

SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
TECNOLÓGICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO NACIONAL DE  
MÉXICO, TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS.



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA

**SEP**

# INFORME TÉCNICO DE RESIDENCIA PROFECIONAL

## INGENIERÍA BIOQUIMICA

CON EL TEMA:

**“PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA Y EL BIODIESEL OBTENIDO A  
PARTIR DE UNA MEZCLA DE GRASAS Y ACEITES RESIDUALES  
(GAR)”**

**PRESENTA: GÓMEZ RODRÍGUEZ GERMÁN**

**ASESOR: Dr. ARNULFO ROSALES QUINTERO**

**TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS.**

**DICIEMBRE 2014**



# INDICE GENERAL

1.0 JUSTIFICACIÓN.....	1
2.0 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo general.....	4
3.0 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	4
3.1 Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes. ....	4
4.0 PROBLEMAS A RESOLVER.....	5
5.0 ALCANCES Y LIMITACIONES. ....	5
6.0 MARCO TEÓRICO.....	6
6.1 Biodiesel.....	7
<b>6.1.2 Materias primas. ....</b>	<b>10</b>
<b>6.1.3 Grasas y aceites residuales como materia prima en la producción de biodiesel. ....</b>	<b>11</b>
<b>6.1.4 Influencia de los ácidos grasos libres en la producción de biodiesel.....</b>	<b>14</b>
6.2 Producción de biodiesel.....	15
<b>6.3 Reacción de Transesterificación.....</b>	<b>16</b>
6.4 Métodos catalíticos de producción de biodiesel. ....	18
<b>6.4.1 Transesterificación con catalizador ácido. ....</b>	<b>18</b>
<b>6.4.2 Transesterificación con catalizador alcalino. ....</b>	<b>18</b>
<b>6.4.3 Transesterificación enzimática.....</b>	<b>18</b>
<b>6.5 Parámetros que afectan la reacción de transesterificación.....</b>	<b>20</b>
<b>6.6 Separación y purificación de biodiesel. ....</b>	<b>22</b>
7.0 GLICEROL.....	25
7.1 Propiedades.....	26
7.2 Manufactura.....	27
7.3 Recuperación. ....	29
7.4 Concentración. ....	30
7.5 Blanqueo y desodorización. ....	30
7.6 Grados.....	30
7.7 Usos.....	31
7.7.1 Alimentos. ....	31
7.7.2 Fármacos y cosméticos.....	32

7.7.3 Tabaco.....	32
7.7.4 Materiales de envasado y embalaje.....	32
7.7.5 Lubricantes.....	33
8.0 PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS.....	34
8.1 Caracterización de la materia prima.....	34
8.2 Ácidos grasos libres e índice de acidez.....	34
8.4 Índice de saponificación.....	35
9.0 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE CATÁLISIS.....	35
9.1 Catálisis alcalina.....	36
9.1.2 Acondicionamiento de la materia prima.....	36
9.1.3 Producción de biodiesel mediante catálisis alcalina.....	36
9.1.3 Separación y purificación del biodiesel.....	36
9.2 Diseño experimental.....	37
9.3 Análisis del contenido de ésteres.....	38
9.4 Análisis cromatográfico.....	38
9.5 Determinación del contenido de esteres.....	38
9.6 Determinación del éster metílico del ácido linolénico.....	39
9.7 Determinación de las características fisicoquímicas del biodiesel.....	39
9.7.1 Humedad (EN ISO 12937).....	39
9.7.2 Estabilidad oxidativa (EN 14112).....	40
9.7.3 Densidad, Viscosidad Cinemática y Dinámica.....	41
9.8 Purificación de la glicerina.....	41
10.0 RESULTADOS.....	42
10.1 Catálisis alcalina.....	43
10.2 Características fisicoquímicas del biodiesel.....	48
10.2.1 Humedad.....	48
10.2.2 Determinación de viscosidad cinemática, dinámica y de la densidad:.....	50
10.2.3 Determinación de la estabilidad oxidativa.....	51
11.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	53
11.1 Recomendaciones.....	53
13.0 BIBLIOGRAFÍAS:.....	55

## 1.0 JUSTIFICACIÓN.

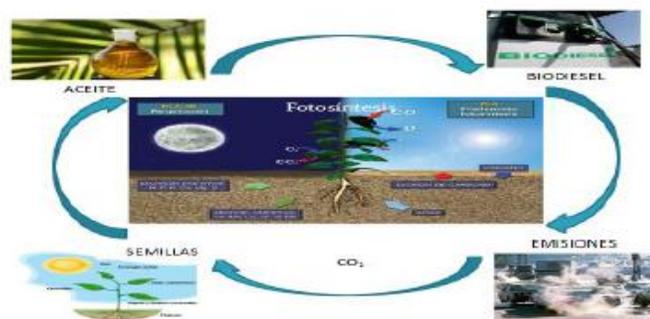
El problema del cambio climático, en especial el resultado del calentamiento global a provocado la acumulación de los gases de efecto invernadero, es un tema que en los últimos años ha tomado una gran relevancia, pues las variaciones se han acelerado crecientemente de manera anónima, a tal grado que pone en riesgo a la humanidad.

El mundo actual tiene una fuerte dependencia al uso del petróleo y sus derivados, por lo que el actual agotamiento de las reservas del mismo ha generado una gran preocupación, que ha llevado a retomar el interés en el estudio de la producción de biocombustibles que reemplacen a los combustibles del petróleo.

Se señala como principal responsable del calentamiento global al dióxido de carbono. Pues la quema excesiva de los combustibles fósiles en las plantas generadoras de electricidad y por el transporte automotor ha incrementado el lanzamiento de emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmosfera, así también el rápido avance industrial de los centros urbanos. Por ello se ha generado una creciente preocupación para el hombre el intentar la continua mejora del medio ambiente.

Lo cual se logra con el desarrollo de combustibles alternos a partir de biotecnologías, por medio de la producción de biocombustibles de contenidos energéticos comparables con el de los combustibles fósiles. Un biocombustible alternativo al diesel de petróleo es el biodiesel, ya que tiene características semejantes al diésel derivado de petróleo, pero proviene de fuentes renovables, no es tóxico, y genera menos daño al medio ambiente. El biodiesel es generalmente producido a partir de aceites vírgenes comestibles de alto costo, siendo esta su principal desventaja, ya que no es económicamente competitivo con el diesel de petróleo. Esto conlleva a la necesidad de buscar nuevas alternativas de materias primas que puedan ser utilizadas en la producción de biodiesel. Las grasas y aceites residuales, los cuales son mucho más baratos que los aceites vegetales vírgenes, están siendo estudiados en la actualidad.

Una de las principales ventajas de la utilización del biodiesel es la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>, gracias al balance neutro de carbono en la combustión de biodiesel. Esto se muestra en la figura 1.



El biodiesel es definido como la mezcla de éster monoalquílico de ácido graso obtenido de aceites vegetales o grasas animales y constituye un combustible alternativo y ambientalmente más amigable respecto del diesel, ya que es biodegradable, renovable y no es tóxico. Los aceites usados para la fabricación de biodiesel pueden ser comestibles o no comestibles (Rashid et al, 2009). El desarrollo de metodologías para la obtención de biodiesel puede reducir la dependencia sobre combustibles derivados de petróleo importado, el cual cada vez tiene menor disponibilidad y mayor costo en el mercado mundial.

La disposición del aceite residual de cocina es problemática, debido a que los métodos de eliminación pueden contaminar los cuerpos de agua. Muchos países desarrollados han establecido políticas que penalizan la eliminación de aceites usados a través del drenaje. Entonces, la producción de biodiesel a partir de aceite residual de cocina, es uno de las mejores formas de aprovecharlo eficiente y económicamente (Kulkarni and Dalai, 2006).

Existen reportes de la utilización de varios aceites residuales (especificados de acuerdo a su fuente), sin embargo, en una ciudad, el aceite residual total generado proviene de varias fuentes a la vez, el cual viene a ser una mezcla de aceites vegetales comestibles y diferentes grasas animales, por lo que sus características estarán en función de todos sus componentes. Debido a esto, es de esperar que el biodiesel que se produce a partir de un aceite o grasa en particular, sea diferente al que se obtenga de una mezcla de grasas y aceites, ya que las propiedades del biodiesel obtenidos de aceites residuales es en gran parte dependiente de las propiedades fisicoquímicas de la materia prima (Kulkarni y Dalai, 2006).

Para la producción de biodiesel la técnica más utilizada es la reacción de transesterificación. Generalmente se utilizan como catalizadores, una base fuerte o un ácido fuerte. En el caso de la catálisis básica, pueden ocurrir reacciones de saponificación entre la base y los ácidos grasos libres del aceite, lo cual reduce la eficiencia del catalizador, y por lo consiguiente el rendimiento de la reacción, además de que dificulta los posteriores procesos de purificación. Por otro lado, en la catálisis ácida se utilizan grandes cantidades de catalizador y altos tiempos de reacción; en ambos procesos, se generan grandes cantidades de aguas residuales que causan serios daños al medio ambiente.

Actualmente se está investigando el uso de catalizadores heterogéneos, que podrían superar las dificultades de las catálisis convencionales, sin embargo también presentan desventajas como el envenenamiento por presencia de impurezas en el aceite y la

lixiviación (en el caso de catalizadores adsorbidos en soportes inorgánicos). Dentro de los catalizadores heterogéneos se han evaluado también las enzimas (lipasas) para la producción de biodiesel, ya que estas son altamente específicas y no generan subproductos indeseables además de que llevan a cabo el proceso en condiciones moderadas de reacción (temperatura, velocidad de agitación), aunque tienen como desventaja principal su alto costo. Por esta razón es necesario hacer un estudio comparativo detallado entre los diferentes tipos de catálisis, para poder decidir cuál de todas es la mejor opción para la producción de biodiesel a partir de determinada materia prima (en este caso, de aceites y grasas residuales).

Dado que el biodiesel producido no puede ser utilizado tal y como se obtiene, ya que contiene trazas del catalizador utilizado, así como de glicerina que es considerado como un subproducto muy demandado por la industria alimentaria, farmacéutica, entre muchas otras, es necesario la limpieza de este y de esta forma garantizar la calidad del producto.

Al finalizar la reacción, el biodiesel se encuentra mezclado con residuos de alcohol, catalizador, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y glicerol, que deben ser removidos para que el producto principal (biodiesel) cumpla con los estándares de calidad de las normas correspondientes (Cao et al., 2006). En la purificación del biodiesel se utilizan diversos procesos, entre ellos, la centrifugación, lavado con agua, lavado en seco, sedimentación y evaporación. Sin embargo, requieren largos tiempos de operación, emplean una gran cantidad de energía o generan enormes cantidades de aguas residuales, lo que provoca que se incrementen los costos del proceso y se reduzca su sustentabilidad. Actualmente se están estudiando nuevos procesos de purificación, que eliminen los inconvenientes de los procesos convencionales.

Es por eso que este proyecto se propone la purificación del biodiesel obtenido a partir de una mezcla de aceites residuales (GAR) y la glicerina para poder ser aprovechados, para tal efecto se emplearán diferentes métodos tanto químicos como físicos, para de esta forma garantizar la calidad del producto obtenido. Para la comprobación de la calidad, se le realizarán diferentes pruebas fisicoquímicas de acuerdo a la Norma (EN14-214) como es la densidad, viscosidad, humedad, estabilidad oxidativa y el porcentaje de conversión de ésteres en el caso del biodiesel.

## **2.0 OBJETIVOS.**

### **2.1 Objetivo general.**

Encontrar condiciones óptimas de operación para la producción y purificación de biodiesel y glicerina a partir de una mezcla de grasas y aceites residuales (GAR) mediante catálisis.

### **3.0 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

#### **3.1 Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes.**

1. Identificar y contabilizar los tipos de restaurantes encontrados en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
2. Caracterizar fisicoquímicamente la Mezcla GAR, determinando Índice de acidez, % de ácidos grasos libres, índice de saponificación, humedad, estabilidad oxidativa, viscosidad, densidad y perfil de ácidos grasos.
3. Acondicionar la materia prima de acuerdo a las necesidades de cada tipo de catálisis, usando métodos fisicoquímicos (filtración, desgomado, adsorción y centrifugación).
4. Establecer un proceso de purificación de biodiesel y glicerina y encontrar condiciones de operación para mantener valores de flux sostenibles en función del tiempo.
5. Evaluar la calidad del producto obtenido, siguiendo los lineamientos de las normas correspondientes.

#### **4.0 PROBLEMAS A RESOLVER.**

El problema de la contaminación ambiental es uno de los factores que más nos afectan hoy en día, puesto que a diario son vertidos a los ríos, lagos y arroyos miles de toneladas de basura, residuos tóxicos, aceites, entre muchos otros contaminantes que día con día están deteriorando nuestro planeta. Unos de los más grandes problemas de contaminación a los que se ha enfrentado la humanidad es el uso irracional de los combustibles fósiles, que ha propiciado al deterioro del medio que nos rodea.

Hoy en día se están buscando nuevas alternativas que nos ayuden a contrarrestar este problema, y de esta forma poder disminuir los gases de efecto invernadero que día con día es emitido la atmósfera. Unos de las alternativas más prometedoras en un futuro es el uso de biodiesel ya que por sus características este es degradable y no causa ningún daño a la atmósfera. El uso de este biocombustible puede reducir la dependencia sobre los combustibles fósiles derivados del petróleo, para ello se plantea el uso de los aceites residuales provenientes de los hogares, restaurantes, puestos de comidas rápidas, taquerías, entre muchas otras con la finalidad de ayudar a reducir este contaminante ya que una vez usado son tirados y son los que más daño le causan a nuestros ríos.

Dado que los aceites no se pueden usar directamente como combustibles, se han realizado algunas modificaciones tales como la dilución con solvente adecuado, transesterificación (ácida, básica y enzimática), pirolisis y emulsificación (Saloua *et al.*, 2010)

La transesterificación es la reacción química más comúnmente utilizada para obtener biodiesel, en el cual un alcohol (metanol o etanol) reacciona reversiblemente con los triacilglicerol de ácido graso (aceite vegetal o grasa animal) en presencia de un catalizador para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina.

Este último compuesto es muy demandado por la industria alimentaria, farmacéutica, etc. El cual nos va a permitir darle un valor agregado a este compuesto obtenido de la reacción. Para ello es necesario que tanto como el biodiesel y la glicerina pasen por un proceso de purificación y refinación para poder obtener la calidad necesaria y esta pueda ser utilizada.

#### **5.0 ALCANCES Y LIMITACIONES.**

La finalidad del siguiente proyecto es obtener un biodiesel de buena calidad utilizando aceites residuales obtenidos de los diferentes puestos de comida ubicados en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez.

Los alcances más importantes se listan a continuación:

- Obtener biodiesel de buena calidad mediante transesterificación ácida y básica.

- Obtener la mayor conversión del aceite en biodiesel para poder ajustar el biodiesel de acuerdo a la norma EN14-214.

Las limitaciones que nos pudieran impedir lograr nuestros objetivos son:

- La mala calidad del aceite, el cual no nos permitirá obtener un buen rendimiento.
- La falta de reactivo.
- Que los equipos que se utilizaran no se encuentren en buenas condiciones y esto influya en el retraso de la elaboración del proyecto o en su caso este quede truncado.

## **6.0 MARCO TEÓRICO.**

La industria oleoquímica mundial ha venido teniendo una importante expansión en los últimos años, principalmente en la producción de los biocombustibles. La producción de biodiesel, por ejemplo, se ha venido incrementando debido a las perspectivas de agotamiento de los combustibles fósiles, así como de una preocupación medioambiental por las emisiones de gases contaminantes como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> asociados a la quema de hidrocarburos como la gasolina y el diesel. El biodiesel presenta ventajas en estos temas, pues es un combustible que ha demostrado ser relativamente más limpio y que en su producción se utilizan recursos renovables.

El biodiesel es un biocombustible líquido, que se obtiene químicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales y un alcohol y se puede utilizar en motores diesel, solo o mezclado con gasoil de origen fósil. La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al biodiesel como éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, tales como aceites renovables o grasas animales, para ser utilizados en motores Diesel (Saleh et al., 2010; Zhang et al., 2003a).

Es un biocombustible no tóxico, biodegradable y menos dañino para el medio ambiente comparado con su contraparte el petróleo; prácticamente no contiene azufre y no contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero debido a su ciclo cerrado de carbono (Alptekin and Canakci, 2011). Consiste en ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales y pertenece a los combustibles ecológicos debido a su composición cualitativa (77% carbono, 12% hidrógeno, 11% oxígeno, trazas de nitrógeno y azufre) (Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003).

