cantidad de ácidos grasos libres iniciales}, para ver su efecto sobre 2 variables de respuesta {tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, conversión del AGL modelo} se localizó la mejor región de operación para el pretratamiento.

Se realizó el seguimiento del pH del agua de lavado en el subsiguiente proceso de transesterificación en presencia de hidróxido de sodio en medio homogéneo, encontrándose que se puede disminuir el agua de lavado sin afectar la conversión de la reacción de transesterificación.

Se identificó la región de operación para la esterificación de ácidos grasos, usando catálisis ácida homogénea, que permita disminuir el contenido de éstos en un aceite acidificado modelo; a fin de que pueda ser usada como pretratamiento para la transesterificación del aceite en presencia de hidróxido de sodio en medio básico homogéneo, sin comprometer la conversión de la reacción de transesterificación y reduciendo la cantidad de agua de lavado.

V.2. Recomendaciones para trabajo a futuro

- a) Llevar a cabo este pretratamiento a mezclas oleosas de distintos tipos de grasas y aceites, así simular el proceso real de recolección de este tipo de materia prima para producir biodiésel.
- b) Observar cómo es que afecta a la reacción de esterificación durante este pretratamiento, con las condiciones de operación encontradas, al aplicarla a aceites domésticos usados reales.
- c) Variar los parámetros necesarios de cocción, ya sea del tipo de alimentos o ciclo de freído, y observar que tanto afectan en el pretratamiento tanto en el agua de lavado.
- d) Probar, al menos un par de bases diferentes al NaOH que desfavorezcan la reacción de saponificación, y comparar el número de lavados necesarios para llegar a neutralizar al biodiésel obtenido.

Referencias Bibliográficas

- Acaroglu M, D. A. (2007). Relationships between viscosity and density measurements of biodiesel fuels. *Energy Sources*, 705-712.
- Adepoju, B. a. (2013). Methanolysis optimization of sesame (*Sesamum indicum*) oil to biodiesel and fuel quality characterization. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 49.
- AIE. (2016). *Informe del mercado del petróleo*. Global: <https://www.iea.org/> ; Agencia Internacional de energía.
- AK, A. (2007). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog Energy Combust Sci*, 233-71.
- Altun, S. (2011). Fuel properties of biodiesels produced from different feedstocks. *Energy Educ Sci Technol Part A*, 165-174.
- Amaro, H. M., Guedes, A. C., & Malcata, F. X. (2011). Advances and perspectives in using microalgae to. *Applied Energy*, 3402-3410.
- Anwar F, R. U. (2010). Okra (*Hibiscus esculentus*) seed oil. *Appl Energy*, 165-174.
- Atabani A, E., Silitonga A, S., Badruddina I, A., Mahlia T, M., Masjukia H, H., & Mekhilefd S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2070-2093.
- Banerjee, A., & Chakraborty, R. (2009). arametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 490-497.
- Benjumea P, A. J. (2008). Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*, 2069-75.
- Berrios, M. S. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 2383-2388.
- C, O., & S, A. (2009). Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. *Appl Energy*, 2114-20.
- Canakci M, G. J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans ASAE*, 1429-1436.
- Canakci M, S. H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 431-441.
- Carey, F. A. (2006). *Organic Chemistry, 6th Edition*. Pensilvania, Estados Unidos: McGraw-Hill Companies.
- Chisti, Y. (2011). Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*, 126-131.
- Claudia Sheinbaum, e. a. (2013). Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. *Biomass and Bioenergy*, 230-238.
- Cuellar-Palmeros, A. (2008). *Preparación de biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos y etanol*. Xalapa Veracruz.
- D.Murphy, T. J. (2009). Is it better to import palm oil from Thailand to produce biodiesel in Ireland than to produce biodiesel from indigenous Irish rape seed? *Applied Energy*, 595-604.
- DURAND, I. B. (2015). *OBTENCION DE ACETATO DE ETILO POR DESTILACION REACTIVA CON RESINA ACIDA COMO CATALIZADOR*. Callao: N/a.
- Enrique Riegelhaupt, J. O. (2016). *Diagnóstico de la situación actual del biodiésel en México y escenarios para su aprovechamiento*. Mexico: Ecofys 2016.

