



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

Facultad de Ingeniería Química

Instituto De Investigación De Ingeniería Química

OCT 2012



“OBTENCION DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITES VEGETALES USADOS”

INFORME FINAL

Presentado por

ING° MARIA ESTELA TOLEDO PALOMINO

Periodo de Ejecución

24 Meses

RESOLUCION N° 0396-2010-CFAIQ

RESOLUCION N° 1207-2010-R

01- NOVIEMBRE 2010 / 31 -OCTUBRE 2012

CALLAO - PERU

2012

111Q
May
04-10-2012
13:38h
132

my

INDICE

	Pág
SUMMARY	01
RESUMEN	02
I. INTRODUCCIÓN	03
1.1. PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA	03
1.2. ENUNCIADO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	04
1.3. OBJETIVOS FR LA INVESTIGACIÓN	04
1.3.1. Objetivo General	04
1.3.2. Objetivos Específicos	04
1.4. IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	05
1.5. ENUNCIADO DE LA HIPÓTESIS	06
II. MARCO TEORICO	07
2.1. GENERALIDADES	07
2.2. BIODIESEL	09
2.2.1. Historia	10
2.2.2. Ventajas	12
2.2.3. Desventajas	15

ny

2.3.	MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCION DE BIODIESEL	19
2.3.1.	Aceites vegetales tradicionales	20
2.3.2.	Materias primas alternativas	20
2.3.3.	Aceites de fritura usados	23
2.3.4.	Grasas animales	25
2.3.5.	Microalgas	26
2.4.	ACEITES Y GRASAS	27
2.4.1.	Acidos grasos	27
2.4.2.	Acidos grasos Omega 3 y Omega 6	28
2.4.3.	Isomería de los ácidos grasos presentes en los lípidos simples	30
2.4.4.	Lípidos simples	33
2.4.5.	Propiedades físicas de los ácidos grasos	35
2.4.6.	Glicéridos	36
2.5.	METODOS DE OBTENCION DE BIODIESEL	38
2.5.1.	Transesterificación	38
III.	MATERIALES Y METODOS	45
3.1.	ANALISIS FISICOQUIMICO DEL ACEITE USADO	45
3.1.1.	Densidad Relativa	45
3.1.2.	Indice de Refracción	46
3.1.3.	Indice de acidez	46

mf

3.2.	OBTENCION DE BIODIESEL	48
3.2.1.	Metodología	48
3.2.2.	Experimentación preliminar	49
3.2.3.	Transesterificación con metanol	49
3.2.4.	Diseño experimental	50
3.3.	CARACTERIZACION DEL BIODIESEL	52
3.3.1.	Lavado	52
3.3.2.	Determinación de la viscosidad	53
3.3.3.	Número ácido	54
3.3.4.	Contenido de agua	54
3.3.5.	Contenido de éster	55
3.3.6.	Contenido de sodio y potasio	55
IV.	RESULTADOS	56
4.1.	RESULTADOS DEL ANÁLISIS FISICO QUÍMICO DEL ACEITE USADO	56
4.1.1.	Densidad Relativa	56
4.1.2.	Indice de Refracción	57
4.1.3.	Indice de acidez	57
4.2.	RENDIMIENTO DE LA OBTENCION DE BIODIESEL	58
4.2.1.	Efecto de la concentración de catalizador	58
4.2.2.	Efecto de la relación molar metanol/aceite	58

mf

4.2.3. Efecto de la temperatura de reacción	59
4.2.4. Efecto del tiempo de reacción	59
4.3. CARACTERIZACION DEL BIODIESEL	60
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	61
VI. REFERENCIALES	64

mf

SUMMARY

The objective of this investigation was to study the transesterification of vegetable oils used, using methanol and NaOH as catalysts. A factorial design was carried out, taking into account four variables: temperature, percentage of catalyst, relation methanol/oil (RMA) and reaction time.

This study will be carried out in four stages: i) preliminary experimentation; ii) transesterification; iii) development of factorial design ($^{\circ}\text{T}$, % Catalyst, RMA and reaction time); iv) biodiesel characterization..

In conclusion, the variables to convert vegetable oils used in biodiesel are: 0,5% of catalyst, temperature 65°C , reaction time 15 minutes, relation metanol/oil 6:1.

Keywords: transesterification, biodiesel, vegetable oils used, basic catalyst, factorial design.



RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue estudiar la reacción de transesterificación a partir de aceites vegetales usados, usando metanol y NaOH como catalizador. Se realizó un diseño factorial de experimentación en el que se analizaron cuatro variables del proceso: temperatura, porcentaje de catalizador, relación metanol/aceite y tiempo de reacción.

La investigación se llevará a cabo en cuatro etapas: i) experimentación preliminar; ii) proceso de transesterificación; iii) desarrollo del diseño experimental ($^{\circ}\text{T}$, % Catalizador, RMA y tiempo de reacción); iv) caracterización del biodiesel.

En conclusión los parámetros propuestos para una óptima conversión del aceite vegetal usado son: 0,5% de catalizador basado en el peso, la temperatura 65°C , tiempo de reacción de 15 minutos, la relación molar de 6:1.

Palabras clave: transesterificación, biodiesel, aceite vegetal usado, catálisis básica, diseño experimental.

I. INTRODUCCION

1.1. PRESENTACIÓN DEL PROBLEMA

Durante años, los combustibles fósiles se han posicionado como la principal fuente de producción de energía; no obstante, el consumo creciente y la disminución de sus reservas han hecho necesaria la búsqueda e implementación de procesos que involucren fuentes de energía renovables.

El consumo de combustibles tradicionales, tales como el petróleo y sus derivados, el carbón, el gas natural deben ser reemplazados por los biocombustibles. El alcohol carburante, el biodiesel y el hidrogeno tienen un mercado creciente y sus líneas de investigación se han intensificado.

Los aceites vegetales usados son reciclados para fabricar jabones de baja calidad, alimento para animales etc. y en algunos casos vertidos al alcantarillado o también recuperados para ser utilizados en puestos de comidas rápidas, hecho que representa un gran riesgo para la salud de los consumidores. El uso inadecuado que se le ha dado a los aceites vegetales usados indica que se deben establecer alternativas viables para su aprovechamiento en otras áreas. La exposición del aceite a altas temperaturas así como su reutilización genera cambios graduales en su composición química y física así como en sus propiedades organolépticas que afectan la calidad de los alimentos y del aceite en sí.

El aprovechamiento de productos naturales o residuos vegetales para generar energía es cada vez más común, en especial cuando escuchamos que el planeta se contamina a causa de los gases que emiten los vehículos. Uno de esos combustibles biodegradables, renovables y que pueden ser producidos de manera doméstica e industrial es el biodiésel, el cual se puede fabricar de manera sencilla con aceites vegetales o a partir del reciclado de grasas de los restaurantes.

1.2. ENUNCIADO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

¿Cuáles son los parámetros como temperatura, relación molar metanol/aceite, cantidad de catalizador para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales usados?

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. Objetivo General

Determinar los parámetros para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales usados.

1.3.2. Objetivos Específicos

- 1) Evaluar las características fisicoquímicas de los aceites vegetales usados.
- 2) Determinar los parámetros para la transesterificación de aceites vegetales usados para la obtención de biodiesel

mf

- 3) Caracterizar el biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales usados.

1.4. IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El desarrollo del tema de investigación permitirá determinar los parámetros para la obtención de biodiesel a partir de aceites usados y así poder usarlo como combustible alternativo.

Cualquier aceite vegetal o grasa animal nuevos o usados pueden ser utilizado para la producción de biodiesel, la identificación puede ser simple en la base de los ácidos grasos libres. Si los aceites vegetales y grasas animales tienen hasta 4% de ácidos grasos libres, entonces un proceso con catalizador alcalino normal se puede utilizar. El uso inadecuado que se le ha dado a los aceites vegetales usados indica que se deben establecer alternativas viables para su aprovechamiento en otras áreas como la obtención de biodiesel.

El presente trabajo es de interés actual porque debido a los problemas de contaminación ambiental, este biocombustible no incrementa los niveles de CO_2 en la atmósfera, proporciona una fuente de energía reciclable y por lo tanto inagotable, Se podrían reducir los excedentes agrícolas que se han venido dando en las últimas décadas, mejora la competitividad al no tener que importar fuentes de energía tradicionales.

ref

1.5. ENUNCIADO DE LA HIPÓTESIS

La determinación de los parámetros del proceso de transesterificación de aceites vegetales usados para la obtención de biodiesel, garantizará su calidad-

Variables Independientes

- Las características fisicoquímicas de los aceites vegetales usados.

Variables Dependientes

- Los parámetros del proceso de transesterificación de los aceites vegetales usados.
- La caracterización del biodiesel.

fm

II. MARCO TEORICO

2.1. GENERALIDADES

Los cultivos energéticos son la base de los biocombustibles y éstos se pueden cultivar en cualquier parte del mundo. Es por eso que pueden ser una parte de la solución para la autosuficiencia energética de cualquier región o cualquier país. En definitiva, potenciando la producción de biocombustibles se contribuye a redistribuir la riqueza y a minimizar la dependencia de los combustibles fósiles (BENAVIDES, 2007).