Se dice que es carbono neutral, ya que las plantas que proporcionan la materia prima para la producción de biodiesel, toman más dióxido de carbono del que éste libera a la atmósfera cuando se usa como fuente de energía (Ferella et al., 2010). Sin embargo, en un análisis de ciclo de vida, se calcularon las emisiones totales de dióxido de carbono, observándose una disminución del 78% cuando el biodiesel es utilizado como combustible comparado con el diesel mineral (Gunvachai et al., 2007).

La producción de biodiesel se ajusta dentro de los lineamientos de reducción de gases de tipo efecto invernadero (GEI), establecidos en el Protocolo de Kyoto y aplica como Mecanismos de Desarrollo Limpio (MDL), así como en la reducción de dioxinas y sus derivados y furanos (DLCs/Fs) y orgánicos persistentes volátiles (OPV), los cuales son originados por la combustión del diesel derivado del petróleo.

Los aceites vegetales se usan como combustibles desde hace más de 100 años, cuando Rudolph Diesel desarrolló la primera máquina diesel que fue corrida con aceite vegetal en 1911[6].

En 1912 Rudolph Diesel probó aceite de cacahuate en su motor de encendido por compresión y dijo: “El uso de aceites vegetales para combustibles de motor puede verse insignificante hoy, pero los aceites, pueden en el transcurso del tiempo ser tan importantes como el petróleo y el alquitrán de hulla, productos del tiempo presente”.

El biodiesel es un combustible alternativo para el diesel del petróleo, es producido principalmente por una reacción llamada transesterificación; llevada a cabo entre un aceite y un alcohol en presencia de un catalizador, para obtener los mono-alquil ésteres y glicerol, que luego se separan y se purifican.

La transesterificación fue conocida a principios de 1846 cuando Rochieder describió la preparación de glicol por etanolisis de aceite de ricino.

Bagby y Schwab descompusieron térmicamente aceite de soya y de girasol, usando aire y nitrógeno. Ali y Hanna, estudiaron el efecto de mezclar etanol para reducir la viscosidad de los metil ésteres (biodiesel) de cebo de res.

Muchas unidades de plantas de refinación de aceites comestibles han sido transformadas para la producción de biodiesel. Sin embargo, los costos de producción son todavía bastante altos debido a las dificultades en el suministro y el gran contenido de ácidos grasos libres (AGL o FFA por sus siglas en inglés Free Fatty Acids). Además, los subproductos que se producen durante la producción del biodiesel necesitan tratamiento adicional.

Por ello resulta importante realizar estudios técnico-económicos para tratar de optimizar los costos de producción. Es aquí donde la simulación juega un papel muy importante.

## **6.1 Biodiesel.**

El biodiesel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales; limpias o usadas, mediante procesos industriales de transesterificación.

Es un combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como aceites vegetales; empleado en motores de ignición y compresión, y además en calderas de calefacción. El porcentaje de ésteres presentes en el biodiesel está establecido en estándares internacionales (ASTM) y de Europa (EN) (Ver Tabla 1).

**Tabla 1. Comparación de las propiedades del biodiesel y diesel**

<b>Propiedades</b>	<b>Biodiesel</b>	<b>Diesel</b>
<b>Metil éster</b>	95.5->98%	-
<b>Carbono (%peso)</b>	77	86.5
<b>Azufre (%peso)</b>	0.0024	0.05 máx.
<b>Agua (ppm)</b>	0.05 % máx.	161
<b>Oxígeno (%peso)</b>	11	0
<b>Hidrógeno (%peso)</b>	12	13
<b>Número de cetano</b>	48-55	48-55
<b>PCI (KJ/Kg)</b>	37700	41860
<b>Viscosidad cinemática (40°C)</b>	1.9-6.0	1.3-4.1
<b>Punto de inflamación (°C)</b>	100-170	60-80
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	182-338	188-343
<b>Gravedad específica (Kg/L) (60°C)</b>	0.88	0.85
<b>Relación aire/combustible</b>	13.8	15

Este biocombustible es identificado como FAME (por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Ester) o también es llamado éster metílico.

El término *bio-* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diesel tradicional derivado del petróleo; por su parte, diesel alude a su uso en motores de este tipo. El biodiesel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diesel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y sobre todo elimina, si se usa el biodiesel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO<sub>2</sub>) del diesel, evitando las lluvias ácidas.

Además, lo que es fundamental: es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos.

Se emplea puro (B100% biodiesel) o mezclado con diesel petróleo en proporciones de 5% (B5) a 20% (B20). Por otro lado puede usarse en calderas u hornos de calefacción diseñados para utilizar los aceites de petróleo.

Son numerosos los países que implementan el uso de biodiesel como fuente energética; principalmente el producido a partir de aceites vegetales. Tradicionalmente el aceite de colza y de girasol es usado como materia prima en países Europeos. Mientras que en EE.UU. los productores prefieren el biodiesel de aceite de soya. En Brasil, no sólo los aceites de palma, coco y soya; también de girasol y aceites de ricino se utilizan en la producción de biodiesel.

## Propiedades del biodiesel

Las características del biodiesel son las siguientes:

- Combustible limpio.
- Es biodegradable.
- No tóxico.
- Alto índice de lubricidad.
- Libre de azufre y aromáticos.

El biodiesel es un combustible oxigenado, por eso tiene una combustión completa en comparación al diesel derivado del petróleo y produce menos gases contaminantes. Tiene un punto de inflamación relativamente alto (150 °C) que le hace menos volátil que el diesel del petróleo y es más seguro de transportar.

Las propiedades del biodiesel varían según la materia prima a partir de la cual se le obtuvo (aceites vegetales nuevos o usados de distinto origen o grasas animales). Es por ello, que las normas indican un rango admisible en el valor de las propiedades. El costo del biodiesel varía dependiendo de la reserva, el área geográfica, la variabilidad en la producción de cosecha de estación a estación, el precio del petróleo crudo y otros factores. El alto precio del biodiesel es en gran parte debido al alto precio de la materia prima y también de la calidad que se requiera de éste.

El combustible típico contiene cerca de 14 diferentes tipos de ácidos grasos como se muestra en la Tabla 2, estos son transformados a ésteres de metilo (FAME). Las fracciones diferentes de cada tipo de FAME se presentan en varios tipos de materias primas.

**Tabla 2. Fórmula estructural para los ácidos grasos presentes en el biodiesel**

Ácidos Grasos	Carbonos y dobles enlaces	Estructura química (= denota los dobles enlaces)
Caprílico	C <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Cáprico	C <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Láurico	C <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Mirístico	C <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Palmítico	C <sub>16:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Palmitoleico	C <sub>16:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Esteárico	C <sub>18:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Oleico	C <sub>18:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Linoleico	C <sub>18:2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Linolénico	C <sub>18:3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
Aracídico	C <sub>20:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Eicosenoico	C <sub>20:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
Beénico	C <sub>22:0</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH
Eurícico	C <sub>22:1</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH

El biodiesel tiene un peso específico de 0.88 comparado con 0.85 del combustible diesel. Por esta razón es ligeramente más pesado que el combustible diesel, por ello rociar la mezcla de biodiesel en la parte de arriba del combustible diesel es la forma ordinaria en que se realiza el procedimiento de mezclado.

El biodiesel no contiene nitrógeno o aromáticos y normalmente posee menos de 15 ppm de azufre. Contiene 11% en peso de oxígeno, que justifica por qué es ligeramente menor su calor de combustión en comparación con el diesel petróleo y es característicamente bajo en monóxido de carbono, partículas, hollín y emisiones de hidrocarburos.

En la tabla número 3 se muestran los estándares de calidad que debe cumplir el biodiesel de acuerdo a las normas internacionales y nacionales.

**Tabla 3. Estándares de calidad del biodiesel según normas técnicas internacionales y nacionales**

No.	Propiedad	Principales normas			Unidades
		PNTD 321.125:2007	ASTM D 6751-7	EN 14214:2002	
1	Contenido de calcio y magnesio, combinado	5 máx.	5 máx.		ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
2	Punto de inflamación	93 mín.	130.0 mín.	120.0 mín.	$^{\circ}\text{C}$
3	Control de alcohol				
4	Agua y sedimento	0.050 máx.	0.050 máx.		%volumen
5	Viscosidad cinemática a 40 $^{\circ}\text{C}$	1.9 – 6.0	1.9 – 6.0	5.0 máx.	$\text{mm}^2/\text{s}$
6	Ceniza sulfatada	0.020 máx.	0.020 máx.	0.020 máx.	%masa
7	Azufre	0.0015 máx.	0.05 máx.	0.001 máx.	%masa
8	Corrosión a la lamina de cobre	No. 1	No. 3 máx.	No. 1	
9	Número de cetano	47 mín.	47 mín.	51 mín.	
10	Punto de nube	Reportar	Reportar		$^{\circ}\text{C}$
11	Residuo de carbón	0.050 máx.	0.050 máx.	0.30 máx.	%masa
12	Número de acidez	0.50 máx.	0.50 máx.	0.50 máx.	MgKOH
13	Glicerina libre	0.020 máx.	0.020 máx.	0.020 máx.	%masa
14	Glicerina total	0.240 máx.	0.240 máx.	0.250 máx.	%masa
15	Contenido de fósforo	0.001 máx.	0.001 máx.	0.0001 máx.	%masa
16	Temperatura de destilación, 90% recuperado	360 máx.	360 máx.		$^{\circ}\text{C}$
17	Contenido de sodio y potasio, combinado	5 máx.	5 máx.	6 máx.	ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
18	Estabilidad de la oxidación	3 mín.	3 mín.		horas
19	Contenido de éster			96.5 mín.	%(m/m)

### 6.1.2 Materias primas.

Las materias primas contribuyen a una parte importante en el costo de la producción de biodiesel, y se clasifican principalmente en tres grupos: aceites vegetales (oliva, girasol, maíz, soya, colza, palma, etc.), aceites de fritura usados y grasas animales (sebo de res, cerdo y aves de corral, aceites de pescado) (Varanda et al., 2011)

Los aceites vegetales pueden ser comestibles tales como el de semilla de algodón, cacahuete, maíz, semilla de colza, de soja, aceite de palma, girasol, cacahuete, coco,

etc., y no comestibles como la jatropha, pongamia, neem, semillas de caucho, árbol de algodón de seda, jojoba y aceite de ricino. Dentro de las grasas animales que pueden ser utilizadas en la producción de biodiesel se encuentran: sebo de res, manteca de cerdo, grasa amarilla, etcétera (Atadashi et al., 2010).

El grado de refinación de la materia prima contribuye mucho en la pureza y el alto rendimiento de biodiesel. Un análisis de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal refinado y crudo indicó la reducción en el rendimiento de los metil ésteres de 93%-98% para el aceite refinado a 67%-86% para el aceite crudo. Esto se atribuyó principalmente a la presencia de hasta un 6,66% de ácidos grasos libres en el aceite crudo, aunque los fosfolípidos también se sugirieron como una fuente de destrucción del catalizador (Gerpen, 2005).

La materia prima para la producción de biodiesel varía según la ubicación, el clima y la disponibilidad. Generalmente, los aceites o grasas más abundantes en una región son las materias primas más comunes. Por lo tanto, los aceites de colza y girasol se utilizan principalmente en Europa para la producción de biodiesel, el aceite de palma predomina en los países tropicales, y las grasas animales y el aceite de soja son más comunes en los Estados Unidos (Demirbas, 2006).

El precio del aceite comestible, el cual representa alrededor del 70% de los costos de producción del biodiesel, podría incrementarse como consecuencia de una mayor demanda, lo cual es un obstáculo para el desarrollo industrial y comercialización del biodiesel (Zhang et al., 2003b).

Dentro de las materias primas de bajo costo, actualmente se han considerado a los aceites de cocina residuales, los cuales son mucho más baratos que los aceites vegetales vírgenes. Los aceites residuales de restaurantes y las grasas animales fundidas son menos costosos que el aceite de canola y soja grado alimenticio. La cantidad de aceite de cocina residual generado por año por país es enorme. La disposición del aceite residual de cocina es problemática, debido a que los métodos de eliminación pueden contaminar los cuerpos de agua. Muchos países desarrollados han establecido políticas que penalizan la eliminación de aceites usados a través del agua drenaje. Entonces, la producción de biodiesel a partir de aceite residual de cocina, es uno de las mejores formas de aprovecharlo eficiente y económicamente (Kulkarni and Dalai, 2006).

### **6.1.3 Grasas y aceites residuales como materia prima en la producción de biodiesel.**

En comparación con el aceite “fresco”, el costo de los aceites vegetales residuales llega a ser hasta un 60% menor o incluso ser gratis, dependiendo de la fuente y su disponibilidad.

A pesar de que recientemente el precio del aceite residual se ha incrementado en Estados Unidos (en el año 2000 costó 17 centavos de dólar por kg, mientras que en mayo de 2008 su precio fue de alrededor de 72 centavos por kg de aceite de freír residual), su costo sigue siendo más bajo, haciendo que la producción de biodiesel pueda ser más competitiva con respecto a la producción de diesel de petróleo (Predojević, 2008).

Por otro lado, el incremento en la producción de aceites y grasas residuales de hogares e industrias es un problema creciente alrededor del mundo (Felizardo *et al.*, 2006), grandes cantidades de aceites de cocina residuales y grasas animales están disponibles alrededor del mundo, especialmente en países desarrollados. El manejo de tales residuos (grasas y aceites), representa un reto significativo debido a los problemas relacionados con su disposición y a la posible contaminación del agua y el suelo.

Se han identificado varios usos finales para este tipo de residuo, incluyendo la producción de jabón, la producción de energía por digestión anaerobia, y recientemente la producción de biodiesel. Aunque algunos aceites residuales de cocina son utilizados para la producción de jabón, la mayor parte es tratada como material residual, produciendo frecuentemente problemas ecológicos y económicos, por esta razón, muchos países desarrollados han establecido políticas que penalizan la disposición del aceite de cocina usado, en el drenaje.

Dado que la mayor preocupación en la producción de biodiesel es el precio de la materia prima, la conversión catalítica de los aceites de freír y grasas residuales en biodiesel, resulta en destacados beneficios económicos y medioambientales, mejorando significativamente la viabilidad económica de la producción de biodiesel, en vista de su disponibilidad y bajo costo, y ofreciendo solución al problema creciente del incremento en la producción de grasas y aceites residuales alrededor del mundo (Chhetri *et al.*, 2008; Kulkarni and Dalai, 2006; Predojević, 2008).

El uso de grasas y aceites residuales en la producción de biodiesel tiene tres ventajas principales:

- No compite con la industria alimenticia.
- Reciclaje de residuos.

- Reducción en los costos de producción, por lo tanto, incremento en la competitividad económica del biodiesel.

Los aceites vegetales residuales tienen propiedades diferentes de los aceites refinados y crudos. Los aceites vegetales para freír alimentos utilizados en la industria o en los hogares, están sometidos a degradación durante la cocción, siendo estos procesos responsables de los cambios en las propiedades fisicoquímicas, en comparación con el aceite fresco (Costa Neto et al., 2000). La cocción es un proceso de deshidratación, esto significa que el agua y los componentes solubles son transferidos del alimento al aceite. Al mismo tiempo que el aceite absorbe parte del aceite que lo rodea. Durante la cocción, los aceites comestibles son constantemente expuestos a reacciones químicas debido a su composición y a influencias externas. Las reacciones son llevadas a cabo por el oxígeno, la luz y el calor. Tres reacciones principales toman lugar: oxidación, polimerización e hidrólisis (Berrios et al., 2010).

Una desventaja del uso de aceites residuales como materia prima en la producción de biodiesel es que sus propiedades dependen del tipo de tratamiento al cual estuvo sometido el aceite. El tipo de aceite, el tiempo de cocción, la temperatura del aceite, la exposición al aire, el periodo de almacenamiento y el tipo de alimento cocinado, determinan los contaminantes primarios y secundarios que darán al aceite residual sus características (Encinar et al., 2005; Kulkarni and Dalai, 2006; Wyse-Mason and Beckles, 2012).

