



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



Análisis del mecanismo de reacción de transesterificación de triglicéridos y metanol en fase homogénea en presencia de hidróxido de sodio

TESIS

**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**

presenta

I.Q. Mario Alberto Pérez Méndez

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Directora: Dra. Gladys Jiménez García

Morelia, Michoacán

Agosto 2019.



Oficio número 098/2019.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
P r e s e n t e.-

Asunto: Impresión de Tesis.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS Y METANOL EN FASE HOMOGÉNEA EN PRESENCIA DE HIDRÓXIDO SODIO ". Después de haber revisado el manuscrito que presentó el alumno **Mario Alberto Pérez Méndez con matrícula 1142012X** , concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutoral da el aval para su impresión final.

Presidente o Asesor: Dr. Rafael Maya Yescas 04002040

Coasesor: Dra. Gladys Jiménez García 912999

Vocales:

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza EXT19132

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518

Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201

A t e n t a m e n t e.
Morelia, Michoacán a 13 de agosto de 2019



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO**



Dr. José ma. Ponce Ortega
Coordinador de la Maestría en Ciencias en
Ingeniería Química.



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax: 443. 327 3584 Ext. 1211
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

Dedicatoria

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

A Selene, porque siempre estás conmigo, por apoyarme y por creer en mi cuando todas las cosas no salían como debían. Gracias por todos estos años de cariño y comprensión; simplemente no hay palabras para describir este sentimiento. Te amo.

A Joel y José Gerardo Méndez Chávez, porque son como unos padres, por cuidarme y quererme de sobremanera aun cuando no era su responsabilidad, por ser el soporte del que hoy escribe este documento. Por siempre en el corazón.

A Alberto Méndez Alvarado, por ser mi ejemplo de vida y demostrarme que con esfuerzo y constancia se puede salir adelante. Te quiero abuelito.

A Eva Cruz Parra, mujer de gran corazón que me enseñó que no importa que sangre tienes puedes convertirte en parte de la familia. Gracias por el apoyo en esos años difíciles. Gracias por ser una de las personas más importantes en mi vida, pero sobre todo gracias a Dios por cruzar nuestros caminos.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, y a todos sus académicos, por la formación otorgada y las herramientas que me brindaron para enfrentar la vida.

Al Dr. Rafael Maya Yescas por el apoyo brindado, por sus enseñanzas y consejos; porque más que un asesor académico es un excelente amigo con el que se puede contar sin importar las adversidades que se presenten.

A la Dra. Gladys Jiménez García por la confianza, la paciencia mostrada y sobre todo por su gran amistad a lo largo de estos años y esperemos de los años venideros.

Al Dr. Fabricio Nápoles Rivera, al Dr. Carlos Omar Castillo Araiza y al Dr. Rafael Huirache Acuña por la colaboración científica, por tomar parte de su tiempo para involucrarse en avances, revisiones y el trabajo que esto conlleva. Además de la amistad que hemos desarrollado en este tiempo.

Al Dr. Abhishek Dutta por abrirnos las puertas de la KU Leuven en Bélgica y de su casa, por las asesorías y hacernos sentir como en casa cuando estábamos en un país desconocido.

A todas aquellas personas que navegaron junto a mí en diversos momentos, y que me apoyaron o ayudaron de alguna manera, directa o indirectamente, en el comienzo de mi aventura en la investigación en el mundo de la Ingeniería Química, tan difícil como emocionante.

No me resta más que agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para que este proyecto se llevara a cabo.

Contenido

Índice de tablas.....	iii
Índice de figuras.....	iii
Resumen.....	v
Abstract.....	vi
I. Introducción.....	1
I.1. Antecedentes.....	2
I.2. Justificación.....	7
I.3. Planteamiento del problema.....	8
I.4. Hipótesis.....	8
I.5. Objetivos.....	9
I.5.1. Objetivo General.....	9
I.5.2. Objetivos Particulares.....	9
II. Marco Teórico.....	11
II.1 Biodiésel a través del tiempo.....	11
II.2 ¿Cómo preparar biodiésel?.....	14
II.3 Mecanismo de la reacción de transesterificación.....	21
II.4 Cinética de producción de biodiésel.....	23
II.5 Producción de Metóxido.....	25
II.6 Ácidos Grasos.....	28
II.7 Pretratamiento del aceite.....	30
II.8 Lavado de producto.....	33
II.9 Propiedades del Biodiésel.....	36
II.10 Determinación del aceite vegetal a emplear.....	40
II.11 Técnicas para la producción de biodiésel.....	42
III. Metodología.....	45
III.1. Técnica utilizada para la producción de biodiésel.....	45
III.2. Diseño de experimentos: Aceite de soya virgen.....	46
III.3 Diseño de experimentos: Aceite modelo.....	48
IV. Resultados y Discusión.....	50
IV.1. Aceite de soya virgen.....	50

IV.1.1. pH.....	50
IV.1.2. Conductividad	52
IV.1.3. Densidad del biodiésel.....	53
IV.1.4. Relación de productos glicerol/biodiésel	54
IV.1.5. Comparativo agua de lavado/biodiésel.....	55
IV.2. Modelado teórico de la producción de biodiésel.....	56
IV.3. Acotamiento del diseño de experimentos.....	61
IV.3.1. Etapa de lavado	62
IV.3.2. Rendimiento de la reacción	62
IV.4. Aceite de soya modelo	64
IV.4.1 Agua de lavado.....	65
IV.4.2 variación del pH.	65
IV.4.3 Rendimiento de la reacción.	66
Conclusiones.....	69
Sugerencias de trabajo a futuro.....	69
Referencias.....	71
Anexos	77
Glosario	77

Índice de tablas

Tabla 2.1.	Principales países europeos productores de biodiésel al año 2000.	13
Tabla 2.2.	Porcentaje de biodiésel presente en mezclas comúnmente utilizadas.	14
Tabla 2.3.	Diferentes métodos para la producción de biodiésel.	14
Tabla 2.4.	Comparación de las variables que afectan la producción de biodiésel empleando diferentes tipos de catalizadores.	16
Tabla 2.5.	<i>Ventajas y desventajas de emplear diferentes catalizadores en la producción de biodiésel.</i>	17
Tabla 2.6.	Comparación de catalizadores básicos de interés.	18
Tabla 2.7.	Grasas saturadas más comunes en la naturaleza.	28
Tabla 2.8.	Propiedades físico-químicas del biodiésel estandarizadas.	37
Tabla 2.9.	Composición de algunos aceites vegetales	42
Tabla 2.10.	Composición aceite de soya.	42
Tabla 3.1.	Corridas aleatorizadas del diseño de experimentos blanco.	47
Tabla 3.2.	Corridas aleatorizadas del diseño de experimentos aceite de desecho.	49
Tabla 4.1.	<i>Balance de masa para la producción de biodiésel.</i>	56
Tabla 4.2.	<i>Valor de las constantes calculadas para el modelo matemático.</i>	59

Índice de figuras

Figura 2.1.	Representación esquemática del proceso general para la obtención de biodiésel.	30
Figura 3.1.	Diagrama de flujo del proyecto.	45
Figura 3.2.	Resultados experimentales preliminares.	46
Figura 3.3.	Diseño de experimentos para aceite virgen.	47
Figura 3.4.	Diseño de experimentos para aceite modelo.	49
Figura 4.1.	Efectos del agua de lavado en el pH.	50
Figura 4.2.	Diagrama de Pareto para pH primer lavado.	51

Figura 4.3.	Diagrama de Pareto para pH segundo lavado.	52
Figura 4.4.	Cambios de la conductividad del biodiésel en función de los lavados.	52
Figura 4.5.	Diagrama de Pareto para conductividad.	53
Figura 4.6.	Diagrama de Pareto para densidad del biodiésel.	53
Figura 4.7.	Relación de productos de transesterificación.	55
Figura 4.8.	Agua de desecho en la producción de biodiésel.	55
Figura 4.9.	<i>Diagrama del reactor del Biodiésel.</i>	56
Figura 4.10.	Consumo de metanol a lo largo del tiempo.	59
Figura 4.11.	Producción teórica de biodiésel.	60
Figura 4.12.	Perfil del consumo de triglicérido en el tiempo.	60
Figura 4.13.	Agua de lavado necesaria para neutralizar el biodiésel.	62
Figura 4.14.	Relación entre los productos de interés en la reacción de transesterificación.	63
Figura 4.15.	Rendimiento de la reacción de transesterificación.	63
Figura 4.16.	Agua de lavado necesaria para un aceite modelo.	65
Figura 4.17.	Cambio de pH durante los lavados a un aceite modelo.	66
Figura 4.18.	Comparación de rendimiento en la producción de biodiesel para un aceite modelo.	67

Resumen

Análisis del mecanismo de la reacción de transesterificación de triglicéridos y metanol en fase homogénea en presencia de hidróxido de sodio

Desarrolló: Ing. Mario Alberto Pérez Méndez

Director: Dr. Rafael Maya Yescas

Co-Directora: Dra. Gladys Jiménez García

Actualmente la demanda energética es tal que los medios conocidos para satisfacerla, basados principalmente en combustibles fósiles, comienzan a generar grandes impactos ambientales negativos; el síntoma principal de estos impactos es el cambio climático, aspecto que se tomó en cuenta hasta finales del siglo XX. Por tanto, se busca generar nuevas tecnologías para satisfacer la demanda energética, pero que impacten lo menos posible al ambiente o, siendo optimistas, inclusive contribuyan a la limpieza de éste. La búsqueda de combustibles alternos para el transporte es un tema que se discute día a día, y que es de importancia para toda la comunidad científica; es por eso por lo que se trabaja en energía solar, eólica, geotérmica, y los llamados biocombustibles, por ejemplo, biogás, bioetanol y biodiésel.

El biodiésel, en particular, es muy atractivo como combustible alternativo, complementando y compitiendo con el diésel de petróleo. El proceso de producción de biodiésel, la reacción de transesterificación de triglicéridos, ha sido ampliamente estudiado. Sin embargo, uno de los mayores problemas que presenta esta opción es la contaminación del agua usada en el lavado final del biodiésel obtenido para poderlo usar en un motor. Por ello, se debe buscar una manera factible de la producción de este compuesto tratando de reducir lo más posible el uso de agua de lavado, siendo además ahorro económico en la obtención de este biocombustible alternativo.

Así, a lo largo de este proyecto se propuso un mecanismo alternativo para la reacción de transesterificación de triglicéridos por catálisis básica homogénea utilizando hidróxido de sodio lo que permitió reducir la cantidad de este último a 3.5×10^{-4} moles para 0.05 moles de triglicérido, a fin de reducir el agua de lavado cerca del 300%. Posteriormente con el uso de un aceite modelo se encontró que el rendimiento disminuye a aproximadamente 85%

Palabras clave: *Transesterificación de triglicéridos, mecanismo de reacción, catálisis básica homogénea, biodiésel, cinética de la reacción, agua de lavado.*

Abstract

Analysis of the mechanism of the transesterification reaction of triglycerides y methanol in homogeneous phase in the presence of sodium hydroxide

Developed by: Ing. Mario Alberto Pérez Méndez

Supervisor: Dr. Rafael Maya Yescas

Co- Supervisor: Dr. Gladys Jiménez García

Currently the energy demy is such that the means known to satisfy it, based mainly on fossil fuels, begin to generate large negative environmental impacts; the main symptom of these impacts is climate change, an aspect that was considered until the end of the 20th century. Therefore, it seeks to generate new technologies to meet energy demand, but that impact the least possible environment, or, being optimistic, even contribute to the cleaning of it. The search for alternative fuels for transport is a subject that is discussed every day, y that is of importance for the entire scientific community; that's why we work in solar, wind, geothermal, y so-called biofuels, for example, biogas, bioethanol y biodiesel.

Biodiesel is very attractive as alternative fuel, complementing fossil oil diesel. The biodiesel production process, the transesterification reaction of triglycerides, has been widely studied. However, one of the biggest problems with this option is the contamination of the water used in the final wash of the biodiesel obtained to be used in an engine. Therefore, we must look for a feasible way of producing this compound trying to reduce as much as possible the use of washing water, being also economical savings in obtaining this alternative biofuel.

Thus, throughout this project an alternative mechanism was proposed for the triglyceride transesterification reaction by homogeneous basic catalysis using sodium hydroxide, which allowed reducing the amount of the latter to 3.5×10^{-4} moles to 0.05 moles of triglyceride, to in order to reduce the wash water about 300%. Subsequently with the use of a model oil it was found that the yield decreases to approximately 85%

Keywords: Triglycerides transesterification, reaction mechanism, homogeneous basic catalyst, biodiesel, reaction kinetics, leaching water.

I. Introducción

La necesidad de disponer de combustibles alternos que puedan ayudar a mitigar los problemas ambientales causados por uso y abuso de combustibles fósiles es imperativo, ya que cerca del 98% de las emisiones de carbón a la atmósfera provienen de la quema de combustibles fósiles (Balat, 2010). El incremento en el uso del diésel derivado del petróleo intensifica la contaminación atmosférica, y consecuentemente el problema del calentamiento global causado por el CO₂, el N₂O en calderas para generación de electricidad, y las partículas sólidas PM₁₀ y menores; por otro lado, el biodiésel que proviene de compuestos verdes se considera no tóxico y amigable con el ambiente (Balat, 2010).

Biodiésel es la forma de definir a los ésteres de alquilo de ácidos grasos de cadena larga, derivados de fuentes renovables como los aceites vegetales o las grasas animales, obtenido al esterificar o transesterificar aceites o grasas con algún alcohol de bajo peso molecular, usualmente metanol o etanol. Dentro de las fuentes principales de aceite se encuentran soya, moringa, girasol, palma, ricino, camelina, sésamo, y otros (Adepoju, 2013).

La fuente elegida para la producción de biodiésel debe estar ampliamente disponible o ser fácil de cultivar, y su composición debe incluir, relativamente, alto porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados (C₁₆:1, C₁₈:1), baja proporción de ácidos poliinsaturados (C₁₈:2, C₁₈:3) y contenido adecuado de ácidos grasos saturados (C₁₆:0, C₁₈:0) (Adepoju, 2013). Algunas de las propuestas que se han hecho para optimizar la producción de biodiésel es incluir pretratamiento de los aceites, para favorecer la hidrólisis enzimática, bioremediación de soya contaminada, y reacciones de esterificación de ácidos grasos libres (Adepoju, 2013).

I.1. Antecedentes

La investigación de los aceites vegetales como combustible inició entre 1978 y 1981 en Estados Unidos de América y Sudáfrica, respectivamente. En 1982, se produjeron en Alemania y Austria a partir del aceite de colza moléculas de metil ésteres. Para 1990 comienza su producción comercial en Europa; más de 2.7 millones de toneladas de biodiésel se producían hacia el año 2003, buscando como objetivo sustituir 20% del mercado del diésel en 2020 (Dermibas, 2008).

Se ha encontrado que el uso de aceites vegetales en motores diésel convencionales lleva a problemas relacionados con condiciones de clima, depósitos de carbón, obstrucción de líneas de combustible, pistones sucios y anillos pegados. Los aceites vegetales tienen puntos más altos de vertido y nube comparados con el diésel (Soriano y col., 2005), por lo que no es recomendable utilizarlos en invierno. Sin embargo, el número cetónico de los aceites vegetales es muy alto reduciendo el tiempo de retraso. Adicionalmente, tienen un alto índice de yodo que incrementa la oxidación por lo que no es recomendable el almacenaje por un largo periodo de tiempo (Lapuerta y col., 2009).

El aceite de cocina de desecho (WCO, por sus siglas en inglés) no es adecuado para el consumo humano, pero es una materia prima para la producción de biodiésel. Su uso reduce significativamente el costo de la producción de biodiésel. Sin embargo, la calidad del WCO puede causar preocupación debido a que sus propiedades físicas y químicas dependen de la composición del aceite de cocina virgen, además el aceite de desecho puede contener gran cantidad de impurezas no deseadas, como el agua, los ácidos grasos libres (AGL) (Singh y Singh, 2009; Gui y col., 2008).

Adicionalmente, el aceite de cocina usado puede provocar problemas cuando se desecha directamente en la tarja de la cocina, ya que rápidamente comenzarán a obstruirse las tuberías cuando el aceite se solidifique. Las propiedades del aceite que ha sido freído, después de entrar por las tuberías provocarán corrosión de metales y concreto, además cabe mencionar que se dañan las instalaciones de plantas de tratamiento de aguas residuales y dificultan la operación de las mismas, ya que aumenta la cantidad de grasas y aceites presentes en el agua a tratar.

Los aceites obtenidos de restaurantes y compañías alimenticias exhiben amplia variedad de calidades. Durante el proceso de freído, el aceite es expuesto a altas temperaturas en presencia de aire y humedad. Bajo estas condiciones, habrá importantes cambios en su composición debido a reacciones hidrolíticas, térmicas y oxidativas. Los cambios en las principales grasas presentes son conocidos; sin embargo, no es fácil determinar la relación de aceite degradado respecto al virgen debido a que hay un gran número de variables involucradas en el proceso de freído. Algunas de ellas están relacionadas al proceso mismo, como la temperatura, duración de quemado, patrón de calentamiento (continuo o intermitente), si se encuentra en movimiento, entre otras. Además, factores externos como el tipo de aceite a utilizar, grado de insaturación, qué tipo de alimentos serán sujetos al freído, la composición de lípidos que contenga el alimento a freírse, ingredientes adicionales como los condimentos (Rodrigues-Machado y col., 2007).

Los nuevos productos formados durante el freído del aceite son polímeros carbonosos, dímeros, triglicéridos oxidados en sus derivados, como los diglicéridos, y ácidos grasos libres que se pueden cuantificar fácilmente mediante el uso de un cromatógrafo de adsorción (Ruiz-Méndez y col., 2008). Sin embargo, este método es costoso y tardado. En otro estudio Marmesat y col. (2007) sugieren un método analítico para determinar la polaridad de los compuestos involucrados. Comenzando con algunos miligramos de muestra disueltos en una solución de hexano con metil-oleato como estándar interno, la fracción no polar se compara con una muestra no alterada de aceite y el estándar interno, es obtenido por la extracción de una fase sólida. Entonces, la fracción no polar es cuantificada analizándola en 15 minutos en un cromatógrafo (HPSEC) y la fracción polar es determinada por diferencia de peso (Marmesat y col., 2007).

Se deben medir el contenido de ácidos grasos libres (AGL), agua, viscosidad y valor ácido para determinar la viabilidad del aceite para llevarse a cabo la transesterificación con los mejores resultados posibles.

Del costo total de producción de biodiésel, se considera que entre 60% y 80% se debe a la materia prima utilizada; es por esto que es de vital importancia la correcta selección de la misma. Además, el rendimiento de la reacción y las

propiedades de los productos serán un poco diferentes de acuerdo al tipo de aceite seleccionado. Para el caso del aceite de soya virgen algunos autores han reportado que el costo del aceite corresponde al 88% del costo total estimado de producción (Han y col., 2005; Marchetti y col., 2008).

Para que el biodiésel sea seguro de utilizar en un motor tipo diésel, se debe haber logrado la degradación completa de triglicéridos; y se deben remover subproductos como el glicerol libre residual, el exceso de catalizador y el alcohol, además de no contar con presencia de ácidos grasos libres (Mudge y Pereira, 1999). Si la reacción de transesterificación no es completa entonces los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos permanecerán en el producto final.

Químicamente hablando cada triglicérido contiene una molécula de glicerol. Un combustible con una alta cantidad de glicerol libre puede tapan el filtro de combustible y causar problemas de combustión en el motor. De esta forma, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) determinó como requisito para transportar el biodiesel, contenido total de glicerol <0.24 % (producto final) (Schwab y col., 1987). Por otro lado, el metanol residual debe ser <1%, de acuerdo a los límites establecidos en los estándares EN 14214. Finalmente, la cantidad de catalizador residual no está normada en la ASTM, pero si limitada por el contenido de cenizas sulfatadas, las cuales pueden depositarse en el motor provocando niveles de desgaste abrasivos (Harrington, 1986).

Existen muchos factores clave que necesitan ser considerados para el almacenaje del biodiésel, entre ellos la temperatura de exposición, la estabilidad oxidativa, la compatibilidad del material, etc. Es de importancia controlar la temperatura para evitar la formación de cristales que pueden obstruir filtros y líneas de combustible. Por esta razón, el almacenaje del biodiésel puro debe mantenerse entre 7° C y 10° C; incluso en climas fríos, el almacenaje bajo tierra puede proveer la temperatura necesaria para prevenir esta formación de cristales.

I.1.1. Factores de importancia en la producción del biodiésel

Cantidad de alcohol

Muchos investigadores reconocen que uno de los factores que más afectan el rendimiento del biodiésel es la relación molar entre el alcohol y los triglicéridos. En teoría, se requieren 3 moles de alcohol por uno de triglicérido para producir 3 moles de ésteres ácidos de ácidos grasos (FAME) y un mol de glicerol. Un exceso de alcohol es utilizado en la producción de biodiésel para asegurar que el aceite o las grasas serán completamente convertidas a ésteres en un menor tiempo. El rendimiento del biodiésel se incrementa hasta alcanzar un punto máximo. Sin embargo, incrementar la cantidad de alcohol más allá de este valor no mejorará el rendimiento, pero sí el costo para la recuperación del alcohol (Leung y Guo, 2006). Adicionalmente, la relación molar se asocia con el tipo de catalizador utilizado siendo la relación más utilizada 6:1 con el uso de un catalizador alcalino (Zhang y col., 2003). Cuando el porcentaje de ácidos grasos libres es alto, como es el caso de un aceite de cocina de desecho, la relación molar será más alta, además una relación 15:1 es necesaria para una transesterificación por catálisis ácida (Zheng y col., 2008).

Tiempo de reacción

Al principio, la reacción es lenta debido a la mezcla y dispersión del alcohol en el aceite. Después de un tiempo la reacción se llevará a cabo rápidamente. Normalmente, el rendimiento alcanzará un máximo antes de los 90 min y permanecerá constante con el tiempo. Sin embargo, un incremento excesivo en el tiempo de reacción resultará en una reducción significativa en el rendimiento del producto ya que una cantidad de ésteres formará jabones (Eevera y col., 2009).