Sin embargo su utilización también implica toda una serie de problemas o inconvenientes de carácter socioeconómicos y medioambientales negativos que es preciso puntualizar para tomar decisiones responsables en cualquier proyecto.

Una contribución positiva de la producción y uso de biocombustibles depende en gran medida de criterios ambientales relacionados con la localización de las actividades productivas (el uso actual de los terrenos y de las medidas tecnológicas aplicadas) y de los impactos ambientales de los proyectos de inversión en cada una de las fases de la cadena productiva (Análisis de Ciclo de Vida) de los biocombustibles (cultivo, extracción, producción-transformación, transporte, almacenamiento, distribución y consumo (CANACKCI, 2008)

mf

Frente a las emisiones de gases de efecto invernadero, los biocombustibles pueden jugar un rol muy importante en la reducción de estas emisiones, en especial las de CO₂, dependiendo del proceso de producción.

Los aceites y las grasas han sido reconocidos como nutrientes esenciales tanto en las dietas animales como humana (BENAVIDES, 2007).

Constituyen la fuente de energía más conocida, aportan ácidos grasos esenciales (que son precursores de importantes hormonas, las prostaglandinas) influyen en gran medida sobre la sensación de saciedad tras la comida, transportan vitaminas liposolubles y hacen los alimentos más apetitosos.

Las grasas y aceites están presentes en cantidades variables en muchos alimentos.

Las principales fuentes de grasa en la dieta son las carnes, los productos lácteos, el pollo, el pescado, los frutos secos, las grasas y aceites vegetales.

Actualmente el consumo de grasas constituye alrededor del 34% de las calorías totales de la dieta.

Las grasas y los aceites son predominantemente triésteres de ácidos grasos y glicerol, llamados comúnmente triglicéridos.



- Son insolubles en agua
- Solubles en la mayoría de solventes orgánicos
- Menos denso que el agua
- A temperatura ambiente varían de consistencia desde líquidos a sólidos
- Cuando aparecen sólidos se les denomina "GRASAS" y cuando son líquidos "ACEITES"

2.2. BIOSIESEL

El biodiesel o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de autoignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos (GUERRERO, 2003).

El uso del biodiesel como combustible y aditivo ha sido aprobado en Estados Unidos por la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA). Ha sido catalogado como un combustible limpio, siempre y cuando sus características físico-químicas se encuentren dentro de las especificaciones de las normas europeas. La norma estándar es la UNE EN 14214 (en el caso de Norteamérica la norma estándar es la ASTM D6751).

La mezcla de biodiesel-diesel más común es la que tiene 20% de biodiesel y 80% de diesel, más conocida como B20. Pero en algunos países



industrializados ha sido usado con eficacia en mayores proporciones (B30), e incluso en su forma pura (B100). El biodiesel también se usa como combustible para calefacción.

Los aceites vegetales (y también las grasas animales) están constituidos por moléculas (ésteres) de ácidos grasos y glicerol. A este último los aceites y grasas le deben su elevada viscosidad. Mediante la transesterificación se reemplaza el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente ("más ligero"), usualmente metanol o etanol, formando moléculas más pequeñas (ésteres monoalquílicos o FAME) con una viscosidad similar a la del combustible diesel derivado del petróleo (ver Tabla 1). También se produce glicerina como subproducto, sustancia que tiene numerosos usos en diversas industrias (GUERRERO, 2003).

2.2.1. Historia

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores de combustión interna data de 1895, cuando Rudolf Diesel desarrollaba su motor. En la presentación del motor diesel en la Exposición Mundial de París en 1900, el Ing. Diesel usó aceite de maní como combustible.

Sin embargo la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diesel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización del combustible y se obtenía

Sin embargo la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diesel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización del combustible y se obtenía una combustión incompleta. También debido al alto punto de ignición de los aceites vegetales y su tendencia a oxidarse térmicamente complicó su uso, debido a la formación de depósitos en las boquillas de los inyectores y una disminución de la lubricidad. No obstante se intentó modificar sus propiedades para aproximarse a las del diesel por medio de otros métodos como la dilución o microemulsión, la pirólisis o la transesterificación. Pero el bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que enseguida el diesel ocupase el lugar preferencial y se abandonase el aceite como alternativa (GUERRERO, 2003).

Paradójicamente, el resurgimiento de la idea de Diesel de emplear aceites vegetales en sus motores, empieza a cobrar fuerza nuevamente hacia finales del siglo XX, esta vez bajo la forma de biodiesel (que no es sino aceite vegetal modificado) impulsado principalmente por preocupaciones ambientales relacionadas con el cambio climático y la necesidad de encontrar alternativas al uso de combustibles fósiles. Hasta hace pocos años era posible identificar otras motivaciones, además de las ecológicas, para impulsar su uso en diferentes regiones; por ejemplo, los excedentes de la producción de soja en los Estados Unidos, o los excedentes de la producción agraria en Europa que impulsaron la política de poner tierras en

descanso para no afectar los precios de los productos agrícolas. No obstante, requería aún de importantes subsidios o exenciones tributarias para asegurar su viabilidad, ya que los precios de los aceites vegetales eran sustancialmente mayores que los del diesel.

Fue con la gran subida de los precios del petróleo a partir del 2004, y en julio de 2008 (133.90 dólares el barril de Brent) que los precios de los aceites vegetales y las grasas animales se empiezan a equiparar con los del diesel y generan este reciente *boom* de los biocombustibles líquidos a nivel mundial, que incluye también al bioetanol (que es básicamente etanol o alcohol etílico), el cual puede utilizarse como complemento o sustituto de la gasolina.

2.2.2. Ventajas

Actualmente los países de la Unión Europea, Estados Unidos, Francia, Brasil, Argentina y Colombia entre muchos otros, han apoyado la utilización de biocombustibles con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsar la descarbonización de los combustibles del transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento, desarrollar alternativas al petróleo a largo plazo, utilizar tierras ociosas y reforestar la capa vegetal. Se espera también que el incremento de la producción de biocombustibles ofrezca nuevas oportunidades para diversificar la renta y el empleo en las zonas rurales o de bajos recursos .

- Disminución en emisiones contaminantes

Un estudio hecho por la EPA (Environmental Protection Agency) en el año 2002, muestra que la utilización de este biocombustible presenta ventajas medioambientales, ya que usándolo puro se logra una reducción del 90% de hidrocarburos (HC) y una reducción del 75-90% en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). De igual manera reduce las emisiones de dióxido de carbono (78% menos) y dióxido de azufre (SO₂), material particulado (MP), metales pesados, monóxido de carbono (CO), y compuestos orgánicos volátiles. Por otro lado el biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NO_x) dependiendo del método de medición y del tipo de motor. Según Knothe (2006) lo que favorece este aumento son los aceites que tienen una gran composición de ácidos insaturados.

- Compatibilidad y seguridad

El biodiesel, además de provenir de una fuente renovable, puede ser almacenado en los mismos lugares donde se almacena el diesel de petróleo sin necesitar cambios de infraestructura. Es un combustible más seguro y fácil de manipular debido a su alto punto de ignición (flash point) (aproximadamente 150°C) comparado con el del diesel que es aproximadamente 60°C.

Ref

- Lubricidad

El contenido de oxígeno del biodiesel mejora el proceso de combustión y disminuye su potencial de oxidación. La eficiencia de combustión es más alta que el diesel debido al aumento de homogeneidad de la mezcla oxígeno con el combustible durante la combustión. El biodiesel contiene 11% de oxígeno en peso y no contiene azufre. Por esta razón el uso de biodiesel puede extender la vida útil de los motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible de diesel de petróleo, mientras el consumo, encendido, rendimiento, y el par del motor (torque) varían muy poco respecto a sus valores normales.

- Biodegradabilidad y toxicidad

El biodiesel es no tóxico y se degrada 4 veces más rápido que el diesel de petróleo. Su contenido de oxígeno mejora el proceso de degradación. Los estudios de biodegradabilidad de varios tipos de biodiesel en ambientes acuáticos reportaron una fácil degradabilidad para todos ellos. Después de 28 días todos los biodiesel fueron biodegradados en un 77%-89%, mientras que el combustible diesel sólo lo hizo en un 18%.

La mezcla de biodiesel con diesel o con gasolina incrementa la biodegradabilidad del combustible, debido a efectos sinérgicos de

by

cometabolismo. Así, el tiempo necesario para alcanzar un 50% de biodegradación se reduce de 28 a 22 días en el caso del B5 (mezcla de 5% de biodiesel y 95% de diesel) y de 28 a 16 días en el caso del B20.

2.2.3. Desventajas

Los problemas técnicos del biodiesel se relacionan con su alta viscosidad, menor poder calorífico, comportamiento deficiente a bajas temperaturas, ligero aumento en las emisiones de NOx, coquización del inyector, desgaste en el motor y mayor dilución en el lubricante del motor. Además su mayor problema es el alto costo y la disponibilidad de la materia prima. Algunos sectores han hecho cuestionamientos sociales y responsabilizan a este biocombustible el aumento en el precio de los alimentos y la deforestación de zonas selváticas.