Las altas temperaturas de los típicos procesos de cocción y el agua proveniente de los alimentos, aceleran la hidrólisis de los triglicéridos e incrementa el contenido de ácidos grasos libres, el aceite se oscurece y desarrolla olores desagradables. También se han observado problemas con la estabilidad oxidativa y el incremento en el índice de peróxidos. Igualmente, la viscosidad, índice de yodo, índice de saponificación y la densidad son diferentes cuando se usan aceites refinados y crudos (Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003). Los ácidos grasos libres y el contenido de agua ejercen efectos negativos en la transesterificación de los triglicéridos con alcoholes. También interfieren con la separación de los ésteres de ácidos grasos y el glicerol. Así, los triglicéridos que contienen grandes cantidades de agua y ácidos grasos libres no son fácilmente transesterificados (Freedman et al., 1984). Los porcentajes de ácidos grasos libres de los aceites y grasas animales son superiores a los del aceite fresco, como puede observarse en la Tabla 4.

Tabla No 4. Porcentaje de acidez de distintas grasas y aceites (Gerpen, 2005).

<b>Aceites vegetales refinados</b>	<0.05%
<b>Aceite vegetal crudo</b>	0.3-0.7%
<b>Grasa residual de restaurante</b>	2-7%
<b>Grasa animal</b>	5-30%
<b>Grasa de trampa*</b>	40-100%

\*Obtenida de residuos de la industria restaurantera.

Las características finales de las grasas y aceites residuales determinarán el éxito de su conversión a biodiesel dependiendo del catalizador utilizado. Los restaurantes que sirven alimentos similares tendrán prácticas de cocina similares, por ejemplo, el tipo de alimento, aceite, recipientes para freír, así como también el periodo de uso, que consecuentemente resultara en propiedades similares de los aceites residuales. Determinar qué tipos de restaurantes producen aceites residuales de mejor calidad sería benéfico para la producción de biodiesel.

Actualmente se han realizado numerosas investigaciones sobre el uso de aceites usados en la producción de biodiesel. Tomasevicy Siler-Marincokovic, (2003), evaluaron la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol usado. Encontraron que se puede obtener biodiesel de buena calidad utilizando aceite residual, en las condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite de 6:1, con 1% de KOH, 25 °C y 30 min. Además, evidenciaron que la calidad del aceite usado no tiene efecto esencial en la calidad de los metil ésteres producidos, si se eligen las condiciones óptimas de reacción, y que la relación molar metanol/aceite es una de las variables más importantes que afectan la formación de ésteres, ya que el rendimiento y viscosidad dependen de esto. Notaron que altas relaciones molares no tienen un efecto (9:1) en la calidad de los ésteres, y que para aceites usados una relación molar de 4.5:1 no es satisfactoria. Para una máxima conversión de ésteres una relación 6:1 debe ser utilizada. La relación molar no tiene efecto en el índice de acidez, peróxido, saponificación e índice de yodo de los metil ésteres, estas propiedades dependen más bien del tipo de aceite usado (refinado, crudo, residual) en la transesterificación.

#### **6.1.4 Influencia de los ácidos grasos libres en la producción de biodiesel.**

Los ácidos grasos libres (AGL) están presentes de forma natural en las grasas y aceites, éstos son definidos como ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que no están unidos al glicerol (Sharma et al., 2008). Una cantidad superior de ácidos grasos libres conduce a un valor de acidez superior. Los aceites vegetales deben tener una

concentración de ácidos grasos libres dentro de un límite deseado para que la reacción de transesterificación alcalina se produzca, más allá del cual, la reacción no tendrá lugar o el rendimiento será muy baja. El nivel de ácidos grasos libres en el aceite vegetal deberá estar por debajo de un nivel deseado (que van desde menos de 0,5% a menos del 3%) para que la transesterificación alcalina se produzca.

La calidad de la materia prima determina en gran parte qué tipo de catálisis o proceso es necesario para producir biodiesel que cumpla con los requerimientos de las normas pertinentes tales como ASTM D6751 o EN 14214. Si la materia prima contiene un porcentaje significativo de ácidos grasos (>3%) la catálisis homogénea alcalina con KOH o NaOH no será efectiva, como resultado de una reacción secundaria no deseada, en la cual el catalizador reacciona con los AGL para formar jabón (sales sódicas o potásicas de ácidos grasos) y agua, provocando así la extinción irreversible del catalizador y resultando en una mezcla indeseable de AGL, TAG sin reaccionar, jabón, DAG, MAG, biodiesel, glicerol, agua, y / o metanol (Loteró et al., 2005). De hecho, la reacción de transesterificación alcalina no ocurrirá o será significativamente retardada si el contenido de AGL es de 3% o superior (Canakci, 2007; Moser, 2009).

En el caso de materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres, la formación de jabón será significativa durante la producción de biodiesel. La presencia de jabón en grandes cantidades puede causar dificultades en la separación de la fase de éster (no polar) del agua (fase polar), porque el jabón de sodio es una molécula anfipática. Su presencia reduce la tensión interfacial y evita la coalescencia de las gotas de éster, lo que lleva a la formación de una emulsión de aceite-en-agua (es decir, éster-en-agua). Esta mezcla emulsionada evitará la separación de la fase no polar (éster) de la capa de agua, lo que resulta en un tiempo de separación más larga y lo más importante, en pérdidas de ésteres debido a la separación incompleta durante el lavado con agua. Por lo tanto, hay una necesidad de añadir ciertos compuestos seguidas por otras separaciones físicas, tales como la separación por gravedad, centrifugación, y la calefacción, a fin de romper esta emulsión y mejorar la eficiencia de lavado con agua (Saleh et al., 2010).

## **6.2 Producción de biodiesel.**

El interés en el uso de combustibles renovables inició con el uso directo de los aceites vegetales como sustitutos del diesel. Sin embargo, su uso directo en motores de ignición por compresión fue restringida debido a su alta viscosidad, la cual resulta en una pobre atomización, combustión incompleta y depósitos de carbón en el inyector y válvulas, causando serios problemas de ensuciamiento del motor (Ramadhas et al., 2005). Otros inconvenientes en el uso directo de los aceites vegetales fueron su baja volatilidad y su carácter poliinsaturado. Para superar estos inconvenientes, se desarrollaron métodos como pirolisis, microemulsión, transesterificación, etc.

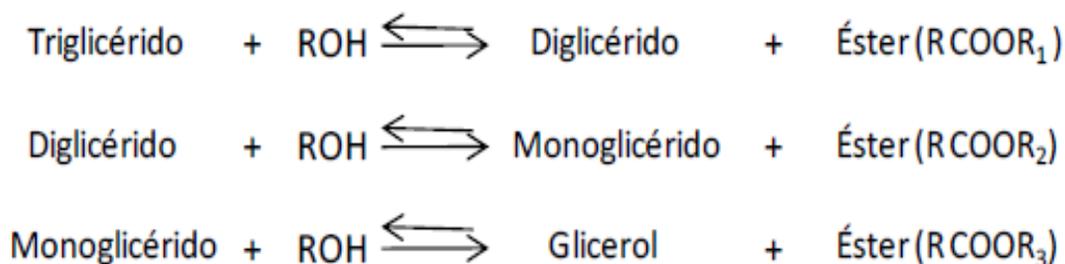
De estos tres métodos la tecnología más comúnmente utilizada es la reacción de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales, con alcohol en presencia de un catalizador. El biodiesel comercial es principalmente producido por transesterificación alcalina (hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), Metóxido de sodio (NaOCH<sub>3</sub>)) con metanol, para formar ésteres y glicerol, lo cual resulta en un relativamente corto tiempo de reacción.

El proceso completo de producción de biodiesel incluye la reacción de transesterificación, la separación de la fase rica en éster de la fase rica en glicerol, la purificación de la fase rica en éster (biodiesel), y la recuperación del glicerol de la fase rica en glicerol así como los subproductos.

Después de la reacción la mezcla es dejada sedimentar a temperatura ambiente, el glicerol se deposita en el fondo mientras que la fase éster forma una capa en la parte superior. La pureza del biodiesel es una cuestión importante y es claramente especificada en normas tales como ASTM D6751 en Norte América y EN 14214 en Europa. El objetivo es limitar la presencia de impurezas que pueden afectar el desempeño del motor a corto o largo plazo (Ghadge and Raheman, 2005; Mao et al., 2004).

### 6.3 Reacción de Transesterificación.

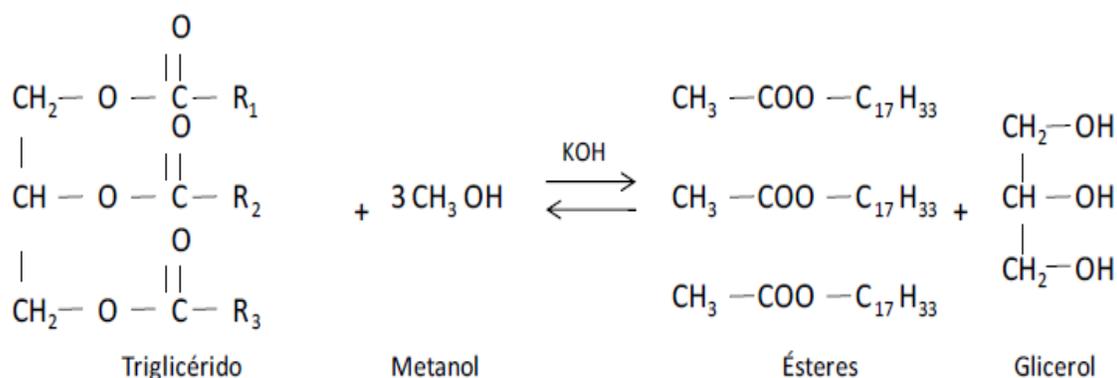
El proceso químico mediante el cual el biodiesel es producido recibe el nombre de transesterificación, la cual consiste en reacciones reversibles consecutivas como se aprecia en la Figura 2. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, mientras es seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y de monoglicéridos a glicerol produciendo una molécula de metil éster de cada glicérido por paso.



**Figura 2. Reacciones reversibles consecutivas**

Especialmente el metanol es el alcohol de mayor uso, por ser el de menor costo en comparación a los alcoholes empleados para este proceso, como el etanol e isopropanol. La reacción es reversible, por lo cual se utiliza exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de un triglicérido y 3 moles de alcohol; sin embargo, se usa alcohol en exceso para aumentar

la producción de ésteres alquílicos y permitirles separar el glicerol de la fase formada. Los aceites vegetales pueden ser transesterificados calentándolos con un gran exceso de metanol anhidro y catalizador, ver Figura 3.



**Figura 3. Transesterificación con metanol y como catalizador hidróxido de potasio.**

La reacción de biodiesel requiere un catalizador; usualmente una base fuerte. Pero existen dos clases de catalizadores que podemos considerar para la reacción. La cual procede bien con catalizadores homogéneos como el hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y ácido sulfúrico o catalizadores heterogéneos como óxidos metálicos o carbonatos. El hidróxido de sodio es muy bien aceptado y extensamente usado.

Las propiedades físicas de los productos químicos primarios de la transesterificación están dadas en la Tabla 5.

**Tabla 5 Propiedades físicas de los ésteres obtenidos por la transesterificación de aceite vegetal**

Nombre	Gravedad específica (g/mL)	Punto fusión (K)	Punto ebullición (K)	Solubilidad (<10%)
Metil linolenato	0.872	324.1	489.5	-
Metil linoleato	0.869	315.7	-	-
Metil miristato	0.875	291.0	-	-
Metil palmitato	0.825	303.8	469.2	Benceno, Etanol
Metil estearato	0.850	311.2	488.2	Etanol, Cloroformo
Metil oleato	0.875	253.4	463.2	Etanol
Metanol	0.792	176.2	337.9	Agua, Éster, Etanol
Etanol	0.789	161.2	351.6	Agua, Éter
Glicerol	1.260	255.3	563.2	Agua, Éter

## **6.4 Métodos catalíticos de producción de biodiesel.**

La reacción de transesterificación puede ser catalizada por bases, ácidos o enzimas. Los triglicéridos son ésteres de cadenas largas, ácidos carboxílicos combinados con glicerol. Los ácidos carboxílicos  $\{R-C(=O)-O-H\}$  pueden ser convertidos dentro de los metil ésteres  $\{R-C(=O)-O-CH_3\}$  por la acción de un agente de transesterificación.

Las bases pueden catalizar la reacción quitando un protón del alcohol, haciéndolo más reactivo, mientras que los ácidos pueden catalizar la reacción, por donación de un protón para el grupo carbonilo, haciéndolo más reactivo.

### **6.4.1 Transesterificación con catalizador ácido.**

El proceso de transesterificación es catalizado por ácidos Brønsted, preferentemente por ácido sulfónico o sulfúrico. Estos catalizadores dan una muy alta producción de ésteres alquílicos, pero las reacciones son lentas en comparación con catalizadores alcalinos. La transesterificación catalizada por un ácido es más conveniente para ácidos o grasas que tienen altas cantidades de ácidos grasos libres y humedad. Aksoy reportó que es necesario llevar a cabo la transesterificación bajo una condición ácida cuando el componente del aceite fuese de un material de menor grado como el aceite de oliva.

### **6.4.2 Transesterificación con catalizador alcalino.**

En el método de transesterificación con metanol vía alcalina, el catalizador (KOH o NaOH) es disuelto en el alcohol en un pequeño reactor. El aceite es transferido al reactor de biodiesel y después la mezcla catalizador/alcohol. La mezcla se agitada a 60 °C de temperatura y una presión ambiente. Una reacción de transesterificación exitosa produce dos fases líquidas: éster y glicerina cruda.

La glicerina cruda se recolecta en un contenedor después de algunas horas de sedimentación. La separación de la fase puede ser observada en 10 minutos y completarse en 2 horas aunque la sedimentación puede tomar hasta 20 horas. Después de que la sedimentación finaliza, se agrega agua para lavar el éster.

### **6.4.3 Transesterificación enzimática.**

En la transesterificación química usando un catalizador alcalino o ácido el proceso da un alto nivel de conversión de triglicéridos a sus correspondientes metil ésteres en cortos tiempos de reacción, pero la reacción tiene varias desventajas: utiliza gran cantidad de energía, la recuperación de glicerol es difícil, el catalizador ácido o alcalino tiene que separarse del producto, el residuo de agua alcalina requiere de tratamiento, los ácidos grasos libres y el agua interfieren con la reacción.

Otra alternativa de catálisis es el empleo de enzimas denominadas lipasas. Algunas de las lipasas más utilizadas en numerosos estudios de producción de biodiesel son la *Candida*, *Penicillium* y las *Pseudomonas*.

La transesterificación enzimática de aceites refinados o de desecho, es insensible al contenido de agua y ácidos grasos libres, requiere menos etapas, consume menos

energía y genera menos agua de desecho como se muestra en la Tabla 5. Particularmente, en este debe ser notado que el subproducto, glicerol, puede ser fácilmente removido sin ningún proceso complejo, y que también los ácidos grasos libres contenidos en el residuo del aceite y las grasas pueden completamente convertirse a metil ésteres.

Por otra parte, el costo de producción de un catalizador enzimático es regularmente mayor que el de uno alcalino.

**Tabla 6 Comparación entre un catalizador alcalino y enzimático para la producción de biodiesel**

Características a evaluar	Proceso con catalizador Alcalino	Proceso con catalizador enzimático
Temperatura de reacción	60-70 °C	30-40 °C
Ácidos grasos libres en materiales crudos	Productos saponificados	Metil ésteres
Agua en materiales crudos	Interfiere con la reacción	No influye
Producción de metil ésteres	Normal	Alto
Recuperación de glicerol	Difícil	Fácil
Purificación de metil ésteres	Repetir lavado	Ningún lavado
Costo de producción del catalizador	Barato	Relativamente caro

Comparada con los métodos químicos usando catalizadores ácidos o alcalinos, la utilización de lipasas para la producción de biodiesel tiene las siguientes ventajas (Fjerbaek et al., 2009; Harding et al., 2008; Leca et al., 2010):

- Mayor compatibilidad con las variaciones en la calidad de la materia prima y reusabilidad.
- Capacidad para producir biodiesel en pocas etapas usando menos energía y reduciendo drásticamente la cantidad de agua residual generada.
- Mejora de la separación del producto y calidad del glicerol.
- Simplicidad en el proceso de refinamiento del producto.
- Uso de bajas temperaturas de reacción.

Sin embargo el uso de catalizadores enzimáticos presenta también algunas desventajas (Chen et al., 2009; Fjerbaek et al., 2009; Leca et al., 2010; Shah et al., 2004):

- Bajas velocidades de reacción

- Alto costo para su uso a escala industrial
- Perdida de actividad en alrededor de 100 días de operación.

## 6.5 Parámetros que afectan la reacción de transesterificación.

Los parámetros que afectan la reacción de transesterificación se pueden dividir en dos:

1) Las condiciones de reacción, y

2) Las características del aceite.