Temperatura de reacción

La temperatura influye claramente en el rendimiento; mayor temperatura puede disminuir la viscosidad del aceite resultando en un incremento en la relación de reacción y un menor tiempo de reacción. Simultáneamente, si la temperatura aumenta más allá del óptimo el rendimiento disminuirá, porque a mayor temperatura se acelera la reacción de saponificación de triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se perderá mediante la evaporación. Dependiendo

del aceite empleado el intervalo óptimo se encuentra entre 50-60°C (Freedman y col., 1984).

Catalizador

La cantidad de catalizador aumenta proporcionalmente al rendimiento de la reacción, sin embargo, cuando se sobrepasa el 1.5% peso se favorece la reacción de saponificación (Leung y Guo, 2006).

Agitación

La intensidad con que se agite el sistema es de particular importancia para el proceso de metanólisis. La transferencia de masa del triglicérido desde la fase del aceite hacia la interfase metanol-aceite puede ser un paso crítico que limite la relación de la reacción porque la mezcla es heterogénea, consiste en dos fases inmiscibles, donde una pobre transferencia inicial entre ambas fases llevará a una reacción lenta (Noureddini & Zhu, 1997). Hay que mencionar que las variaciones en la intensidad del mezclado pueden alterar la cinética de la reacción de transesterificación. Stamenkovic y col. (2007), estudiaron el efecto de la intensidad de agitación en un proceso de producción de biodiésel con catalizador básico con aceite de girasol, reportando con una técnica microfotográfica que la distribución de las gotas de aceite se vuelve más estrecha de menor tamaño conforme se aumenta la velocidad de agitación, aumentando el área de contacto y favoreciendo la reacción de la metanólisis.

Meng y col. (2007) produjeron biodiésel a partir de aceite de cocina de desecho con metanol e hidróxido de sodio como catalizador. Los parámetros incluidos en su estudio incluían relación molar de metanol-aceite (3:1 hasta 8:1), cantidad de catalizador (0.5, 0.7, 0.9, 1.1 y 1.2)%p, tiempo de reacción (30, 50, 60, 70, 90 y 110) min, y temperatura de reacción (30, 45, 50, 60, 70)° C. Alcanzaron 86% de conversión a las condiciones 6:1 metanol-aceite, 0.7% peso de catalizador, 90 min como tiempo de reacción y 50° C.

Wang y col. (2006) reportaron haber obtenido 97.02% de conversión a ésteres a partir de un aceite de cocina de desecho, sus condiciones óptimas de reacción fueron 1% peso de NaOH como catalizador, 6:1 metanol-aceite durante una hora a 65° C.

I.2. Justificación

En los últimos años, debido al crecimiento de la demanda energética, se ha buscado disminuir el impacto ambiental negativo producido por la quema de combustibles fósiles utilizando combustibles alternos, uno de ellos es el biodiésel. Por otro lado, el aumento de desechos líquidos, predominantemente aceites y grasas residuales de cocina, ha creado la necesidad de aprovechar este "recurso"; una posibilidad de uso, minimizando a la vez el impacto de los residuos, es convertir aceites y grasas en biodiésel, de manera amigable con el ambiente. Al biodiésel se le considera un remplazo "verde" para el diésel fósil, porque es renovable y reduce las emisiones a la atmósfera. Por ejemplo, en 2013 la EPD (Environmental Protection Department) registró 16,199 toneladas de aceite de cocina utilizado exportado a Hong Kong, por lo que este aceite es un recurso potencial para producción de biodiésel (Yu y col., 2015).

Así, la propuesta de este trabajo es producir, en el laboratorio, biodiésel a partir de aceite de cocina modelo, y compararlo con el biodiésel producido a partir de aceite virgen en cuanto a calidad y rendimiento, considerando el logro de tres metas principales:

- Conocer mejor el mecanismo de la reacción de transesterificación, en fase homogénea y en presencia de hidróxido de sodio, ya que actualmente solo se conoce que ocurre a la entrada y la salida del proceso, obviando los pasos intermedios en la reacción.
- Mejorar el proceso de obtención de biodiésel disminuyendo la cantidad de agua de lavado y manteniendo su bajo costo.
- Reducir el impacto ambiental que produce el desecho directo de aceites usados al drenaje.

I.3. Planteamiento del problema

El proceso de obtención de biodiésel por transesterificación, en fase homogénea y en presencia de hidróxido de sodio, no es un proceso complicado. Sin embargo, el impacto ambiental desfavorable se provoca por las aguas residuales generadas en la penúltima etapa del proceso, donde el biodiésel se lava para eliminar reactivos no convertidos. Por tanto, se hace necesario proponer una metodología para el proceso de obtención de biodiésel que reduzca la cantidad de agua utilizada en el lavado de biodiésel, sin comprometer el rendimiento del proceso y siendo económicamente competitivo con el diésel fósil.

I.4. Hipótesis

Si se acota la región de operación para las variables, temperatura, tiempo de reacción y relaciones molares entre hidróxido de sodio, triglicérido y metanol, con base en el conocimiento del mecanismo de reacción de transesterificación, con metanol en fase homogénea, y en presencia de hidróxido de sodio, entonces se pueden encontrar aquellas condiciones de operación a las que se reduzca la cantidad de agua de lavado en el proceso de obtención de biodiésel, conservando el rendimiento y las propiedades del combustible.

I.5. Objetivos

I.5.1. Objetivo General

Proponer una metodología a partir del análisis del mecanismo de reacción de la transesterificación de triglicéridos mediante la catálisis homogénea básica para preparar biodiésel a partir de triglicéridos de aceite de cocina de desecho (modelo), maximizando el rendimiento y minimizando el uso de agua de lavado, con base en la reducción de NaOH alimentado al sistema.

I.5.2. Objetivos Particulares

- I. Analizar el mecanismo de reacción de la transesterificación de triglicéridos usando catálisis homogénea básica, y corroborar o proponer una modificación al presentado actualmente en la literatura.
 - I.1. Analizar la química del NaOH como catalizador básico homogéneo.
 - I.2. Establecer el mecanismo de formación del metóxido de sodio.
 - I.3. Determinar el mecanismo de reacción de triglicéridos con metóxido de sodio.
 - I.4. Determinar propiedades fisicoquímicas de los compuestos y mezclas involucrados en la producción de biodiésel (triglicéridos, metóxido de sodio, glicerol).

- II. Encontrar las mejores condiciones de operación mediante un diseño de experimentos factorial 2^{4-1} , teniendo como respuesta la relación glicerol/agua de lavado en cada caso de estudio.
 - II.1. Modelar estadísticamente el efecto de la relación de exceso NaOH-CH₃OH adecuada para llevar la reacción, punto central (0.26:1).
 - II.2. Modelar estadísticamente el efecto de la temperatura de formación del CH₃OH, punto central (48° C).
 - II.3. Modelar estadísticamente el efecto de CH₃OH -triglicérido adecuado para que la reacción se lleve a cabo, punto central (4.5:1)
 - II.4. Modelar estadísticamente el efecto de añadir CH₃OH en exceso a fin de favorecer la reacción en cadena de producción de metóxido de sodio, punto central (20% vol).

- III. Encontrar, experimentalmente, las mejores condiciones de preparación de biodiésel, a partir de un aceite modelo, utilizando la reacción triglicéridos-metóxido de sodio, que minimice la cantidad de agua de lavado.

- III.1. Utilizar un método estadístico como el diagrama de Pareto para maximizar el rendimiento de la preparación de biodiésel por catálisis homogénea básica.
- III.2. Elegir, mediante alguna metodología de análisis matemático, aquellas condiciones de operación que no aumenten los costos de producción, pero mantengan el rendimiento a nivel competitivo.

II. Marco Teórico

II.1 Biodiésel a través del tiempo

La popularidad del biodiésel como combustible renovable o alternativa para el uso del diésel de petróleo crece rápidamente, debido al incremento del precio de los combustibles fósiles y a la conciencia ambiental que se ha ido fortaleciendo a lo largo de los últimos años. El desarrollo del biodiésel en algunos países ha sido enfocado en la necesidad de reducir la emisión de gases de efecto invernadero, mismo que se ha centrado como uno de los problemas principales a nivel mundial (Balat, 2010).

Como dato curioso, el motor diseñado por Rudolf Diesel (1858-1913) consideraba utilizar aceite vegetal como combustible. Pero en ocasiones, los aceites vegetales generan efectos adversos en los componentes del motor que se deben a las diferentes volatilidades y estructuras moleculares además de su alta viscosidad comparado con el diésel de petróleo, este factor es independiente para cada tipo de aceite vegetal diferente, soya, canola, maíz, etc. (Wu-Wenmiao y col., 2009).

Durante la segunda guerra mundial, y ante la escasez de combustibles fósiles, se destacó la investigación realizada por Otto y Vivacqua (s.f.) en Brasil, sobre diésel de origen vegetal, pero fue hasta el año de 1970, que el biodiésel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que se sucedía en aquel momento (Cuellar-Palmeros, 2008). El biodiésel es producido generalmente de aceites vegetales o grasas animales mediante el proceso químico conocido como transesterificación.

La investigación de aceites vegetales como combustible alterno comenzaron en 1978 y 1981 en Estados Unidos y Sudáfrica, respectivamente. En 1982, los metil ésteres fueron puestos a pruebas técnicas para producir biodiésel, se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero solo hasta el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (Rapeseed Methyl Éster -metil éster preparado con aceite de semilla de colza). Más de 2.7 millones de toneladas de biodiésel fueron producidas en Europa en 2003 pero su meta es lograr un 20% del total de diésel en el mercado para 2020, adicionalmente el plan de producción de biodiésel de EUA

era cerca de 3.3 millones de toneladas en 2016. Desde hace una década países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción, ensayo y uso de biodiésel en automóviles (Cuellar-Palmeros, 2008), (Dermibas, 2008).

Actualmente este problema está siendo eliminado mediante la aplicación de diferentes procesos químicos como la transesterificación, procesos catalíticos, supercríticos, etc. (McCarthy y col., 2011).

El biodiésel es un combustible oxigenado que puede aumentar la eficiencia en la combustión, y a la par reducir la cantidad de hidrocarburos sin reaccionar (HCs) 68%, dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) un 44%, dióxidos de azufre (SO_2) hasta 100%, óxidos de nitrógeno (NO_x) y la emisión de aromáticos policíclicos en un intervalo de 80-90%. Sin embargo, debido a la potencia al freno, el consumo de combustible tiende a aumentar ligeramente (Lin et al, 2006). Algunos estudios han mostrado que el uso de biodiésel puede disminuir los niveles de emisión de CO arriba del 51% y así mismo del CO_2 en un intervalo de ± 7 % dependiendo de la calidad y procedencia del biodiésel a utilizar (Sheehan et al, 1998).

Para producir el biodiésel, el aceite se extrae de la semilla cultivada, dejando atrás harina de semilla que puede usarse como forraje animal. El aceite es refinado y sometido a la transesterificación, lo que produce glicerina como un subproducto. El biodiésel puede usarse en su forma pura (B100) o mezclado en cualquier proporción con diésel regular para su uso en motores de ignición a compresión (Cuellar-Palmeros, 2008).

El biodiésel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilice 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 Éster), 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).

Además de la canola, en los últimos años se ha producido biodiésel a partir de soya, girasol y palma, siendo esta última la principal fuente vegetal utilizada en Malasia para la producción de biodiésel PME y PEE (Palm Methyl Éster y Palm Ethyl Éster) (Cuellar-Palmeros, 2008). Es por esto que se tiene la necesidad de seleccionar la mejor fuente disponible para la producción de biodiésel a mayor rendimiento.

En la Unión Europea se estipuló que para 2010, el 10% de los combustibles debe ser renovable. En Francia, todos los combustibles diésel poseen un mínimo del B1. En Alemania, el biocombustible se comercializa en más de 1000 estaciones de servicio y su empleo es común en los cruceros turísticos que navegan en sus lagos. (Cuellar-Palmeros, 2008). Los datos correspondientes a la producción de biodiésel en países europeos se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Principales países europeos productores de biodiésel al año 2000. (Corradini).

País	Capacidad Instalada (ton)	Producción (ton)
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

Las mezclas más utilizadas del biodiésel utilizado en motores son biodiésel como combustible puro (B100), como una base de mezcla para gasoil de petróleo (B20), o en una proporción baja como aditivo del B1 al B5. De este modo el biodiésel se complementa disminuyendo, pero no compitiendo directamente con el uso de diésel de petróleo. La Tabla 2.2 muestra los contenidos de las mezclas de biodiésel utilizada en los motores. (McCarthy y col., 2011).

Tabla 2.2. Porcentaje de biodiésel presente en mezclas comúnmente utilizadas.

Nombre de la Mezcla	Porcentaje de biodiésel utilizado	Porcentaje de diésel utilizado
B1	1	99
B5	5	95
B20	20	80
B50	50	50
B100	100	0

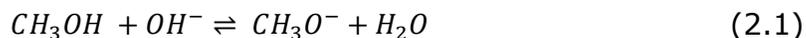
II.2 ¿Cómo preparar biodiésel?

Existen cuatro rutas principales que han sido adaptadas para la producción de biodiésel (Tabla 2.3).

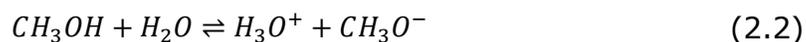
Tabla 2.3. Diferentes métodos para la producción de biodiésel.

Métodos	Definición	Ventajas	Desventajas	Problemas de uso en motores	Referencias
Uso directo y mezclado	Uso directo como diésel o mezcla con diésel	Portabilidad del líquido natural	Viscosidad más alta	Depósito de carbono, anillo pegado con aceite engrosamiento y gelificación del aceite lubricante	(Kaya y col., 2009). (Issariyakul y col., 2008). (Rao y col., 2009)
Micro-emulsiones	Una dispersión coloidal en equilibrio de un fluido aparentemente isotrópico con microestructuras entre 1-50 nm formada espontáneamente de dos o más líquidos inmiscibles.	Mejores patrones de pulverización durante la combustión. Menor viscosidad	Menor número cetónico Menor contenido de energía	Combustión incompleta del inyector Altos depósitos de carbono	(Sahoo y Das, 2009). (Zubr, 1997)
Cracking térmico (pirolisis)	La conversión de una cadena larga y saturada (biomasa) a biodiésel mediante el uso de calor	Químicamente similar a la gasolina derivada de petróleo y al diésel	Energía intensiva y por lo tanto costos más elevados	---	(San Jose Alonso y col., 2008) (Winayanuwat tikun y col., 2008)
Transesterificación	Reacción a partir de grasas o aceites con un alcohol en presencia de un catalizador para formar éster y glicerol	Renovable, alto número cetónico, menores emisiones, mayor eficiencia de combustión	Desecho de sub-productos (glicerol y agua residual)	---	(Schinas y col., 2009). (Goodrum y col., 2003)

Equilibrio químico: Cuando el sodio es añadido a una mezcla de agua y metanol, se forma de manera instantánea un equilibrio iónico hidróxido-metóxido (ecuación 2.1).



En mezclas líquidas de metanol y agua ambos solventes siguen una reacción de auto-protonación (ecs 2.2 y 2.3).



En esta simulación las interacciones entre los pares de iones en un intervalo corto tienden a ser pequeñas comparadas con las fuerzas electroestáticas, debido a que las sales están muy diluidas por el gran exceso de metanol, lo cual favorece el equilibrio en la producción de metóxido de sodio. Además, se supone que las interacciones a corto alcance entre las partículas de NaOH y NaOCH₃ son despreciables porque el NaOH se solvata de una manera mucho más fuerte en el agua que en el metanol por la existencia de puentes de hidrógeno entre el agua y los hidroxilos. Además, el ion OCH₃⁻ tiende a ser rodeado por moléculas de metanol más que por agua y en cualquier forma sus interacciones con metanol son predominantes que las del agua.

Es necesario contar con catalizadores para que ocurra la reacción que produce biodiésel; estos catalizadores pueden ser ácidos (homogéneos o heterogéneos), básicos (homogéneos o heterogéneos) o enzimáticos (Tabla 2.4), siendo los catalizadores básicos los que se utilizan a nivel industrial en la transesterificación, ya que actúan mucho más rápido y, además, permiten operar en condiciones moderadas (Sharma y col., 2008).

Tabla 2.4. Comparación de las variables que afectan la producción de biodiésel empleando diferentes tipos de catalizadores.

Variable	Catálisis homogénea			Catálisis heterogénea		
	Básica	Ácida	Enzimática	Básica	Ácida	Enzimática
Temperatura / ° C	60-70	55-80	30-40	60-70	150-200	50
Presión / bar	1	1	1	12-25	8-12	1
Ácidos grasos libres	Producción de jabones	Producción de ésteres	Producción de ésteres	Producción de jabones	Producción de ésteres	Producción de ésteres
Agua	Interfiere en la reacción	Interfiere en la reacción	No afecta	Interfiere en la reacción	Interfiere en la reacción	No afecta
Rendimiento	Bueno	Bueno	Muy bueno	Bueno	Bajo	Bueno
Purificación	Tediosa	Tediosa	Simple	Simple	Simple	Simple
Costo	Bajo	Bajo	Alto	Alto	Alto	Alto

Tradicionalmente se han empleado alcóxidos en el proceso general de producción de biodiésel. Los alcóxidos se producen al hacer reaccionar el hidróxido metálico (NaOH o KOH) con el alcohol previo a su mezclado con el triglicérido. A esta etapa algunos autores la denominan como "activación del catalizador". A pesar de que estos catalizadores son económicos y presentan elevados porcentajes de conversión, su uso conlleva a problemas de purificación del producto (biodiésel) y complejos procesos de purificación de las aguas residuales producidas (Tabla 2.5).

Tabla 2.5. Ventajas y desventajas de emplear diferentes catalizadores en la producción de biodiésel.

Tipo	Ejemplo	Ventajas	Desventajas	Referencias
Básicos Homogéneos	NaOH, KOH	Alta actividad catalítica, bajo costo, cinéticas favorables, condiciones de operación moderadas	Bajo requerimiento de AGL, condiciones anhidras, saponificación, emulsión, mayor cantidad de desechos en la purificación, desechable	(Dizge y col., 2009), (Qian Yang y Lu, 2008), (Kawashima, Matsubara y Honda, 2009)
Básicos Heterogéneos	CaO, CaTiO ₃ , CaZrO ₃ , CaO-CeO ₂ , CaMnO ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅ , KOH/NaY, Al ₂ O ₃ /KI, etc.	No corrosivo, benigno ambientalmente hablando, reciclable, menores problemas de desecho, fácil separación, alta selectividad, mayor tiempo de vida del catalizador	Bajo requerimiento de AGL, condiciones anhidras, mayor cantidad de desechos en la purificación, alta relación molar de alcohol/aceite, altas temperaturas de reacción y presión, limitación para su difusión y altos costos	(Liu y col., 2008), (Shimada y col., 2002), (Di Serio y col., 2007)
Ácidos Homogéneos	H ₂ SO ₄ (conc.)	Esterificación catalizada y transesterificación simultánea, evita la formación de jabones	Corrosión del equipo, más desechos en la neutralización, difícil de reciclar, mayor temperatura de reacción, tiempos de reacción más largos, actividad catalítica débil	(da Silva y col., 2008)
Ácidos Heterogéneos	ZnO/I ₂ , ZrO ₂ /SO ₄ , ácido niobico, zirconio sulfurado, Amberlyst-15, etc	Esterificación catalizada y transesterificación simultánea, reciclable, <i>eco-friendly</i>	Baja concentración de sitios ácidos, baja microporosidad, limitantes para su difusión y costos elevados	(Dizge y Keskinler, 2008), (Lou, Zong & Duan, 2008)
Enzimáticos	Fracción B de la lipasa Candida antártica, Lipasa mieher Rhizomucor	Evita la formación de jabón, no contamina y es de purificación más sencilla	Costos elevados, desnaturalización	(Haas, 2005)

Los catalizadores básicos son los más comunes, esto debido a que son procesos más rápidos y las condiciones de reacción son moderadas (Reid, 1911; Freedman y col., 1984) además la conversión es alta y el número de pasos intermedios es limitado. De cualquier modo, los catalizadores alcalinos son altamente higroscópicos y absorben agua del aire durante su almacenaje, además forman una cierta cantidad de agua mientras son disueltos en el alcohol reactante, esto aunado a el uso de aceites vegetales en la transesterificación produce jabón por la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite vegetal y la posible saponificación del triglicérido, ambas reacciones son indeseables ya que disminuye la eficiencia de la producción de biodiésel y complica los pasos de separación, purificación y lavado (Leung y Guo, 2006).

Dentro de estos catalizadores básicos el más utilizado es el hidróxido de sodio esto con base en el rendimiento obtenido, mismo que se muestran en la Tabla 2.6. Esto debido al bajo costo y que la reacción se lleva a cabo a condiciones moderadas además del alto rendimiento alcanzado. Sin embargo, los catalizadores homogéneos propuestos son altamente higroscópicos y absorben agua del aire durante su almacenaje. Además, forman agua cuando se disuelven en el alcohol reactante para producir el metóxido de sodio, es por eso que debe ser manejado con cuidado (Leung y Guo, 2006).

Tabla 2.6. Comparación de catalizadores básicos de interés.

Catalizador	Temperatura ° C	Tipo de alcohol (relación molar alcohol/aceite)	Catalizador % peso	Tiempo de reacción (Horas)	Rendimiento	Observación	Referencia
NaOH	60	Metanol (7:1)	1.1	0.33	88.80%	Formación de jabón	Leung y Guo (2006)
KOH	87	Metanol (9:1)	6	2	87%		Dermibas (2009)

Entre los alcoholes utilizados para la transesterificación se incluyen el metanol, etanol, propanol, butanol y el alcohol amílico. El metanol es especialmente usado por su bajo costo y sus ventajas adquiridas por sus propiedades físicas y químicas. Se ha reportado que el metanol puede reaccionar rápidamente con los triglicéridos y el catalizador. Sin embargo, debido a su bajo punto de ebullición, existe un alto riesgo de explosión asociado con los vapores del

metanol que son incoloros e inodoros. Tanto el metanol como el metóxido son materiales extremadamente peligrosos y deben ser manipulados con todo cuidado (Ma y Hanna, 1999).