- **Mayor viscosidad**

Debido a que el biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diesel pueden existir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores. Si el spray es alterado por el flujo de combustible se puede generar una coquización del inyector o dilución del lubricante.

- Desempeño mecánico

La potencia del motor disminuye porque el poder calorífico inferior (P.C.I.) del biodiesel es menor. El calor de combustión se reduce en aproximadamente 12% debido a la presencia de oxígeno dentro de la molécula, esto disminuye el par y la potencia en cerca de 10%, principalmente por la reducción en el calor de combustión. De igual manera esta disminución repercute en un mayor consumo de combustible para lograr el mismo desempeño utilizando combustible diesel.

- Emisiones de NOx

El biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NOx) dependiendo de la materia prima del biodiesel. Se encontró que a mayor grado de insaturación de las materias primas para biodiesel (por ejemplo, colza y soja) se producían mayores emisiones de NOx.

- Comportamiento a bajas temperaturas

El biodiesel presenta problemas para funcionar a bajas temperaturas. Generalmente, los Puntos de Congelación (PC), Puntos de Nube (PN), así como el Punto de Obstrucción por Filtros Fríos (POFF) son desde ligeramente superiores a muy superiores dependiendo del origen del éster (soja, girasol o palma). Los

fm

glicéridos saturados producen cristalizaciones a temperaturas relativamente bajas y aumentan el punto de nube y el POFF. Por ejemplo el biodiesel producido a partir de aceite de palma tiene un punto de obstrucción de filtro frío de +11°C y punto de nube +13°C [32]. Estos valores impiden su utilización en temporadas invernales pero sí en verano o en países tropicales.

- Dilución del lubricante

El aceite de motor (lubricante) puede degradarse mucho más rápido si el combustible utilizado es biodiesel en vez de diesel. El biodiesel tiende a disolverse más fácilmente en el lubricante que el diesel. La dilución que se produce por el biodiesel en el aceite hace que la viscosidad disminuya en las primeras etapas (dilución del combustible). En etapas posteriores aumenta con el tiempo (oxidación del lubricante) debido a la formación de depósitos y lacas, causadas por la tendencia del biodiesel a la oxidación y polimerización del lubricante, debido a la presencia de dobles enlaces en su estructura. Por estas razones se recomienda utilizar un lubricante que tenga una capacidad dispersante superior a la utilizada con el diesel, de lo contrario se recomiendan cambiar el aceite lubricante en períodos más cortos que utilizando un diesel normal.

- Problemas de corrosión

Pueden aparecer algunos problemas debido a corrosión y partículas de desgaste en el tanque, que hay que tener en cuenta no sólo en lo que afecta al motor, sino también respecto a la instalación especialmente cuando se utiliza biodiesel puro (B100). Algunos materiales se deterioran con el biodiesel: pinturas, plásticos, gomas, etc. Es por eso que las juntas de nitrilo en contacto con el biodiesel se disuelven, por lo que se deben sustituir por las de teflón u otros que son más resistentes. De igual manera si se utiliza B100 se recomienda que las pinturas del depósito de combustible y demás partes en contacto con el combustible se sustituyan por otras acrílicas.

- Estabilidad a la oxidación

Si el biodiesel proviene de un aceite con alta concentración de ácido linolénico (C18:3) o en general ácidos insaturados (soja, colza o girasol) presentará problemas de estabilidad a la oxidación debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel. La utilización de recipientes que contengan cobre, cinc, plomo o alguna combinación de estos tres afecta de manera muy negativa a la estabilidad ya que forma gran cantidad de sedimentos, depósitos en los inyectores y colmatación en los filtros. Por tal motivo se recomienda usar materiales de zinc o acero preferiblemente.

- Precio

El biodiesel es una alternativa tecnológica factible al diesel, pero actualmente el costo es 1.5-3 veces más costoso que el diesel en países desarrollados. La competitividad del biodiesel depende de las políticas que hagan los gobiernos, tales como subsidios y exención de impuestos, porque sin estas ayudas no es factible económicamente.

2.3. MATERIA PRIMA PARA LA OBTENCION DE BIODIESEL

Las principales materias primas para la elaboración de biodiesel son las semillas oleaginosas y sus aceites derivados. Se puede decir que la producción de biodiesel proviene mayoritariamente de los aceites extraídos de semillas oleaginosas tradicionales, especialmente girasol, soja, colza y palma. Sin embargo, cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel (aceites de fritura usados, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado, etc.). La producción de aceites vegetales es factible a partir de más de 300 especies diferentes. Sin embargo las condiciones climáticas, geográficas, el rendimiento de cultivo, el contenido en aceite y la necesidad de mecanizar la producción limitan actualmente las plantas oleaginosas rentables a unas cuantas especies.

El reto para cualquier país o región consiste en la implementación de procesos basados en materias primas autóctonas, los cuales se deben

Wf

optimizar para obtener un biodiesel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo, pero que cumpla con las especificaciones internacionales de calidad para su uso como combustible en motores diesel.

A continuación se detallan las principales materias primas para la elaboración del biodiesel.

2.3.1. Aceites vegetales tradicionales (1ª generación)

Se denominan biocombustibles de primera generación al etanol y al biodiesel obtenidos a partir de cultivos energéticos tradicionales; y de segunda generación a los obtenidos a partir de especies vegetales que no entren en competencia directa con el mercado alimentario, o residuos vegetales o animales.

Los productos utilizados para la producción de biodiesel denominados "de primera generación", son obtenidos principalmente a partir de semillas oleaginosas mundialmente conocidas, como la soja, girasol y palma.

2.3.2. Materias primas alternativas (2ª generación)

Además de las cuatro grandes oleaginosas (colza, girasol, soja y palma), también existen otras plantas de aceites comestibles con las cuales es posible producir biodiesel como los aceites de coco, maní,

algodón [90], mostaza, oliva, etc. Sin embargo estos cultivos han sido fuertemente cuestionados por algunos sectores, ya que se les acusa de competir con la alimentación, de hacer un extensivo uso de la tierra, así como de la necesidad de irrigación, fertilización y control (herbicidas y plaguicidas).

Pero el principal problema de estas oleaginosas es su precio, debido a que el costo del aceite representa un 75 a 85% del precio total del biodiesel. Sin embargo la demanda de la producción de biodiesel en todo el mundo crece exponencialmente debido a las nuevas leyes gubernamentales que ordenan la utilización de un 10% de energías renovables para el 2010 en la mayoría de los países. Paradójicamente, incluso combinando las producciones de las materias primas predominantes, no serían suficientes para suplir la demanda mundial de biodiesel.

Además de los aceites vegetales convencionales, existen otras especies más adaptadas a las condiciones del país donde se desarrollan y podrían estar mejor posicionadas en el ámbito de los cultivos energéticos. La búsqueda de nuevas materias primas que no compitan con el mercado de la alimentación es un tópico que despierta gran interés. Pero además una oleaginosa alternativa ideal para la producción de biodiesel debe caracterizarse por una gran adaptabilidad climática a la región donde se cultiva (lluvias o sequías, tipo de suelo, latitud, etc.), disponibilidad regional, alto contenido de aceite, bajo

contenido de ácidos grasos libres, compatibilidad con la estructura existente en el campo, bajas necesidades agrícolas (fertilizantes, agua, pesticidas), crecimiento definido por temporada, maduración uniforme de su cosecha, mercado potencial para los subproductos y la habilidad de crecer en tierras no deseables para la agricultura y/o fuera de temporada de los cultivos tradicionales.

Una gran variedad de oleaginosas han sido evaluadas con el objetivo de encontrar una alternativa económicamente viable, que compita con los precios del petróleo y que además sea una solución sustentable que cumpla consideraciones técnicas, éticas y económicas y sociales para la producción de biodiesel. Algunas de ellas son: *Jatropha curcas*, *Pongamia pinnata*, *Ricinus communis* (aceite de castor), *Cynara cardunculus* (cardo), *Arachis hipogea* L. (aceite de maní), *Eruca Sativa* Gars, *Madhuca indica* (mahua oil), *Azadirachta indica* (Neem oil), *Calophyllum inophyllum* (nagchampa/polanga oil), *Hevea brasiliensis* (aceite de semilla de caucho), *Brassica carinata* (ethiopian mustard oil), *Carmelina sativa* (Gold of pleasure oil), *Asclepias syriaca* (milkweed oil), *Terminalia catappa*, *Cuphea* ssp. (cuphea), *Moringa oleifera*, *Nicotiana tabacum*, *Zanthoxylum bungeanum*, *Heterotropic microalgal*, *Melia azedarach*, *Balanites aegyptiaca*, *Terminalia catappa*, *Asclepias syriaca*, *Carthamus tinctorius*, *Sesamun indicu*, *Sclerocarya birrea*, *Cucurbita pepo*.

mf

2.3.3. Aceites de fritura usados

El aceite residual de cocina es uno de los grandes responsables de la contaminación del agua. Los aceites comestibles provenientes de materias primas como girasol, soja, oliva, maíz o palma, forman en la superficie del agua una película difícil de eliminar que afecta su capacidad de intercambio de oxígeno y altera el ecosistema (MEHER, 2006).