La transesterificación de aceites vegetales depende de las condiciones de reacción utilizadas en el proceso, tales como: temperatura y tiempo de reacción, concentración molar alcohol: aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo y concentración de catalizador, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres y humedad.

Temperatura de reacción:

La alcoholisis ocurre a variadas temperaturas dependiendo del aceite y alcohol empleado. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol/aceite/biodiesel. Para el aceite de ricino la metanólisis con NaOH (0.35% peso de aceite) procede eficientemente entre 20°C y 35°C, para el aceite de soya entre 45°C y 60°C (NaOH 1% peso, 1 hora), y para el aceite de fritura a 95°C en catálisis ácida (sulfato férrico 2% peso, 4horas).

Relación molar alcohol: aceite vegetal:

En la alcoholisis química se utilizan relaciones molares mayores a la estequiométrica (> 3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción. La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (rendimientos > 93%) en la metanólisis de aceite de soya, girasol y algodón. En la alcoholisis en dos etapas del aceite de tabaco se utilizó una relación molar de 18:1 en la 1<sup>ra</sup> etapa, y 6:1 en la 2<sup>da</sup>, y para aceite de jatropha se empleó una relación volumétrica de 0.28:1 en la 1<sup>ra</sup> etapa, y de 0.16:1 en la 2<sup>da</sup>. Esto indica que la catálisis ácida requiere mayor relación molar que la catálisis básica.

Tipo de alcohol:

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado, aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol. La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación, y que provenga de fuentes renovables. Se ha encontrado que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases. Esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Se ha

reportado que la etanolisis mejora cuando se utiliza NaOH, debido a que se incrementa la solubilidad del alcohol en el aceite.

El contenido de ácidos grasos libres y la humedad son parámetros fundamentales para determinar la viabilidad del proceso de transesterificación de aceites vegetales. Para llevar la reacción catalizada a la terminación se necesita un valor de ácidos grasos inferior al 3%.

Tipo de catalizador:

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado (contenido de AGL y humedad) y de su precio el aceite tiene un alto contenido de AGL y humedad se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación. Sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol: aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroen menos los equipos y tuberías. Los catalizadores básicos más eficientes son los alcóxidos de sodio, pero por su elevado costo son industrialmente menos utilizados. El metóxido de sodio ha sido reportado como más eficaz que el hidróxido de sodio, porque una pequeña cantidad del agua es producida sobre la mezcla NaOH y MeOH. Sin embargo, el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio son también capaces de catalizar la transesterificación y debido a que son muy baratos, extensamente son usados en la industria de producción de biodiesel.

Concentración de catalizador:

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla, y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado que los mayores rendimientos en la metanolisis de aceite de soya con KOH se obtienen a una concentración de 1% peso (relación molar de 6:1, 20 °C, 0.5 hora); mientras que con Ca(OCH<sub>3</sub>) al 4% peso se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 horas.

Tiempo de reacción:

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción. Se ha reportado que la conversión aumenta de 87.81% a 88.90%, con tiempos de reacción de 50 y 90 minutos, respectivamente, cuando se transesterifica aceite de ricino (catalizador al 0.5% peso, relación molar 3:1, a 63 °C). También se ha encontrado que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento.

Contenido de AGL y humedad:

Estos parámetros son fundamentales para determinar la viabilidad de la alcoholisis del aceite vegetal, dado a que altas concentraciones de uno de ellos o de los dos favorecen el proceso de saponificación. Se reporta que empleando aceites vegetales crudos se obtiene una conversión entre el 65% y el 84%, mientras que con aceites refinados, bajo las mismas condiciones, el rendimiento está entre 94% y 97%. Se ha encontrado que con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,43% peso) se reduce el contenido de AGL del 14% al 1% en peso de aceite de

jatropa. En otro trabajo se redujo la concentración de AGL en aceite de tabaco de 35% a menos del 2% empleando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% y 2% peso). Por lo tanto, para obtener rendimientos altos el alcohol y catalizador deben ser anhidros (alcohol al 99%; NaOH o KOH al 99% de pureza), y el aceite se debe purificar o refinar para reducir el contenido de agua y AGL por debajo del 1% y 3%, respectivamente.

## **6.6 Separación y purificación de biodiesel.**

Los principales inconvenientes que limitan la producción comercial del biodiesel incluyen el costo de las materias primas y la presencia de ácidos grasos libres y agua en los aceites y el uso de altas relaciones molares de alcohol. La presencia de moléculas de agua reduce la efectividad catalítica mientras que los ácidos grasos libres favorece la formación de jabón cuando se utiliza un catalizador alcalino en la transesterificación. Este proceso disminuye el rendimiento de ésteres y vuelve la purificación del biodiesel difícil y costosa. La producción de jabón, a veces llamada hidrólisis alcalina, convierte los triglicéridos a glicerol y forma una mezcla de sales de ácidos carboxílicos de cadena larga. Además de la formación de jabón, se presentan otros contaminantes menores en el biodiesel: mono-, di-, y triglicéridos y glicerol, etc. La pureza y calidad del biodiesel está determinada por la cantidad de glicerina libre y ligada. La combustión de estas sustancias en motores de encendido por compresión puede favorecer la formación de sustancias indeseables tales como acroleína, un ingrediente fotoquímico del smog (Cheng et al., 2009).

Para deshacerse de estos contaminantes se han empleado muchas técnicas convencionales o tradicionales para purificación y separación del biodiesel tales como sedimentación gravitacional, destilación, evaporación, lavado con agua o con agua ácida, y adsorbentes, todo con el fin de asegurar el logro de biodiesel altamente purificado.

La sedimentación gravitacional se basa en la diferencia de densidad entre la fase no polar rica en éster y la fase polar rica en glicerol/metanol. La sedimentación por centrifugación también se usa en el lavado con agua para acelerar la separación de impurezas. En este proceso la fase menos densa (éster) es separada a la superficie, y debido a que el glicerol es insoluble en la fase éster y soluble en agua, casi todo el glicerol es fácilmente removido. Se requiere un suficiente tiempo de residencia para que la fase éster flote en la superficie del agua. Sin embargo, este método es menos eficaz para hacer frente a las emulsiones de agua que contienen gotitas muy pequeñas de éster, y el tiempo para separar completamente de las emulsiones de éster puede tardar varias horas, días o incluso nunca puedan separarse. La desventaja de la centrífuga es su costo inicial, y la necesidad de un mantenimiento considerable. La destilación al vacío se puede utilizar para eliminar el metanol y el agua de la fase éster para cumplir con las normas, ya que el

nivel de metanol residual en los ésteres debe ser muy bajo. El nivel de alcohol permitido es especificado en los estándares europeos de biodiesel (0.2% en masa máximo) (Saleh et al., 2010).

La adición de agua a la fase éster permite que el jabón, residuos catalizador y pequeñas cantidades de glicerol, diglicéridos y monoglicéridos puedan ser removidos. Por desgracia, la separación de la fase de éster de la fase acuosa es usualmente difícil, y este paso produce una gran cantidad de agua residual que contiene metanol; por cada litro de biodiesel, se producen aproximadamente 10 L de aguas residuales. Esto aumenta el tamaño y el costo del equipo de separación. Después de la etapa de lavado, el agua que contiene el metanol extraído y el catalizador residual debe evaporarse para recuperar el metanol y el agua. En algunos caso este proceso de recuperación no es llevado a cabo, resultando en pérdidas de producto y reactivos. En la Tabla 7 se presenta una comparación entre las tecnologías utilizadas en la separación y purificación del biodiesel.

Tabla No 7. Comparación de diferentes tecnologías de separación y purificación de biodiesel (adaptado de (Atadashi et al., 2010)).

Catalizador	Método de separación	Método de purificación	Aplicación	Ventajas/Desventajas	Referencias
<b>Óxido sólido</b>	Sedimentación por gravedad	Evaporación	Remoción de metanol	Menor consumo de energía	(Gerard et al., 2003)
<b>Hidróxido de sodio</b>	Irradiación con microondas	Lavado con agua	Remoción de exceso de metanol y catalizador	Gran cantidad de desperdicio de agua y el consumo de energía	(Saifuddin et al., 2004)
<b>Metóxido de sodio</b>	Centrifugación	Destilación/neutralización/lavado con agua	Recuperación de metanol, remoción de exceso de metanol y catalizador.	Energía y agua residual	(Haas et al., 2006)
<b>Hidróxido de sodio</b>	Sedimentación por gravedad	Neutralización con ácido/lavado con agua caliente	Remoción de metanol, catalizador residual y jabón	Alto consumo de energía y agua	(Tint y Mya, 2009)
<b>Ácido/hidróxido de potasio</b>	Centrifugación	Lavado con agua destilada caliente	Remoción de metanol residual y otros contaminantes	Alto consumo de agua y energía	(Bugaje y Mohammed, 2008)
<b>Hidróxido de sodio</b>	Filtración con membrana	Neutralización/membrana/lavado con agua	Remoción de exceso de metanol, catalizador residual y jabón	Menos agua, tiempo y derroche de energía	(Low y Cheong, 2009)
<b>Enzima/</b>	Sedimentación	Evaporación	Remoción de exceso de	Menos agua	(Ting et al.,

ácido	n por gravedad		metanol	residual	2008)
<b>Hidróxido de sodio</b>	Reactor de membrana/embudo de separación	Lavado con agua por osmosis inversa	Remoción de aceite sin reaccionar y trazas de jabón	Menor requerimiento de agua	(Dubé et al., 2007)
<b>Hidróxido de potasio</b>	Membrana de separación	Membrana de separación	Remoción de exceso de metanol y jabón	Sin aguas residuales	(Wang et al., 2009)
<b>Hidróxido de sodio</b>	Membrana de separación	Membrana de separación	Remoción de tri- y monoglicéridos sin reaccionar y glicerol	Sin requerimiento de agua	(Cao et al., 2006)
<b>Metóxido de sodio</b>	Embudo de separación	Neutralización/destilación/lavado con agua/destilación	Remoción de contaminantes	Alto consumo de agua y energía	(Ma and Hanna, 1999)

La pureza del biodiesel debe ser alta y tienen que ajustarse a las especificaciones internacionales. De acuerdo con las especificaciones estándar de la Unión Europea para el contenido de agua, ácidos grasos libres, y glicerina libre y ligada, deben estar en un nivel mínimo y la pureza del combustible debe exceder el 96.5% (Karaosmanoğlu et al., 1996).

La presencia de impurezas afecta fuertemente el rendimiento del motor. Por ejemplo, un alto contenido de glicerol libre puede resultar en la separación durante el almacenamiento, formando depósitos tipo goma en los inyectores y válvulas, por lo tanto, causando problemas en el sistema de combustible. Las normas ASTM D6751 y EN14214 limitan el glicerol libre al  $\leq 0.02\%$  en masa.

Como ya se mencionó, los productos crudos de la transesterificación consisten principalmente de alquil ésteres de ácidos grasos (biodiesel), y otros productos secundarios como jabón, diglicéridos, monoglicéridos, glicerol (mayor producto secundario), alcohol, catalizador, etc., en diferentes concentraciones. El principal objetivo en la purificación del biodiesel crudo es remover los alquil ésteres de ácidos grasos de la mezcla de reacción, y mantener bajos costos de producción así como también, asegurar alta pureza del biodiesel producido (Atadashi et al., 2010).

Una alta tasa de conversión de los triglicéridos en ésteres resulta en la inmediata formación de dos fases líquidas. La fase inferior de los productos consiste de glicerol y la fase superior contiene los alquil ésteres. En los casos en los cuales la reacción no alcanzó la conversión completa, los triglicéridos sin reaccionar y el glicerol ligado formaran una sustancia sólida en la fase inferior que dificultará severamente al proceso de separación y purificación de los alquil ester de ácidos grasos.

El uso de aceites refinados tiende a facilitar las dificultades encontradas durante la separación y purificación del biodiesel crudo, y provee un biodiesel con mejores propiedades fisicoquímicas como viscosidad, punto de inflamación, densidad, etc. Sin

embargo, el uso de aceites vegetales no refinados como materia prima en la producción de biodiesel genera grandes dificultades en el proceso de purificación, dando como resultado un biodiesel de baja calidad.

## 7.0 GLICEROL.

La producción de biodiesel a partir de aceites vegetales genera glicerol como subproducto como se muestra en la figura 4; esta reacción es una simplificación de tres de las reacciones reversibles y consecutivas en las cuales se forman mono y diglicéridos como productos intermedios. Se estima que por cada kilogramo producido de biodiesel se generan aproximadamente 0.1 kilogramos de glicerol. Es fundamental contar con aceites que tengan una densidad muy baja para garantizar unos productos de la reacción de transesterificación que no presenten problemas en la etapa de separación de fases por la formación de jabones (reacciones de saponificación) que actúan como tensoactivos (Echeverri *et al*, 2011; Cardeño *et al*, 2010).

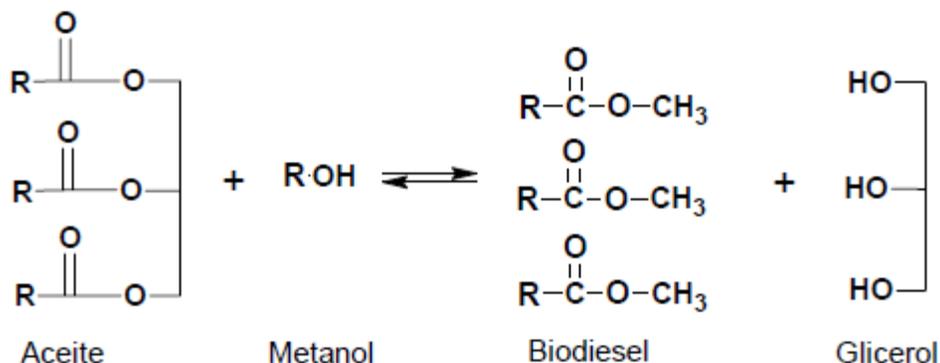


Fig. No 4: Reacción de transesterificación.

Fue descubierto en 1779 por Scheele, quien calentó una mezcla de óxidos de plomo y aceite de oliva, de donde posteriormente extrajo la glicerina utilizando agua.

El glicerol se produce naturalmente en forma combinada como glicéridos en todas las grasas animales, vegetales y aceites, y se recupera como un subproducto; cuando estos aceites son saponificados en el proceso de fabricación de jabón, o bien, cuando los aceites o grasas se dividen en la producción de ácidos grasos o cuando son esterificados con metanol (alcohol u otra) en la producción de ésteres de metilo (alquilo). Desde 1949, también ha sido producido comercialmente por síntesis a partir de propileno. Esta última representa en la actualidad, aproximadamente el 25% de la capacidad de producción en Estados Unidos. Los usos de glicerol son numerosos, con grandes cantidades que se utilizan en la fabricación de medicamentos, cosméticos, pasta de dientes, espuma de poliuretano, resinas sintéticas y las gomas éster. La elaboración de tabaco y los

alimentos, también consumen grandes cantidades, ya sea, como glicerol o glicéridos. Recientemente se han propuesto nuevas aplicaciones como uso en aditivos oxigenados para combustibles, como triacetina y cetales, la transformación en otros compuestos de mayor valor como proopanodiol y acroleína, ésteres de glicerol, glicerol carbonato, y sus usos como reactivos para gasificación y producción de gas de síntesis, también algunos autores emplean la glicerina cruda proveniente de la producción de biodiesel para la síntesis de mono y diglicéridos (Echeverri et al, 2011). Así pues, el principal desafío que se tiene es el de la purificación y adecuación de la glicerina para aplicaciones actuales y futuras, de tal forma que su uso sea económico, técnico y ambientalmente viable.

Debido a que se proyecta un aumento en la demanda de biodiesel, el aprovechamiento de la glicerina se convierte pues en un tema de suma importancia, puesto que con ello se mejora notablemente la economía global del proceso de producción de biodiesel.

El glicerol se produce en forma combinada en todas las grasas animales, vegetales y aceites. Esta rara vez se encuentra en estado libre en estas grasas, sino que generalmente se presenta como triglicérido combinado con tales ácidos grasos.

El término "glicerina" se aplica a los productos purificados comerciales los cuales contienen normalmente un porcentaje mayor a 95% de glicerol. Varios grados de glicerina están disponibles comercialmente. Estos difieren en su contenido de glicerol y en otras características tales como el color, olor y trazas de impurezas.