- Felizardo, P., Neiva, J., Raposo, I., F, J., Berkemeier, R., & Bordado, J. M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 487-494.
- Frank D, G. (12 de Marzo de 2013). *The lipid library report*. Obtenido de The American Oil Chemists Society: <http://lipidlibrary.aocs.org/>
- G, T., & S., M. (2010). *Biofuels and Climate Change mitigation*. Washington D.C.: A CGE Analysis.
- Ghadge SV, R. H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass Bioenergy*, 601-5.
- Goering CE, S. A. (1982). Fuel properties of eleven vegetable oils. *Trans ASAE*, 1472-1477.
- H.A. Farag, A. E.-M. (2010). Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. *Fuel Processing Technology*, 507-510.
- Hamilton, R., & Perkins, E. (2002). Química de los aceites y grasas usados para frituras. *A&G Magazine*, 292-306.
- Iglesias L., L. A. (2012). A life cycle assessment comparison between centralized and. *Cleaner Production*, 162-171.
- INEGI. (2019). *Poblacion a nivel nacional*. Ciudad de México.
- J.M. Marchetti, A. E. (2008). Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Elsevier*, 892 – 895.
- Jason Hill, E. N. (2006). Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. *PNAS*, 11206-11210.
- Larosa, R. (2013). Proceso para la producción de Biodiesel. *Luna Azul*, 10-25.
- Lin Lin, Z. C. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, 1020-1031.
- López Manríquez Alejandro, e. a. (2017). *PRODUCCIÓN DE OLEATO DE METILO EN UN REACTOR DE TANQUE AGITADO CONTINUO*. Guanajuato: Jovenes en la Ciencia.
- M, G. J., D, K. K., S, C. P., J, S. L., & S, W. K. (2011). Biodiesel production from crude canola oil by two-step enzymatic processes. *Renew. Energy*, 1-6.
- M. G. Aca-Aca, e. a. (2009). Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, 15-19.
- M. Zabeti, W. M. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Process. Technol*, 770-777.
- Ma F, H. M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*, 1-15.
- Man Kee Lam, K. T. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high. *Biotechnology Advances*, 500-518.
- Mario A, P. M. (27 de Noviembre de 2018). *PRODUCCIÓN LIMPIA Y FACTIBLE DE BIODIESEL*. Morelia, Michoacan, Mexico.
- Mata, T. M. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 217-232.
- Mauro Banchemo, e. a. (2014). Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2-8.
- Meng X, Y. J. (2009). Biodiesel production from oleaginous microorganism. *Renew Energy*, 1-5.
- Montefri MJ, T. X. (2010). Recovery and pre-treatment of fats, oil and grease from grease interceptors for biodiesel production. *Appl Energy*, 3155-3161.