Las grasas animales y los aceites de cocina usados son conocidas como "grasas amarillas" si el nivel de {ácidos grasos libres es menor al 15% p/p, y "grasas oscuras o marrones" si el contenido de AGL es superior al 15% p/p.

La necesidad de refinado de algunos aceites vegetales no los hace económicamente factibles para la producción de biodiesel, debido al alto costo de la materia prima y de producción. El costo del aceite refinado representa un 75 a 85% del precio total del biodiesel.

Los aceites residuales de cocina usados son principalmente obtenidos de la industria de restaurantes o reciclados en sitios especiales. Puede no tener ningún costo o un 60% menos que los aceites refinados dependiendo de la fuente y la disponibilidad. Los aceites usados presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible.

Sin embargo, estos aceites tienen propiedades tanto del aceite crudo como del refinado. El calor y el agua aceleran la hidrólisis de los triglicéridos y aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite. El material insaponificable, la viscosidad y la densidad aumentan considerablemente debido a la formación de dímeros y polímeros, pero el índice de yodo y la masa molecular disminuyen.

A pesar de estos problemas los aceites reciclados son considerados como una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitarían los costes de tratamiento como residuo. Por estos motivos, una gran variedad de investigadores han trabajado con diferentes aceites de fritura reciclados desde hace más de 26 años (GUERRERO, 2003).

España es un gran consumidor de aceites vegetales, principalmente de oliva y girasol. Estos aceites presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Los datos de consumo en España se sitúan en torno al millón de toneladas, lo que implica una producción de aceites usados en torno a las 750000 toneladas al año. La estructura de este consumo se caracteriza por un peso muy elevado del sector hogar, alrededor del 70% del total, y el resto corresponde al sector hostelero e industrial. En España la Ley 10/98 de Residuos establece la prohibición de verter aceites

usados, lo cual es un incentivo más para su utilización en la fabricación de biodiesel.

2.3.4. Grasas animales

Esta materia prima incluye los subproductos (sebos) de una gran variedad de animales domésticos tales como vacas, aves, cerdos y peces. Incluso en esta categoría podemos incluir también algunas clase de insectos (*Aspongubus viduatus* y *Agonoscelis pubescens*) [62]. Las grasas animales son caracterizadas por contener un gran porcentaje de ácidos grasos saturados en comparación con los aceites vegetales. Esto afecta las propiedades del biodiesel y su comportamiento a bajas temperaturas, lo que representa un problema para operar en invierno. Por otro lado presentan un gran poder calorífico y un alto número de cetano. Las grasas animales normalmente son consideradas como productos de desecho, por esta razón normalmente son mucho más baratas que las otras materias primas de primera generación, lo cual las hace atractivas para la producción del biodiesel (MOLANO, 2007).

Debido a su alto grado de ácidos grasos libres estas grasas requieren una transesterificación en dos etapas, en la cual primero se hace un pretratamiento con una catálisis ácida (H_2SO_4), seguida por una catálisis convencional con una base fuerte (NaOH o KOH). Dependiendo de su origen el biodiesel puede presentar

problemas de estabilidad a la oxidación y requiere la adición de antioxidantes.

2.3.5. Microalgas

Las microalgas son organismos fotosintéticos, procariotas o eucariotas, que pueden crecer rápidamente y reproducirse en condiciones extremas debido a su simple estructura unicelular o multicelular. Ejemplos de microorganismos procariotas son las Cianobacterias (*Cyanophyceae*), y de microalgas eucariotas son las algas verdes (*Chlorophyta*) y las diatomeas (*Bacillariophyta*).

Producir biodiesel de algas requiere un sistema de cultivo y recolección a gran escala, con el reto de reducir el costo por unidad de área. A gran escala, las algas necesitan condiciones cuidadosamente controladas y un ambiente natural óptimo. Tales procesos son más económicos cuando combinan procesos de retención de CO₂ de flujos de gases de emisión, con procesos de remediación y aguas residuales y/o con la extracción de otros componentes de alto valor agregado para otros procesos industriales.

Las actuales limitaciones para extender la utilización de esta materia prima para la producción de biodiesel tienen que ver con la optimización de la recolección de las microalgas, los procesos de extracción, y el suministro de CO₂ para una mejor eficiencia de la

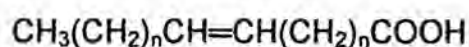
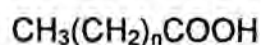
producción de microalgas. También la luz, los nutrientes, temperatura, turbulencias, niveles de CO₂ y O₂ necesitan ser ajustados cuidadosamente para proporcionar condiciones óptimas y de esta manera obtener los mejores rendimientos del contenido de aceite y biomasa.

2.4. ACEITES Y GRASAS

Las grasas y aceites de origen vegetal o animal son triglicéridos o también llamados ésteres de la glicerina, con ácidos grasos de larga cadena de hidrocarburos que generalmente varían en longitud. De forma general, cuando un triglicérido es sólido a temperatura ambiente se le conoce como grasa, y si se presenta como líquido se dice que es un aceite (NAIK, 2008).

2.4.1. Ácidos grasos

Son generalmente ácidos carboxílicos no ramificados saturados ó insaturados que tienen número par de átomos de carbono entre 12 y 24. Tienen la siguiente fórmula general.



Los átomos de carbono se enumeran a partir del carbono carboxílico. Al átomo adyacente al carbono carboxílico se le denomina

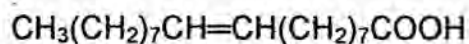
C α , los átomos de carbono 3 y 4 son β y γ , el carbono metílico Terminal se le conoce como C omega o carbono n.

Para indicar el número y posición del doble enlace se usa:

Δ^9 indica doble enlace entre el C 9 y 10

ω^9 doble enlace en el C9 contando desde el átomo de C omega

Ejemplo:



C18:1:9 ó Δ^9 18:1

2.4.2. Acidos Grasos Omega 3 y Omega 6

Las grasas como mayores reservas de energía son de alta utilidad para el organismo. Por ello es útil que estén presentes en el cuerpo en cantidades apropiadas.

Los componentes básicos de las grasas son los ácidos grasos. Entre ellos existe una variedad de sustancias que se conocen como omega 3 y 6. Los ácidos grasos omega se encuentran dentro de los denominados como esenciales por la razón de que el propio cuerpo humano no lo produce. Esto hace que deban ser ingeridos a través de una alimentación adecuada.

mf

Las investigaciones científicas han demostrado que, en las zonas geográficas donde estos ácidos se encuentran muy presentes en la alimentación cotidiana, los niveles de aterosclerosis y las enfermedades cardiovasculares son apenas existentes. El análisis de la alimentación de esas zonas llevó a la conclusión de que los elementos en común de esas dietas regionales, los ácidos grasos Omega 3 y 6, son los responsables de tales virtudes.

Los ácidos grasos producen un efecto de disminución de los niveles de colesterol y triglicéridos, y a su vez reducen la agregación plaquetaria en las arterias. Esto implica que las plaquetas que circulan en sangre no se adhieren unas con otras, previniendo así la formación de coágulos (VAN GERPEN, 2005).

Entre otras funciones del Omega-3 se destaca su intervención en la formación de las membranas de las células; conforman la mayor parte de los tejidos cerebrales siendo que las células nerviosas son ricas en ácidos grasos Omega-3; y se convierten en prostglandinas, sustancias con un papel importante en la regulación de los sistemas cardiovascular, inmunológico, digestivo, reproductivo y que tienen efectos antiinflamatorios.

Los ácidos grasos Omega 3 y Omega 6 y son grasas poliinsaturadas que aparecen como aceites. Linolécicos los omega 3, y

linoleicos y araquidónicos los omega6. Como EPA y DHA en pescados y mariscos.

Los ácidos grasos Omega 3 y 6 se encuentran en altas concentraciones en los pescados, y en menor proporción semillas y aceites vegetales como lino, soja, zapallo y nueces. Su consumo reduce los niveles séricos de colesterol, de TAG, el daño isquémico consecutivo al ataque cardiaco y accidentes cerebro vasculares por reducir la viscosidad de la sangre y la presión arterial.

2.4.3. Isomería de los ácidos grasos presentes en los lípidos simples

Los ácidos grasos no saturados, pueden presentarse en la naturaleza con una insaturación, con dos o más insaturaciones e inclusive pueden presentar otros grupos funcionales tales como el grupo hidroxilo.

Los ácidos grasos no saturados presentan un doble enlace entre los átomos de carbono 9 y 10, y esta insaturación es responsable de la presencia de isómeros geométricos (cis-trans). Encontrándose estos ácidos en dos formas diastéricas diferentes.