## **7.1 Propiedades.**

Las propiedades físicas se enumeran en la tabla 8. El glicerol es completamente soluble en agua y alcohol, ligeramente soluble en éter etílico, acetato de etilo, y dioxano, e insoluble en hidrocarburos. Rara vez se encuentra en estado cristalizado debido a su tendencia a superenfriarse y esto pronuncia la depresión del punto de congelación cuando se mezcla con agua.

El glicerol, el alcohol más sencillo de los trihidroxílicos, forma ésteres, éteres, halogenuros, aminas, aldehídos y compuestos insaturados como la acroleína. Como un alcohol, el glicerol también tiene la capacidad para formar sales como gliceroxido de sodio.

**Tabla 8 Propiedades fisicoquímicas del glicerol**

Propiedad	Valor
Punto de fusión (°C)	18,17
Punto de ebullición (°C)	
0,53 kPa	14,9
1,33 kPa	166,1
13,33 kPa	222,4
101,3 kPa	290
Gravedad específica, 25/25°	1,26
Presión de vapor (Pa)	
50°C	0,33
100°C	526
150°C	573
200°C	6100
Tensión superficial (20°C, mN/m)	63,4
Viscosidad (20°C, mPa·s)	1499
Calor de vaporización, (J/mol)	
55°C	88,12
95°C	76,02
Calor de formación (kJ/mol)	667,8
Conductividad térmica [W/(m·K)]	0,28
Flash Point, (°C)	
Cleveland open cup	177
Pensky-Martens closed cup	199
Punto de inflamación (°C)	204

Fuente: KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. *The biodiesel handbook*.  
Champaign, Illinois : AOCS Press, 2005.

## 7.2 Manufactura.

Hasta 1949, todo el glicerol se había obtenido de grasas y aceites. En la actualidad cerca del 80% de la producción de Estados Unidos y el 90% de la producción mundial se obtiene a partir de glicéridos naturales.

El primer proceso para producir glicerol sintético, se llevó a cabo en 1948, tras el descubrimiento de que el propileno podría ser tratado con cloro (en altos rendimientos) a cloruro de alilo. Debido a que el cloruro de alilo puede ser convertido a glicerol por varias vías, la síntesis de glicerol a partir de propileno se convirtió en algo posible.

La producción de glicerina sintética alcanzó su máximo en la década de 1960 y 1970, cuando representó el 50-60% del mercado, pero como la disponibilidad de la glicerina natural aumentó, la mayoría de los productores de glicerina sintética cerraron sus instalaciones dejando solo un productor mundialmente con una capacidad de 134 000 toneladas métricas.

El glicerol a partir de glicéridos (glicerol natural) se obtiene a partir de tres fuentes: producción de jabón, producción de ácidos grasos, y producción de ésteres grasos.

En la producción de jabón, la grasa es calentada con una solución de soda cáustica y agua. Las grasas reaccionan con la solución de hidróxido de sodio para formar jabón y glicerol. La presencia de sal causa la separación en dos fases: la fase superior es jabón y la fase inferior, la cual es referida como lejía (generalmente, “lejía” es un término utilizado porque contiene glicerol, agua, sal y el exceso de hidróxido de potasio).

En la producción de ácidos grasos, el proceso se basa en una hidrólisis a alta presión, el cual se lleva a cabo en una columna donde un flujo continuo de grasa se pone en contacto a contracorriente con vapor de agua a 250-260°C y 5 MPa (720 psi).

La grasa se divide por el agua en ácidos grasos y glicerol. Los ácidos grasos son retirados por la parte superior de la columna, y el glicerol contenido en la fase acuosa (llamada agua dulce) cae y se retira desde el fondo. La concentración del agua dulce resulta por evaporación en un producto llamado crudo hidrolizado. Los ácidos grasos obtenidos se utilizan para fabricar jabón, reducido el alcohol graso correspondiente, o son comercializados como ácidos grasos.

Una tercera fuente de glicerol natural es la transesterificación de aceites o grasas con alcohol para producir ésteres grasos. La glicerina se separa de los ésteres producidos, por lo general ésteres metílicos, mediante lavado con agua.

La acidificación con ácido clorhídrico y la eliminación de metanol residual produce un glicerol crudo con un contenido de sal en pequeños porcentajes.

Los ésteres metílicos históricamente han sido principalmente reducidos a los alcoholes grasos correspondientes, pero con la aparición del biodiesel, la industria de los biocombustibles se ha convertido en un consumidor tan grande de ésteres metílicos como la industria de detergente. La tabla 9 ofrece un desglose de la producción mundial de glicerol por fuente.

En 2001, la producción de biodiesel representó el 11% de la producción de casi 90 000 toneladas métricas. Antes de 1995, esta fuente de glicerol, fue intrascendente.

**Tabla 9 Fuentes mundiales de producción de glicerol**

Proceso	Producción global (%)
Acidos grasos	41
Producción de jabón	21
Esteres metílicos para alcoholes de detergentes	14
Esteres metílicos de biodiesel	11
Sintética	9
Otros	4

Fuente: KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. *The biodiesel handbook*. Champaign, Illinois : AOCs Press, 2005.

### 7.3 Recuperación.

La “lejía” resultante del proceso utilizado actualmente en la producción de jabón, contiene alrededor del 8-15% de glicerol; las aguas dulces obtenidas del proceso de hidrólisis de grasas contiene si mucho un 20% de glicerol; el glicerol crudo que se obtiene de la esterificación contiene 80% o más glicerol.

El grado de la grasa afecta directamente el tratamiento requerido para producir glicerol con una calidad comercial aceptable. Los químicos utilizados con mayor frecuencia para remover impurezas de la lejía y las aguas dulces son: ácido clorhídrico y soda cáustica.

El tratamiento de la lejía diluida, consiste en una serie de operaciones diseñadas para remover la máxima cantidad de impurezas orgánicas. La lejía comúnmente es tratada con mineral o ácidos grasos (para reducir el contenido cáustico libre) y soda ash (para poder reducir el pH a 4,6-4,8).

Se deben evitar los sulfatos, porque están asociados con la formación de espuma, la cual ensucia los intercambiadores de calor durante los pasos posteriores de refinación. Después del paso de refrigeración, el jabón sólido se limpia y se añade un ácido y un coagulante, seguido por filtración. La adición de la soda cáustica elimina el equilibrio del coagulante en la solución, luego se ajusta el pH a un punto en el que el alcohol es menos corrosivo para los pasos posteriores del proceso de tratamiento.

La lejía diluida obtenida de la extracción líquido-líquido a contracorriente, realizada con un sistema de saponificación continuo, requiere pocos tratamientos distintos de la reducción de álcali libre, utilizado en una neutralización con ácido clorhídrico.

El glicerol diluido se encuentra ahora con en una concentración del 80% de glicerol crudo en jabón de lejía.

Las aguas dulces obtenidas del proceso de autoclave continuo y por lotes de las grasas divididas, contienen un poco o nada de ácidos minerales y sales y requieren pocos pasos en el proceso de purificación, comparado con el proceso de lejía diluida obtenida durante la producción de jabón por calentamiento.

Las aguas dulces deben ser procesadas inmediatamente después de la separación para evitar la degradación y perder una parte de glicerol por fermentación.

Todos los ácidos grasos que se separan en la parte superior de las aguas dulces son retirados. Una pequeña cantidad de álcali es añadida para precipitar, disolver los ácidos grasos y neutralizar el licor. Este licor alcalino es entonces filtrado y evaporado hasta tener un 88% de glicerol crudo. Las aguas dulces obtenidas a partir del proceso no catalítico y a partir de la hidrólisis continua, pueden ser evaporadas hasta el 88%, sin tratamiento químico.

El glicerol crudo obtenido de ésteres metílicos es de mayor calidad, esto debido a que, al momento de su producción se utilizan aceites refinados como materias primas; sin embargo, estudios recientes en procesos donde se utiliza materia prima de menor calidad y/o contenido alto de ácidos grasos como grasa amarilla, sebo o aceites usados reciclados, para la producción de biodiesel, resulta un glicerol crudo de menor calidad que

contiene varias impurezas, sales, olor y color que dificultan la remoción de los mismos, con cualquier proceso de refinación.

En ambos casos, el residuo de sal obtenido del catalizador utilizado en la esterificación se encuentra normalmente en concentraciones  $\geq 1\%$ . El glicerol crudo proveniente de la esterificación o separación de grasas a partir de aceites

100% vegetales, se separa a lo largo del proceso para producir glicerina kosher, que por lo general tiene un valor más alto en el mercado.

#### **7.4 Concentración.**

La calidad del glicerol crudo afecta directamente el proceso de refinación y la glicerina resultante. Las especificaciones del glicerol crudo generalmente limitan el contenido de cenizas, sales y minerales disueltos, materia orgánica no glicerosa, la cual incluye ácidos grasos y ésteres, trimetilen glicol, propano 1,3- diol, agua y azúcares.

Los licores de glicerina disueltos, luego de la purificación, son concentrados hasta glicerol crudo por evaporación. Este proceso se lleva a cabo utilizando la evaporación convencional con vacío, calentado por vapor a baja presión.

En el caso del glicerol de lejía-jabón, el equipo anterior es sustituido por la recuperación de la sal que se forma en el proceso de lejía agotada, el cual es concentrado. Evaporadores de múltiple efecto son utilizados típicamente para conservar la energía cuando se concentran el licor a glicerol hasta 85-90%.

#### **7.5 Blanqueo y desodorización.**

El amplio uso del glicerol y sus derivados en la industria alimenticia pone en relieve la importancia de la eliminación de color y olor (también son los requisitos necesarios de la glicerina USP y extra-grados de calidad).

El Carbón Activado (1-2%) junto con el filtro (tierra de diatomeas) ayudan a la decoloración; estos se añaden a la glicerina en un tanque para decoloración a 74-79°C, con agitación por alrededor de 1-2 horas, y luego se filtra a la misma temperatura, la cual es lo suficientemente alta como para garantizar un filtrado eficiente y sin embargo no tan alto como para provocar el oscurecimiento del glicerol.

#### **7.6 Grados.**

El glicerol grado USP es incoloro, y cumple con los requerimientos de la USP. Este glicerol está clasificado como GRAS (generalmente reconocidos como seguros) por la FDA (*Food and Drug Administration*), y es adecuado para su uso en alimentos, productos farmacéuticos, y cosméticos, o cuando se demanda la más alta calidad, o el producto está diseñado para el consumo humano. Tiene un peso específico mínimo (25°C/25°C) de 1.249, lo que corresponde a >95% de glicerol; sin embargo, 99,5% es la pureza más común que se encuentra en el mercado.

No obstante, con el simple hecho de cumplir con las especificaciones establecidas en el compendio de la USP no es suficiente para considerar este glicerol como USP. Las prácticas de manufactura para productos farmacéuticos a granel deben ser estrictas, incluyendo su trazabilidad por lotes.

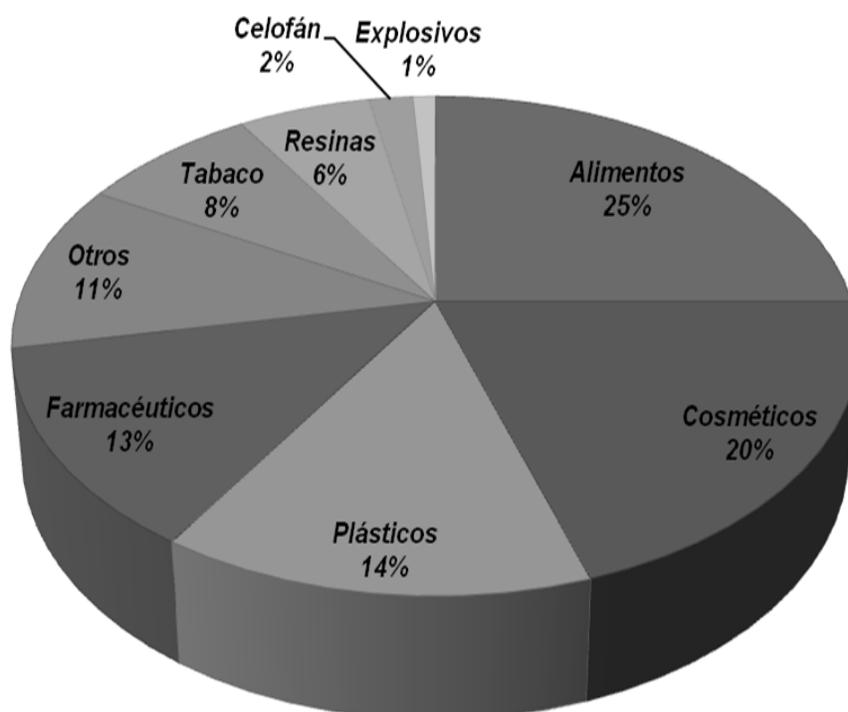
El grado de la Farmacopea Europea (PH.EUR.) es similar a la USP, pero el grado común de la PH.EUR., tiene un contenido mínimo de glicerol del 99,5%. El grado de química pura (CP, designa un grado de glicerol que es aproximadamente el mismo que la USP, pero las especificaciones varían ligeramente según lo acordado por el comprador y vendedor).

## 7.7 Usos.

El glicerol es utilizado en casi todas las industrias. El mayor uso se le da en el mercado de la farmacéutica y productos orales incluidos la pasta dental y el enjuague bucal (ver figura 5).

Su uso en la transformación de tabaco y las espumas de poliuretano se mantiene en un nivel de consumo bastante uniforme. El uso en alimentos, medicamentos y cosméticos está creciendo, mientras que el uso en resinas alquídicas se ha reducido considerablemente.

Figura No 5. **Aplicaciones de la glicerina en la industria**



Fuente: KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KRAHL, Jürgen. *The biodiesel handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press, 2005.

### 7.7.1 Alimentos.

El glicerol se utiliza como un medio de transmisión de calor en contacto directo con los alimentos, en la congelación rápida y como lubricante en la maquinaria utilizada para la elaboración y envasado de alimentos.

Los emulsificantes representan un gran volumen utilizado en los alimentos en forma de ésteres de glicerol. Una mezcla de mono y di glicéridos es empleada comúnmente, pero a veces se utilizan los destilados.

El glicerol, como alimento, se digiere con facilidad y no es tóxico; su metabolismo coincide con el de los carbohidratos; aunque se presenta en forma combinada en todas las grasas vegetales y animales. En el sabor y color de los productos, el glicerol actúa como un solvente, y su viscosidad le da cuerpo a los productos. Las pasas saturadas con glicerol permanecen suaves cuando son mezcladas con los cereales. Se utiliza como disolvente, agente humectante y como vehículo en los jarabes. En los dulces y glaseados, el glicerol retarda la cristalización del azúcar.

### **7.7.2 Fármacos y cosméticos.**

En los fármacos y medicinas, el glicerol es un ingrediente de muchas tinturas y elixires, y el glicerol de almidón se utiliza en jaleas y ungüentos.

Es empleada en medicamentos para la tos, analgésicos, como los tratamientos para los oídos; también se utiliza como medio de cultivo bacteriológico.

Sus derivados se utilizan en los tranquilizantes. En los cosméticos, el glicerol se utiliza en muchas cremas y lociones, para mantener la piel suave y reemplazar la humedad de la piel. Es ampliamente utilizado en las pastas dentales para mantener la suavidad y viscosidad deseada y darles brillo.

### **7.7.3 Tabaco.**

En el proceso de transformación de tabaco, el glicerol es una parte importante de la solución que es rociada sobre la cubierta del tabaco antes que las hojas sean trituradas y empacadas.

Junto con otros agentes saborizantes, se aplica un porcentaje de aproximadamente 2,0% en peso del tabaco, para prevenir que las hojas se desmenucen y por lo tanto se desmoronen durante el procesamiento; debido a que permanece en el tabaco, el glicerol ayuda a retener la humedad, evitando así que seque y que esto influya en la velocidad de combustión. Se utiliza también en el procesamiento del tabaco de mascar, para agregar suavidad y evitar la deshidratación, y como plastificante en el papel para fumar.

### **7.7.4 Materiales de envasado y embalaje.**

Los empaques para carnes y algunos tipos especiales de papel, como el papel cristal y parafinado, necesitan plastificantes para darles flexibilidad y dureza, y como el glicerol es totalmente compatible con estos materiales, se utiliza como base; ya que no es absorbido por los alimentos y no se cristaliza o se volatiliza fácilmente.

### **7.7.5 Lubricantes.**

El glicerol puede ser utilizado como un lubricante en los lugares en los que un aceite puede fallar. Se recomienda utilizarlo en compresores de oxígeno, porque es más resistente a la oxidación que los aceites minerales.