Recientemente, se ha incrementado el desarrollo de catalizadores heterogéneos para producir ésteres incluso a partir de ácidos grasos libres, porque su uso en el proceso de transesterificación simplifica y economiza en gran manera las condiciones de postratamiento de los productos (separación y purificación). Además, el uso de catalizadores heterogéneos no produce jabones durante la neutralización. De cualquier modo, la transesterificación por catálisis heterogénea requiere condiciones extremas de reacción lo que la pone en una gran desventaja cuando se compara con la catálisis básica homogénea. (Vicente y col., 2004).

La catálisis ácida no ha sido ampliamente explorada debido a sus prologados tiempos de reacción. No obstante, cuando la materia prima empleada contiene alto porcentaje de ácidos grasos libres, la catálisis ácida es la mejor opción para la producción de biodiésel. El catalizador más empleado es el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se ha reportado que empleando 1 mol% de H_2SO_4 y con un flujo molar 30:1 se puede alcanzar una conversión de 99% en un lapso aproximado de 50 horas, mientras que la butanólisis necesitará 117°C y la etanólisis 78°C , pero los tiempos de reacción serán 3 h y 18 h, respectivamente (Marchetti y col., 2007).

Por otra parte, la catálisis enzimática se ha explorado recientemente y se ha observado que se pueden obtener resultados relevantes en sistemas tanto acuosos como no acuosos. Se menciona que las principales ventajas en el uso de catalizadores enzimáticos son las siguientes: debido a que el catalizador no es sensible a la presencia de agua y AGL pueden ser usadas materias primas de menor calidad; el glicerol se puede separar fácilmente y, también, los AGL contenidos en el aceite se pueden convertir en ésteres alquílicos. La principal desventaja de la catálisis enzimática es su elevado costo (Lam y col., 2010).

Una opción que se ha explorado en últimas fechas es el empleo de catalizadores heterogéneos, tanto básicos como ácidos. Las principales ventajas de estos catalizadores son: simplificación del proceso de purificación del biodiésel, reutilización del catalizador y la posibilidad de llevar a cabo

simultáneamente las reacciones de transesterificación y ésterificación. También existen reportes que remarcan la eficiencia de la catálisis heterogénea en comparación con la homogénea, ya que se observó que para la producción de 8,000 toneladas de biodiésel fue necesario emplear 88 toneladas de hidróxido de sodio, mientras que sólo se requirieron 5.7 toneladas de óxido de magnesio soportado para producir 100,000 toneladas de biodiésel (Semwal y col., 2011).

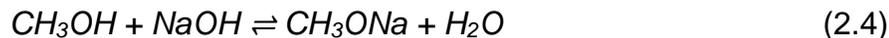
La principal desventaja en el uso de catálisis heterogénea es la limitada difusión de los reactivos a la superficie del catalizador. Este problema se ha resuelto en últimas fechas mediante el empleo de nano-catalizadores sólidos, o bien, usando un co-solvente que facilite la transferencia de reactivos a la superficie del catalizador. Los catalizadores heterogéneos más comúnmente empleados son: hidróxidos metálicos (Ca y Ba), óxidos metálicos, zeolitas, hidrotalcitas, etc.

La catálisis homogénea en la producción de biodiésel se trabaja a partir de una mezcla de triglicéridos provenientes aceites vegetales o grasas animales mismo que es mezclado con metóxido de sodio en exceso para la producción de ésteres, biodiésel e hidróxido de sodio que se cree se utiliza como catalizador para que la reacción pueda llevarse a cabo en donde solo se manipula como variable la temperatura llevándola a los 63° C, es de considerarse, que si la temperatura se eleva demasiado o es muy baja la reacción no se llevará a cabo.

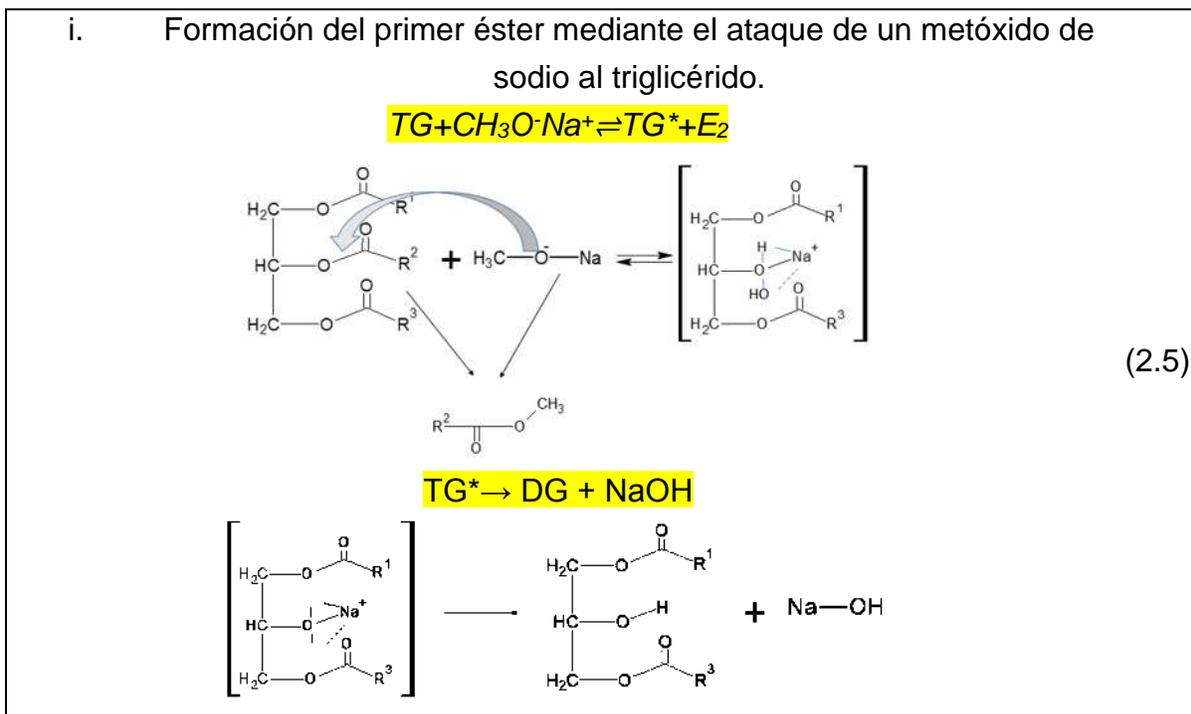
El alcohol es una de las materias primas más importantes para la producción de biodiésel, se han estudiado diferentes alcoholes para su producción, siendo el metanol y etanol los más utilizados. El metanol se prefiere particularmente debido a sus ventajas físicas y químicas, su reacción con los triglicéridos es rápida y es fácilmente disuelto en catalizadores alcalinos. Los triglicéridos pueden reaccionar con una variedad de alcoholes, pero los de cadena corta proporcionan una mejor conversión bajo el mismo tiempo de reacción (Atadashi, 2016).

II.3 Mecanismo de la reacción de transesterificación

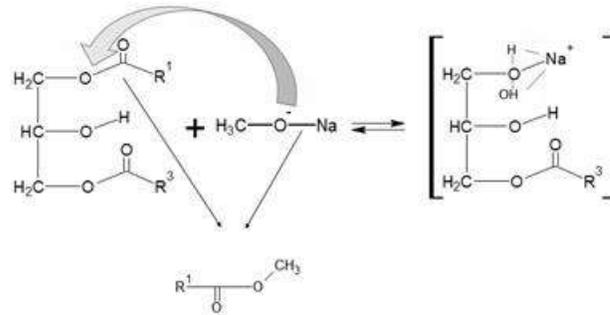
Para este estudio, el mecanismo de reacción que se ha propuesto para el triglicérido hasta la obtención de biodiésel y glicerol se realiza a través de dos pasos principales: En primer lugar, la síntesis inorgánica de metóxido de sodio (2.4), haciendo reaccionar metanol (suministrado por JT Baker, pureza 99.7% mol) e hidróxido de sodio (suministrado por merkmillipore, pureza 99.97% mol), bajo agitación constante (250 rpm), a 48 ° C y presión ambiente. Con el fin de desplazar el equilibrio hacia la derecha ($K_{eq} = 0.043$), el exceso de metanol fue de aproximadamente 77: 1 con respecto al hidróxido de sodio (Marchetti y col., 2007). Cuando el triglicérido es atacado en cada paso se libera un metil éster de ácido graso (FAME) como se muestra en el mecanismo propuesto.



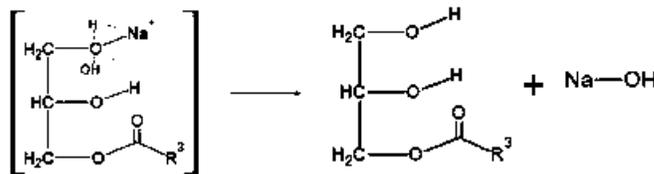
El segundo paso es agregar la solución de metóxido de sodio al triglicérido, realizado en modo de operación por lotes, a agitación constante de 250 rpm. Esta adición provoca tres reacciones orgánicas secuenciales, formando como subproducto hidróxido de sodio; sin embargo, estas moléculas son diferentes a las de NaOH reaccionadas en (2.5):



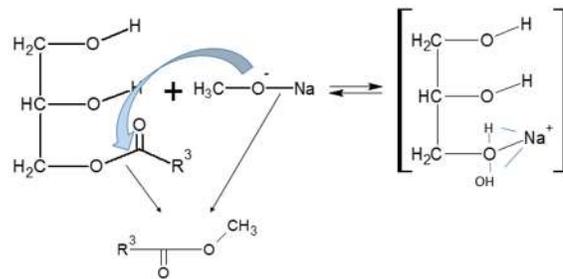
ii. Formación del segundo éster mediante el ataque de un metóxido de sodio al diglicérido resultante. (2.6).



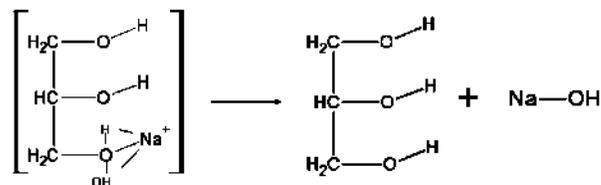
(2.6)



iii. Finalmente, formación del segundo éster mediante el ataque de un metóxido de sodio al glicérido restante (2.7).



(2.7)



II.4 Cinética de producción de biodiésel

Con base a-en los balances de masa, en un reactor por lotes, para los diversos compuestos se participan en las reacciones, agrupados por un vector de composiciones combinado con sus respectivas constantes cinéticas (Ec. 2.8), se generan las posibles rutas de reacción del proceso de producción de biodiésel a partir de trans-ésterificación de triglicéridos (Ecs. 2.9-19).

$$\frac{d[C]}{dt} = -f_c(\vec{C}; \vec{k}) \quad (2.8)$$

$$\frac{d[MetOH]}{dt} = -(k_{in}[MetOH][Na^+][OH^-] - k'_{in}[CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]) \quad (2.9)$$

$$\frac{d[TG *]}{dt} = k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - k'_1[TG *][E_2] - k_2[TG *] \quad (2.10)$$

$$\frac{d[DG *]}{dt} = k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - k'_3[DG *][E_1] - k_4[DG *] \quad (2.11)$$

$$\frac{d[MG *]}{dt} = k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - k'_5[MG *][E_3] - k_6[MG *] \quad (2.12)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_6[MG *][Na^+][H^+][OH^-] \quad (2.13)$$

$$\frac{dE_2}{dt} = k_1[TG *][Na^+][H^+][OH^-] - k'_1[E_2][TG *] \quad (2.14)$$

$$\frac{dE_1}{dt} = k_3[DG *][Na^+][H^+][OH^-] - k'_3[E_1][DG *] \quad (2.15)$$

$$\frac{dE_3}{dt} = k_5[MG *][Na^+][H^+][OH^-] - k'_5[E_3][MG *] \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Na^+]}{dt} = & -(k_{in}[MetOH][Na^+][OH^-] - k'_{in}[CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]) \\ & - (k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_1 + k_2)[TG *][E_2]) \\ & - (k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_3 + k_4)[DG *][E_1]) \\ & - (k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_5 + k_6)[MG *][E_3]) \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^-]}{dt} = & -(k_{in}[MetOH][Na^+][OH^-] - k'_{in}[CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]) \\ & - (k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_1 + k_2)[TG *][E_2]) \\ & - (k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_3 + k_4)[DG *][E_1]) \\ & - (k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] - (k'_5 + k_6)[MG *][E_3]) \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H^+]}{dt} = & k_{in}[MetOH][Na^+][OH^-] - k'_{in}[CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] \\ & - k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] + k'_1[TG^*][E_2] \\ & - k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] + k'_3[DG^*][E_1] \\ & - k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] + k'_5[MG^*][E_3] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Los compuestos de transición, TG*, DG* y MG*, se suponen en estado pseudo-estacionario, ya que su existencia es muy corta en comparación con los otros compuestos; por ello se considera que su cinética alcanzó el equilibrio. Así, las concentraciones instantáneas de estos compuestos se obtienen de sus respectivos balances (Ecs. 2.20-22).

$$[TG^*] = \frac{k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]}{k'_1[E_2] - k_2} \quad (2.20)$$

$$[DG^*] = \frac{k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]}{k'_3[E_1] - k_4} \quad (2.21)$$

$$[MG^*] = \frac{k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]}{k'_5[E_3] - k_6} \quad (2.22)$$

Sustituyendo las concentraciones encontradas en los balances para los ésteres producto (Ecs. 2.14-16), se obtiene la expresión cinética para los ésteres (Ecs. 2.23-25).

$$\frac{d[E_2]}{dt} = k_1[TG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] \left(\frac{k_1[Na^+][H^+][OH^-]}{k'_1[E_2]} + \frac{1}{k_2} \right) \quad (2.23)$$

$$\frac{d[E_1]}{dt} = k_3[DG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] \left(\frac{k_3[Na^+][H^+][OH^-]}{k'_3[E_1]} + \frac{1}{k_4} \right) \quad (2.24)$$

$$\frac{d[E_3]}{dt} = k_5[MG][CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] \left(\frac{k_5[Na^+][H^+][OH^-]}{k'_5[E_3]} + \frac{1}{k_6} \right) \quad (2.25)$$

Siguiendo un procedimiento análogo, y las suposiciones realizadas para las ecuaciones anteriores, se obtienen las expresiones cinéticas para los iones $[OH^-]$ y $[H^+]$ (Ecs. 2.26-27). Por estequiometría, la cinética del ión $[Na^+]$ es igual a del ión $[OH^-]$.

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = [CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-] \left(\frac{k_{in}[MetOH]}{[CH_3O^-][Na^+]} - k'_{in} + \frac{k_1k_2[TG][E_2]}{k'_{1}[E_2]-k_2} + \frac{k_3k_4[DG]}{k'_{3}[E_1]-k_4} + \frac{k_5k_6[MG]}{k'_{5}[E_3]-k_6} \right) \quad (2.26)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -(k_{in}[MetOH][Na^+][OH^-] - k'_{in}[CH_3O^-][Na^+][H^+][OH^-]) \quad (2.27)$$

II.5 Producción de Metóxido

El metóxido de sodio es básico para la industria, su resistencia lo hace ideal como catalizador y agente de condensación y reducción en síntesis orgánicas. Es un intermediario en síntesis de fragancias y como arrancador para aditivos en adhesivos y pinturas (El-Kattan y col., 2015).

Su aplicación se extiende además a los agroquímicos, farmacéuticos (como algunas vitaminas y el ibuprofeno), y como fluido que transfiere calor en reactores nucleares. Recientemente el metóxido de sodio diluido en proporción de 25-30% en metanol ha incrementado su empleo como catalizador en la producción de biodiésel.

En general, el método de síntesis de cualquier metal/metaloide alcóxido depende de la electronegatividad del metal y el carácter químico del alcohol. Los metales altamente electropositivos reaccionan fácilmente con los alcoholes, formando el alcóxido correspondiente y liberando hidrogeno, otros que no son tan electropositivos (p. ej. Mg, Al) requieren catalizadores (yodo, HCl, o HgCl₂) para una reacción completa (Bradley y col., 2001).

En particular para la síntesis del metóxido de sodio hay cuatro métodos distintivos que están ampliamente descritos que pueden ser agrupados en términos de la materia prima utilizada. Amalgama de sodio (**proceso 1**), sodio metálico (**proceso 2**), hidróxido de sodio (**proceso 3**) y acetato de sodio (**proceso 4**).

En el **proceso 1**, el metóxido es producido a partir de una amalgama de sodio (NaHg) un subproducto del proceso de cloro caustico mediante el uso de celdas de electrodos de mercurio. La amalgama líquida entra en el domo de una columna empacada que hace contacto con el vapor de metanol ascendente en exceso, que extrae el sodio de la amalgama. Los altos puntos de ebullición del

mercurio y el metóxido de sodio facilitan la separación del metanol, el cual puede ser reciclado sin más pasos de purificación. Un electrodo de contacto de grafito o Fe-Cr-C que no puede ser amalgamado por lo que puede ser usado para acelerar la reacción. La concentración final de metanol en el fondo de la columna de destilación es ajustada controlando el reflujo en el condensador. La fracción de mercurio libre de sodio es recuperado y reusado en la producción de cloro y sodio metálico a través del proceso Castner-Kellner o en la producción de sosa caustica con electrodos de mercurio en celdas (Tse, 1997).

Para el **proceso 2** el sodio metálico es fundido e introducido a un recipiente enchaquetado y agitado, reaccionando con metanol en una reacción altamente exotérmica. El flujo másico de metanol es controlado de manera que la temperatura del reactor permanezca en el intervalo 86-90°C y la concentración de metanol no excede el 28% para prevenir la acumulación de sodio o sobre presurización del reactor. Debido a la liberación de hidrogeno en la reacción se utiliza nitrógeno inerte durante el arranque y la fase final, además el reactor es presurizado para mantener el sistema libre de oxígeno y evitar el riesgo de explosión. Con otros alcoholes como el ter-butanol o ter-amílico se utiliza un catalizador como lo es el FeCl₃ para acelerar la reacción ya que estas tienden a ser más lentas. (Nuno y col., 2015).

En el **proceso 3**, una solución de metanol con metóxido de sodio es producida a partir de la sosa caustica y metanol en una columna reactiva de extracción. El metanol en fase vapor en exceso es introducido en el fondo de la columna donde hace contacto con NaOH acuoso que es alimentada en el domo, fluyendo a contracorriente, llevando a una reacción de metoxilación hacia los productos. El destilado que sale con una concentración 3-10 % de agua en metanol es alimentado a una segunda destilación para recuperar el metanol y mandar el agua residual a tratamiento porque la presencia de agua en metanol afecta negativamente la conversión en la reacción de metoxilación, su concentración debe mantenerse lo más bajo posible (Heisel & Bergheimer, 1935).

Un diseño alternativo basado en la electrodiálisis es presentado en el **proceso 4** el cual produce metóxido de sodio mediante el uso de acetato de sodio y metanol en proporción equimolar. El acetato diluido en metanol entra en una fila de celdas de electrodiálisis y hace contacto con un ánodo que se encuentra

bajo carga eléctrica liberando iones de sodio (Na^+). Estos iones cruzan una membrana catiónica que reacciona con metanol generando metóxido de sodio y libera hidrogeno. Los iones de H^+ pasan a través de una membrana bipolar y reacciona con iones de acetato, generando metanol, a su vez la reacción entre los iones Na y metanol en el cátodo libera H_2 y metóxido de sodio (Sridhar, 1996).

El **proceso 1** es el más antiguo que se usa en la industria y es muy eficiente respecto al costo, porque es simple y tiene bajos costos de operación y de uso de materia prima. Es generalmente integrado en cadenas químicas de creación de cloro-sosa cáustica usando celdas de mercurio. Misma que es la principal desventaja de este método por su alto impacto ambiental, ya que el mercurio está presente en trazas en el producto propagando la contaminación en varios ecosistemas.

El **proceso 2** es particularmente peligroso debido a que la reacción es altamente exotérmica, además de la alta reactividad del sodio por lo que no es viable ya que se necesita un control muy bueno para evitar el riesgo de explosión.

El **proceso 3** por otro lado tiene muchas ventajas ya que es más económico respecto a la materia prima y es seguro para operar, sin embargo, requiere un alto consumo de energía para separar el metanol del agua y para mantener un reflujó alto de metanol reciclado.

El **proceso 4** tiene la ventaja de producir metóxido puro altamente concentrado en metanol, sin embargo, el consumo energético es demasiado alto, no menor a 56 GJ por tonelada de metóxido además requiere un paso adicional para diluirlo desde el ácido acético existente en las filas de celdas de electrodiálisis y es un proceso difícil de escalar. Su capacidad de producción es alrededor de 162 gr/m²h obtenido con una membrana con un área efectiva de 100 cm². Los procesos 1 y 4 fueron abandonados debido a su alto impacto ambiental además que nunca llegaron a su etapa de comercialización. Los procesos 2 y 3 que son más factibles fueron modelados basados en estimaciones rigurosas de propiedades termofísicas y balances completos de masa y energía.

II.6 Ácidos Grasos

Los ácidos grasos son ácidos orgánicos que se encuentran presentes en las grasas, raramente libres, y casi siempre ésterificando al glicerol y eventualmente a otros alcoholes. Son generalmente de cadena lineal y tienen un número par de átomos de carbono. No obstante, hay excepciones, ya que se encuentran ácidos grasos de número impar de átomos de carbono en la leche y grasa de los rumiantes, procedentes del metabolismo bacteriano del rumen, y también en algunos lípidos de vegetales, que no son utilizados comúnmente para la obtención de aceites (Cuellar-Palmeros, 2008).

II.6.1. Ácidos grasos saturados

La longitud de la cadena va desde los cuatro carbonos del ácido butírico a los 35 del ácido ceroplástico. Si se considera un ácido graso al butírico y no al acético, es porque el primero es relativamente abundante en la grasa de la leche, mientras que el segundo no se encuentra en ninguna grasa natural conocida. Los ácidos grasos saturados más comunes son los de 14, 16 y 18 átomos de carbono. Dada su estructura, los ácidos grasos saturados son sustancias extremadamente estables desde el punto de vista químico. Los ácidos grasos más comunes que se encuentran en la naturaleza se representan en la Tabla 2.7 (Bulla-Pereira, 2014).