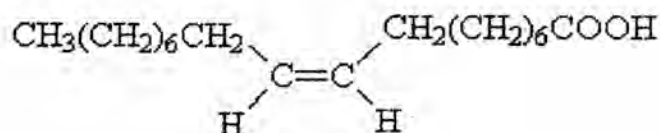
Tabla N° 1.- Principales ácidos grasos saturados e insaturados

Ácidos	Átomos de carbono	Estructura
Saturados		
Butírico	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
Caproico	6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Caprílico	8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
Caprílico	10	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
Láurico	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Estearico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
No saturados		
Palmitoleico	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (cis)
Oleico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (cis)
Ricinoleico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (cis)
Linoleico	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (cis, cis)
Linolénico	18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (todos cis)
Araquídico	20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (todos cis)

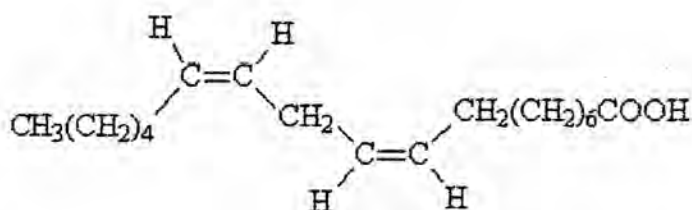
Fuente.- WOLFE D.

mf

En la naturaleza se pueden encontrar con dos y tres dobles enlaces y los mismos presentan este tipo de estereoisomería con un mayor grado de complejidad.



ácido oleico (cis)



ácido linoleico (cis, cis)

Los ácidos carboxílicos, que se presentan en la naturaleza, como constituyente de las ceras y los glicéridos pueden presentar diferentes longitudes de las cadenas y grupos funcionales diferentes al grupo carboxilo. En la Tabla N° 1 se muestran la estructura de algunos de ellos.

mf

Observe que los ácidos que abundan en la naturaleza son de números pares de átomos de carbono, los ácidos insaturados como el palmitoleico, oleico y ricinoleico presentan una insaturación entre el carbono 9 y 10 ($\Delta 9$). El ácido linoléico presenta dos insaturaciones entre los átomos de carbono 9 y 10, 12 y 13 ($\Delta 9,12$). El ácido linolénico presenta tres dobles enlaces entre los átomos de carbono 9 y 10, 12 y 13, 15 y 16 ($\Delta 9, 12,15$). El ácido araquídico presenta cuatro dobles enlaces, en los carbonos 9 y 10, 12 y 13, 15 y 16, 18 y 19 ($\Delta 9, 12, 15,18$) (SLINN, 2008).

2.4.4.Lípidos simples

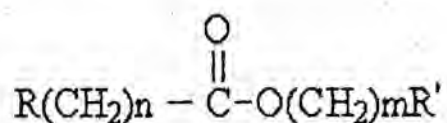
Los lípidos simples se caracterizan por presentar la función éster, observe que producto de los efectos electrónicos presentes en el carbono, el mismo constituye un centro de baja densidad de electrones, lo que favorece las reacciones de **sustitución nucleofílica**.

Estas reacciones presentan un mayor grado de complejidad, debido a que los lípidos simples son compuestos que presentan varios grupos funcionales, los lípidos simples son abundantes en las plantas y animales. En las plantas superiores lignificadas se encuentran en el follaje, la corteza, ramas, semillas, flores, frutos y madera, ésta última presenta bajos contenidos de ceras y glicéridos.



Los lípidos simples son abundantes en la naturaleza en forma de: **ceras y glicéridos**. Los glicéridos a su vez se encuentran en forma de **grasas y aceites**.

Las **ceras** son consideradas mezclas de ésteres de alta masa molecular formadas por ácidos grasos y alcoholes monohidroxilados, donde n y m representan el número de veces que se repite el grupo CH₂, entonces los valores más frecuentes son: n = 8-18 y



estructura general de una cera.

Los **aceites** se caracterizan por presentar insaturaciones o sea la presencia de dobles enlaces en las cadenas de los ácidos grasos que forman la estructura del glicérido, por tanto no todos los átomos de carbono presentan hibridación sp³, aparece una nueva funcionalidad, donde los átomos de carbono presentan hibridación sp² y diferente reactividad química, los ácidos grasos presentes son no saturados, observe que los ácidos grasos saturados presentan un empaquetamiento u ordenamiento específico en las moléculas de triglicérido lo que explica que las grasas sean sustancias sólidas, mientras que la estereoquímica particular de los ácidos grasos que constituyen los aceites (ácidos grasos no saturados) con isomería

WJ

geométrica, siendo más abundante el isómero cis, proporciona un ordenamiento espacial diferente.

2.4.5 Propiedades físicas de los ácidos grasos

Los ácidos grasos presentes en las ceras y los glicéridos, tienen temperaturas de fusión que aumentan con el aumento de la masa molecular en el caso de los ácidos grasos saturados. En el caso de los ácidos grasos no saturados la temperatura de fusión disminuye en la medida que aumenta el número de insaturaciones como se observa en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2.- Puntos de fusión de algunos ácidos grasos

Ácidos	Temperatura de fusión (°C)
Caproico	-3
Caprílico	17
Caprílico	31
Láurico	44
Mirístico	58
Palmitoleico	63
Estéarico	70
Oleico	4
Linoleico	-12

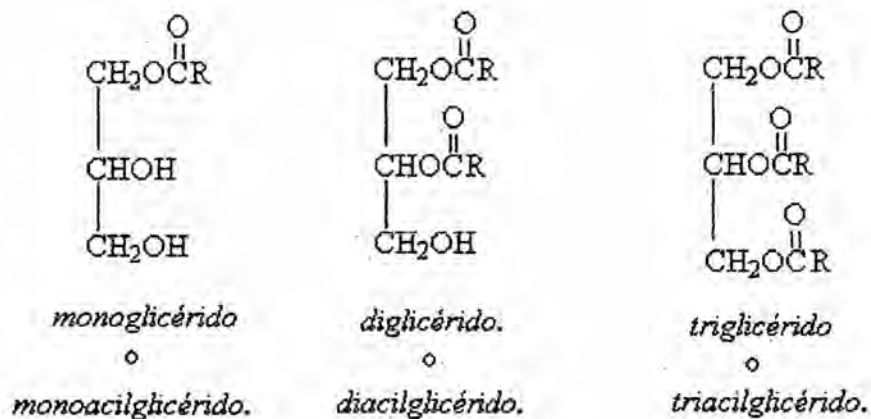
Fuente, WOLFE D.

mf

2.4.6 Glicéridos

Están constituidos por ácidos grasos de alta masa molecular y alcoholes trihidroxilados como el propanotriol, glicerol o glicerina.

Los triglicéridos presentan tres grupos hidroxilo esterificados. Los ácidos grasos de un triglicérido definen las propiedades de la molécula. Los monoglicéridos y diglicéridos son mono y di-ésteres de ácidos grasos y glicerol. Sus estructuras generalizadas son:



a) Glicéridos neutros

Las reacciones químicas en que participan los glicéridos han sido ampliamente estudiadas debido a que presentan un gran valor para la industria y la civilización humana.

mf

Basta señalar que la extracción de grasas y aceites, marcó un precedente importante en la alimentación humana y su refinación ha constituido un paso de avance para disminuir los riesgos de enfermedades por el consumo de colesterol presentes en estos materiales lipídicos. La obtención de jabón constituyó un avance importante en la salud humana, en la higiene y riesgo a contraer enfermedades.

b) Fosfolípidos

Los fosfolípidos son lípidos hidrolizables, debido a que contienen la función éster y son lípidos compuestos debido a que rinden por hidrólisis glicerol, ácidos orgánicos grupos fosfatos y otros compuestos. Estos compuestos usualmente contiene dos grupos ésteres formado por ácidos grasos y un enlace éster con el grupo fosfato en el átomo de carbono tres.

La particularidad de los fosfoglicéridos es que sus moléculas contienen dos largas cadenas hidrofóbicas y un grupo hidrofílico altamente polar (un grupo que constituye un ión dipolar). Los fosfoglicéridos son por esta razón surfactantes neutrales.

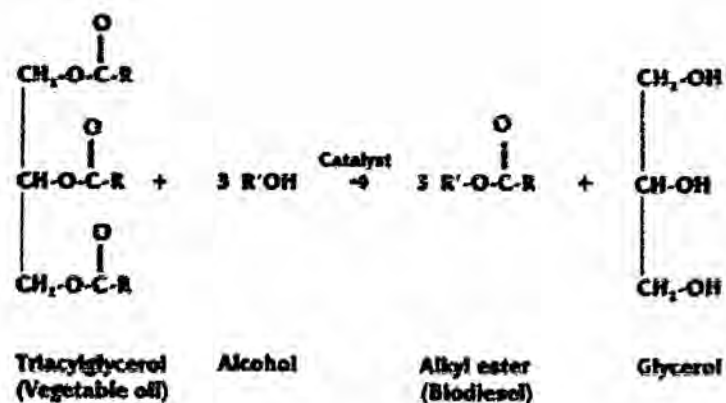
mf

2.5. METODOS DE OBTENCION DE BODIESEL

2.5.1. Transesterificación

Tradicionalmente el biodiesel es obtenido mediante una transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol) en presencia de un catalizador (usualmente NaOH). Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como girasol, soja, palma africana y otros (GUERRERO, 2003).