También se utiliza para lubricar los rodamientos de las bombas expuestas a líquidos como gasolina y benceno, los cuales disolverían los lubricantes de aceites. En la industria alimenticia, farmacéutica y cosméticos, en las cuales hay un contacto con lubricantes, el glicerol se puede utilizar para reemplazar los aceites.

Se utiliza a menudo como lubricante por su alta viscosidad y su habilidad para mantener un fluido a bajas temperaturas, lo cual lo hace valioso, debido a que no requiere modificación. Para aumentar su poder lubricante, se puede dispersar grafito finamente cortado en el glicerol.

Su viscosidad puede ser disminuida por la adición de agua, alcohol, o glicoles y aumentada por la polimerización o la mezcla con un almidón; las pastas que tengan tales composiciones podrán utilizarse en tuberías de embalaje, en articulaciones, en líneas de gas o aplicaciones similares.

## 8.0 PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS.

### 8.1 Caracterización de la materia prima.

Las GAR fueron colectadas en los restaurantes localizados en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Se colectaron tres muestras de cada tipo de restaurante, y se mezclaron para tener una muestra por tipo de restaurante. Las muestras de cada tipo de restaurantes se mezclaron en las proporciones correspondientes a la contribución de cada tipo al total de GAR producidas en la ciudad, para tener la Mezcla GAR. Para comparación de las características fisicoquímicas de las GAR se utilizó un aceite fresco (aceite Patrona), al cual se le realizaron todas las determinaciones hechas a las muestras de interés.

La preparación de las muestras consistió principalmente en la remoción física de sedimentos y residuos de alimentos. Los residuos se recogieron en recipientes de polietileno y se llevaron al laboratorio en el que, después de haber sido calentados a aproximadamente 40 ° C, se sedimentaron y filtraron a través de un filtro de polipropileno comercial. Posteriormente, las muestras se almacenaron en recipientes de vidrio color ámbar a 4 ° C protegidos de la luz, hasta su uso.

El etanol e hidróxido de potasio utilizados en la caracterización fueron suministradas por Fermont; tolueno y hexano fueron suministrados por Sigma Aldrich, mientras que el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y metanol se obtuvieron de JT Baker.

Para evaluar el nivel de degradación y la viabilidad para la producción de biodiesel, las muestras fueron sometidas a cuatro determinaciones usando los métodos oficiales de la AOCS: ácidos grasos libres expresado como porcentaje de ácido oleico e índice de acidez (940.28), índice de saponificación (920.160) y contenido de humedad (926.12). Además, se determinó viscosidad y densidad (viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000), estabilidad oxidativa (873 Biodiesel Rancimat) y perfil de ácidos grasos.

### 8.2 Ácidos grasos libres e índice de acidez.

El contenido de ácidos grasos libres (AGL) y el índice de acidez, fueron determinados por duplicado, por el método de titulación de la AOCS (940.28). En un matraz Erlenmeyer se pesaron 7.05 g de muestra bien mezclada. Al matraz se agregaron 75 mL de etanol previamente neutralizado con una solución de KOH 0.1 N, y cinco gotas de fenolftaleína (al 1% en etanol) como indicador. La mezcla fue titulada con una solución de KOH 0.25 N con agitación vigorosa hasta que apareció un color rosa pálido y persistió al menos 1 min. El contenido de AGL se calculó como porcentaje de ácido oleico.

$$\% \text{ AGL (como ácido oleico)} = \frac{V * N * 28.2}{p}$$

Donde, p es el peso de la muestra, N es la normalidad de la solución de KOH, y V el volumen de solución de KOH en mililitros, consumidos en la titulación.

Los ácidos grasos libres también pueden ser expresados en términos de índice de acidez (mg KOH necesarios para neutralizar un gramo de muestra):

$$\text{índice de acidez} = \% \text{ AGL (como ácido oleico)} * 1.99$$

#### **8.4 Índice de saponificación.**

El índice de saponificación (IS) fue determinado por el método de titulación de la AOCS (920.160). La determinación se realizó por duplicado. En un matraz bola de fondo plano de 250 mL se pesaron 5 g de muestras. Después, se agregaron al matraz 50 mL de solución alcohólica de KOH (40 g/L en etanol), y la mezcla se calentó a ebullición y se mantuvo a reflujo durante 60 minutos. Después de enfriarse, el exceso de KOH fue titulado con una solución de HCl 0.5 N. Se preparó un testigo, conteniendo únicamente solución alcohólica de KOH, y se sometió al mismo procedimiento que las muestras de interés. El índice de saponificación, expresado como los mg de KOH necesarios para saponificar 1 g de grasa o aceite, fue calculado de la siguiente forma:

$$IS = \frac{28.05 * (B - S)}{g \text{ de muestra}}$$

Donde B son los mL de HCl 0.5 N requeridos por el testigo y S, los mL de HCl 0.5 N requeridos por la muestra.

#### **9.0 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE CATÁLISIS.**

El biodiesel será producido por transesterificación de la mezcla GAR (previamente acondicionada de acuerdo a las necesidades de cada catálisis), evaluando la catálisis ácida y alcalina, para encontrar las condiciones de reacción que permitan, en cada tipo de catálisis, alcanzar el mayor contenido de ésteres posibles.

Después de la reacción, el biodiesel será sometido a procesos de separación y purificación por métodos convencionales (sedimentación, lavados, centrifugación, secado), para su posterior análisis con el fin de determinar el contenido de ésteres.

## **9.1 Catálisis alcalina.**

### **9.1.2 Acondicionamiento de la materia prima.**

La Mezcla GAR que fue utilizada en la producción de biodiesel mediante catálisis alcalina, fue sometida a un proceso de adsorción para reducir el porcentaje de ácidos grasos libres a un valor menor a 1%. El adsorbente utilizado fue Biosil.

La metodología para el proceso de adsorción fue la siguiente: se calentó la mezcla GAR hasta 80 °C, una vez alcanzada esta temperatura se agregó el Biosil en una concentración del 30% con respecto al peso de aceite, y se mantuvo en agitación vigorosa durante 10 min. Después del proceso de adsorción la mezcla fue centrifugada a 4000 rpm, 25 °C durante 15 min. Finalmente, la Mezcla GAR tratada fue separada del adsorbente por decantación, y colocada en frascos de vidrio color ámbar para su almacenamiento en refrigeración a 4°C hasta su uso.

### **9.1.3 Producción de biodiesel mediante catálisis alcalina.**

La catálisis alcalina se realizó de la siguiente forma: por cada tratamiento del diseño experimental utilizado, se pesaron 30 g de Mezcla GAR (tratada con Biosil) en un matraz bola de tres cuellos. La Mezcla GAR fue calentada hasta 65°C, una vez alcanzada esta temperatura, se agregaron los mililitros de metanol y los gramos de KOH (previamente mezclados) correspondientes a cada tratamiento. Al matraz con la mezcla se le adaptó un sistema de reflujo para evitar la evaporación del metanol, y un termómetro para monitorear y mantener constante la temperatura a 60°C (temperatura de reacción). La mezcla fue dejada en agitación vigorosa por el tiempo indicado en el diseño experimental.

### **9.1.3 Separación y purificación del biodiesel.**

Concluida la reacción de transesterificación alcalina, la mezcla obtenida fue trasladada a un embudo de separación y se dejó reposar alrededor de 15 h, posteriormente se separó la fase éster de la fase glicerina.

La fase éster fue lavada 2 veces con una solución acuosa de  $H_3PO_4$  al 3% a 60°C, y después cuatro veces con agua destilada (50 mL en cada uno de los lavados). En cada lavado se removía cuidadosamente el agua para evitar pérdida de ésteres.

Al finalizar la etapa de lavado, la fase éster fue centrifugada 20 minutos a 4000 rpm y 25 °C con la finalidad de que separaran restos que pudieron haber quedado durante la etapa de lavado. Después de la centrifugación la fase éster fue colocada en un vaso de precipitados de 50 mL para llevar a cabo el proceso de secado, para lo cual, los ésteres

fueron calentados a 110 °C durante 20 min, con esto se logro la remoción total del agua y restos de alcohol que aun pudieran permanecer en el biodiesel. Finalmente la fase éster (biodiesel) fue colocada en recipientes de plástico con tapa para ser almacenados en refrigeración a 4°C, hasta su análisis.

## 9.2 Diseño experimental.

El diseño experimental empleado para los experimentos de catálisis alcalina fue un diseño Box Behnken, con tres factores experimentales: % catalizador, relación molar metanol-aceite y tiempo, con 30 corridas (15 tratamientos por duplicado), incluyendo tres puntos centrales (Tablas 10 y 11).

Tabla No 10. Diseño experimental codificado

Tratamiento	% Catalizador	MeOH: Aceite	Tiempo
1	1	0	1
2	1	0	-1
3	0	-1	1
4	-1	1	0
5	-1	-1	0
6	0	1	-1
7	0	1	1
8	0	-1	-1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	-1	0	-1
12	1	-1	0
13	1	1	0
14	0	0	0
15	-1	0	1

Tabla No 11. Código de las variables independientes del diseño experimental

Variable independiente	Niveles codificados		
	-1	0	1
% Catalizador	0.5	1	1.5
Metanol:aceite	4	6	8

<b>Tiempo (min)</b>	60	90	120
---------------------	----	----	-----

### 9.3 Análisis del contenido de ésteres.

Los reactivos utilizados en la determinación del contenido de ésteres fueron heptano, heptadecanoato de metilo (estándar interno) ambos adquiridos en Sigma Aldrich, México; y una mezcla comercial de ésteres de ácidos grasos F.A.M.E. MIX C8-C22 (estándar para identificación) obtenido de SUPELCO.

Se preparó una solución de heptadecanoato de metilo en heptano en una concentración de 10 mg/mL, la cual se utilizó como estándar interno cromatográfico.

La preparación de la muestra consistió en pesar con precisión 125 mg de biodiesel en un vial de 10 mL, y a continuación se añadieron 2.5 mL de la solución de heptadecanoato de metilo.

### 9.4 Análisis cromatográfico.

Los metil esterres obtenidos en la transesterificación, luego de su purificación fueron analizados usando un cromatógrafo de gases acoplado a un Detector de Ionización de Flama (GC-FID). Se utilizó un cromatógrafo Agilent Technologies modelo 5975 inert XL equipado con una columna capilar BD-EN14103 (30 m x 0.320 mm x 0.25  $\mu$ m). Se llevaron a cabo inyecciones manuales en modo Split (1 mL, 50:1 split ratio), y las muestras se analizaron usando la siguiente metodología: 120 °C por 0 min, después 4°C/min hasta 220 °C durante 20 min, teniendo un tiempo de corrida de 45 min. El gas acarreador fue helio a 2mL/min (Dias et al., 2009).

La identificación de los picos correspondientes a los esterres metílicos de ácidos grasos se realizó mediante comparación de tiempos de retención con el cromatograma obtenido del análisis de la mezcla comercial de ácidos grasos F.A.M.E. MIX.

La integración se realizó desde el pico del miristato metílico (C14:0) hasta el éster metílico del C24:1, incluyendo los picos minoritarios (norma EN14103).

### 9.5 Determinación del contenido de esterres.

El contenido de éster, C, expresado como fracción de masa en tanto por ciento, se calculó utilizando la siguiente ecuación (de acuerdo con la norma EN 14103):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} * \frac{C_{EI} * V_{EI}}{m} * 100\%$$

**Donde**

$\Sigma A$ , es el área total de los picos desde el del éster metílico del C14 hasta el del C24:1.

$A_{EI}$ , es el área del pico correspondiente al heptadecanoato de metilo.

$C_{EI}$ , es la concentración de la solución de heptadecanoato de metilo utilizada, en miligramos por mililitro.

$V_{EI}$ , es el volumen de solución de heptadecanoato de metilo utilizada, en mililitros.

$M$ , es la masa de la muestra, en miligramos.

## 9.6 Determinación del éster metílico del ácido linolénico.

El contenido del éster metílico del ácido linolénico,  $L$ , expresado como fracción de masa en tanto por ciento, se calcula utilizando la siguiente fórmula (De acuerdo con la norma EN 14103):

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} * 100\%$$

**Donde**

$\Sigma A$  es el área total de los picos desde el del éster metílico del C14 hasta el del C24:1.

$A_{EI}$  es el área del pico correspondiente al heptadecanoato de metilo.

$A_L$  es el área del pico correspondiente al ácido linolénico.

## 9.7 Determinación de las características fisicoquímicas del biodiesel.

### 9.7.1 Humedad (EN ISO 12937).

La determinación se realizó por el Método de una termo balanza por valoración Culombimétrica, Con el equipo Coulometer® KF 756 (Metrohm®), siguiendo la norma EN ISO 12937 (EN 14112:2003).

Se introduce la charola de aluminio libre de humedad en la termo balanza, se tara la charola y se colocan 10 gr de muestra, se introduce en la termo balanza el equipo Karl Fisher que induce la generación de yoduro en el ánodo por oxidación electroquímica. Cuando se ha valorado toda el agua el exceso de yoduro se detecta mediante un electrodo de punto final electrométrico (la ausencia de yodo). De la cantidad de yoduro generado, se calcula la cantidad de electricidad requerida de acuerdo con la Ley de Faraday. El contenido de agua es proporcional al yoduro generado. El contenido de agua fue expresado en % de Humedad.



**Figura No 6.** MB25 Termo Balanza (OHAUS®)

### 9.7.2 Estabilidad oxidativa (EN 14112).

La estabilidad oxidativa se determinó en el equipo 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm®), siguiendo la norma EN 14112

Se configuro el método a 110°C mediante el software 873 Biodiesel Rancimat Control, versión 1.1.0.84 y posteriormente se llenaron los recipientes de conductividad con 80 mL de agua tridestilada y se añadió el electrodo. Se pesaron 3 g de biodiesel y se colocó la muestra cuidadosamente en el tubo de reacción, evitando que la muestra no tocara las paredes del mismo y se tapa, posteriormente el equipo hizo pasar aire por el tubo de reacción que esta estaba previamente calentado a 110°C. Durante la oxidación se liberan vapores que son recogidos por el aire hacia el vaso con agua tridestilada en el cual un electrodo mide la conductividad y su variación con respecto al tiempo.



**Figura No 7:** 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm®)

### 9.7.3 Densidad, Viscosidad Cinemática y Dinámica.

Para determinar estas pruebas se utilizó el equipo SVM 3000® (Anton Paar®), de acuerdo a la norma EN ISO 3104. El cual cumple con el reglamento de la Sociedad Americana de Pruebas y Materias (ASTM D2270) para la determinación de la viscosidad. Se eligió el método a 40°C y posteriormente se realizó una limpieza con éter de petróleo para eliminar residuos que pudieron haber quedado dentro del equipo, luego se introdujo la muestra en el equipo con ayuda de una jeringa, y finalmente el equipo realizó la medición para cada una de las muestras, los resultados fueron expresados en Mpa.s,  $\text{mm}^2/\text{s}$  y  $\text{g}/\text{cm}^3$ .



**Figura No 8:** Viscosímetro SVM 3000® (Anton Paar®)

### 9.8 Purificación de la glicerina.

Para este proceso me fue imposible realizarlo ya que el tiempo no fue lo suficiente para poder llevar a cabo esta etapa en el proyecto, aun seguimos trabajando en el, pero por el momento no se incluyen los resultados pues aun no se cuenta con ninguno de estos, después de la revisión bibliográfica se eligió el procedimiento mostrado en la figura 9 para obtener una glicerina de buena calidad, posteriormente se procederá con el análisis fisicoquímico de esta.

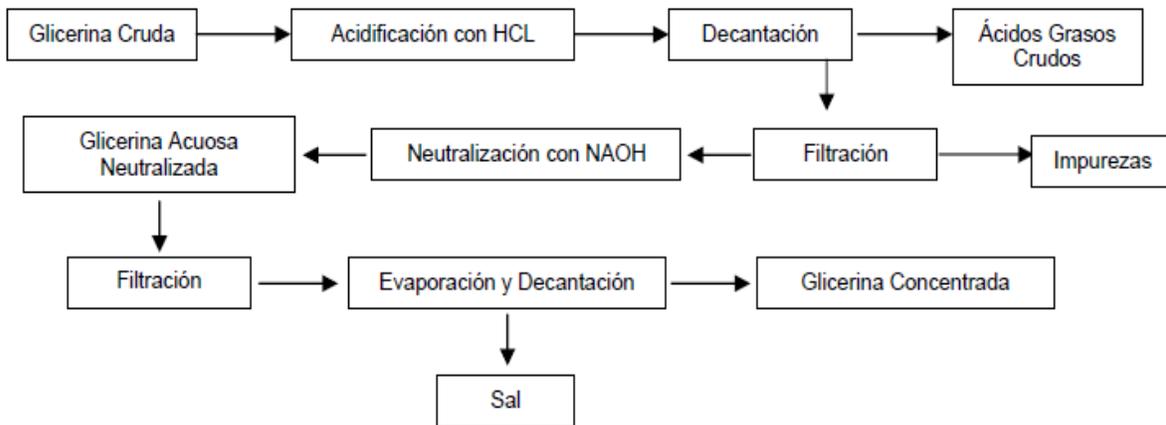


Figura No 9: proceso de purificación de la glicerina.