Tabla 2.7. Grasas saturadas más comunes en la naturaleza.

Estructura	Nombre común	Presente en
C 4:0	Butírico	Leche de rumiantes
C 6:0	Caproico	Leche de rumiantes
C 8:0	Caprílico	Leche de rumiantes, aceite de coco
C 10:0	Cáprico	Leche de rumiantes, aceite de coco
C 12:0	Laúrico	coco, nuez de palma
C 14:0	Mirístico	Coco, nuez de palma
C 16:0	Palmítico	Abundante en todas las grasas
C 18:0	Estearico	Grasas animales, cacao

II.6.2. Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos insaturados tienen en la cadena dobles enlaces, en un número que va de 1 a 6. los que tienen una sola insaturación se llaman mono-insaturados, quedando para el resto el término de poli-insaturados.

Una fuente de alimentación con un alto contenido de ácidos grasos llevará a una reacción indeseable con el catalizador básico formando jabón. La cantidad máxima aceptable de AGL en la producción de biodiésel por catálisis homogénea básica es debajo del 2.5 % peso. Aquel aceite que no cumple con este parámetro necesitará un pretratamiento antes del proceso de transesterificación (Bulla-Pereira, 2014).

El producto recuperado se separa en dos fases para eliminar el glicerol, en la fase acuosa. La fase orgánica, que es el biodiésel, se lava para quitar el excedente de alcohol y catalizador, en forma de alcóxidos del metal utilizado como catalizador. Posteriormente, los ésteres son sometidos a procesos de purificación que consisten en el lavado con agua, e inclusive secado al vacío y filtrado (Figura 2.2). Como producto se obtiene biodiésel, así como un importante volumen de agua contaminada con residuos de alcóxidos.

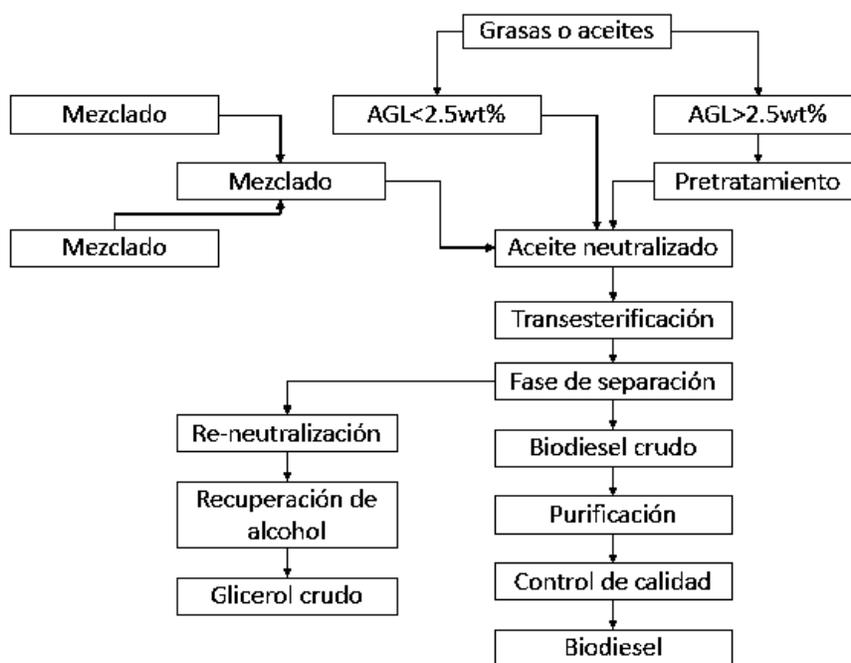


Figura 2.1. Representación esquemática del proceso general para la obtención de biodiésel (Leung et al., 2006).

Después del proceso de transesterificación, llevado a cabo a 60° C durante aproximadamente 1 h, se obtiene una mezcla de ésteres metílicos (biodiésel bruto) y glicerina. La glicerina se elimina de la mezcla resultante por decantación, y el biodiésel bruto se somete a sucesivas etapas de lavado con el objetivo de eliminar impurezas.

La mezcla biodiésel bruto - agua se deja decantar entre 12 h y 24 h, hasta obtener el biodiésel purificado y se descarta el agua de lavado, que constituye la principal corriente de agua residual del proceso de producción del biodiésel (SEDICI, 2014). El material retirado del biodiésel por medio de los lavados se compone principalmente de trazas de grasas, aceites, catalizador básico, sales, jabones, trazas de glicerol y metanol; que serán los principales contaminantes presentes en las aguas residuales generadas.

II.7 Pretratamiento del aceite

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 ésteroles), 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).

Actualmente, el pretratamiento de las materias primas se puede realizar mediante el empleo de una nueva tecnología a base de resina de intercambio iónico, "AMBERSEP BD19" fabricada por "Rohm & Haas", la cual permite purificar la materia prima (principalmente cuando se emplean fuentes no convencionales). El pretratamiento consiste en hacer pasar los aceites a través

de una columna empacada con dicha resina; con este tratamiento se logran remover proteínas, fosfolípidos, especies iónicas, AGL, etc. Se ha reportado que el uso de esta tecnología contribuye a disminuir la complejidad y costo del proceso de pretratamiento, además de incrementar la eficiencia del mismo (Berríos & Skelton, 2008).

En últimas fechas ha cobrado gran interés el reciclaje de aceites quemados de cocina en la producción de biodiésel. Las propiedades fisicoquímicas de los aceites frescos y los aceites quemados son muy parecidas, excepto en su contenido de agua y de ácidos grasos libres. Los aceites y grasas son susceptibles de enranciarse o descomponerse durante el proceso de freído. Dicha descomposición se debe a la ruptura del enlace glicerol-ácido graso, lo que conduce a la aparición de ácidos grasos libres y de color en el aceite. A pesar de los cambios sufridos por el aceite durante el proceso de freído, éstos aún pueden ser utilizados en la producción de biodiésel; sin embargo, el alto contenido de AGL y agua contribuyen a disminuir la eficiencia de la reacción de transesterificación. Se estima que el contenido de AGL en un aceite debe ser menor al 2%, esto con el fin de evitar la reacción de los mismos con el catalizador básico, lo cual conduciría a la formación de jabones. Para aceites con elevado contenido de AGL se recomienda realizar esterificación ácida, previamente a la transesterificación básica (Corro y col., 2011).

Como se mencionó con anterioridad, los ácidos grasos libres se convertirán directamente en biodiésel mediante esterificación ácida, sin embargo, el agua formada necesita ser removida. Si el valor ácido del aceite o las grasas es muy alto, el pretratamiento por esterificación no reducirá el contenido de AGL eficientemente debido al alto contenido de agua producido durante la reacción. En este caso, una mezcla de alcohol y ácido sulfúrico puede ser añadida en el aceite es una pre-esterificación de tres pasos. El tiempo requerido para este proceso es cercano a las 2 horas y el agua debe ser removida mediante un embudo de separación antes de añadir la mezcla en la fuente a esterificar nuevamente. Además, algunos investigadores reducen el porcentaje de AGL utilizando resinas de intercambio iónico acidificadas en un lecho empacado. Estas resinas comerciales pueden ser utilizadas en la esterificación de AGL con aceite de cocina de desecho como fuente de alimentación, sin embargo, la pérdida de la actividad catalítica puede ser un problema (Ozbay, Oktar & Tapan, 2008) (Shibasaki-Kitakawa y col., 2007).

Otro método innovador para el pretratamiento del aceite es añadir glicerol en una mezcla acidificada y calor a una alta temperatura cercana a los 200° C, normalmente con un catalizador como el cloruro de zinc. El glicerol reaccionará con los ácidos grasos libres para formar mono y diglicéridos. Entonces el nivel de AGL disminuirá y el biodiésel podrá pasar a un proceso de transesterificación. La ventaja de utilizar este método es que no se necesita alcohol durante el pretratamiento y el agua formada de la reacción puede ser evaporada inmediatamente y separada de la mezcla. Aun así, los inconvenientes de este método serían la necesidad de alta temperatura y su tasa de rendimiento en la reacción es relativamente baja (Leung y col., 2010).

Cuando se utiliza aceite vegetal de desecho como fuente de alimentación se puede utilizar el proceso de metanólisis que consiste en agregar 200 ml de aceite de cocina de desecho calentado y filtrado para remover impurezas sólidas con agua acidulada con 40% vol. del ion fosfato ácido para lavarlo y eliminar los fosfolípidos. Para evitar la saponificación debido al alto contenido de AGL, estos serán esterificados con metanol y ácido sulfúrico. Una vez que los AGL sean <2.5%, el ácido sulfúrico se drena y se agrega hidróxido de sodio para completar la transesterificación.

El biodiésel exhibe alta eficiencia de combustión y número cetónico mayor al del diésel (Dermibas, 1998). Es considerado biodegradable ya que más del 90% de este combustible puede ser degradado en 21 días (Speidel y col., 2000). El biodiésel tiene menor concentración de azufre y compuestos aromáticos que el diésel, lo que significa que se disminuye la cantidad de gases tóxicos emitidos al ambiente (Harrington, 1986).

Otros de los factores de interés en la máxima eficiencia en la producción de biodiésel es la temperatura la cual depende del proceso que se emplee. Una temperatura de reacción superior puede disminuir la viscosidad del aceite y resulta en un incremento de la relación de reacción, así como un menor tiempo de reacción. Existen estudios que indican que cuando la temperatura de reacción incrementa más allá del valor óptimo, el rendimiento de la producción de biodiésel disminuirá debido a que una temperatura de reacción mayor acelera la saponificación. La temperatura de reacción deberá ser menor al

punto de ebullición del alcohol para asegurar que no existan pérdidas de alcohol mediante vaporización (Eevera Rajendran y Saradha, 2009).

Otro factor de interés será la agitación, misma que de acuerdo con algunos autores puede oscilar entre 300 rpm y 1100 rpm (Sharma y col., 2008). No obstante, la velocidad de agitación no ha sido establecida completamente, y se supone que depende del contenido de ácidos grasos de la materia prima.

La cantidad de agua presente es de vital importancia ya que puede favorecer la reacción de saponificación, que causará la reducción del rendimiento de producción de ésteres lo que dificultará la separación del glicerol del biodiésel incrementando la viscosidad y la formación de emulsiones.

II.8 Lavado de producto

Posterior a la transesterificación y la separación de fases (biodiésel y glicerol), se requiere de un proceso de purificación para asegurar que el biodiésel cumpla con los estándares de calidad exigidos, pues éste aún contiene impurezas derivadas del proceso: parte del metanol en exceso, pequeñas cantidades de agua y glicerol, posiblemente jabones y trazas de catalizador. Existen dos procesos de purificación. Generalmente, los ésteres de metilo se someten a temperatura y vacío para evaporar el metanol y recuperarlo, y luego son llevados a un proceso de lavado para separar todas las impurezas.

Tanto el glicerol como el alcohol son altamente solubles en agua, por lo que el lavado es un método sumamente efectivo para remover ambos contaminantes, además, puede remover cualquier sal de sodio residual y jabones.

En el caso particular de catálisis básica homogénea, el lavado se realiza con agua acidulada (con ácido fosfórico o ácido cítrico) que se mezcla con el biodiésel. El ácido neutraliza el hidróxido de sodio residual presente y separa los jabones que se puedan haber formado en la reacción. Los jabones se convierten en ácidos grasos libres (que se quedan en el biodiésel) y en sales solubles en agua (Van Gerpen, 2005). De esta manera, el agua de lavado arrastra los restos de catalizador, jabón, sales, glicerina y metanol. Este lavado se realiza al menos dos veces con agua nueva cada vez, hasta que se haya eliminado todo el catalizador residual y el efluente tenga un color claro. Finalmente, los ésteres de metilo lavados se secan (con calor y vacío) para

separar toda el agua restante y se filtran. El producto de este proceso es el biodiésel terminado.

Lavar los productos es una actividad de mucha importancia, al agregar el agua destilada se formará una fina capa neblinosa separando en dos fases, se ha reportado que agregar el agua con cuidado resultará en una menor formación de jabones. Además, se puede implementar el lavado con agua caliente (50, 60) °C para favorecer la separación (Rywotycki, 2002).

Una vez obtenidos los productos de la reacción de transesterificación, la mezcla de las aguas de lavado del metiléster, junto con la fase pesada de la primera etapa de transesterificación (glicerina) que contienen gran cantidad de metanol, se someten a un proceso para la recuperación de estos compuestos a manera de obtener un proceso más rentable. Muchas veces se juntan ambas corrientes, de modo que el metóxido de sodio se descompone en hidróxido de sodio y metanol en presencia del agua, y la mezcla se neutraliza con ácido clorhídrico diluido y se envía una columna de rectificación donde se recupera el metanol, que se recicla enviándose a la primera etapa de transesterificación.

El contenido del fondo de la columna, una mezcla acuosa de ácidos grasos y glicerina se usa en algunos procesos para recuperar la glicerina acidificando la mezcla para obtener la precipitación de ácidos grasos, que podrían separarse de la glicerina por decantación.

Finalmente se deben tratar las aguas residuales de lavado del biodiésel las cuales se caracterizan por su apariencia de líquido viscoso con color blanco opaco. Son generalmente alcalinas y con alto contenido de aceite residual, sales solubles (cloruros y sulfatos), trazas de catalizador, jabones e impurezas orgánicas (ácidos grasos libres, metilésteres, acilgliceroles, metanol y glicerol). Sin embargo, el contenido en nitrógeno y fósforo de esta agua residual es bajo (Suehara y col., 2005). Aunque los contaminantes presentes en este tipo de vertidos son bien conocidos, no ocurre lo mismo con las concentraciones de dichos contaminantes en el agua residual.

Las concentraciones de los principales contaminantes varían dependiendo del origen de la muestra dentro de intervalos amplios de valores, lo que dificulta predecir con exactitud valores medios de contaminación para este tipo de

aguas. Esto se debe a que la carga contaminante depende mucho de la materia prima y del proceso utilizado en la obtención del biodiésel. El volumen de aguas residuales generado variará así mismo según la materia prima y el proceso. Se mencionan a continuación algunos ejemplos de la influencia que la materia prima y el proceso utilizado en la producción de biodiésel tienen sobre la carga contaminante y el caudal de las aguas residuales generadas.

En cuanto a la carga contaminante, es importante conocer si la reacción de transesterificación se produce en presencia de catalizador ácido o alcalino, puesto que influirá en el carácter ácido o básico del agua residual. Dado que a escala industrial el proceso más utilizado es la transesterificación mediante catálisis homogénea alcalina, se trata por lo general de vertidos alcalinos con baja toxicidad (Varanda, Pinto, & Martins, 2011).

Por otra parte, la concentración en metanol de las aguas residuales dependerá en gran parte del proceso usado en la obtención del biodiésel. Si el proceso incluye una etapa de recuperación de metanol, las concentraciones de este contaminante en el efluente a tratar serán menores que en procesos que carecen de dicha etapa. Ocurrirá igual con la cantidad de ácidos grasos libres y glicerina (Suehara y col., 2005).

La concentración de estos contaminantes en el agua residual a tratar podrá encontrarse dentro de intervalos amplios de valores, dependiendo de si el proceso de obtención de biodiésel incluye una etapa de recuperación de glicerina y ácidos grasos sin reaccionar. La concentración de ácidos grasos libres en el efluente dependerá también de la cantidad existente en la materia prima y de la eficacia del proceso para transformarlos en metilésteres.

Respecto al caudal total de aguas residuales generadas, tendrá una gran influencia la existencia o no de una etapa de pretratamiento en el proceso de obtención del biodiésel, puesto que el caudal de agua residual a tratar llega a duplicarse en procesos con pretratamiento frente a aquellos en los que no es necesaria esta etapa (Kiwjaroun y col., 2009).

De cualquier modo, existen muchas desventajas en este método de lavado, incluyendo incremento en el costo de producción y en el tiempo del proceso, pérdida de producto entre otras. Cabe mencionar que puede haber formación

de emulsiones cuando el biodiésel sea producido a partir de un aceite de cocina de desecho o un aceite con un alto valor ácido (Canakci & Van Gerpen, 2001).

II.9 Propiedades del Biodiésel

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 2.8.

Tabla 2.8. Propiedades físico-químicas 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>
Lámina de cobre a la corrosión (3 h a 50 °C)	Clasificación	1a	3a

II.9.1. Características físicas

Densidad: Esta característica puede variar dependiendo del fabricante y la calidad de la materia prima con la que se elaboró el aceite. Esta prueba para el aceite es la relación entre su peso y su volumen, y en este caso está afectado por la temperatura, es decir, que se puede determinar la variación de la densidad con respecto a un cambio de temperatura.

Viscosidad: Es una medida de la fricción interna entre moléculas, o de la resistencia o fluir de un líquido. Para el caso de los aceites la viscosidad disminuye con un incremento en la insaturación y con un decrecimiento de la masa molar de sus ácidos grasos.

II.9.2. Características químicas

Índice de refracción: Se conceptualiza como la razón de la velocidad de la luz, en el vacío con respecto a la velocidad de la luz en aceite a analizar, los instrumentos realmente lo que hacen es medir la relación de la velocidad de la

luz aire en lugar del vacío. El índice de refracción está dentro de unos intervalos para cada aceite o material, lo que sirve para identificar un tipo de aceite o investigar las alteraciones en el mismo, además que el valor de refracción es concerniente con el grado de saturación que puede estar afectado por la reacción de oxidación que sufre el aceite.

Índice de acidez: Es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres (Moléculas que no se encuentran unidas a una molécula de glicérido), de 1 g de aceite. Esto se determina mediante la titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH. Un valor elevado del índice muestra el alto grado de hidrólisis que ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con la molécula de glicérido original. Los aceites refinados deben tener un nivel de AGL inferior al 0,2% como ácido oleico para ser aptos para su empleo a nivel alimentario. Este índice es importante para el proceso la reacción de transesterificación, debido a que los ácidos grasos reaccionan con el catalizador de la transesterificación dando lugar a la saponificación (Jabones), conduciendo a la disminución en el rendimiento de la producción de biodiésel.

Índice de peróxido: Mide el estado de oxidación inicial de un aceite, este se asocia al enranciamiento de los aceites por lo general es un proceso natural, donde la composición de estos se altera con el tiempo, generando un cambio en las propiedades organolépticas, entre otras cosas. Cuando se menciona un cambio organoléptico se establece un cambio en el sabor, esta alteración que ha sufrido un proceso oxidativo intenso. El enranciamiento puede ser por hidrólisis o por oxidación. Cuando se dice que es por hidrólisis los acilglicéridos de los aceites se hidrolizan liberando ácidos grasos y glicerina. Pero cuando es por oxidación el proceso consiste en la incorporación del oxígeno en el doble enlace del ácido graso insaturado (Ya sea libre o incorporado en un acilglicérido) para formar peróxidos e hidroperóxidos. Este valor se expresa en mili-equivalente de oxígeno por kilogramo (kg) de aceite (meq O₂/kg). El índice de peróxido es un buen índice de la calidad del aceite, estableciendo que un aceite fresco debe estar por valores <1. Los peróxidos e hidroperóxidos son compuestos relativamente estables y se transforman progresivamente en aldehídos, cetonas condición que se manifiesta en problemas de olor en el aceite. La velocidad de oxidación aumenta por el incremento en la

temperatura, a través de la exposición del oxígeno del aire, presencia de luz y contacto con materiales pro-oxidantes (Cobre, latón, bronce, etc.).

Índice de Yodo: Es el número de miliequivalente (meq) o partes de yodo absorbidas por 100 partes de peso de sustancia. Este índice permite obtener el número de insaturaciones de los AG en el aceite. Un aceite cuando se encuentra completamente saturado tendrá un índice de yodo = 0.

El valor obtenido establece una relación con el punto de fusión del aceite, tomando como condición que a mayores insaturaciones es menor el punto de fusión del aceite. Dado que las insaturaciones de los AG se mantienen después del proceso de la alcoholisis, el punto de fusión del biodiésel está relacionado al del aceite de procedencia.

Contenido de humedad: La humedad (Agua) y otros materiales volátiles son sin duda las impurezas. El contenido de agua para los aceites refinados es <0,1%; para los aceites crudos se encuentra entre 0,1 - 0,3%.

Una cantidad de agua en el aceite produce la hidrolisis de los triglicéridos. El proceso de la hidrolisis consiste en la reacción (Rompimiento) de las uniones entre los ácidos grasos y el glicerol generando ácidos grasos libres, mono glicéridos, diglicéridos y/o glicerol. Este proceso se acelera en el aceite por un aumento de altas temperaturas y presión, así como una cantidad excesiva de agua. Este último proceso de aceleración de la hidrolisis se ven abocados los aceites que se emplean para la preparación de los alimentos. Existen varios métodos para determinar la humedad, pero por lo general se hace por el método de evaporación de la misma; otro método muy aplicado es Karl Fischer. Método que químicamente mide la cantidad de agua contenido en la muestra.

Índice de saponificación: Este se define por el número de miligramos de KOH necesario para saponificar 1 gr de aceite. Un aspecto importante es que este valor se emplea para establecer aproximadamente la masa molar promedio del aceite utilizado.

Material insaponificable: Son todos los compuestos que contiene el aceite que no reaccionan con hidróxido de potasio ó de sodio para producir jabones. Dentro de estos compuestos encontramos aceites minerales, ésteroles, tocoferoles y fosfolípidos, moléculas que no hacen parte de los ácidos grasos ni

del glicerol pero que en general conforman el 95% de casi todos los aceites. Los compuestos no son solubles en agua, pero si en solventes orgánicos usados en la determinación de esta propiedad. El valor obtenido define la cantidad aproximada de material insaponificable disuelto en el aceite.

Hay muchos factores clave que necesitan considerarse para el almacenamiento del biodiésel, incluyendo la temperatura de exposición, la estabilidad oxidativa, la solvencia del combustible y la compatibilidad del material donde se almacene (Leung, Koo & Guo, 2006), (Mudge y Pereira, 1999). Un estudio menciona que la temperatura de almacenamiento del biodiésel deberá estar controlada para evitar la formación de cristales que puedan obstruir las líneas de combustible. Por esta razón, la temperatura de almacenamiento del biodiésel más puro es entre 7 y 10° C. Incluso en climas extremadamente fríos, almacenarlo en sótanos es suficiente para prevenir la formación de cristales (Lee, Johnson & Hammond, 1995).