- Muniyappa R. (1996). Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Chemical and Biomolecular Engineering Research*, 19-24.
- Nascimento, L. A., R. S. Angélica, C. E., Zamian, J. R., & Filho, G. N. (2011). Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material. *Bioresour. Technol*, 314–7.
- Pedro Nel Benjumea Hernández, J. R. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Colombia: Universidad de Antioquia.
- Pereira, E. A. (15 de Junio de 2014). Diseño del proceso de producción del biodiesel a partir de aceites de fritura. Bogota, Bogota, Colombia.
- Pinto AC, G. L. (2005). Biodiesel: an overview. *J Braz Chem Soc*, 1313–1330.
- Plascencia, M. (2010). *Estudio de factibilidad para el uso de biodiésel en el transporte interno de Ciudad*. Mexico.
- PROFECO. (2019). *Todo sobre los aceites comestibles*. MEXICO: PROFECO.
- R, P., Neto, C., & Luciano F, S. R. (2000). Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Quím. Nova*, 1678-7064.
- R, R., & Mason, W. (2012). An investigation of restaurant waste oil characteristics for biodiesel production in Trinidad and Tobago. *Energy for Sustainable Development*, 515-519.
- ReOil. (2011). *Coeficiente de recuperacion de grasas y aceites en Mexico*. Mexico: ECOFYS.
- Ritchie, H., & Roser, M. (2 de Noviembre de 2018). *Our World In Data*. Obtenido de Energy Production & Changing Energy Sources: <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>
- RODRÍGUEZ, J. C. (20 de Agosto de 2011). ANALISIS DE SISTEMAS CATALITICOS EMPLEADOS EN LA OBTENCION DE BIODIESEL A PARTIR DE ACETE DE JATROPHA CURCAS. Saltillo, Coahuila, Mexico.
- S, L., T, M., & Y, W. (2010). Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating. *Fuel*, 2735–2740.
- Sanz, I. G. (2020). Mercado de oleoginosas, aceites, grasas y proteínas en el mundo y en México. *ANIAME*, 46.
- Scheinbaum. (2013). Potencial de biodiesel a partir de residuos de aceite de cocina en México. *Biomasa y bioenergía*, 230-238.
- Sharma Y, C. S. (2009). Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1646-1651.
- Stephanopoulos, G. F.-M. (2008). Selection and optimization of biofuels production. *Metabolic Engineering*, 295–304.
- Steven Lim, L. K. (2010). Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 938-954.
- USDA. (2013). *Mexico's Biofuel GAIN Report*. Mexico.
- Vasudevan P, B. M. (2008). Producción de biodiesel: estado actual de la técnica y desafíos. . *Revista de Microbiología Industrial y Biotecnología*, 421-430.
- Wang, L. D., & Zhang, M. (2014). Preparation of a novel carbon-based solid acid from cassava stillage residue and its use for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology*, 392-395.
- Yaakob, Z. M. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 184-193.

Glosario

Biocombustible: Es una mezcla de sustancias orgánicas que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna. Deriva de la biomasa, materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.

Biomasa: La biomasa es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada energéticamente.

Catálisis: Es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador y aquellas que desactivan la catálisis son denominados inhibidores.

Catalizador: Sustancia química que acelera o retarda una reacción química sin participar en ella.

Combustible Fósil: Combustible que procede de la descomposición natural de la materia orgánica a lo largo de millones de años, como el petróleo, el carbón mineral o el gas natural.

Contenido de agua y sedimentos: Se refiere a gotas de agua libre o partículas de sedimentos. El límite permitido para el biodiésel B100 es el mismo permitido para el diésel convencional. Técnicas de secado poco eficientes, así como el contacto excesivo con agua durante el transporte o almacenamiento, pueden ocasionar que el biodiésel esté fuera de especificación por alto contenido de agua. El exceso de agua puede ocasionar problemas de corrosión y propicia el crecimiento de microorganismos.

Contenido de alcohol: Es crítico asegurar que el exceso de alcohol utilizado en el proceso de producción ha sido removido. La presencia de metanol residual es considerada un problema de seguridad, debido a que la presencia de pequeñas cantidades reduce el punto de ignición, pueden afectar las bombas, sellos y las propiedades de combustión del biodiésel. El propósito de la especificación es limitar el contenido de metanol a menos del 0.2 %p/p. (por ello la importancia de los lavados, cabe mencionar que este inconveniente solo surge durante la transesterificación, caso contrario para la esterificación).

Contenido de cenizas sulfatadas: Es una medida del contenido residual de catalizador básico en el biodiésel, así como de cualquier otro compuesto que forme cenizas y que pueda ocasionar depósitos en los inyectores o ensuciamiento en el sistema de combustible.

Contenido de fósforo: Está limitado a un máximo de 10 ppm debido al daño que puede ocasionar en los convertidores catalíticos.

Contenido de sulfuros: El propósito de esta especificación es reducir las emisiones contaminantes de sulfatos y ácido sulfúrico. Asimismo, el contenido de sulfuros debe ser menor a 15 ppm para garantizar el funcionamiento apropiado de los filtros de partículas.

Especificación de destilación T90: Esta especificación fue incorporada para garantizar que el combustible no estuviese contaminado con materiales con alto punto de ebullición. El biodiésel presenta más que una curva de destilación un único punto de ebullición, lo cual es un comportamiento es característico de su composición. Los ácidos grasos que componen el biodiésel son mayoritariamente hidrocarburos de cadena lineal de 16 a 18 átomos de carbono que tienen puntos de ebullición similares.