## 10.0 RESULTADOS.

Antes de la producción del biodiesel se determino el índice de acidez de la mezcla (GAR) y se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla.

**Tabla No 12.** Índice de acidez de la mezcla GAR catálisis alcalina.

Muestra mezcla GAR	Índice de acidez
1er. Tratamiento con biosil.	0.8±0
2do. Tratamiento con biosil.	0.6±0
3er. Tratamiento con biosil.	0.5±0

El índice de acidez es un parámetro representativo de la cantidad de miligramos de KOH que se necesitan para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de grasa (contaminación), en la tabla 10 se puede apreciar que por cada tratamiento con biosil que se le realizo, la mezcla GAR presentó una disminución en su índice de acidez dando la confianza necesaria para poder llevar a cabo el proceso de transesterificación

## 10.1 Catálisis alcalina.

Una vez obtenido el biodiesel ya purificado, se procedió con el análisis correspondiente para saber la calidad que esta presentaba.

El diseño Box Behnken utilizado en este trabajo, permitió evaluar la influencia de los factores estudiados, sobre el porcentaje de ésteres. Se obtuvieron valores para el contenido de ésteres que van desde el 51 hasta 82% tal y como se muestra en la (Tabla 13).

Tabla No 13. Porcentaje de ésteres obtenidos en cada tratamiento evaluado

Tratamiento	% Catalizador	MeOH:aceite	Tiempo (min)	% Ésteres
1	1.5	6.0	120.0	81±0.52
2	1.5	6.0	60.0	82±0.94
3	1.0	4.0	120.0	71±0.73
4	0.5	8.0	90.0	74±0.22
5	0.5	4.0	90.0	51±1.36
6	1.0	8.0	60.0	81±0.55
7	1.0	8.0	120.0	81±0.70
8	1.0	4.0	60.0	67±0.45
9	1.0	6.0	90.0	79±0.01
10	1.0	6.0	90.0	79±0.03
11	0.5	6.0	60.0	69±1.50
12	1.5	4.0	90.0	73±0.80
13	1.5	8.0	90.0	81±0.45
14	1.0	6.0	90.0	80±0.47
15	0.5	6.0	120.0	71±1.20

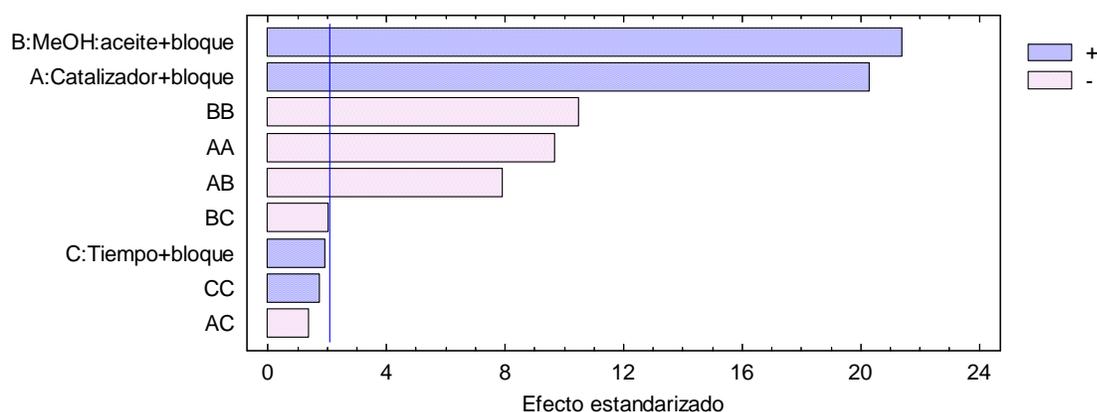
El análisis estadístico de los resultados permitió evidenciar la influencia de los factores evaluados sobre la producción de ésteres, esto puede observarse en la Figura 10, donde se presenta el diagrama de Pareto.

En el diagrama de Pareto puede notarse que los factores que tienen una mayor influencia en el incremento del contenido de ésteres son la relación metanol-aceite y el porcentaje

de catalizador. El diagrama muestra que al incrementar ambos factores se incrementará el contenido de ésteres. Por otro lado, los factores que afectan negativamente el contenido de ésteres son la interacción catalizador- MeOH-aceite así como los cuadrados de catalizador y de la relación molar MeOH-aceite, esto último con relación a la ecuación cuadrática que describe al modelo. Se encontró que el tiempo no tiene influencia sobre el porcentaje de ésteres.

$$\begin{aligned} \% \text{ Ésteres} = & -45.5942 + 75.1617 * \text{Catalizador} + 23.3669 * \text{MeOH: aceite} - 0.00879167 \\ & * \text{Tiempo} - 18.3458 * \text{Catalizador}^2 - 3.61125 * \text{Catalizador} * \text{MeOH: aceite} \\ & - 0.0415833 * \text{Catalizador} * \text{Tiempo} - 1.24286 * \text{MeOH: aceite}^2 - 0.0155208 \\ & * \text{MeOH: aceite} * \text{Tiempo} + 0.000912269 * \text{Tiempo}^2 \end{aligned}$$

Figura No 10. Diagrama de Pareto para ésteres



Lo anterior puede confirmarse con el análisis de varianza para el contenido de ésteres presentado en la Tabla 14. El valor del estadístico R-cuadrada para este modelo fue de 98.3644%.

Tabla No 14. Análisis de Varianza para Ésteres

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón -F	Valor-P
A:Catalizador+bloque	682.254	1	682.254	411.86	0.0000
B:MeOH:aceite+bloque	759.278	1	759.278	458.36	0.0000
C:Tiempo+bloque	6.17523	1	6.17523	3.73	0.0686
AA	155.34	1	155.34	93.78	0.0000
AB	104.329	1	104.329	62.98	0.0000
AC	3.11251	1	3.11251	1.88	0.1864
BB	182.514	1	182.514	110.18	0.0000
BC	6.93781	1	6.93781	4.19	0.0548
CC	4.97804	1	4.97804	3.01	0.0992

Bloques	0.07203	1	0.07203	0.04	0.8370
Error total	31.4737	19	1.65651		
Total (corr.)	1924.32	29			

En la Tabla 14 de ANOVA puede observarse que 5 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98.3644% de la variabilidad en Ésteres. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97.6284%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1.28705.

Los efectos anteriormente descritos también pueden ser observados en la figura donde se muestra la gráfica de efectos principales y puede apreciarse claramente que los factores que influyen en el contenido de ésteres son el catalizador y la relación molar MeOH-aceite, mientras que el tiempo no presenta efecto. En esta gráfica se observa que al incrementar los valores de catalizador y MeOH-aceite, se incrementa en porcentaje de ésteres, sin embargo después de cierto punto este valor empieza a disminuir por lo que las líneas para ambos factores presentan una curvatura que indica la disminución.

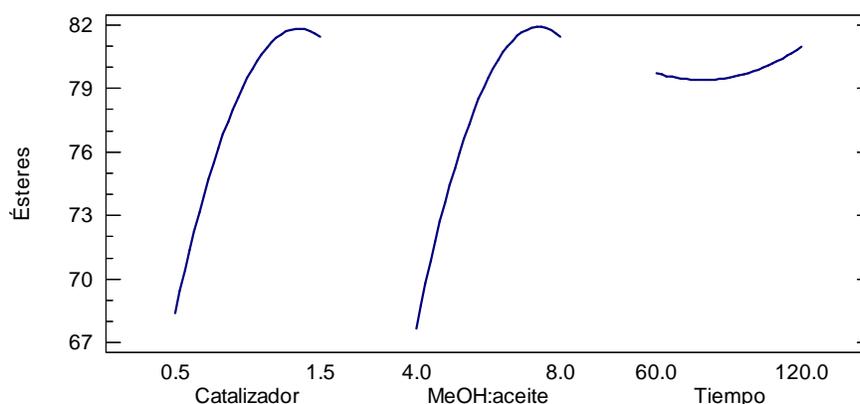


Figura No 11. Gráfica de efectos principales

En la Tabla 15 puede observarse una comparación entre los valores obtenidos experimentalmente en los 15 tratamientos (con sus respectivas repeticiones) y los valores predichos de Ésteres usando el modelo ajustado.

Tabla No 15. Resultados Estimados para Ésteres

	Observados	Ajustados
Tratamiento	Valores	Valores
1	81.56	82.2977

2	82.33	82.3027
3	70.53	70.049
4	74.04	73.9477
5	52.23	52.9477
6	81.11	82.584
7	81.84	81.964
8	67.15	66.944
9	79.38	79.5357
10	79.39	79.5357
11	67.94	67.9952
12	73.77	73.2302
13	81.69	79.7852
14	80.0	79.5357
15	70.18	70.4852
1.2	80.82	82.1997
2.2	81.0	82.2047
3.2	71.55	69.951
4.2	73.72	73.8497
5.2	50.31	52.8497
6.2	81.88	82.486
7.2	80.85	81.866
8.2	67.78	66.846
9.2	79.39	79.4377
10.2	79.43	79.4377
11.2	70.07	67.8972
12.2	72.63	73.1322
13.2	81.04	79.6872
14.2	79.33	79.4377
15.2	71.87	70.3872

Con el análisis estadístico se puede también realizar la optimización de los factores evaluados, permitiendo obtener las condiciones óptimas de la reacción, para maximizar el contenido de ésteres hasta un valor óptimo de 83.9451% (Tabla 16).

Tabla No 16. Condiciones óptimas de operación

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Catalizador	0.5	1.5	1.27439
MeOH:aceite	4.0	8.0	7.17468
Tiempo	60.0	120.0	60.0

Estas condiciones óptimas fueron evaluadas experimentalmente obteniéndose un valor de 82% de ésteres, este valor es inferior al valor predicho por el modelo, sin embargo hay que recordar que el modelo explica el 98.3644% de la variabilidad en Ésteres, pudiendo deberse a esto la cantidad menor de ésteres obtenidos experimentalmente.

Se obtuvo también la gráfica de superficie de respuesta (Figura 12), en la cual puede observarse que es necesario incrementar la cantidad de catalizador y de relación molar MeOH-aceite para incrementar el porcentaje de ésteres, sin embargo puede notarse también que a valores cercanos a 1.5% de catalizador y una relación molar MeOH-aceite de 8:1, el porcentaje de ésteres empieza a disminuir.

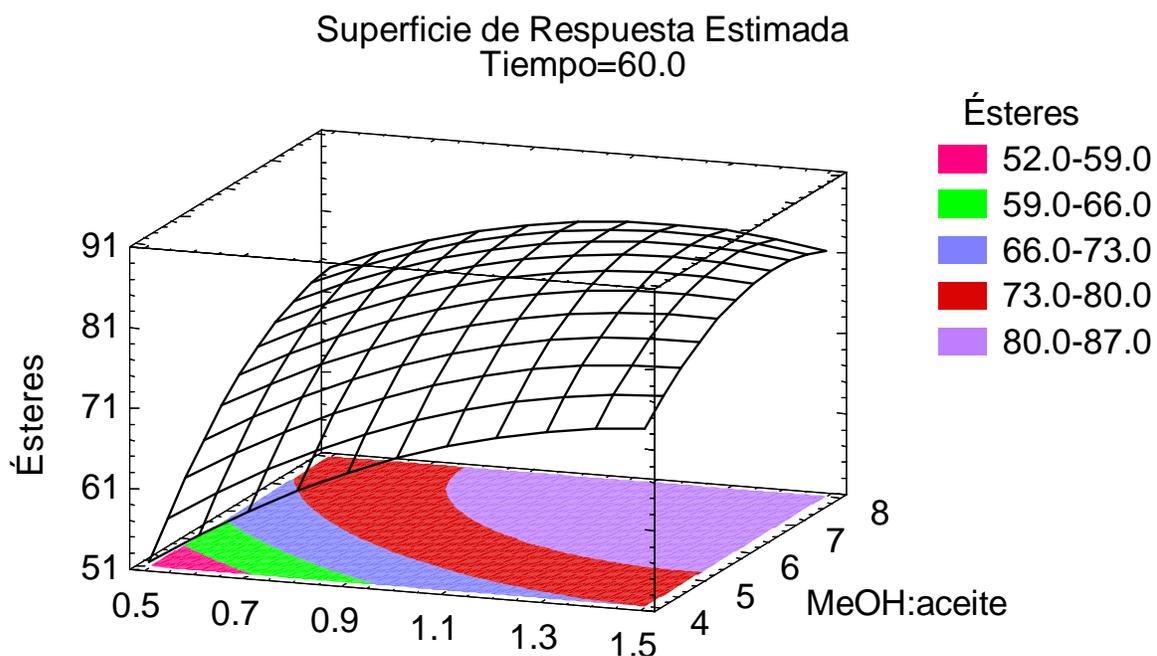


Figura No 12. Gráfica de superficie de respuesta para la producción de ésteres

Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con lo reportado por Meng et al (2008). Estos autores realizaron un estudio para encontrar los parámetros más apropiados para la transesterificación de aceite usado de cocina. Observaron que la relación molar metanol: aceite es uno de los factores más importantes que afectan la eficiencia de conversión así como los costos de producción del biodiesel.

Al igual que en este trabajo, estos autores encontraron que el incremento en la relación molar MeOH-aceite, incrementó la eficiencia de conversión del aceite. La máxima eficiencia de conversión (88.9%) fue alcanzada a una relación molar MeOH-aceite de 7:1 (1 % de NaOH, 50 °C, 60 min). Notaron que con un mayor incremento en la relación molar, la eficiencia de conversión se mantuvo más o menos igual. La eficiencia de conversión del aceite de cocina residual (88.4%) a una relación molar MeOH-aceite de 6:1 fue similar a los resultados obtenidos a la relación molar 7:1. Considerando que el exceso de metanol debe ser removido, estos autores consideraron a la relación molar 6:1 como la más adecuada para un proceso práctico. El porcentaje de éster obtenido por estos autores es superior al obtenido en éste trabajo, lo cual puede ser debido a las diferencias fisicoquímicas de la materia prima utilizada.

Resultados similares fueron obtenidos por Berrios et al. (2010). Estos autores utilizaron aceite de freír usado con una acidez de 1.5 mg KOH/g. Las pruebas de transesterificación fueron llevadas a cabo a una temperatura de 60 °C (igual que en este trabajo), con una relación molar metanol aceite de 6:1, varias velocidades de agitación (de 400 a 600 rpm) y tres concentraciones de catalizador (KOH) de 0.5, 1.0 y 1.5%. Evaluaron la transesterificación en una etapa, en dos etapas (en la cual después de 10 minutos de reacción esta fue detenida, el glicerol removido y el metanol y catalizador reemplazados). En la transesterificación en una etapa encontraron que la concentración más adecuada fue de 1% de KOH alcanzando un rendimiento de 83.8% de ésteres metílicos. Con la transesterificación en dos etapas el rendimiento fue mejorado hasta 87.4%, ambos en 30 min. Estos autores evaluaron también el proceso secuencial esterificación-transesterificación. Las condiciones de esterificación fueron 60 °C, 600 rpm, a una concentración de 5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y una relación molar metanol/aceite de 120:1, y 2 h de reacción. Las condiciones de la transesterificación fueron las mismas que los procesos anteriores. Con este proceso el rendimiento se incrementó hasta 88.3%, pero no fue posible cumplir con los requerimientos de la norma EN 14214.

De igual forma, en este trabajo el porcentaje de éster obtenido no cumple con los requerimientos de la norma EN 14214, esto puede deberse a la presencia de contaminantes en el aceite residual, que disminuyen la actividad del catalizador. Además, si bien el porcentaje de ácidos grasos libres fue reducido hasta 0.6% (para cumplir con lo recomendado para la catálisis alcalina), puede ser que se requiera de una disminución mayor, para poder alcanzar mayores porcentajes de conversión.