La reacción de transesterificación depende principalmente de la naturaleza de la materia prima, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol-aceite, la temperatura, la agitación, presión y tiempo de reacción, el contenido de humedad, y de ácidos grasos libres.



mf

En la reacción de transesterificación, un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos alquilesteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol. El glicerol y los ésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción. Estas fases pueden ser separadas después de decantar o centrifugar.

Existen varios tipos de catálisis para la transesterificación pero comercialmente para la producción de biodiesel la más comúnmente utilizada es la catálisis homogénea, que se puede dividir principalmente en alcalina y ácida. También se han utilizado otros tipos de catalizadores heterogéneos (en fase sólida). Otras alternativas interesantes pueden ser la utilización de catalizadores enzimáticos como las lipasas

- **Catálisis básica.**

La transesterificación alcalina homogénea es el proceso preferido por la industria para producir biodiesel. Generalmente es más rápida y menos costosa cuando la comparamos con la ácida u otros tipos de catalizador. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores más usados. Estos hidróxidos presentan altas conversiones

mf

a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que representa reactores económicos y de menor tamaño. Sin embargo para funcionar óptimamente se requiere de una materia prima de alta calidad, es decir de aceites con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas. También es indispensable que su humedad sea mínima, de lo contrario se presentarán reacciones secundarias de saponificación o de neutralización.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono. También se acostumbra a usar metóxido de sodio o de potasio para obtener mejores rendimientos debido a que no forman agua sobre la reacción con los alcoholes, como sí sucede con los hidróxidos. Sin embargo es más tóxico e inflamable, y se puede presentar la formación de otros subproductos además de su mayor costo. Otros alcóxidos, tales como el etóxido de calcio han sido utilizados para la producción de biodiesel, aunque con mayores demandas de alcohol y de catalizador.

Además, NaOH, KOH, NaOCH₃ y KOCH₃ han sido usados por muchos investigadores para la transesterificación de aceites usados y refinados, pero sin uniformidad en sus resultados y sus preferencias, debido a que cada aceite tiene un comportamiento diferente, así sea de la misma especie. Los valores más frecuentes van desde 0.4% hasta 1.5% p/p, haciendo obligatoria la optimización en cada caso.

- **Catálisis ácida**

Los ácidos más utilizados son los ácidos fosfórico, sulfúrico, sulfónico y clorhídrico. Los catalizadores ácidos son recomendados para transesterificar aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres tales como el aceite de palma o los aceites reciclados. La catálisis ácida también se emplea para pretratar algunos aceites como una etapa previa a la transesterificación básica, debido a que también esterifica los ácidos grasos libres contenidos en las grasas y los aceites consiguiéndose altos rendimientos. Sin embargo, la reacción es lenta y requiere temperaturas y presiones más altas, y de igual manera demanda mayores cantidades de alcohol. Al igual que la catálisis básica la reacción es fuertemente afectada por la presencia de agua, disminuyendo el rendimiento de la transesterificación..

mf

- **Catálisis heterogénea**

Los catalizadores heterogéneos son aquellos que se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes, es decir que no se encuentran disueltos en el alcohol o en el aceite, sino que son sólidos y son fácilmente recuperables por decantación o filtración al final de la reacción.

La transesterificación llevada con la catálisis homogénea presenta problemas como son la formación de jabones y la necesidad de purificación y eliminación de subproductos de la reacción, el tratamiento de efluentes residuales, además de la corrosión inherente en el caso de catalizadores ácidos.

Se han utilizado catalizadores heterogéneos como hidrotalcitas, carbonato de calcio, óxidos de estaño, magnesio y zinc, entre otros. Esta catálisis sólo requiere de la evaporación del metanol sin producción de efluentes residuales, además también se obtiene un glicerol puro sin contaminantes. Sin embargo su elevado costo debido a la necesidad de elevadas condiciones de temperatura y presión como también de grandes volúmenes de alcohol, no permiten todavía una aplicación comercial en la producción de biodiesel.

- **Catálisis enzimática**

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas son capaces de catalizar la transesterificación de los triglicéridos. Tienen la ventaja de ser reutilizables y hacer que el glicerol sea fácilmente eliminado, convierten los ácidos grasos libres en ésteres y no son inhibidas por la presencia de agua. Sin embargo, el metanol o el glicerol pueden inactivar las enzimas al acumularse, pero su mayor inconveniente es que los costos de producción de las lipasas son mayores que los catalizadores alcalinos o los ácidos.

La relación estequiométrica para la transesterificación requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicérido para producir tres moles de ésteres y un mol de glicerol. La transesterificación es una reacción de *equilibrio reversible* que necesita un exceso de alcohol para conducir la reacción hacia la derecha. El exceso de metanol puede ser recuperado después de la reacción. Para una conversión máxima se recomienda utilizar una relación molar de 6:1, sin embargo esta relación dependerá del tipo de materia prima utilizada. Un valor alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres. Por

otro lado si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos, los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiesel y pueden causar obstrucción de los filtros y otros problemas en el motor.

mf

III. MATERIALES Y MÉTODOS

El universo del tema de investigación es el aceite vegetal usado.

3.1 ANALISIS FISICO QUÍMICO DEL ACEITE USADO

3.1.1. Densidad Relativa

Para la determinación de la densidad se contó con un picnómetro de 10mL de capacidad. Se siguió el método de la Norma Técnica Peruana para la determinación de densidad relativa (INDECOPI NTP.329 081)

PROCEDIMIENTO

- Se pesa el picnómetro en la balanza analítica obteniendo P
- Se llena el picnómetro con agua destilada a una temperatura de 20°C evitando burbujas de aire en su interior
- Se coloca el picnómetro en baño de agua a 20°C durante 15min y se enrasa
- Se inserta la tapa del picnómetro, se seca la parte exterior y se coloca en la balanza analítica , se pesa obteniéndose P_1
- Se vacía el agua del picnómetro, se lava con alcohol y se seca en la estufa
- Luego se llena con aceite que debe tener una temperatura de 20°C evitando burbujas en el interior

- Se vuelve a colocar el picnómetro en el baño de agua durante 15min. Se enrasa con el aceite usado.
- Se inserta el tapón, se seca, se coloca en la balanza y se pesa obteniéndose P_2
- La densidad relativa está dada por la siguiente fórmula:

$$D_{20} = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$$

Donde D_{20} es la densidad a 20°C

3.1.2. Índice de Refracción

- Se calibra el refractómetro usando como blanco agua destilada
- A continuación se toma la muestra de aceite usado, se coloca en el refractómetro y se lee
- Se anota la temperatura a la que se realizan las mediciones

3.1.3. Índice de Acidez

El índice de acidez de un aceite o grasa se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar la acidez

libre de 1g de muestra. A menudo el resultado se expresa como porcentaje de ácidos grasos libres (AGL).

Es una medida del grado al cual se han descompuesto los glicéridos del aceite por acción de la lipasa o por alguna otra causa. La descomposición es acelerada por la luz y calor. Como la rancidez se acompaña usualmente de formación de ácidos grasos libres, la determinación con frecuencia es una indicación general de la condición y comestibilidad de los aceites.

PROCEDIMIENTO

- Mezclar 25mL de éter dietílico con 25mL de alcohol y 1mL de solución de fenolftaleína (1%) y neutralizar cuidadosamente con hidróxido de potasio 0.1M.
- Disolver 2g de aceite usado en la mezcla neutra de disolventes y titular con hidróxido de potasio 0.1M agitando constantemente hasta que el color rosa persista durante 15s.

$$\text{Indice de Acidez} = \frac{\text{Titulación (mL)} * 5.61 * N}{\text{Peso de muestra}}$$

MF

N = Normalidad de la solución de KOH

Figura N° 1.- Determinación de la acidez

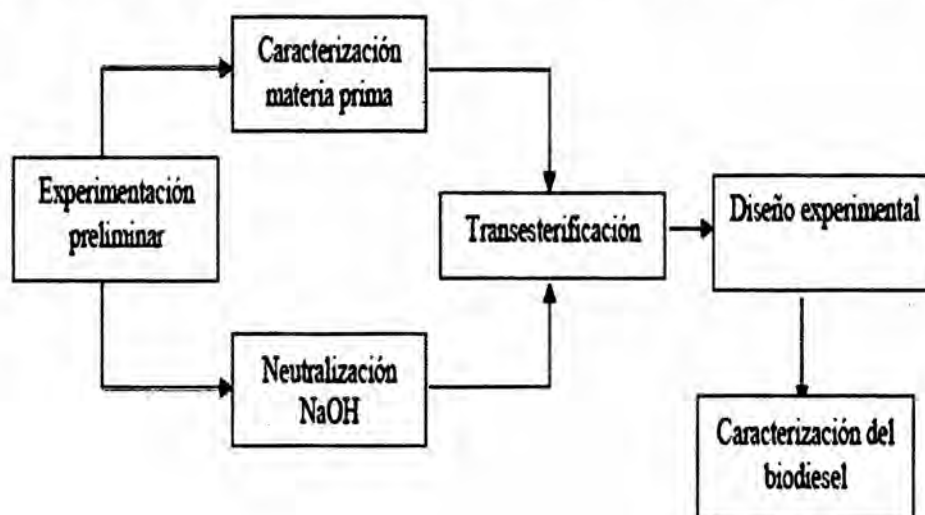


3.2. OBTENCION DEL BIODIESEL

3.2.1. Metodología

A continuación se muestra un diagrama del procedimiento seguido

Figura N° 2.- Diagrama de las etapas del procedimiento experimental



Handwritten signature or initials.