Estabilidad de oxidación: El biodiésel puede oxidarse durante su almacenamiento y manipulación, ocasionando la formación de peróxidos, ácidos y depósitos. El requerimiento mínimo de la estabilidad de oxidación busca asegurar la estabilidad durante el almacenamiento del biodiésel.

Esterificación: Se denomina esterificación al proceso por el cual se sintetiza un éster. Un éster es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol.

Filtrabilidad en frío: Fue añadido en el año 2008 a la especificación de calidad, como respuesta a evidencias que indicaban que el biodiésel B100 podía formar precipitados a temperaturas por encima del punto de turbidez, en mezclas con diésel de petróleo de hasta un 20%. El biodiésel que cumple con los requerimientos de filtración en frío no forma estos precipitados. Este parámetro junto con el punto de turbidez, son indicativos de la operatividad del combustible en frío.

Glicerina libre y total: Cuantifican la cantidad de grasas no convertidas o parcialmente convertidas y subproductos de glicerina en el combustible. La conversión incompleta de grasas y aceites a biodiésel puede originar un alto contenido de glicerina en el combustible. Por su parte, la remoción incompleta del contenido de glicerina ocasiona altos valores de glicerina libre y total, lo cual conlleva a la contaminación de los tanques de almacenamiento, del sistema de combustible y del motor.

Índice de cetano: El número o índice de cetano relaciona con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, denominado "Intervalo de encendido". Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante.

Número ácido: El número ácido para el biodiésel es primordialmente un indicador de los ácidos grasos libres y puede ser elevado si el combustible no es producido adecuadamente. Números ácidos por encima de 0.50 están asociados con la formación de depósitos en el sistema de combustible y con la reducción de la vida útil de bombas y filtros.

Número de Cetano: Se relaciona con el tiempo de espera para la ignición de un combustible una vez que se encuentra en la cámara de combustión. El diésel de petróleo debe tener un número de cetano mínimo de 40 en los Estados Unidos. Números de cetano altos ayudan a asegurar buenas propiedades de arranque en frío y a minimizar la formación de humo blanco.

Prueba de corrosión de cobre: Se utiliza para indicar los problemas potenciales que pudiesen ocurrir con los componentes de cobre y bronce del sistema de combustible. Los requerimientos para el biodiésel B100 son idénticos a los del diésel de petróleo. En principio el cobre y el bronce pueden no corroerse en presencia del biodiésel, sin embargo, el contacto prolongado con estos catalizadores puede ocasionar la degradación del combustible y ocasionar la formación de depósitos.

Punto de ignición: Por consideraciones de seguridad se establece un punto mínimo de ignición. Para el biodiésel (B100) se establece este punto mínimo en 93° C (200° F) para asegurar que el mismo pueda clasificarse como no peligroso bajo el código de la NFPA.

Punto de turbidez: Es la medida más común utilizada para cuantificar la operatividad del combustible a bajas temperaturas. El punto de turbidez del biodiésel (B100) es generalmente más alto que el punto de turbidez del diésel de petróleo.

Residuos de carbón: Cuantifica la tendencia del combustible a formar depósitos de carbón y es una aproximación de la tendencia de formación de estos depósitos en el motor.

Transesterificación: es el proceso de intercambiar el grupo alcoxi de un alcohol. Estas reacciones son frecuentemente catalizadas mediante la adición de un ácido o una base.

Triglicérido: Es un tipo de glicerol que pertenece a la familia de los lípidos. Este glicérido se forma por la esterificación de los tres grupos OH de los glicerol por diferentes o igual tipo de ácidos grasos, concediéndole el nombre de «triglicérido». Es común llamar a los triglicéridos grasas, si son sólidos a temperatura ambiente, y aceites, si son líquidos a temperatura ambiente.

Viscosidad: La viscosidad mínima está establecida de manera similar que, para el diésel de petróleo, mientras que la viscosidad máxima está limitada por el diseño de sistemas de inyección de combustible del motor. Los combustibles altamente viscosos pueden ocasionar problemas de combustión, lo cual conlleva a la formación de depósitos, así como a una mayor penetración del combustible atomizado en los cilindros del motor.