## 10.2 Características fisicoquímicas del biodiesel.

### 10.2.1 Humedad.

**Tabla No 17:** Determinación de humedad de Biodiesel.

Tratamientos	% Humedad
Biodiesel T2	0.05 ± 0
Biodiesel T2.3	0.05 ± 0
Biodiesel T10	0.05 ± 0
Biodiesel T10.2	0.05 ± 0
Biodiesel T11	0.05 ± 0
Biodiesel T11.2	0.05 ± 0
Biodiesel T12	0.05 ± 0
Biodiesel T12.2	0.05 ± 0
Biodiesel T13	0.05 ± 0
Biodiesel T13.2	0.05 ± 0

En la tabla 17 se puede apreciar que se eligieron 5 tratamientos al azar a los cuales se les determino la humedad, obteniendo los resultados mostrados en la tabla anterior, esto se debió a que durante el almacenamiento pudo adquirir humedad, pero no afecta al producto ya que se encuentra dentro de los límites permitidos por la norma EN14214.

Tabla No 18: Determinación de humedad de las muestras óptimas.

Tratamientos	% Humedad
<b>MST1</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>MST2</b>	<b>0.05 ± 0</b>
<b>MST3</b>	<b>0.10 ± 0</b>
<b>PATRONA OPTIMO</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>M1</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>M2</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>M3</b>	<b>0.00 ± 0</b>

En la tabla anterior se presenta la humedad de los tratamientos óptimos, y como se puede apreciar hubo una variación en los resultados esto se debe a que se trabajo con diferentes muestras de aceites usando las condiciones optimas del tratamiento. La muestras MST1, MST2, MST3 corresponden a la mezcla de aceite original sin tratar, sin embargo la muestra M1, M2 Y M3, corresponden a la mezcla de aceite tratada con biosil y para la comparación se uso el aceite virgen patrona para tener un valor referencia de la humedad que esta presentaba.

Los tratamientos elaborados con aceite sin tratar presentaron una variación en la humedad, esto se debe a que la materia prima contenía agua al inicio de la operación, sin embargo las muestras preparadas con aceite tratado con biosil, redujeron su contenido de agua al pasar por un proceso diferente, sin embargo los dos tratamientos cumplen con los parámetros establecidos por la normas correspondientes.

Tabla No 19: Determinación de humedad de simulación.

Tratamientos	% Humedad
<b>Patrona 1</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>Patrona 2</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>Biodiesel 1</b>	<b>0.05 ± 0</b>
<b>Biodiesel 2</b>	<b>0.00 ± 0</b>
<b>Biodiesel 3</b>	<b>0.05 ± 0</b>

En la tabla anterior se muestran los valores presentados por los tratamientos de biodiesel simulados, usando como materia prima aceite patrona virgen y la mezcla (GAR) tratada con biosil, y aun que existe variación de la humedad en los tratamientos de la mezcla (GAR) no afecta su composición ya que se encuentra dentro de los límites establecidos por la norma, esto se debe a factores ambientales, ya que durante su almacenamiento las muestras pudieron absorber la humedad del medio que los rodea.

### 10.2.2 Determinación de viscosidad cinemática, dinámica y de la densidad:

**Tabla No 20: determinación de viscosidad cinemática, dinámica y de la densidad de las muestras de biodiesel.**

TRATAMIENTOS	eta mpa.s	ny mm <sup>2</sup> /s	rho g/cm <sup>3</sup>
Biodiesel T2	4.37	5.04	0.86
Biodiesel T2.3	4.13	4.76	0.86
Biodiesel T10	4.24	4.88	0.86
Biodiesel T10.2	4.27	4.91	0.86
Biodiesel T11	5.65	6.47	0.87
Biodiesel T 11.2	5.32	6.10	0.87
biodiesel T12	4.99	5.73	0.87
Biodiesel T12.2	5.01	5.75	0.87
Biodiesel T13	4.11	4.74	0.86
Biodiesel T13.2	4.32	4.97	0.87

En la tabla se puede apreciar los valores obtenidos para las densidad y viscosidad dinámica y cinemática, y tal y como se puede apreciar los valores presentados se encuentran dentro de los límites establecidos por la norma EN ISO 3675, E ISO 12185 para la densidad y la EN ISO 3104 para el caso de la viscosidad a acepción de tratamiento 11 y 11.2, el cual se presenta un valor más alto en la viscosidad de lo permitido por la norma, esto se debe por las condiciones del tratamiento utilizado.

**Tabla No 21: Determinación de la densidad y viscosidad cinemática y dinámica de los tratamientos de biodiesel óptimos.**

TRATAMIENTOS	eta mpa.s	ny mm <sup>2</sup> /s	rho g/cm <sup>3</sup>
Biodiesel MST1	4.20	4.84	0.87
Biodiesel MST2	4.16	4.80	0.87
Biodiesel MST3	4.22	4.86	0.86
PATRONA OPTIMO	3.73	4.31	0.86
M1	4.08	4.71	0.86
M2	4.11	4.74	0.86
M3	4.06	4.68	0.86

Los valores presentados en la tabla se encuentran dentro de los límites permitidos por las normas, el cual nos da una pauta para establecer que el tratamiento utilizado es el correcto ya que nos permite obtener un biodiesel de buena calidad.

**Tabla No 22: Determinación de la densidad y viscosidad cinemática y dinámica de los tratamientos de biodiesel simulados:**

TRATAMIENTOS	eta mpa.s	ny mm <sup>2</sup> /s	rho g/cm <sup>3</sup>
BIODIESEL 1	4.09	4.72	0.86
BIODIESEL 2	4.08	4.71	0.86
BIODIESEL 3	4.08	4.71	0.86
PATRONA 1	3.75	4.33	0.86
PATRONA 2	4.09	4.72	0.86

De acuerdo al análisis se determinaron las características de los tratamientos simulados y se obtuvieron los resultados obtenidos mostrados en la tabla, indicándonos que es un biodiesel de buena calidad y aceptable por las normas correspondientes, el cual podría ser un tratamiento aceptable y considerarlo como optimo pero se tendrían que tomar en cuenta otros factores para decidir si es el tratamiento más idóneo para la producción del biodiesel.

### 10.2.3 Determinación de la estabilidad oxidativa.

**Tabla No 23: Valores de la estabilidad oxidativa de los tratamientos óptimos de biodiesel:**

TRATAMIENTOS ÓPTIMOS	HORAS
BIODIESEL M1	1.00
BIODIESEL M2	0.96
BIODIESEL M3	0.97
BIODIESEL MST1	2.37
BIODIESEL MST2	0.47
BIODIESEL MST3	1.99
BIODIESEL PATRONA 1	0.73

Se evaluó la estabilidad oxidativa a los tratamientos óptimos, trabajando con dos tipos de aceites, para las muestra M1, M2 y M3 se uso la mezcla (GAR) tratada con biosil y para las muestras MST1, MST2 y MST3 se uso la mezcla (GAR) sin tratar, obteniendo los

valores presentados en la tabla, el cual nos muestra que tienden a oxidarse en muy corto tiempo, y que no es aceptable por la norma EN 14112 ya que establece un mínimo 6 horas, y ninguno de los tratamientos alcanzo ese tiempo considerado, el cual nos indica que la materia prima utilizada no es muy confiable o que se encontraba muy oxidada afectando la calidad del producto final. Otros de los factores que se pudieron ver reflejados en esta etapa fue la exposición a la luz, ya que es muy sensible a la luz y esta provoca la oxidación rápida de las muestras.

**Tabla No 24: Valores de la estabilidad oxidativa de los tratamientos simulados de biodiesel:**

TRATAMIENTOS SIMULADOS	HORAS
BIODIESEL 1	0.19
BIODIESEL 2	1.24
BIODIESEL 3	1.22
BIODIESEL PATRONA 1	0.45
BIODIESEL PATRONA 2	1.7

Para la comparación de las muestras simuladas con los tratamientos óptimos se determino la estabilidad oxidativa de estos y poder elegir cuál es el tratamiento más idóneo, trabajando con dos tipos de aceites, con la mezcla (GAR) tratada con biosil y con aceite patrona virgen, sin embargo presentaron las mismas condiciones que el tratamiento optimo, reafirmando que fueron las condiciones ambientales las que afectaron a al producto final.

#### **ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE PURO PATRONO: 9.28 HORAS**

Para tener un valor de referencia y poder determinar las causas de la oxidación de las muestras se determino la estabilidad oxidativa del aceite patrona virgen obteniendo el valor presentad anteriormente, el cual nos da una pauta que fue la exposición a la luz la que hizo que nuestras muestras se oxidaran en un corto tiempo.

## **11.0 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

De acuerdo con el estudio realizado y con los resultados obtenidos durante la realización del proyecto puedo concluir que los objetivos planteados al inicio de este se cubrieron casi en un 100 %, obteniéndose biodiesel a partir de una mezcla de grasas y aceites residuales, el cual nos permitiría aplicar la metodología correspondiente para su purificación y ajustarlo a la norma europea EN14214.

Las características fisicoquímicas estudiadas del biodiesel mostraron que el aceite residual es una buena fuente para la producción de este, ya que todas están dentro del rango establecido por la normatividad, en cuanto al porcentaje de conversión, el resultado que se obtuvo no fue el deseado ya que se debieron a diversos factores que pudieron afectar el proceso y este se vio reflejado en el momento de analizarlo.

Por otra parte al hacer el análisis cromatográfico nos mostro que el máximo rendimiento de conversión que se obtuvo en condiciones optimas fue del 82 %, valor que no cumple con la norma EN 14214, por lo que es necesario avaluar otras alternativas como lo es la catálisis acida para poder obtener una mayor conversión de esteres establecido por la normatividad.

El proceso de purificación de la glicerina no fue posible aplicarlo ya que por falta de tiempo, no se pudo realizar pero las metodologías fueron establecidas para dicho fin, el cual nos permitiría obtener una glicerina con las características específicas y así poder aprovechar este subproducto tan valioso que se obtiene de la producción de biodiesel.

### **11.1 Recomendaciones.**

Las recomendaciones que se sugieren en este proyecto es que se debe tomar en cuenta muchos factores a la hora de elegir la materia prima para la producción del biodiesel, ya que de ello dependerá mucho la calidad que está presente cuando sea evaluada.

Entre los factores que se deben tomar en cuenta para la obtención del biodiesel son: índice de acidez, índice de saponificación, humedad, etc. Todo esto se verá reflejado en el momento de la separación de la fase glicerina y la purificación del biodiesel, ya que si el índice de saponificación es muy alto, tendera a formarse jabón a la hora de aplicar los lavados para la purificación de este o en su caso solo aparecerá la fase glicerina, aunque este último es muy valioso el objetivo no es la obtención de la glicerina si no la producción del biodiesel.

Es muy importante tener en cuenta que no todos los experimentos realizados saldrán en una sala exhibición si no que será necesario hacer muchas pruebas hasta lograr establecer la metodología necesaria para poder obtener los resultados requeridos.

## **12.0 COMPETENCIAS DESARROLLADAS Y/O APLICADAS.**

Durante la realización de este proyecto fueron aplicados muchos de los conocimientos que adquirí durante la carrera, pero sin lugar a duda fueron desarrollados muchos mas, ya que desconocía la metodología que se aplicaba para la obtención del biodiesel a partir de grasas y aceites residuales.

Otros de los retos a los que nos enfrentamos fue la recolección de la materia prima para la caracterización de la misma y que esta pudiera ser usada en la producción del biodiesel, para ello nos dimos a la tarea de recolectarlo en los lugares que sirven comida rápida y en algunos restaurantes ubicados en la ciudad de Tuxtla Gutiérrez, una vez superado este paso nos dimos a la tarea limpiar el aceite con absorbente (biosil) que nos permitió bajar la acidez para que durante la reacción no se presentara la saponificación e influyera en los resultados.

Una vez que el biodiesel fue obtenido se procedió a la purificación en la cual se emplearon técnicas de purificación que nos permitiera obtener un biodiesel de muy buena calidad, tal como lo especifica la norma, para ello se hizo uso del cromatógrafo de gases en el cual se rebolsó el % de conversión de esterés, adquiriendo nuevos conocimientos en la forma de la inyección de este.

Para el análisis de las propiedades físicas como la humedad, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa se usaron diferentes equipos, en el cual conocí el manejo de ellos y se aplicaron en el momento de determinar estas propiedades al biodiesel.

Durante la elaboración del proyecto adquirí y desarrolle diversas competencias que a su vez todas fueron aplicadas a medida que este avanzaba, aunque ya conocía el manejo de los reactivos y el material de laboratorio, las técnicas que se aplicaron fueron nuevas que me permitieron ampliar mis conocimientos que me permitirán hacer uso de ello más adelante en la vida profesional.

### 13.0 BIBLIOGRAFÍAS:

- Atadashi, I. M., M. K. Aroua, and A. A. Aziz, 2010, High quality biodiesel and its diesel engine application: A review: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1999-2008.
- Berrios, M., M. C. Gutiérrez, M. A. Martín, and A. Martín, 2010, Obtaining biodiesel from spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard: *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 312-318.
- Canakci, M., 2007, The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks: *Bioresource Technology*, v. 98, p. 183-190.
- Cao, P., A. Y. Tremblay, M. A. Dubé, and K. Morse, 2006, Effect of Membrane Pore Size on the Performance of a Membrane Reactor for Biodiesel Production: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 52-58.
- Chen, Y., B. Xiao, J. Chang, Y. Fu, P. Lv, and X. Wang, 2009, Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor: *Energy Conversion and Management*, v. 50, p. 668-673.
- Cheng, L.-H., Y.-F. Cheng, S.-Y. Yen, and J. Chen, 2009, Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH: *Journal of Membrane Science*, v. 330, p. 156-165.
- Costa Neto, P. R., L. F. S. Rossi, G. F. Zagonel, and L. P. Ramos, 2000, Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras: *Química Nova*, v. 23, p. 531-537.
- Demirbas, A., 2006, Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics: *Energy Conversion and Management*, v. 47, p. 2271-2282.
- Dias, J. M., M. C. M. Alvim-Ferraz, and M. F. Almeida, 2009, Production of biodiesel from acid waste lard: *Bioresource Technology*, v. 100, p. 6355-6361.
- Encinar, J. M., J. F. González, and A. Rodríguez-Reinares, 2005, Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5491-5499.
- Felizardo, P., M. J. Neiva Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier, and J. M. Bordado, 2006, Production of biodiesel from waste frying oils: *Waste Management*, v. 26, p. 487-494.
- Ferella, F., G. Mazziotti Di Celso, I. De Michelis, V. Stanisci, and F. Vegliò, 2010, Optimization of the transesterification reaction in biodiesel production: *Fuel*, v. 89, p. 36-42.
- Fjerbaek, L., C. K. V., and Norddahl, Birgir, 2009, A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification, *Biotechnology and Bioengineering*, p. 1298-1315.

- Freedman, B., R. Butterfield, and E. Pryde, 1986, Transesterification kinetics of soybean oil 1: *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 63, p. 1375-1380.
- Gerpen, J. V., 2005, Biodiesel processing and production: *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1097-1107.
- Ghadge, S. V., and H. Raheman, 2005, Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids: *Biomass and Bioenergy*, v. 28, p. 601-605.
- Gunvachai, K., M. G. Hassan, G. Shama, and K. Hellgardt, 2007, A New Solubility Model to Describe Biodiesel Formation Kinetics: *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, p. 383-389.
- Karaoşmanođlu, F., K. B. Cıđızođlu, M. Tüter, and S. Ertekin, 1996, Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production: *Energy & Fuels*, v. 10, p. 890-895.
- Kulkarni, M. G., and A. K. Dalai, 2006, Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 2901-2913.
- Predojević, Z. J., 2008, The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps: *Fuel*, v. 87, p. 3522-3528.
- Ramadhas, A. S., S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, 2005, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil: *Fuel*, v. 84, p. 335-340.
- Saleh, J., A. Y. Tremblay, and M. A. Dubé, 2010, Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology: *Fuel*, v. 89, p. 2260-2266.
- Tomasevic, A. V., and S. S. Siler-Marinkovic, 2003, Methanolysis of used frying oil: *Fuel Processing Technology*, v. 81, p. 1-6.
- Varanda, M. G., G. Pinto, and F. Martins, 2011, Life cycle analysis of biodiesel production: *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1087-1094.
- Zhang, Y., M. A. Dubé, D. D. McLean, and M. Kates, 2003b, Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis: *Bioresource Technology*, v. 90, p. 229-240.