Las especies químicas utilizadas en el proceso experimental serán:

- ü Aceite vegetal usado
- ü Metanol (99,9%)
- ü Hidróxido de sodio (97%)
- ü Etanol (99,9%)
- ü Fenolftaleína.

3.2.2, Experimentación preliminar

Se establecieron las condiciones para comprobar el tiempo de reacción y el desarrollo correcto de la transesterificación: % de catalizador, Temperatura, relación molar metanol/aceite (RMA) y tiempo de reacción.

3.2.3. Transesterificación con metanol

En un balón de tres bocas se calentará 100 g de aceite vegetal usado hasta alcanzar la temperatura de operación, utilizando un baño termostato y manteniendo una agitación suave.

Paralelamente al paso anterior, se llevará a cabo la preparación del metóxido de sodio, según los niveles tomados para el experimento. El metóxido se vertirá dentro del balón y será sometido a una agitación vigorosa por un tiempo de dos horas.

mf

Al terminar el proceso, la mezcla se dejará enfriar bajo agitación lenta y luego se transferirá a un embudo de decantación, en donde se dejará reposar por tres horas; luego de este tiempo se observará si hay fases de metil-éster (parte superior), glicerina y metanol (parte inferior). Este proceso finalizará con la separación de las fases y su pesado.

Figura N° 3.- Proceso de Transesterificación



3.2.4. Diseño experimental

Se seleccionaron los valores adecuados de temperatura, concentración de NaOH y Relación molar metanol/aceite (RMA) para proceder con el experimento según los datos registrados en las Tablas.

mf

Cuadro N° 1.- Efecto de la concentración de catalizador

% NaOH	RMA	Tiempo(min)	Temperatura °C
0.3	6:1	15	50
0.4			
0.5			
0.6			

Fuente : Elaboración propia

Cuadro N° 2.- Efecto de la Relación Molar metanol/aceite

RMA	%NaOH	Tiempo(min)	Temperatura °C
3:1	0.5	15	50
4:1			
5:1			
6:1			

Fuente : Elaboración propia

Cuadro N° 3.- Efecto de la Temperatura de Reacción

Temperatura °C	%NaOH	Tiempo(min)	RMA
50	0.5	15	6:1
55			
60			
65			

Fuente : Elaboración propia

mf

Cuadro N° 4.- Efecto del Tiempo de Reacción

Tiempo (min)	%NaOH	Temperatura °C	RMA
10	0.5	55	6:1
15			
20			
25			

Fuente : Elaboración propia

3.3. CARACTERIZACION DEL BIODIESEL

3.3.1. Lavado

El lavado del biodiesel tiene como objetivo neutralizar este producto, retirando restos de catalizador, glicerina y alcohol. El biodiesel obtenido será purificado mediante el lavado con pequeñas fracciones de agua desacidificada. Después del lavado y neutralización, será secado al vacío en presencia de un deshumidificante. Es necesaria la purificación del biodiesel para cumplir con las normas internacionales ASTM, en términos de residuos de materia prima, glicerina, humedad y acidez.

Se adicionó un 5% de agua acidificada (ácido sulfúrico 0,9803 N), con el objetivo de neutralizar la solución. Fue agitada vigorosamente con

mf

un bastón de vidrio por tiempo de un minuto, siendo llevada después a un embudo de decantación para separar el biodiesel del agua y el alcohol. Se realizó este procedimiento hasta lograr un valor de pH neutro en la fase acuosa.

La mezcla producida se sometió a pruebas para determinar su calidad.

Figura N° 4.- Lavado del biodiesel



3.3.2. Determinación de viscosidad

La determinación de la viscosidad se efectuó en un reómetro Brookfield, la muestra introducida en el viscosímetro se calentó previamente a 40°C en un baño termostato

mf

3.3.3. Número ácido

El número ácido es la acidez o el porcentaje de AGL presentes en una muestra. El proceso consiste en una neutralización con soda cáustica de los AGL existentes en una muestra disuelta en un solvente neutralizado.

3.3.4. Contenido de agua

La determinación de la humedad de todas las muestras se realizó de acuerdo a la norma NTC 287 (ICONTEC, 2002). Se pesaron $10 \pm 0.001\text{g}$ de muestra en una cápsula y se llevó a una placa de calentamiento, donde se incrementó la temperatura gradualmente hasta $103\text{ }^{\circ}\text{C}$, bajo agitación constante. Posteriormente se llevó a un horno por cinco horas, manteniendo esta temperatura, para después ser enfriado en un desecador por 20 minutos. Por último, se pesó y la humedad se calculó de la siguiente forma:

$$H = \frac{Wc + Wm - Wcms}{Wkm}$$

Wk = peso de la muestra

Wc = peso de la cápsula

W_{cms} = peso de la cápsula + muestra seca

W_c = peso de la muestra

3.3.5. Contenido de éster

El contenido en éster determina la pureza del biodiesel y el rendimiento del proceso; se determina por cromatografía de gases, según lo comprendido en el estándar EN 14103 (European Committee for Standardization, 2003)

3.3.6. Contenido de sodio y potasio

La cantidad de catalizador no removido puede afectar los inyectores, filtros y bomba de inyección, generar desgaste en los pistones y anillos, y crear depósitos en el motor. La determinación de estas sustancias se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica, según lo establecido en el estándar ASTM D5863 (American Society for Testing and Materials, 2005)

M

V. RESULTADOS

4.1. RESULTADOS DEL ANALISIS FISICOQUÍMICO DEL ACEITE USADO

4.1.1. Densidad Relativa

$$D_{20} = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}$$

P = peso del picnómetro

P₁ = peso del picnómetro con el agua

P₂ = peso del picnómetro con la muestra

D₂₀ = densidad relativa a 20°C

CUADRO N° 5

MUESTRA	D ₂₀
1	0.9206
2	0.9197
PROMEDIO	0.9201

Fuente : Elaboración propia

La densidad relativa del aceite usado es 0.9201

4.1.2. Índice de refracción

CUADRO N° 6

MUESTRA	D
1	1.4669
2	1.4671

Fuente : Elaboración propia

El índice de refracción del aceite usado es 1.4670

4.1.3. Índice de acidez

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{\text{Titulación (mL)} * 5.61 * N}{\text{Peso de muestra}}$$

N = Normalidad de la solución de KOH

CUADRO N° 7

MUESTRA (g)	IA mg KOH/g de muestra
1	0.4508
2	0.4498
PROMEDIO	0.4453

Fuente : Elaboración propia

hf

El índice de acidez del aceite usado es 0.4453 mg KOH/g de muestra

4.2. RENDIMIENTO DE LA OBTENCION DE BODIESEL

4.2.1. Efecto de la concentración de catalizador

CUADRO N° 8

% NaOH	Rendimiento %
0.3	83
0.4	89
0.5	95
0.6	91

Fuente : Elaboración propia

4.2.2. Efecto de la Relación Molar metanol/aceite

CUADRO N° 9

RMA	Rendimiento %
3:1	72
4:1	79
5:1	85
6:1	93

Fuente : Elaboración propia

mf

4.2.3. Efecto de la Temperatura de Reacción

CUADRO N° 10

Temperatura °C	Rendimiento %
50	89
55	90
60	93
65	95

Fuente : Elaboración propia

4.2.4. Efecto del Tiempo de Reacción

CUADRO N° 11

Tiempo (min)	Rendimiento %
10	91
15	95
20	93
25	91

Fuente : Elaboración propia

hm

4.3. CARACTERIZACION DEL BIODIESEL

CUADRO N° 12

PROPIEDADES	UNIDADES	NTC 5444	B 100 aceite usado
Densidad a 15°C	g/ml	0,86 - 0,90	0,875
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	4,49
Número de ácido	mg KOH/g	Máx. 0,5	0.2988
Contenido de agua	mg/kg	500 máx.	380
Contenido de Na + K	mg/kg	Máx. 5	Máx. 5
Índice de refracción	N/A	1.47	1.474

Fuente : Elaboración propia

mf

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Los resultados del análisis físico químicas del aceite vegetal usado indican que son aptos para su empleo como materia prima en la producción de biodiesel por transesterificación.
2. El porcentaje de ácidos grasos libres presente en el aceite vegetal usado no hace necesaria su remoción para cumplir con las especificaciones internacionales.
3. Se observa un aumento lineal en la producción de biodiesel cuando la concentración de catalizador varía de 0,3% al 0,5%, sin embargo más allá de 0,5% la conversión es la misma hasta el 0,6%.
4. Se encontró que al aumentar la concentración de catalizador más allá de 0,5% aumenta la formación de jabón y por lo tanto gran cantidad de agua se requiere para el paso de lavado.
5. La relación molar de alcohol a aceite vegetal molar es uno de los factores más importantes que pueden afectar el rendimiento de los ésteres.
6. Se observó el rendimiento de los ésteres de metilo a diferentes relaciones de

Wf

alcohol y aceite como 3:1, 4:1, 5:1, and 6:1, la máxima conversión de aceite vegetal usado se obtuvo al tener 6:1 proporción molar.