Bondioli y col. (1995) observaron que la *estabilidad del biodiésel* es una de las propiedades de almacenaje más importantes sobre todo cuando estará por un periodo prolongado. Una pobre estabilidad puede llevar a un incremento del valor ácido, una viscosidad más alta y a la formación de sedimentos. De cualquier manera, si la duración del almacenaje de la mezcla de biodiésel es superior a seis meses, este debe ser tratado con un aditivo antioxidante. Además, que la contaminación por agua llevaría a el crecimiento biológico en el combustible, mismo que es minimizado mediante el uso de inhibidores de vida. Los tanques para almacenar biodiésel suelen ser de aluminio, acero, teflón y polietileno o polipropileno, estos tanques deberán minimizar la posibilidad de contaminación con agua.

II.10 Determinación del aceite vegetal a emplear

Estos valores son especificados para el biodiésel proveniente de los diferentes aceites que podemos utilizar los cuales deben encontrarse ampliamente disponibles para utilizarse, así como tener una alta proporción de ácidos grasos monoinsaturados y una baja proporción de ácidos poliinsaturados (Adepoju y col., 2013), además en el presente caso de estudio ser comerciales ya que se busca sea utilizado un aceite de desecho; es por eso que se indagó en la literatura a fin de comparar las propiedades de cada aceite, estas se pueden apreciar en la Tabla 2.9. De acuerdo a lo establecido por Adepoju en 2013, un

buen aceite a utilizar podría ser el de crambe o el de cacahuete, sin embargo, estos no son aceites que sean comerciales en la región ya que el primero solo se encuentra disponible en algunas partes de África y Europa.

Tabla 2.9. Composición de algunos aceites vegetales (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).

Aceite Vegetal	Composición de ácidos grasos % en peso									Valor ácido
	16:1	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3	
Maíz	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	0.00	60.60	0.48	0.11
Algodón	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	0.00	57.51	0.00	0.07
Crambe	20.7	0.70	2.09	0.80	1.12	18.86	58.50	9.00	6.85	0.36
Cacahuete	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0.00	31.95	0.93	0.20
Colza	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.4	0.00	22.30	8.23	1.14
Soya	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	0.00	55.53	6.31	0.20
Girasol	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	0.00	73.73	0.00	0.15

Tabla 2.10. Composición aceite de soya (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007).

Ácidos Grasos	Formula	Fracción mol	Peso molecular g/mol	Molar weight TG g/mol
Láurico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.1	639.1	0.64
Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.1	723.1	0.72
Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	10.2	807.27	82.34
Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	3.7	891.43	32.98
Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	22.8	885.39	201.87
Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	53.7	879.34	472.21
Linolenico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	8.6	873.29	75.10

Se tomó la decisión de comparar los aceites más comerciales en México, disponibles en la literatura, y se determinó que el aceite de soya (Tabla 2.10) es uno de los candidatos más factibles para este proceso. Una vez que se determinó el aceite con base a la composición del aceite de soya, se puede determinar su peso molecular (865.75 g/mol) a fin de establecer el diseño de experimentos correspondiente en unidades molares lo que facilitará darle seguimiento a partir del mecanismo de reacción propuesto.

II.11 Técnicas para la producción de biodiésel.

1.- Los experimentos fueron realizados a 65°C con una relación molar de metanol/triglicérido 6:1 y una cantidad de 1% en peso de catalizador respecto al aceite. Dos tipos de procedimientos experimentales se llevaron a cabo dependiendo del tipo de análisis a realizarse. En el primero, el reactor es cargado inicialmente con la cantidad deseada de aceite (60 g), luego es puesto a 65° C a temperatura constante, a este aceite se le agrega la solución de el catalizador en el metanol. Se le da un tiempo de reacción cercano a las 4

horas, posteriormente esta mezcla es pasada a un separador, permitiendo al glicerol separarse por gravedad por 3 horas, una vez removido el glicerol hay una etapa de recuperación de metanol por destilación y el metil éster es lavado con varios volúmenes de agua para remover el catalizador, glicerol y metanol residuales. La pureza del biodiésel es decir la cantidad de metil éster en la mezcla puede ser determinado en un capilar por cromatografía de gases. Este método permite además la cuantificación de monoglicérido, diglicérido y triglicérido que contiene el biodiésel (G. Vicente, M. Martínez y J. Aracil, 2004).

2.- Para determinar las condiciones óptimas de reacción respecto a la cantidad de catalizador y relación de alcohol/aceite para la producción de biodiésel, se realizaron diferentes ensayos usando un intervalo de 5-25 v/v% para metanol en exceso y de 0.5-1.5 w/w% de KOH. Se utilizaron muestras de 50 ml de aceite de coco las cuales se colocaron en un sistema de reacción. La temperatura de reacción de transesterificación se estableció a 70° C con agitación continua por un periodo de tiempo de 1 hora.

El alcohol y catalizador se mezclaron con agitación por alrededor de 10 minutos para cada experimento. La solución de metóxido se preparó al momento para mantener el catalizador activado y prevenir la absorción de humedad.

La solución de metóxido preparada se agregó lentamente a cada una de las muestras de aceite, las cuales se precalentaron hasta alcanzar de 70° C, y se incubaron durante una hora en agitación.

Después de completar la reacción, la mezcla resultante se colocó en un embudo de decantación por un periodo de tiempo de 1 hora. Se obtuvieron dos capas, la capa superior con metil éster del aceite de coco y la capa inferior con sales de potasio de glicerol y otros compuestos orgánicos. La capa de glicerol crudo se decantó para la separación de glicerina, mientras que la capa de metil éster del aceite de coco se colocó en una estufa de secado (RIOSSA H-33) a 100° C por 24 horas (Ruíz-Arcos, Sandoval-Salas & Del Angel-Ramos, 2016).

Aunque es importante recalcar que un aumento adicional, más allá de la relación óptima, de la relación de metanol/aceite no incrementará el

rendimiento de obtención de biodiésel, por el contrario, incrementará el costo de la recuperación del alcohol (Leung & Guo, 2006).

El exceso de metanol, con un grupo hidroxilo polar, puede actuar como un emulsificante y entonces incrementar la solubilidad del glicerol en la fase del éster, haciendo la separación más difícil (Sengwa, Sankhla, & Sharma, 2006).

3.- Para el diseño de experimentos (Bulla-Pereira, 2014) se propone establecer una relación molar aceite/metanol 1:5 a 1:7 esto con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción en favor de la mezcla de ésteres, el catalizador en un porcentaje en peso respecto al aceite de 0.5 a 0.7 y la temperatura de 50° C a 60° C, sin embargo, es de notar que como agente de lavado propone además del uso de agua, utilizar ácido acético para el primer lavado y tratar de tomar iones libres remanentes. Para el experimento la velocidad de agitación (200 rpm) y el tiempo de reacción (1 hora) son constantes.

III. Metodología

La metodología de trabajo para el presente proyecto siguió un camino lógico, enfatizando los puntos de toma de decisiones para poder avanzar (Figura 3.1).

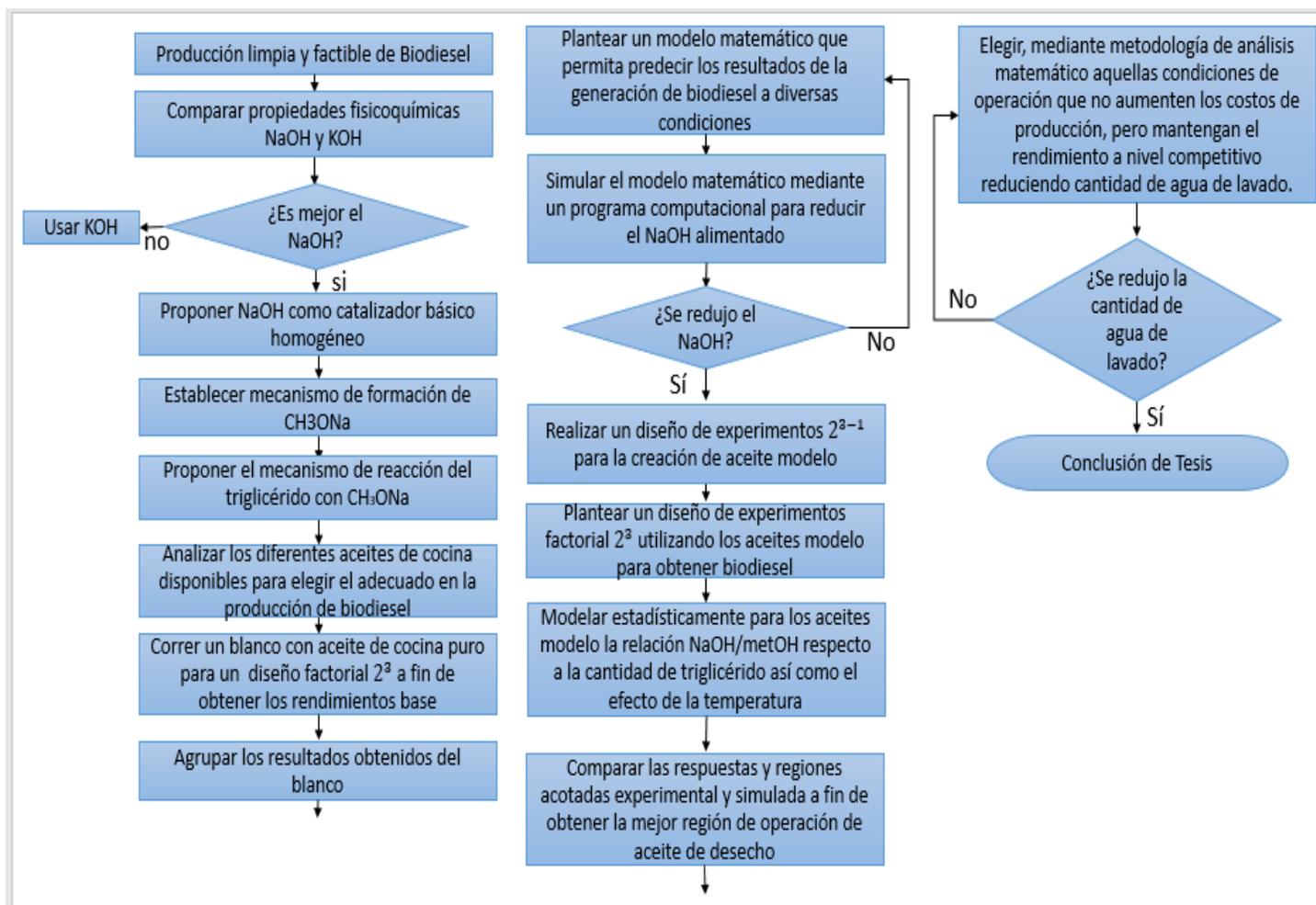


Figura 3.1 Diagrama de flujo del proyecto.

III.1. Técnica utilizada para la producción de biodiésel

Una técnica más completa (ITSPA, 2018) para la producción de biodiésel sugiere menor temperatura (46, 48)° C, relación molar metanol/triglicérido aproximada de 10:1 y 0.13 moles de catalizador por mol de triglicérido. Esta técnica se lleva a cabo en 7 pasos:

- 1.- Medir 50ml de aceite y calentar a 45° C.
- 2.- Preparación de metóxido: Medir 20ml de metanol, colocarlo en un matraz de 250ml. Agregar 0.260g de hidróxido de sodio seco y agitar lentamente hasta disolver totalmente.
- 3.- Reacción de transesterificación: Al llegar el aceite a 45° C, agregar la solución del metóxido y agitar durante 15 min, manteniendo la temperatura constante.
- 4.- Verter los productos de transesterificación en un embudo de separación, donde se formarán dos fases (esperar 24 horas).
- 5.- Separar el glicerol que se ubicará en la parte inferior del embudo.
- 6.- Lavado del biodiésel: Lavar el biodiésel separado en el embudo con agua destilada, hasta que éste alcance pH de 7.
- 7.- Secar el biodiésel calentando durante 5 min, a temperatura constante de 65° C.

Mediante esta última técnica se llevaron a cabo 3 corridas preliminares (Figura 3.2), a fin de estimar la repetitividad experimental, previamente al desarrollo del diseño de experimentos.

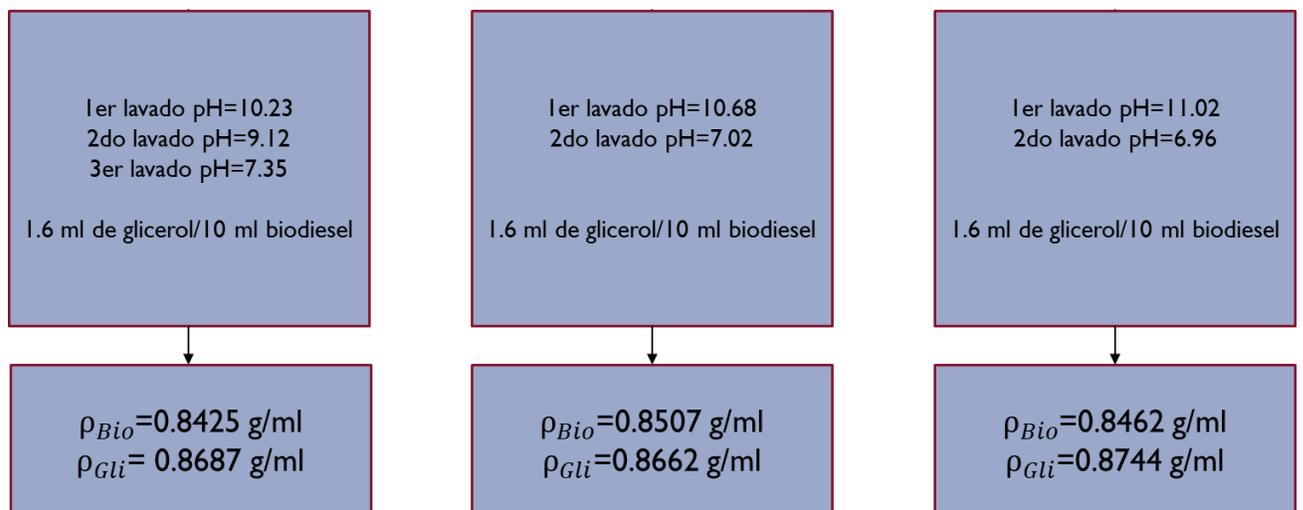


Figura 3.2. Resultados experimentales preliminares.

III.2. Diseño de experimentos: Aceite de soya virgen

El primer diseño planteado para este caso de estudio es un 2^{4-1} , el cual permite recabar información sobre el efecto de los factores a sus valores superiores (temperatura y relaciones de los reactivos respecto al aceite). Este diseño (Figura 3.3) fue utilizado para la transesterificación de aceite de soya virgen, a

fin de poder monitorear el desarrollo de la reacción en un medio ideal y controlado.

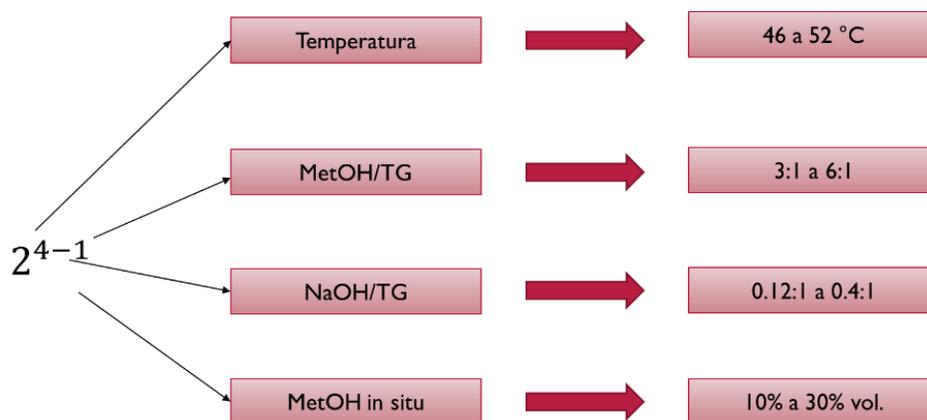


Figura 3.3. Diseño de experimentos para aceite virgen.

Como variables de respuesta al mismo se monitorearon pH y conductividad, utilizando un potenciómetro; además se siguieron las relaciones biodiésel/glicerol y biodiésel/agua de lavado que es el principal objetivo del proyecto. Las corridas fueron aleatorizadas en el programa estadístico Minitab 17 a fin de minimizar el error de medición y el sesgo, además se realizaron 5 puntos centrales dando un total de 13 experimentos (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Corridas aleatorizadas del diseño de experimentos blanco.

Corrida	Temperatura	MetOH/TG	NaOH/TG	MetOH exc
1	52	3	0.4	10
2	49	4.5	0.26	20
3	49	4.5	0.26	20
4	52	6	0.12	10
5	52	6	0.4	30
6	46	6	0.12	30
7	49	4.5	0.26	20
8	46	3	0.4	30
9	46	3	0.12	10
10	49	4.5	0.26	20
11	46	6	0.4	10
12	49	4.5	0.26	20
13	52	3	0.12	30

III.3 Diseño de experimentos: Aceite modelo

Existen diversos tipos de aceites de cocina de desecho, en la literatura se sugiere una misma técnica aplicada para cualquier tipo de aceite con los factores ya conocidos como la relación triglicérido/metanol, triglicérido/NaOH, etc. Sin embargo, y como se ha discutido en el presente proyecto la generación de biodiésel por catálisis homogénea básica depende de la composición del aceite.

Es por eso que primero se tendrá que trabajar un sistema controlado para la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina de desecho, para lo cual se plantea un diseño de experimentos factorial donde se verán involucrados factores como tiempo de quemado, cantidad de sal, azúcar y agua presentes en la materia prima a transesterificar de modo que quedará un diseño 2^{4-1} con 5 réplicas en el punto central para evitar el error (figura 3.4).

A estos aceites modelos se les aplicarán las condiciones de operación adecuadas encontradas para un aceite virgen que reducen la cantidad de agua de lavado a fin de comprobar el nivel de reproducibilidad de la reacción con un aceite de desecho prototipo.

Las variables de respuesta involucradas en el sistema serán las mismas que para el aceite virgen, pH, relación biodiésel/glicerol, relación agua de lavado/biodiésel producido y el rendimiento de la reacción a fin de encontrar aquel punto en el que la metodología para un aceite virgen sigue siendo válida para un aceite de desecho, es decir, sin que sea necesario un pretratamiento por el alto contenido de ácidos grasos libres.



Figura 3.4. Diseño de experimentos para un aceite modelo.

Tabla 3.2. Corridas aleatorizadas del diseño de experimentos aceite modelo.

Corrida	Sal (g)	Azúcar (g)	Agua (%v/v)	t_{Quemado} (min)
1	0.5	0.5	5	10
2	0.1	0.5	5	30
3	0.3	0.3	10	20
4	0.3	0.3	10	20
5	0.3	0.3	10	20
6	0.1	0.1	5	10
7	0.3	0.3	10	20
8	0.3	0.3	10	20
9	0.5	0.1	15	10
10	0.5	0.1	5	30
11	0.1	0.1	15	30
12	0.1	0.5	15	10
13	0.5	0.5	15	30

IV. Resultados y Discusión

IV.1. Aceite de soya virgen

En este Capítulo se analizan los resultados obtenidos en la primera parte de la fase experimental, relativa a la transesterificación de aceite de soya virgen, siguiendo el diseño factorial fraccionado 2^{4-1} descrito en la Metodología.

Se generaron gráficos para las diferentes respuestas: pH, conductividad, densidad, relación biodiésel/glicerol, y relación agua de lavado/biodiésel, a fin de observar los puntos en los que los factores exhiben mayor impacto.

IV.1.1. pH

El pH del primer lavado, en todos los experimentos, se mantuvo entre 11 y 12 (Figura 4.1); y puede notarse que se requirió utilizar 4 lavados para lograr valores de pH cercanos a 7. A diferencia de los primeros resultados, estas corridas experimentales indican una mayor cantidad de agua de lavado, por lo que sugiere que la cantidad propuesta de NaOH en el diseño de experimentos fue alta.

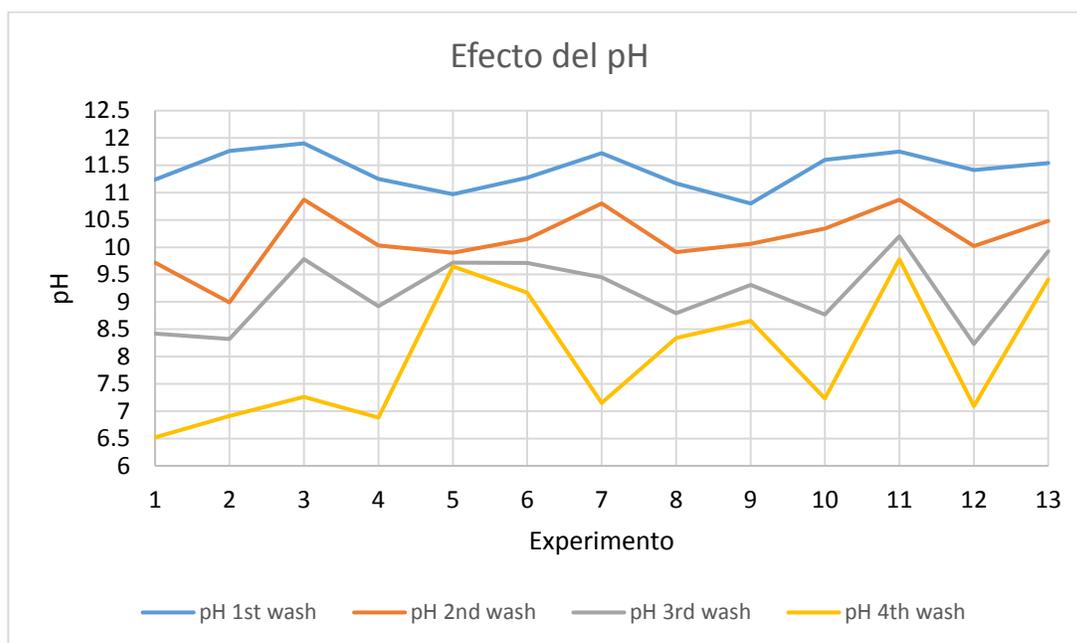


Figura 4.1. Efecto del agua de lavado en el pH.

Para corroborar esta información se llevó a cabo un análisis estadístico de los datos mediante un diagrama de Pareto (Figura 4.2), mismo que muestra el efecto de las diferentes combinaciones de factores en la respuesta del pH.

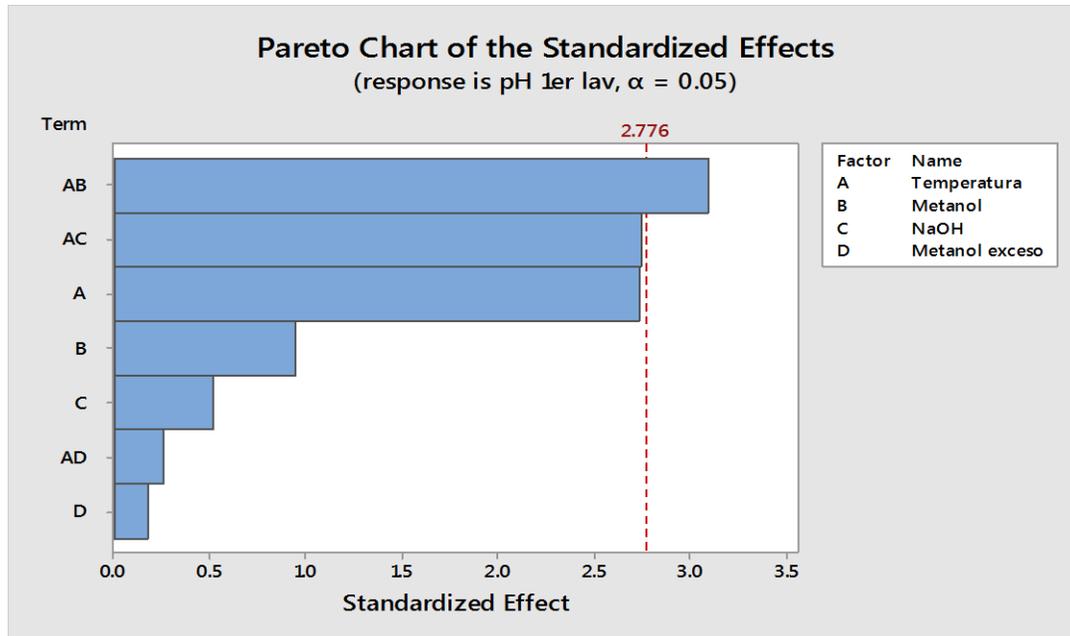


Figura 4.2. Diagrama de Pareto para pH primer lavado.

Como se puede ver en el Pareto presentado, el NaOH solo no tiene influencia, pero en combinación con la temperatura a la que se lleve a cabo la transesterificación y con el metanol que se alimente a la reacción, influyen claramente sobre el pH. Esta pista fue muy útil, ya que para este diseño de experimentos se propuso agregar metanol en exceso *in situ* de manera que se pueda comprobar el mecanismo de reacción propuesto, donde se busca se pueda llevar a cabo una reacción en cadena. La relación empírica entre estos factores y su impacto en el pH se planteó como ecuación estadística (4.1). Al analizar el segundo lavado (Figura 4.3) se encontró que ya no hay efecto de los factores sobre la respuesta.

$$\begin{aligned}
 \text{pH 1er-lavado} = & -3.75 + 0.3015 \text{ Temperature} + 2.232 \text{ Methanol} + \\
 & 21.10\text{NaOH} - 0.028 \text{ Methanol exc} - 0.0447 \text{ Temperature} * \\
 & \text{Methanol} - 0.426 \text{ Temperature} * \text{NaOH} + 0.00054 \text{ Temperature} * \\
 & \text{Methanol exc} + 0.429 \text{ Ct Pt}
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

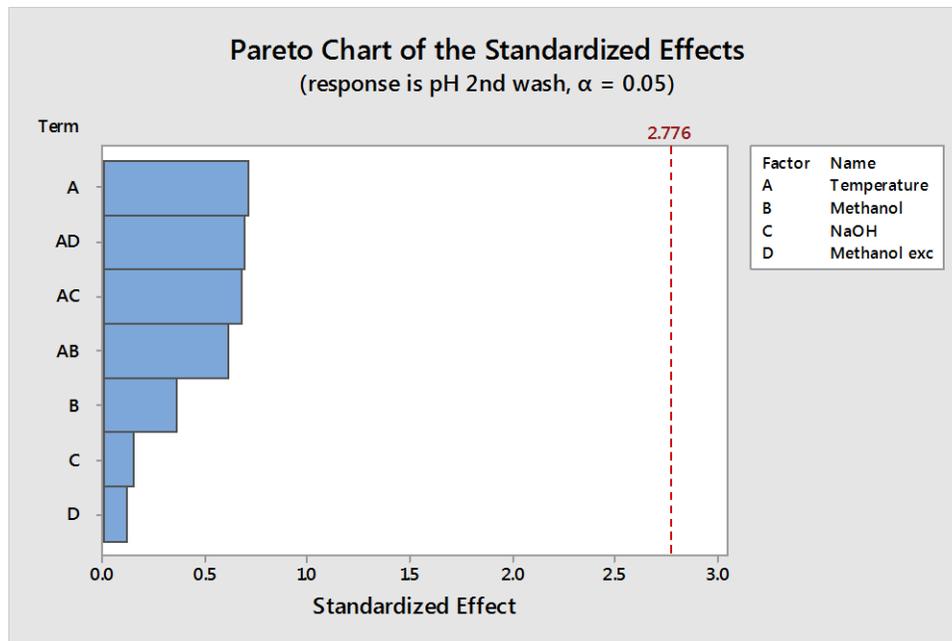


Figura 4.3. Diagrama de Pareto para pH segundo lavado.

IV.1.2. Conductividad

El siguiente parámetro por monitorear fue la conductividad, mismo que como se aprecia disminuye con cada lavado (Figura 4.4); sin embargo, el Diagrama de Pareto muestra que esta respuesta no es significativa en los intervalos en que fueron manipulados los factores (Figuras 4.5).

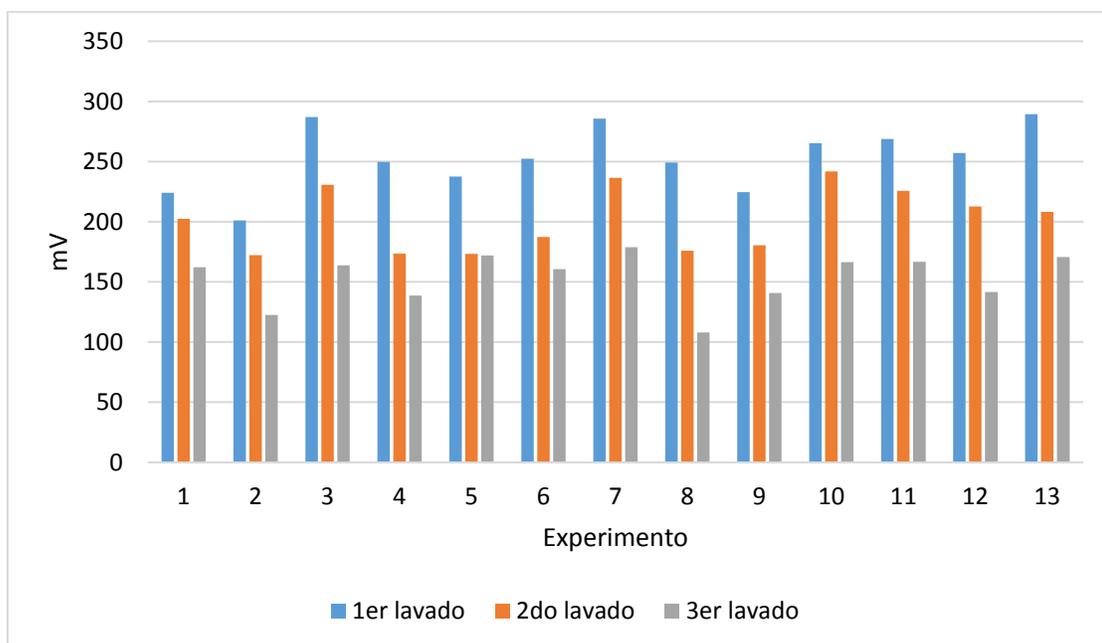


Figura 4.4. Cambios de la conductividad del biodiésel en función de los lavados.

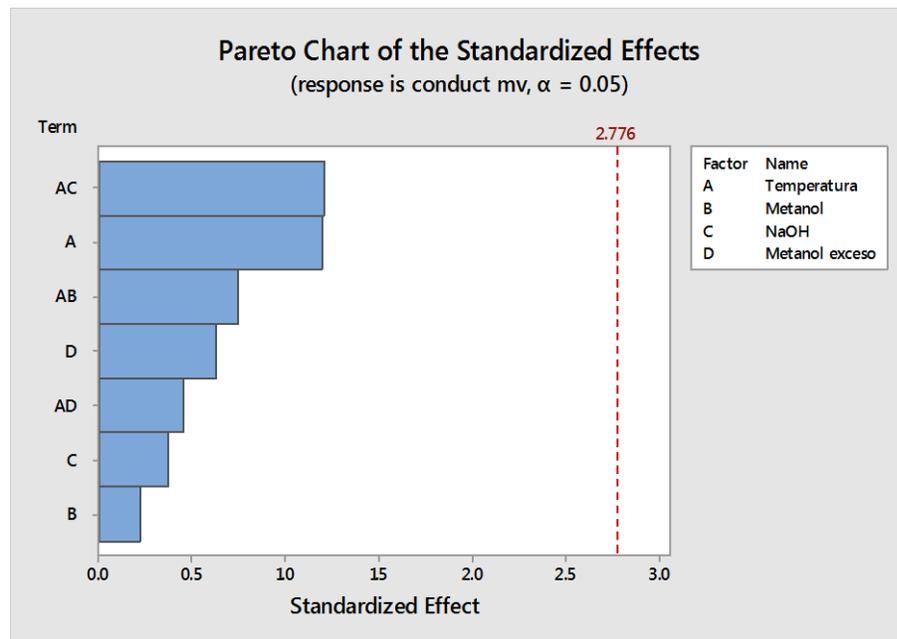


Figura 4.5. Diagrama de Pareto para conductividad.

IV.1.3. Densidad del biodiésel

El efecto de los diferentes factores sobre la densidad final del biodiésel se evaluó mediante su análisis en un diagrama de Pareto (Figura 4.6) y un modelo estadístico (4.2).

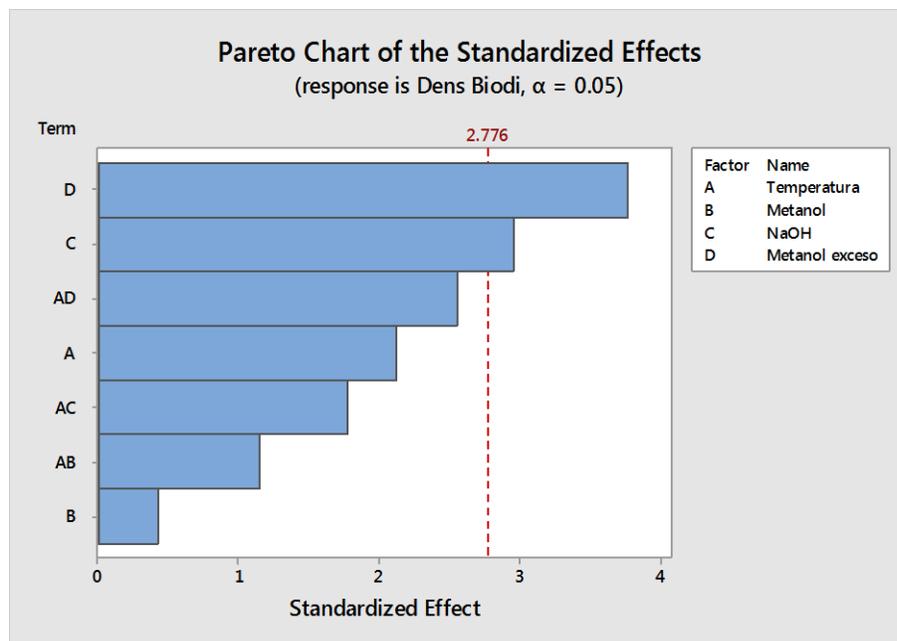


Figura 4.6. Diagrama de Pareto para densidad del biodiésel.

Como se observa en el diagrama de Pareto, los factores de mayor influencia son el metanol alimentado en exceso, ya que este al alimentarse *in situ* puede quedar sin reaccionar, y al no haber una etapa de remoción como la destilación propuesta en la literatura para algunos procesos de obtención de biodiésel específicos puede tenerse una cantidad de metanol importante en la mezcla de metil ésteres. Por otra parte, la cantidad utilizada de NaOH para la producción de biodiésel es de gran influencia en la densidad del biodiésel. El impacto de cada factor sobre la densidad del biodiésel se muestra de manera numérica en su modelo estadístico (4.2).

$$\begin{aligned} \text{Dens Biodi} = & 0.9401 - 0.00131 \text{ Temperature} + 0.0181 \text{ Methanol} + 0.262 \\ & \text{NaOH} - 0.00641 \text{ Methanol exc} + 0.000361 \text{ Temperature} * \text{Methanol} - \\ & 0.00595 \text{ Temperature} * \text{NaOH} + 0.000120 \text{ Temperature} * \text{Methanol ex} \\ & + 0.00762 \text{ Ct Pt} \end{aligned} \quad (4.2)$$

IV.1.4. Relación de productos glicerol/biodiésel

Por otro lado, se corroboró la relación de productos glicerol/biodiésel con la sugerida en la literatura (1:6); por lo tanto, en este intervalo de condiciones de operación se logra buena producción de biodiésel (Figura 4.7). Siguiendo el presente diseño de experimentos, el mayor rendimiento se obtuvo en la corrida 9, el cual es el punto en que los factores toman sus valores mínimos. Es de resaltar que en el experimento 11 se produjo saponificación, por lo que la obtención de glicerol fue nula.

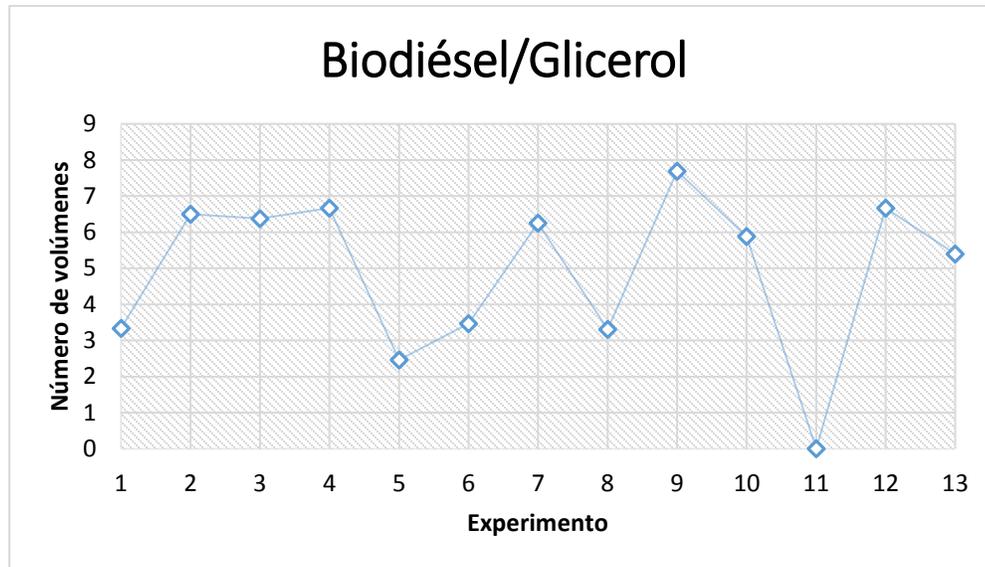


Figura 4.7. Relación de productos de transesterificación.

IV.1.5. Comparativo agua de lavado/biodiésel

Finalmente, el consumo de agua de lavado no se vio reducido en este diseño de experimentos (Figura 4.8), ya que en los más "amigables" (experimentos 1-4, 7, 10 y 12) la relación del volumen de agua de lavado consumido con respecto al de biodiésel producido es 4, lo que sugiere que el diseño debe ser replanteado, acotando la región de operación en cuanto a la cantidad de NaOH inicial.

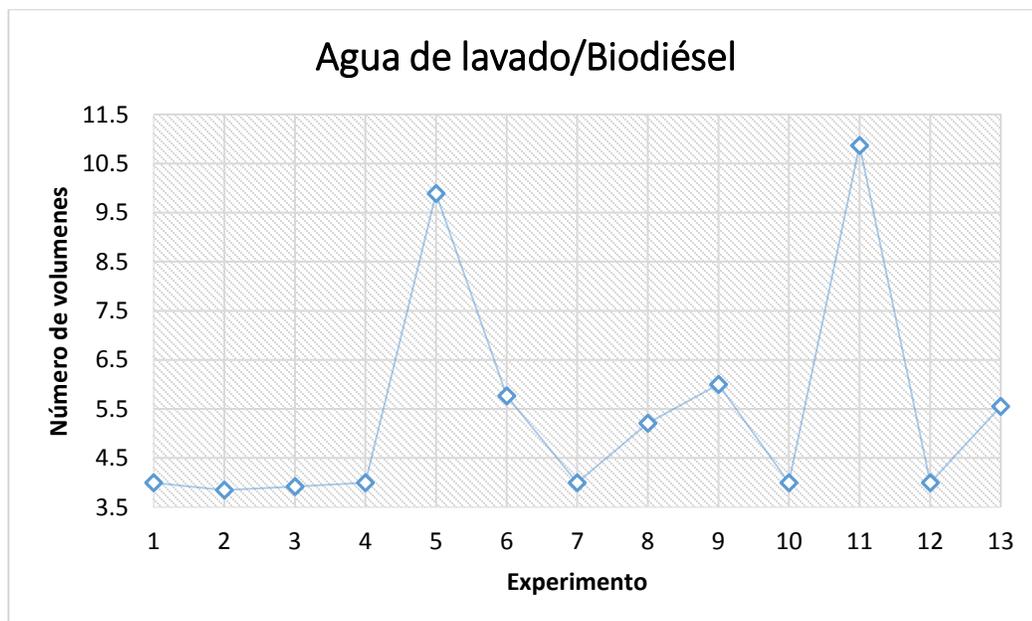


Figura 4.8. Agua de desecho en la producción de biodiésel.

IV.2. Modelado teórico de la producción de biodiésel

Una vez obtenidos los resultados mencionados anteriormente, y utilizando la Figura 4.9 de guía, que muestra un diagrama condensado de los productos obtenidos en la producción de biodiésel por "catálisis básica homogénea por lotes", se pueden resolver los balances de masa correspondiente a cada especie química involucrada en el proceso (Tabla 4.1), mediante la evaluación de los avances correspondientes a cada reacción.

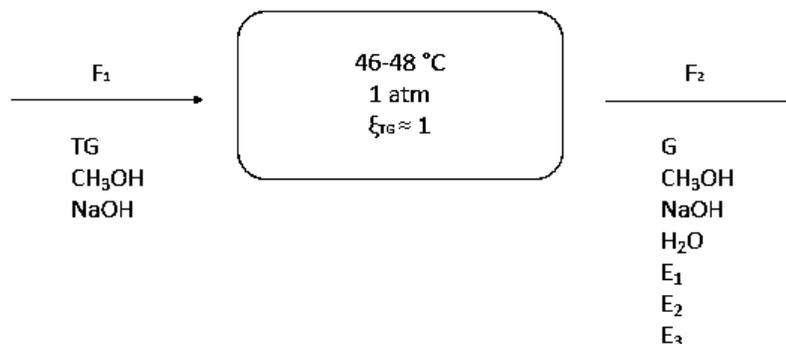


Figura 4.9. Esquema del reactor del Biodiésel.

Tabla 4.1. Balance de masa para la producción de biodiésel.

Compuesto	F_1 (moles/lote)	F_2 (moles/lote)	Ecuación
TG	0.05	$0.05 - \varepsilon_1 = 0$	(4.3)
CH ₃ OH	0.5	$0.5 - \varepsilon_{in}$	(4.4)
NaOH	6.25×10^{-3}	$6.5 \times 10^{-3} - \varepsilon_{in+} \varepsilon_{2+}$ $\varepsilon_{4+} \varepsilon_6$	(4.5)
H ₂ O	0	$\varepsilon_{in-} \varepsilon_1- \varepsilon_3- \varepsilon_5$	(4.6)
G	0	ε_6	(4.7)
E ₁	0	ε_3	(4.8)
E ₂	0	ε_1	(4.9)
E ₃	0	ε_5	(4.10)
CH ₃ O ⁻ Na ⁺	0	$\varepsilon_{in-} \varepsilon_1- \varepsilon_3- \varepsilon_5$	(4.11)
DG	0	$0 = \varepsilon_2- \varepsilon_3$	(4.12)
MG	0	$0 = \varepsilon_4- \varepsilon_5$	(4.13)
TG*	0	$0 = \varepsilon_1- \varepsilon_2$	(4.14)
DG*	0	$0 = \varepsilon_3- \varepsilon_4$	(4.15)
MG*	0	$0 = \varepsilon_5- \varepsilon_6$	(4.16)

Resolviendo las ecuaciones en la Tabla 4.1, se puede obtener una relación importante entre los avances de reacción (4.17), que determina la conversión final del triglicérido.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0.05 \text{ mol / lote} \quad (4.17)$$

Para conocer el progreso de la reacción de producción del metóxido de sodio, derivada de la medición instantánea de pH (4.18), la determinación de la concentración de $[\text{OH}^-]$ se calcula a partir de (4.19).