7. La relación molar superior al valor estequiométrico resulta en una mayor tasa de formación de éster, por encima de este valor de relación molar se observó que se requería mayor tiempo de separación.
8. El efecto de la temperatura de reacción en la prueba experimental se llevó a cabo a temperatura de 50 °C, o 55°C, 60°C y 65°C.
9. La mayor conversión del aceite vegetal usado en biodiesel se registró a la temperatura de 60°C.
10. En el experimento se disuelve primero el catalizador en metanol y luego se agrega al aceite vegetal usado y se necesita entre 25 a 35 minutos para disolver de catalizador en metanol y luego se agrega en la reacción, observándose un mayor rendimiento en un tiempo de 15min..
11. El estudio sobre la reacción de transesterificación del aceite vegetal usado, indica que la cantidad de catalizador, razón molar de metanol al aceite, temperatura de la reacción, y tiempo de reacción fueron los principales factores que influyen en la reacción.

For

12. Los parámetros propuestos para una óptima conversión del aceite vegetal usado son: 0,5% de catalizador basado en el peso, la temperatura 65°C, tiempo de reacción de 15 minutos, la relación molar de 6:1.

13. El biodiesel obtenido a partir de los aceites vegetales usados cumple con la especificaciones internacionales.

fm

VI. REFERENCIALES

- 1.- A.O.A.C. "Official Methods of analysis. Association of Analytical Chemists". Editorial Board USA, (1994)
- 2.- American Society for Testing Materials ASTM (2005). *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry* (ASTM D5863 – 00a(2005)).
- 3.- BENAVIDES A., BENJUMEA, P. y PASHOVA, V. (2007). El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel. *Dyna*, 74(153), 141-150.
- 4.- CANACKCI, M., SANLI, H. (2008) *Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35 (5): p. 431-441.
- 5.- Enweremadu, C.C., Mbarawa, M.M. (2009) *Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (9): p. 2205-2224.

ny

- 6.- European Committee for Standardization (2003). *Fat and Oil Derivatives. Fatty Acids Methyl Esters (FAME): Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents* (EN 14103). Bruselas:
- 7.- GUERRERO, P. M. (2003). *Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura*. Tesis de grado sin publicar. Instituto Superior Tecnico, Lisboa, Portugal.
- 8.- Ma, F. y Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15.
- 9.- McNAIR, H. M.; BONELLI, E. J. "Basic Gas Chromatography". 5^a. ed., Varian: Berkeley.(1969).
- 10.- Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S.N. (2006) *Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 (3): p. 248-268.
- 11.- MOLANO, L. y GAMICA, J. A. (2007). *Producción y purificación de aceites vegetales y cinética de la reacción de transesterificación*. Tesis de grado sin publicar. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

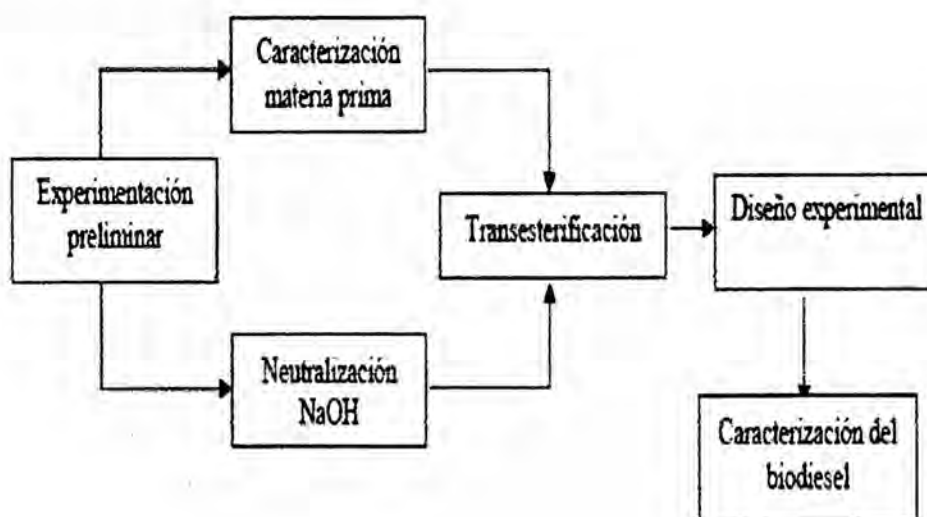
mf

- 12.- NAIK, M., MEHER, L.C., NAIK, S.N., Das, L.M. (2008) *Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (Pongamia pinnata) oil*. *Biomass & Bioenergy* 32 (4): p.354-357.
- 13.- SLINN, M., KENDALL, K., MALLON, C. y ANDREWS, J. (2008). Steam Reforming of Biodiesel By-Product to Make Renewable Hydrogen. *Bioresource Technology*, 99(13), 5851- 5858.
- 14.- VAN GERPEN, J. (2005) *Biodiesel processing and production*. *Fuel processing Technology* 86 (10): p. 1097-1107.

FM

VII. APÉNDICE

7.1 ETAPAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DEL ACEITE VEGETAL USADO



7.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Cuadro N° 1.- Efecto de la concentración de catalizador

% NaOH	RMA	Tiempo(min)	Temperatura °C
0.3	6:1	15	50
0.4			
0.5			
0.6			

Fuente : Elaboración propia

ny

Cuadro N° 2.- Efecto de la Relación Molar metanol/aceite

RMA	%NaOH	Tiempo(min)	Temperatura °C
3:1	0.5	15	50
4:1			
5:1			
6:1			

Fuente : Elaboración propia

Cuadro N° 3.- Efecto de la Temperatura de Reacción

Temperatura °C	%NaOH	Tiempo(min)	RMA
50	0.5	15	6:1
55			
60			
65			

Fuente : Elaboración propia

Cuadro N° 4.- Efecto del Tiempo de Reacción

Tiempo (min)	%NaOH	Temperatura °C	RMA
10	0.5	55	6:1
15			
20			
25			

Fuente : Elaboración propia

hyf

7.3.. RESULTADOS DEL ANALISIS FISICOQUÍMICO DEL ACEITE USADO

7.3.1. Densidad Relativa

CUADRO N° 5

MUESTRA	D ₂₀
1	0.9206
2	0.9197
PROMEDIO	0.9201

Fuente : Elaboración propia

La densidad relativa del aceite usado es 0.9201

7.3.2. Índice de refracción

CUADRO N° 6

MUESTRA	D
1	1.4669
2	1.4671

Fuente : Elaboración propia

El índice de refracción del aceite usado es 1.4670

mf

7.3.3. Índice de acidez

CUADRO N° 7

MUESTRA (g)	IA mg KOH/g de muestra
1	0.4508
2	0.4498
PROMEDIO	0.4453

Fuente : Elaboración propia

El índice de acidez del aceite usado es 0.4453 mg KOH/g de muestra

7.4. RENDIMIENTO DE LA OBTENCION DE BIODIESEL

7.4.1. Efecto de la concentración de catalizador

CUADRO N° 8

% NaOH	Rendimiento %
0.3	83
0.4	89
0.5	95
0.6	91

Fuente : Elaboración propia

nyf

7.4.2. Efecto de la Relación Molar metanol/aceite

CUADRO N° 9

RMA	Rendimiento %
3:1	72
4:1	79
5:1	85
6:1	93

Fuente : Elaboración propia

7.4.4. Efecto de la Temperatura de Reacción

CUADRO N° 10

Temperatura °C	Rendimiento %
50	89
55	90
60	93
65	95

Fuente : Elaboración propia

my

7.4.5. Efecto del Tiempo de Reacción

CUADRO N° 11

Tiempo (min)	Rendimiento %
10	91
15	95
20	93
25	91

Fuente : Elaboración propia

7.5. CARACTERIZACION DEL BIODIESEL

CUADRO N° 12

PROPIEDADES	UNIDADES	NTC 5444	B 100 aceite usado
Densidad a 15°C	g/ml	0,86 - 0,90	0,875
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	4,49
Número de ácido	mg KOH/g	Máx. 0,5	0.2988
Contenido de agua	mg/kg	500 máx.	380
Contenido de Na + K	mg/kg	Máx. 5	Máx. 5
Índice de refracción	N/A	1.47	1.474

Fuente : Elaboración propia

mf