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (4.18)$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (4.19)$$

Tomando el valor experimental de pH obtenido previo al lavado experimental, $\text{pH} = 9.27$ (experimento realizado a 46°C), la concentración de los iones OH correspondientes al NaOH puede ser obtenida a la salida del proceso. Aplicando la ecuación 4.20, el valor de $\text{pOH} = 4.73$, y se pueden determinar los iones OH, despejando se obtiene: $[\text{OH}^-] = 10^{-4.73} = 1.86 \times 10^{-5}$ moles. Adicionalmente, la masa molar ($\text{PM}_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol}$) y la fracción molar correspondiente al ion hidroxilo en el NaOH ($X_{\text{OH}} = 17/40 = 0.425$) permiten conocer la concentración $[\text{NaOH}]_{\text{salida}} = 1.86 \times 10^{-5} \text{ moles} / 0.425 = 4.37 \times 10^{-5}$ moles.

Una vez conocida dicha concentración, el balance correspondiente al hidróxido de sodio se puede resolver a partir de (4.5), y sustituir en (4.20), donde se puede conocer el valor del grado de avance restante ($\varepsilon_{\text{in}} = 0.1565$ moles).

$$6.5 \times 10^{-3} \text{ moles} - \varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_2 - \varepsilon_4 - \varepsilon_6 = [\text{NaOH}]_{\text{salida}} \quad (4.20)$$

Finalmente, el balance de masa para el metóxido de sodio (4.11) se resuelve (4.22), y se obtiene así el valor correspondiente al balance de agua (4.21).

$$\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+ = \text{H}_2\text{O} = \varepsilon_{\text{in}} - \varepsilon_1 - \varepsilon_3 - \varepsilon_5 = 0.0064 \text{ moles} \quad (4.21)$$

Una vez que se conocen estos datos, el problema del proyecto teórico se centra en conocer el valor de las constantes cinéticas para una región de operación adecuada. Según Pires de Mitos, y col. (1991), y la expresión de la

energía libre de Gibbs (4.22) para la reacción del metóxido de sodio a temperatura de referencia (25° C), será.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.22)$$

$$\Delta G = 4780 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(-0.011 \text{ J/mol}) = 8058 \text{ J/mol}$$

Con el valor obtenido para la energía libre de Gibbs, la constante de equilibrio para la reacción del metóxido de sodio se obtiene resolviendo la ecuación 4.23.

$$K_{in} = \frac{k_{in}}{k'_{in}} = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (4.23)$$

La producción del metóxido de sodio se lleva a cabo aproximadamente a 35°C solamente agitando el sistema, esta temperatura será sustituida en (4.23), de donde se obtiene el valor de la constante de equilibrio (4.24)

$$K_{in} = e^{\frac{-8058 \text{ J/mol}}{(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(308 \text{ K})}} = 0.043 = \frac{[\text{CH}_3\text{O}-\text{Na}]^c [\text{H}_2\text{O}]^d}{[\text{CH}_3\text{OH}]^a [\text{NaOH}]^b} \quad (4.24)$$

Para continuar con la reducción de términos para la simulación del proceso de producción de biodiésel y con base en los esquemas de reacción presentados en el documento, se puede inferir que:

- Los pasos del compuesto intermedio al siguiente compuesto estable son demasiado rápidos, por lo que k_2 , k_4 y k_6 tendrían valores muy grandes
- Los pasos reversibles en la formación de intermedios como TG*, DG* y MG* deben ser mucho más pequeños que sus contrapartes en la dirección opuesta, esto crea las restricciones para la estimación de constantes.

El sistema para minimizar la función de interés es el mostrado en (4.25). Los valores correspondientes determinados para el desarrollo del modelo matemático se muestran en la Tabla 4.2.

$$\min: [(y_{BDex} - y_{BDpr})^2 + (\frac{BD}{Gly_{ex}} - \frac{BD}{Gly_{pr}})^2] \quad (4.25)$$

Sujeto a $k_2, k_4 \text{ \& } k_6 > 0$

$$k_1, k_3 \text{ y } k_5 \gg k'_1, k'_3 \text{ \& } k'_5$$

Tabla 4.2. Valor de las constantes calculadas para el modelo matemático.

Constantes cinéticas	Valor (seg ⁻¹)
k_{in}	12000
k'_{in}	400
k_1	2650
k'_1	0.34
k_2	15
k_3	11500
k'_3	0.16
k_4	27
k_5	7540
k'_5	0.28
k_6	13.6

Mediante el uso del modelo matemático fue posible predecir el desarrollo de los compuestos químicos involucrados en la producción del biodiésel, tales como el metóxido de sodio (Figura 4.10).

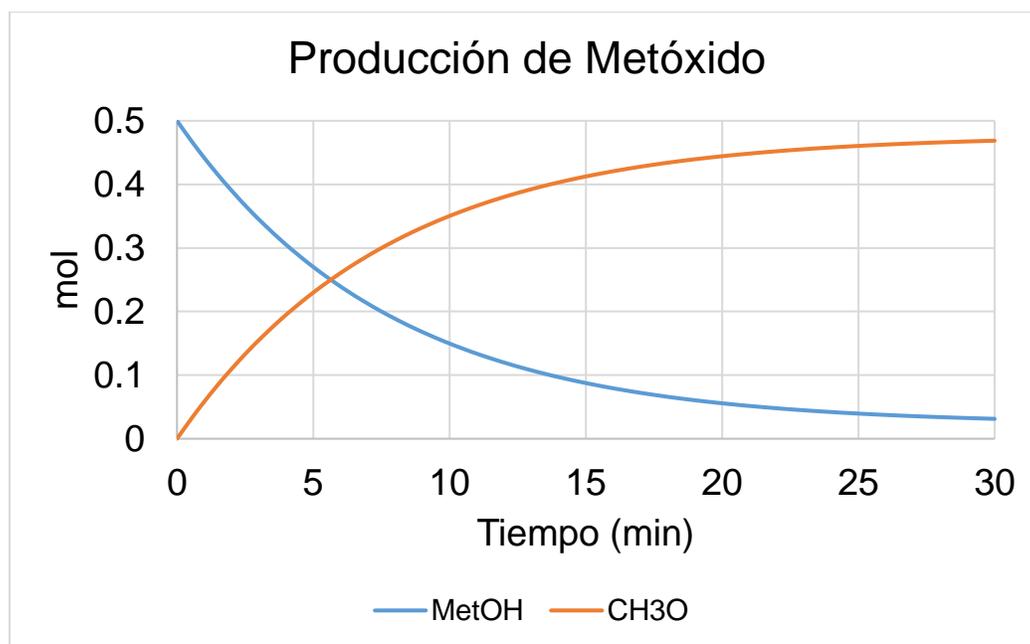


Figura 4.10. Consumo de metanol a lo largo del tiempo.

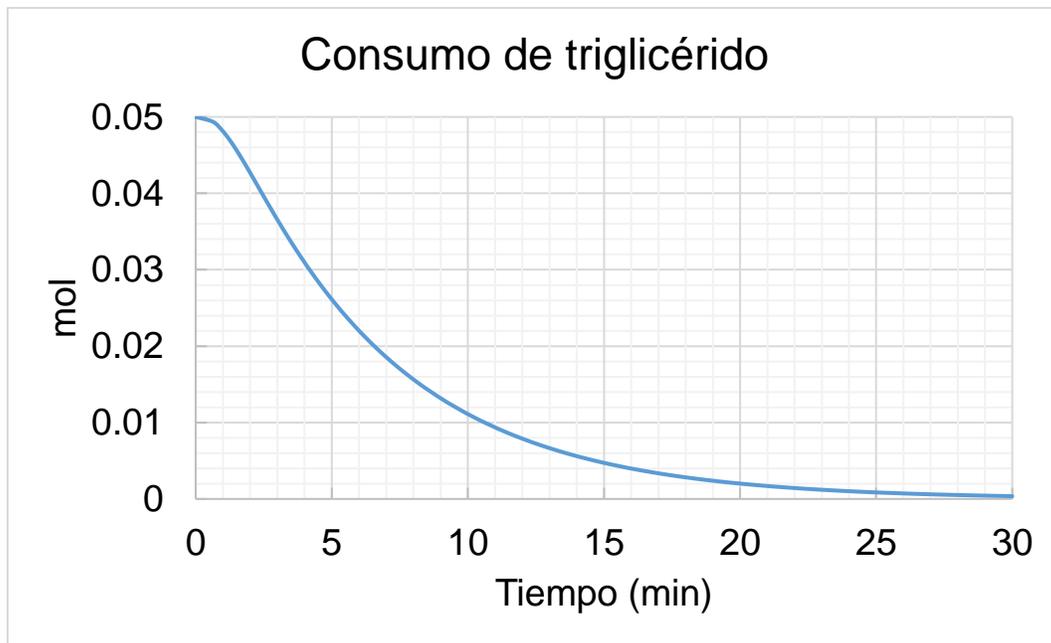


Figura 4.11. Perfil del consumo de triglicérido en el tiempo.

La simulación con respecto al triglicérido corresponde al obtenido en el diseño de experimentos, mismo que sugiere conversión completa (Figura 4.11). Por otro lado, se puede calcular la tendencia de producción de los ésteres (Figura 4.12); con estos valores se realizó el cálculo del rendimiento a biodiésel (4.26).

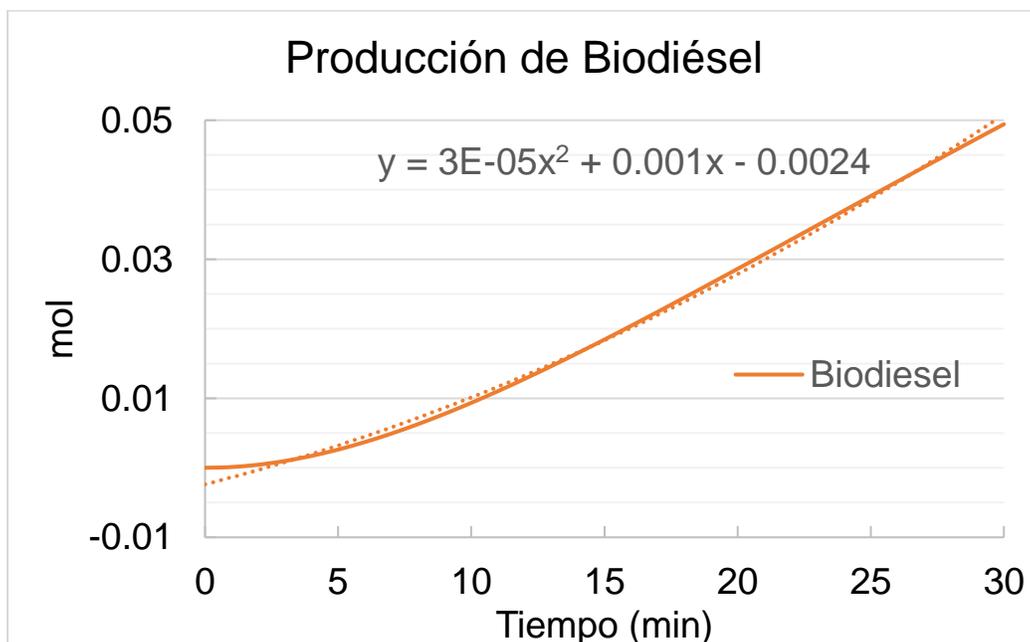


Figura 4.12. Producción teórica de biodiésel por lote.

$$y_{Bio} = \frac{\sum \text{ester}}{TG_0} \times 100 \quad (4.26)$$

$$y_{Bio} = \frac{0.0494219}{0.05} \times 100 \approx \mathbf{98.84 \%}$$

La producción y el consumo de metóxido de sodio (Figura 4.10) muestran que la reacción inorgánica se lleva a cabo a lo largo de todo el tiempo experimental; por lo tanto, el hidróxido de sodio desempeña el papel de reactivo en vez del propuesto como catalizador. Además, no es necesario "preparar" un lote de la solución básica antes de la adición al triglicérido, porque la reacción inorgánica puede tener lugar simultáneamente a la de transesterificación, tan pronto como se recupera el hidróxido de sodio (pasos 2, 3, 4 del mecanismo) si hay metanol disponible en la mezcla de reacción. De hecho, para este experimento, la conversión de triglicéridos siguió tendencia de primer orden, sin interrupción, como consecuencia de la "falta de reactivos" (Figura 15); También la conversión está prácticamente completa. Lo mismo es cierto para los diglicéridos y los monoglicéridos, que se confirma por la relación obtenida entre el glicerol experimental y el calculado teóricamente.

IV.3. Acotamiento del diseño de experimentos

Con base en los resultados analizados previamente en el diseño de experimentos, se propone reducir la cantidad de hidróxido de sodio, así como otros parámetros mediante un nuevo diseño de experimentos factorial de tipo 2^3 . Se analizaron nuevamente las respuestas propuestas para el primer diseño de experimentos a fin de encontrar aquellas condiciones que reduzcan la cantidad de agua de lavado sin disminuir el rendimiento de la reacción.

La metodología guía para la realización de estos experimentos fue la misma técnica aplicada en la primera parte de este proyecto, donde se da un tiempo de reacción de media hora, pero se decidió mantener la temperatura constante para cada experimento, esto de acuerdo con el anterior diseño donde alta temperatura y cantidad inadecuada de NaOH favorecieron la reacción de saponificación (experimento 9).

IV.3.1. Etapa de lavado

La cantidad de aceite de soya empleada en cada experimento como fuente de triglicérido se mantuvo constante como en el primer diseño de experimentos (10 ml). La cantidad de agua necesaria para lavar el biodiésel producido en cada experimento, para llevar el pH a un valor cercano a 7, siendo el experimento 5 correspondiente al punto central el que requiere una relación 1:1 respecto al triglicérido (Figura 4.3). Esto es un gran avance ya que la literatura sugiere más de 3 lavados necesarios para este proceso, por otro lado, en el primer diseño experimental se encontró que en la mejor región de operación del mismo se requerían al menos 4 volúmenes de agua (40 ml) para llevar a cabo la neutralización.

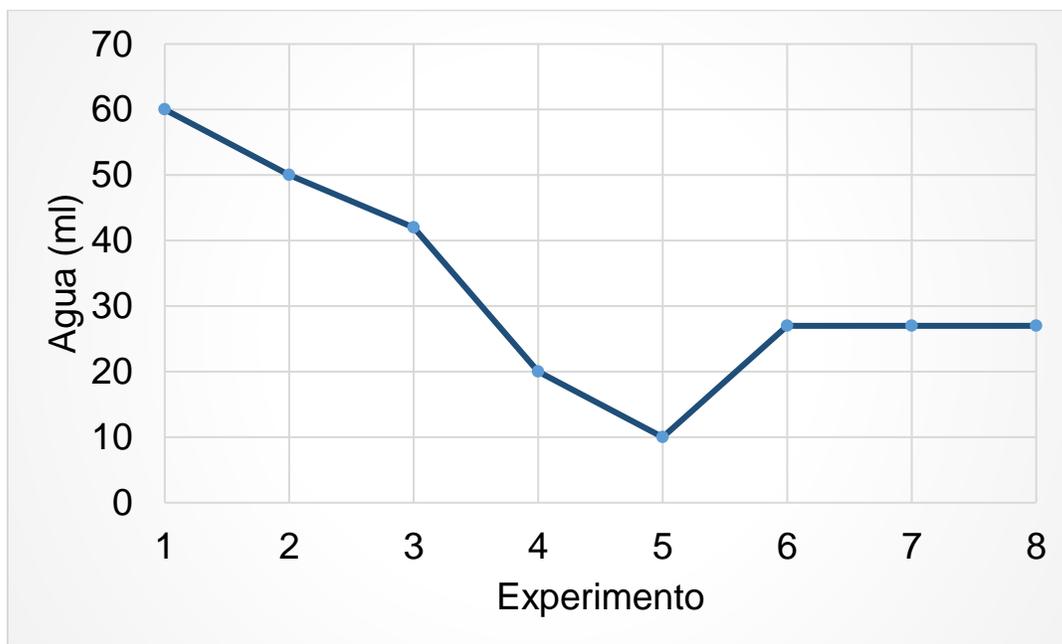


Figura 4.13. Agua de lavado necesaria para neutralizar el biodiésel producido.

IV.3.2. Rendimiento de la reacción

Posteriormente se realizó una comparación entre la cantidad obtenida de biodiésel y glicerol, mismo que en la literatura sugiere un intervalo entre 5:1 y 9:1 (Dermibas, 2008); a excepción del experimento 3 todos se encuentran en el intervalo predicho (Figura 4.14).

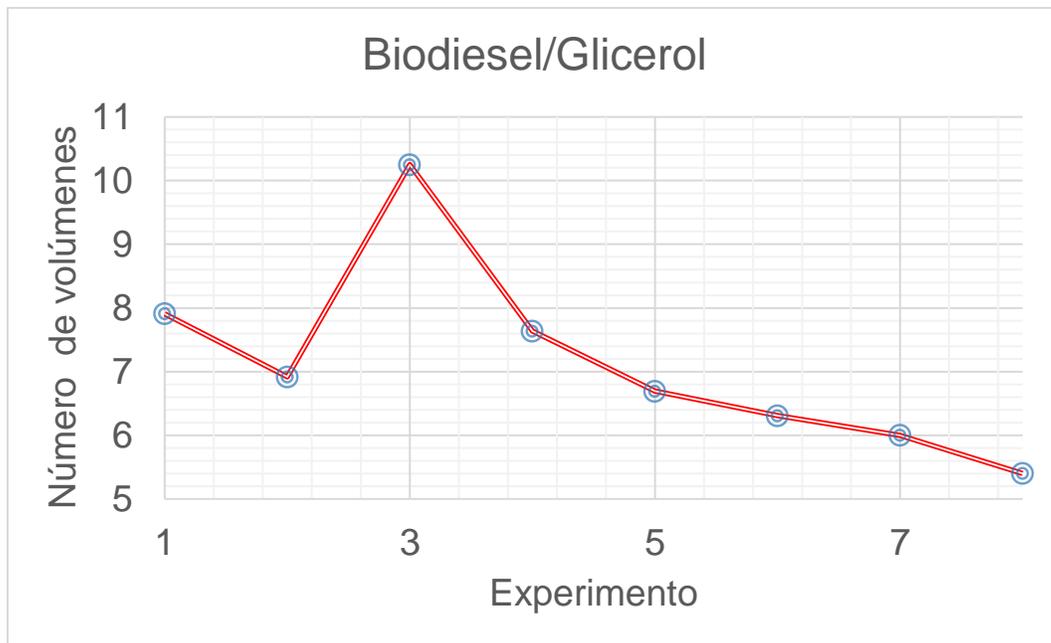


Figura 4.14. Relación entre los productos de interés en la reacción de transesterificación.

Cabe mencionar que, para algunos experimentos (por ejemplo, el 7) la reacción se puede ver comprometida (Figura 4.15), ya que se observa el impacto que conlleva la reducción de los reactivos alimentados en el rendimiento de la producción de biodiésel.

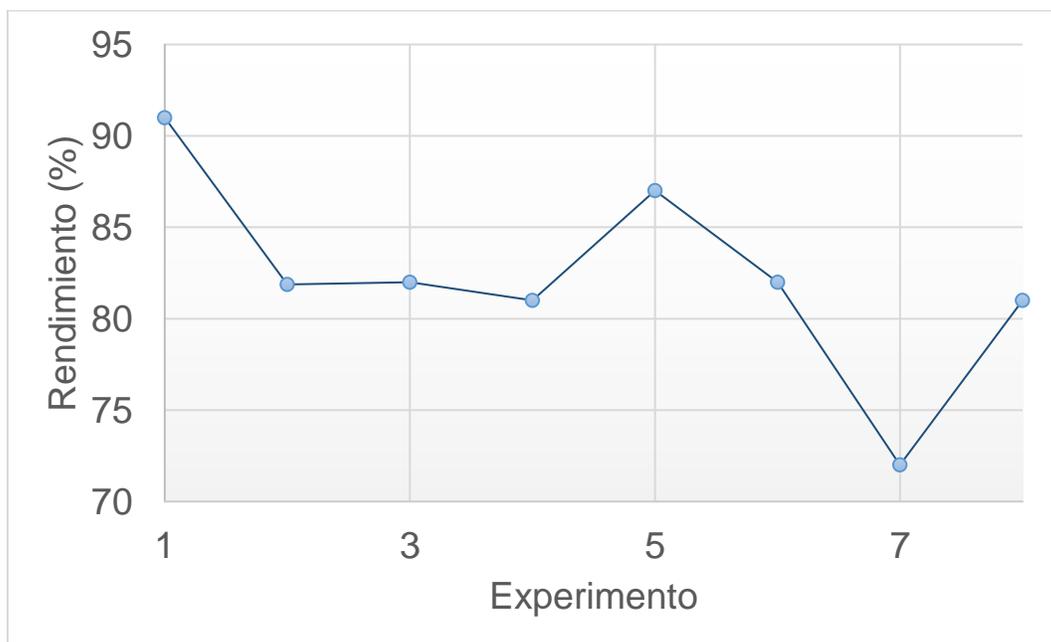


Figura 4.15. Rendimiento de la reacción de transesterificación.

Aun así, la disminución cercana al 10% en rendimiento significa un ahorro de hasta 300% de agua de lavado, de acuerdo con lo reportado en los experimentos y en la literatura (Eevera, Rajendran & Saradha, 2009), (Lam, Lee, & Mohamed, 2010), por lo que sería conveniente analizar la viabilidad del proyecto ya que los rendimientos a niveles industriales suelen ser cercanos al 90% con un tiempo superior al propuesto en el presente trabajo como se discute en los antecedentes y el marco teórico.

Adicionalmente se debe mencionar que las condiciones que llevan a un volumen de agua necesario para el lavado respecto al biodiésel de 1:1 significa alimentar solo el 50% de lo sugerido en las técnicas de literatura, que corresponde a 3.5×10^{-4} moles de NaOH, en este punto se agregó 7.5%v. de metanol *in situ* para favorecer el desarrollo de la reacción.

IV.4. Aceite de soya modelo

Los contaminantes presentes en cualquier aceite de cocina de desecho suelen ser similares. Sin embargo, la descomposición de triglicéridos dependerá del aceite vegetal que se emplee, así como el uso que se le dé (frituras, huevos, pescado, etc.) Por lo que a las mezclas utilizadas para producir biodiesel a partir de esta materia prima se conocen en la literatura como Waste Cooking Oil (WCO).

Debido a eso es importante el presente estudio del aceite modelo pues permite establecer límites donde la reacción de transesterificación sea viable sin pretratamiento para un aceite de desecho.

En el presente apartado se muestran las gráficas obtenidas para el diseño de experimentos factorial mostrado en la metodología (sección III.3) para los parámetros de respuesta. A todos los experimentos se les aplicó las mismas condiciones de operación en la transesterificación, 0.0035 moles de NaOH, 7.5% de MetOH *in situ*, temperatura 48° C y 0.037 moles de MetOH. Estas fueron las que redujeron la cantidad de agua de lavado del aceite virgen hasta un 300% respecto al primer diseño de experimentos.

IV.4.1 Agua de lavado

Se debe mencionar que la técnica aplicada al aceite modelo aumento considerablemente la cantidad de agua de lavado apenas se le hubo la menor perturbación al aceite virgen, este tendió a cambiar drásticamente su composición de ácidos grasos libres lo que incrementa la cantidad de agua de lavado como se puede observar en la figura 4.16, donde el punto correspondiente a la concentración mínima de contaminantes aumento 500 % la cantidad de agua de lavado, también se observa que tanto el punto central como el de concentración máxima aumentan muy poco comparados con el punto mínimo de contaminantes antes mencionado lo que sugiere que el cambio más drástico de AGL en el aceite ocurre desde el menor cambio.

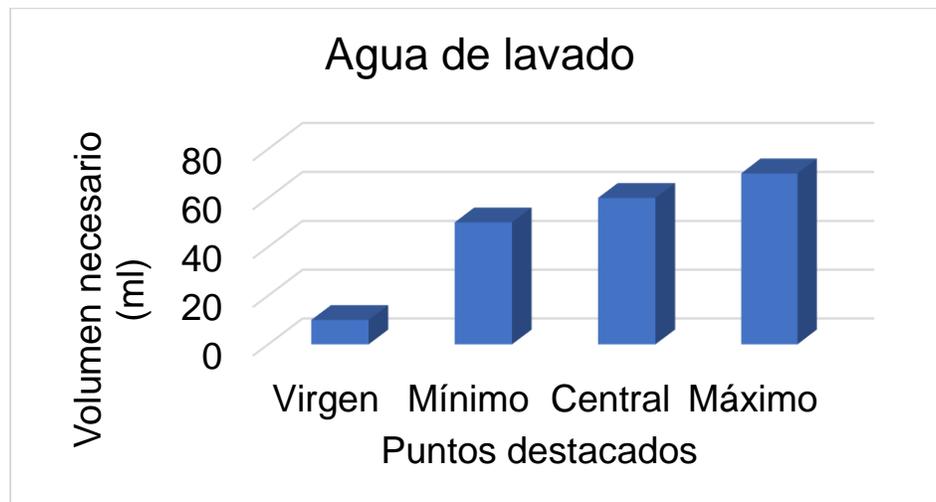


Figura 4.16. Agua de lavado necesaria para un aceite modelo.

IV.4.2 variación del pH.

Al igual que el agua de lavado, las mediciones de pH tendieron a lo encontrado en el primer diseño de experimentos. En la Figura 4.17 se observa el cambio de pH cuando se le aplicaba el agua de lavado, donde la cantidad de ácidos grasos libres influye fuertemente en la lenta disminución del pH, ya que en algunos de los experimentos realizados se apreció ligera formación de jabón.

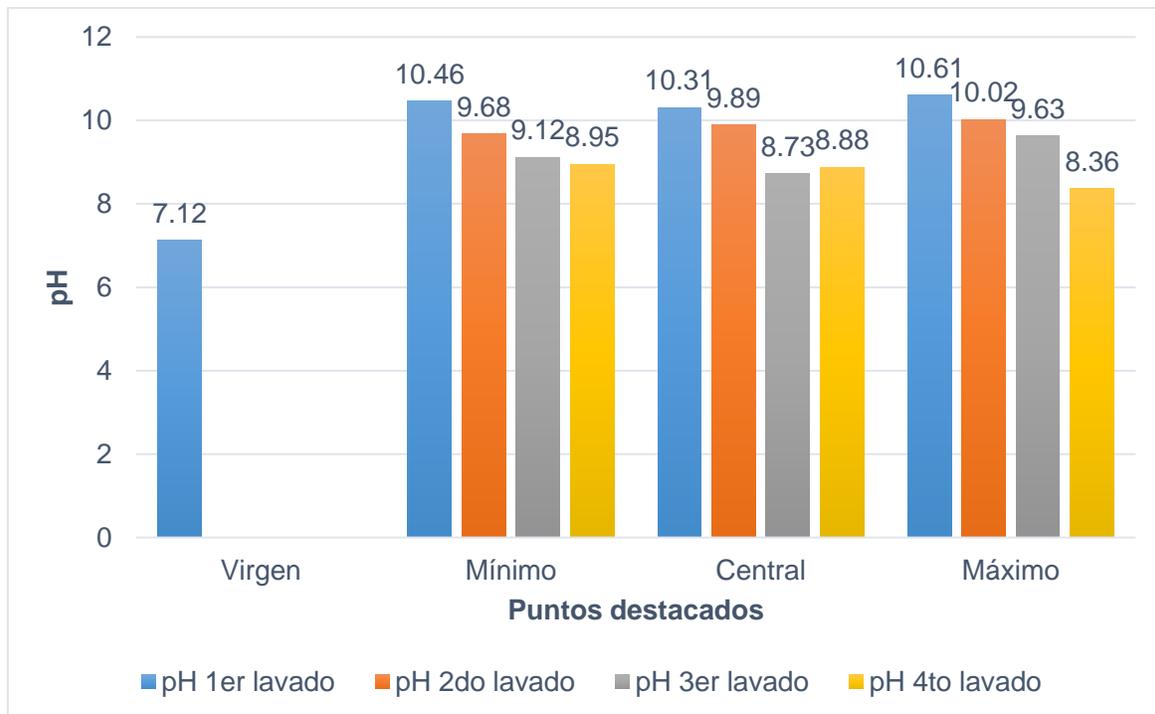


Figura 4.17. Cambio de pH durante los lavados a un aceite modelo.

IV.4.3 Rendimiento de la reacción

Al aplicar las condiciones encontradas para minimizar el agua de lavado necesarias para un aceite de cocina virgen, con este aceite modelo se perdió rendimiento, ya que como se observa (Figura 4.18), la diferencia entre aceite virgen y aquel con la mayor perturbación planteada en el presente diseño significa una pérdida cercana al 20%. Sin embargo, se podría considerar como una opción factible, debido a que actualmente el biodiesel producido por catálisis básica homogénea requiere de una cantidad similar de agua de lavado (Figura 4.16) que un aceite virgen.

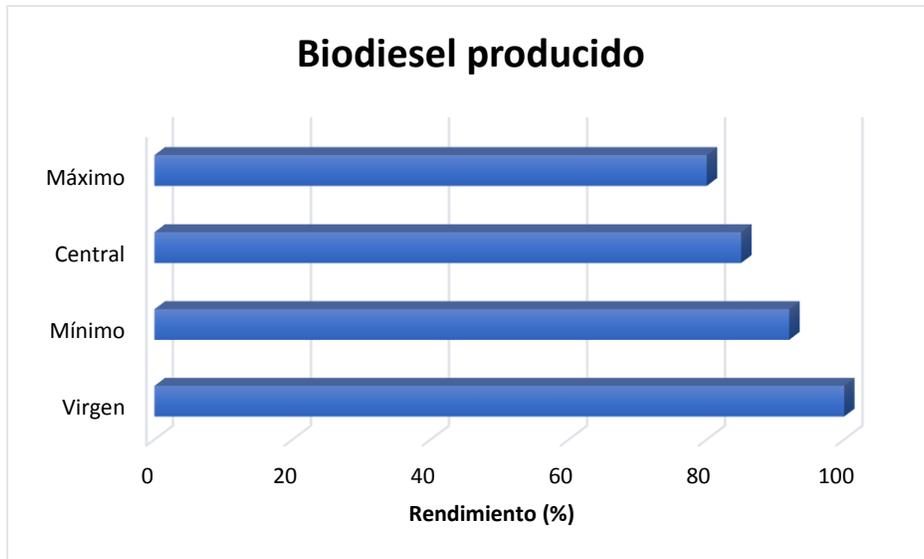


Figura 4.18. Comparación de rendimiento en la producción de biodiesel para un aceite modelo.

Conclusiones

El mecanismo propuesto en el presente proyecto es una nueva forma de describir la transesterificación de los triglicéridos, con el conocimiento de los compuestos intermedios a lo largo del tiempo de reacción. Se destacó que la producción y el consumo de metóxido de sodio muestran que la reacción inorgánica se está produciendo a lo largo de todo el tiempo experimental; por lo tanto, el hidróxido de sodio desempeña el papel de reactivo en lugar de actuar como catalizador. Además, no es necesario "preparar" un lote de la solución básica antes de la adición al triglicérido, porque la reacción inorgánica puede tener lugar simultáneamente a la de transesterificación, tan pronto como se recupera el hidróxido de sodio (pasos 2, 3, y 4, ilustrado en el presente trabajo) y hay metanol disponible en la mezcla de reacción.

Durante el acotamiento del diseño de experimentos para el aceite virgen se encontró un punto que requiere un solo lavado neutralizar el biodiesel, mismo que permite reducir la cantidad de los reactivos significativamente como se muestra en el documento.

Incluso el experimento 6 del diseño de experimentos para el aceite modelo correspondiente al mínimo (punto 0) aumentará drásticamente la cantidad de ácidos grasos libres lo que llevará a un proceso de menor rendimiento y de mayor gasto en recursos como el del agua para la etapa de lavado y neutralización del producto a almacenar, por lo que es necesario buscar un pretratamiento inteligente que no requiera una inversión energética mayor para que el proceso sea factible.

Así, las mejores condiciones de operación para producir biodiesel se encuentran a 46°C, metanol in situ 7.5%, el NaOH se redujo más de la mitad de lo propuesto en el primer diseño de experimentos a 0.00035 moles. Estas condiciones de operación favorecen la reducción del agua de lavado. Sin embargo, el rendimiento se reduce al 87%

Sugerencias de trabajo a futuro

- Se recomienda llevar a cabo una caracterización del aceite en diferentes momentos de la reacción mediante el uso de un cromatógrafo para poder conocer puntualmente el avance de la reacción.
- Además, plantear un pretratamiento para los aceites de desecho que no requiera una gran inversión energética y que comprometa el rendimiento de la reacción.

- Probar las condiciones de operación encontradas en el presente trabajo a diferentes mezclas de aceite de desecho obtenidas de diversas fuentes, teniendo que ser estas previamente caracterizadas para poder conocer qué clase de proceso convendrá llevar a cabo.
- Aplicar el diseño de experimentos para el aceite modelo a un proceso de pretratamiento por esterificación ácida, para encontrar la región que opere con la cantidad mínima del catalizador elegido.

Referencias

- Aca A., Campos M.G. y col. (2009). Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel. *Superficies y vacío*, 15-19.
- 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.
- Balat, M. (2010). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - a review of current work. *Energ. Convers. Manage*, 1479-1492.
- Berríos, M., & Skelton, R. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemesry Journal Engineering*, 459-465.
- Bondioli P, G. A. (1995). Storage stability of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*, 72:699-702.
- Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Rothwell, I. P., & Singh, A. (2001). Homometallic alcoxides. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals; academic press: San Diego*, 3-181.
- Bulla-Pereira, E. A. (2014). Diseño del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites de fritura. Bogotá, Colombia.
- Canakci M, V. G. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans Am Soc Agric Eng*, 44:1429-36.
- Corradini, E. F. (s.f.). *Biodiesel: El pasado del futuro*.
- CORRO, G., TELLEZ, N., JIMÉNEZ, T., TAPIA, A., BAÑUELOS, F., & VÁZQUEZ CUCHILLO, O. (2011). Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO₂ for esterification step. *Catalysis Today*, 116-122.
- Cuellar-Palmeros, A. (2008). *Preparación de biodiesel utilizando catalizadores heterogéneos y etanol*. Xalapa, Veracruz.
- da Silva RB, L. N. (2008). Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils A new route for biodiesel syntheses. *Bioresour Technol*, 99:6793-8.
- Dennis Y.C. Leung, X. W. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083-1095.
- Dermibas, A. (1998). Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. *Fuel*, 77:1 1117-20.
- Dermibas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conserv Manage*, 49:125-30.
- Dermibas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conserv Manage*, 49:125-30.

- Di Serio M, C. M. (2007). Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Appl Catal A: Gen*, 320:1-7.
- Dizge N, A. C. (2009). Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. *Bioresour Technol*, 100: 1983-91.
- Dizge N, K. B. (2008). Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase. *Biomass Bioenergy*, 32:1274-8.
- Eevera T, R. K. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renew Energy*, 34:762-5.
- Eevera T, Rajendran K, Saradha S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renew Energy*, 34:762-5.
- El-Kattan, Y. M. (2015). Sodium Methoxide. In *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*.
- Freedman B, P. E. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J Am Oil Chem Soc*, 61: 1638-43.
- G. Vicente, M. Martínez y J. Aracil. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous basic catalysts systems. *Biosource Technology*, 297-305.
- Goodrum JW, G. D. (2003). Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Biomass Bioenergy*, 24: 249-256.
- Gui MM, L. K. (2008). Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, 33: 1646-53.
- Haas, M. (2005). Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. *Fuel Process Technol*, 86:1087-96.
- Han, H. W., Cao, W. L., & C., Z. J. (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochem*, 3148-3151.
- Harrington, K. (1986). Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. *Biomass*, 9:1-17.
- Heisel, P., & Bergheimer, E. (1935). *U.S. Patente nº 2,000,329*.
- Issariyakul T, K. M. (2008). Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chem Eng*, 140: 77-85.
- Kawashima A, M. K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresour Technol*, 100: 4690-6.
- Kaya C, H. C. (2009). Methyl ester of peanut (*Arachis hypogea* L.) seed oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Renew Energy*, 34:1257-60.

- KIWJAROUN, C., TUBTIMDEE, C., & PIUMSOMBOON, P. (2009). Studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. *Journal of Cleaner Production*, 143-153.
- Kulkarni, M., & Dalai, A. (2006). Waste Cooking Oils. An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2901-2913.
- Lam, M., Lee, K., & Mohamed, A. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A Review. *Biotechnology Advances*, 500-518.
- Lapuerta M, F. J. (2009). Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*, 37:4337-44.
- Lee I, J. L. (1995). Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *J Am Oil Chem Soc*, 72:1155-60.
- Leung DY, G. Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, 87: 883-90.
- Leung DY, K. B. (2006). Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresour Technol*, 97:250-6.
- Lin YC, Lee WJ, Wu TS, et al. (2006). Comparison of PAH and regulated harmful matter emissions from biodiesel blends and paraffinic fuel blend on engine accumulated mileage test. *Fuel*, 1307-13.
- Liu X, H. H. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87: 216-21.
- Lou W, Z. M. (2008). Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresour Technol*, 99:8752-8.
- Ma F, H. M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*, 70:1-15.
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2008). Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Process Tech.*, 89:8 740-748.
- Marchetti, J., Miguel, V., & Errazu, A. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1300-1311.
- Marmesat, S., Velasco, J., Márquez-Ruiz, G., & Dobarganes, M. C. (2007). A rapid method for determination of polar compounds in used frying fats and oils. *Grasas Aceites*, 58(2), 179-184.
- McCarthy P, Rasul M and Moazzen S. (2011). Comparison of the performance and emissions of different biodiesel blends against petroleum diesel. *International Journal of Low Carbon Technologies*, 255-260.

- Mudge SM, P. G. (1999). Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. *Spill Sci Technol Bull*, 5:353-5.
- Mudge SM, P. G. (1999). Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel preliminary results. *Spill Sci Technol Bull*, 5:353-5.
- Noureddini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74 (11), 1457-1463.
- Nuno, J. F. (2015). Process Simulation and Techno-Economic Analysis of the Production of Sodium Methoxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 156-167.
- Ozbay N, O. N. (2008). Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. *Fuel*, 87:1789-98.
- Qian WW, Y. L. (2008). Preparation of biodiesel catalyzed by KF/CaO with ultrasonic. In: Zhuang X, editor. *International conference on biomass energy technologies. Guangzhou, China*.
- Rao Y, X. B. (2009). Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry. *J Food Eng*, 93:249-52.
- Rodrigues Machado, E., Marmesat, S., Abrantes, S., & Dobarganes, C. (2007). Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. *Grasas Aceites*, 58 (3), 283-288.
- Ruíz-Arcos, Sandoval-Salas & Del Angel-Ramos. (2016). Evaluación del efecto de la cantidad de catalizador y relación de metanol/aceite para la producción de biodiesel a partir del Cocos nucifera L. *Revista de Energía Química y Física*, 46-55.
- Ruiz-Méndez, M. V., Marmesat, S., Liotta, A., & Dobarganes, M. C. (2008). Analysis of used frying fats for the production of biodiesel. *Grasas Aceites*, 59 (1), 45-50.
- Rywotycki, R. (2002). The effect of fat temperature on heat energy consumption during frying of food. *Journal of Food Engineering*, 54, 257-261.
- Sahoo PK, D. L. (2009). Process optimization for biodiesel production from *Jatropha Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel*, 2009;88:1588-94.
- San Jose Alonso J, L. S.-A. (2008). A note on the combustion of blends of diesel and soya, sunflower and rapeseed vegetable oils in a light boiler. *Biomass Bioenergy*, 32: 880-6.
- Schinas P, K. G. (2009). Pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece. *Biomass energy*, 24: 249-56.
- Schwab AW, B. M. (1987). Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel*, 66:1372-8.

- SEDICI. (2014). *Uso de agua en la purificación de biodiesel: optimización mediante el control de propiedades eléctricas de efluentes*. Argentina: Universidad Nacional de la Plata.
- SEMWAL, S., ARORA, A., BADONI, R., & TULI, D. (2011). Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 2151-2161.
- SENER. (2009). *Programa de introducción de bioenergéticos*. México: Gobierno Federal.
- Sharma, Y., Singh, B., & Upadhyay, S. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87, 2355-2373.
- Sheehan J, Camobreco V, Duffield J, et al. (1998). Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus. *National Renewable Energy Laboratory*.
- Shibasaki-Kitakawa N, H. H. (2007). Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol*, 98:416-21.
- Shimada Y, W. Y. (2002). Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. *J Mol Catal B:Enzim*, 17:133-42.
- Singh SP, S. D. (2009). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 200-16.
- Soriano NU, M. V. (2005). Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. *Eur J Lipid Sci Technol*, 107:689-96.
- Speidel HK, L. R. (2000). Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use. *Appl Biochem Biotechnol*, 84-86: 879-97.
- Sridhar, S. (1996). Electrodialysis in a non-aqueous medium: production of sodium methoxide. *J. Membr. Sci.*, 113, 73-79.
- Stamenkovic, O. S., Lazic, M. L., Todorovic, Z. B., Veljkovic, V. B., & Skala, D. U. (2007). The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour Tech*, 98 (14), 2688-2699.
- Suehara, K., KAWAMOTO, Y., FUJII, E., KOHDA, J., NAKANO, Y., & YANO, T. (2005). Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 42-437.
- Tse, S. (1997). *U.S. Patente nº H001697*.
- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel processing technology*, 1097-1107.
- Varanda, M. G., Pinto, G., & Martins, F. (2011). Life cycle analysis of biodiesel production. *Fuel processing technology*, 1087-1094.

- Wang Y, O. S. (2006). Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Mol Catal A: Chem*, 252:107–12.
- Winayanuwattikun P, K. C. (2008). Potential plant oil feedstock for lipase-catalyzed biodiesel production in Thailand. *Biomass Bioenergy*, 32:1279-86.
- Wu-Wenmiao. (2009). a study of emission performance of a diesel engine fueled with five typical methyl ester biodiesels. *Atmos-Environ*, 1481-5.
- Yu, L. a. (2015). Conversion of waste cooking oils into environmentally friendly biodiesel. *Springer Plus*, 4(Suppl 2):P7.
- Zhang Y, D. M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour Technol*, 90:229–40.
- Zheng M, M. M. (2008). Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*, 87:714–22.
- Zubr, J. (1997). Oil-seed crop: Camelina sativa. *Ind Crops Prod*, 6:113–9.

Anexos

Glosario

Nomenclatura

TG Triglicérido.

DG Diglicérido.

MG Monoglicérido.

G Glicerol.

TG* Complejo de transición formado entre el triglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

DG* Complejo de transición formado entre el diglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

MG* Complejo de transición formado entre el monoglicérido el ion metóxido y un mol de agua.

AGL Ácidos grasos libres.

WCO Waste Cooking Oil.

FAME Fatty Acid Methyl Ester.

RME Rapeseed Methyl Ester.

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.

Bioremediación: es el uso de seres vivos para restaurar ambientes contaminados. Es un concepto que no se debe confundir con depuración. La depuración es la eliminación, ya sea por métodos físico/químicos o biológicos, de un contaminante antes de que éste alcance el medio ambiente.

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.

Catálisis Homogénea: Es aquella catálisis en la que los catalizadores están en la misma fase que los reactivos. Actúan cambiando el mecanismo de reacción. Es decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable.

Catálisis Heterogénea: Es un término químico que describe la catálisis cuando el catalizador está en una fase diferente (es decir sólido, líquido y gas) a los reactivos.

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

Caudal: Cantidad de agua que lleva una corriente o que fluye de un manantial o fuente.

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.

Efluente: Agua u otro líquido residual, parcial o completamente tratado o en su estado natural que, fluye de un depósito, estanque, planta de tratamiento o planta industrial.

Electrodiálisis: Procedimiento de separación de los iones de una disolución en presencia de un campo magnético empleando para ello unas membranas que tienen la propiedad de permitir el paso de los iones de un signo y no los de signo contrario.

Metoxilación: Es la modificación de un compuesto por la adición de uno o más grupos metoxi-(-OCH₃).

Solvatación: Es una interacción de un soluto con un solvente que conduce a la estabilización de las especies del soluto en la solución. También puede referirse a estado solvatado, donde un ion en una solución está acomplejado por moléculas del solvente.

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 gliceroles 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.

SM