



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA CHAPINGO

UNIDAD REGIONAL UNIVERSITARIA DE ZONAS ÁRIDAS

**“CALIDAD DE BIODIESEL PRODUCIDO A PARTIR DE DIFERENTES
TIPOS DE GRASA ANIMAL Y ACEITE VEGETAL”**

TESIS PROFESIONAL

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN RECURSOS NATURALES Y MEDIO
AMBIENTE EN ZONAS ÁRIDAS**



DIRECCION GENERAL ACADEMICA
DEPTO. DE SERVICIOS ESCOLARES
ORIGINA DE EXAMENES PROFESIONALES

PRESENTA:

MALI NAY BUENDIA TAMARIZ



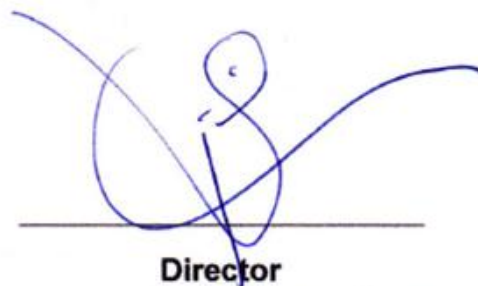
BERMEJILLO, DURANGO

La presente tesis de Maestría titulada **“Calidad de biodiesel producido a partir de diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal”** fue realizada por la Ing. **Mali Nay Buendía Tamariz**, bajo la dirección del **Dr. Ricardo Trejo Calzada** y co-dirección del **Dr. Abimbola Abiola**, ha sido revisada y Aprobada por el Comité Asesor como requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN RECURSOS NATURALES Y MEDIO AMBIENTE
EN ZONAS ÁRIDAS**

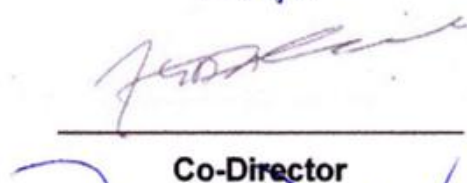
COMITÉ ASESOR

Dr. Ricardo Trejo Calzada



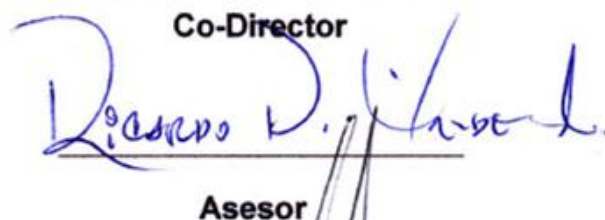
Director

Dr. Abimbola Abiola



Co-Director

Dr. Ricardo David Valdez Cepeda



Asesor

Dr. Aurelio Pedroza Sandoval



Asesor

Bermejillo, Durango, Mayo 3, 2013.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Chapingo y en especial a la Unidad Regional de Zonas Áridas institución donde me forme como profesionista y realice mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado durante estos dos años.

Al Olds College Center Innovation (OCCI) al Dr. Abimbola Abiola y en especial a Hilke Beuk, por el apoyo técnico que me brindaron para la realización de este trabajo.

Al Dr Ricardo Trejo Calzada por su ayuda y guía durante este proyecto.

A mis profesores que a lo largo de estos dos años me compartieron sus conocimientos.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron con la realización de este trabajo.

A Margarita por apoyarnos y guiarnos con todos los trámites para sacar adelante este proyecto.

A mis amigos que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación como maestrantes y que hasta ahora seguimos siendo amigos: Laura, Lupita, Rosario, María, Anahí, Cinthia, Oli, Diana, Mariana, Julio y Luis.

“Es la hora de partir, la fría y dura hora que la noche sujeta a todo horario”
(Pablo Neruda).

DEDICATORIA

Para el hombre que me apoyó estos años, por su infinito amor, cariño, comprensión y apoyo. Por soportar los momentos lejos de él, por acompañarme en los buenos y malos momentos. Por ayudarme a que este momento llegara.

DATOS BIOGRÁFICOS

El presente trabajo fue realizado por Mali Nay Buendia Tamariz, Ingeniero Agrónomo en Sistemas Pecuarios de Zonas Áridas, título obtenido en la Unidad Regional Universitaria de Zonas Áridas (URUZA) departamento perteneciente a la Universidad Autónoma Chapingo, generación 2000-2005.

Durante el periodo comprendido del 2005 al 2011 se desempeñó profesionalmente en la empresa Tyson de México, ocupando cargos de supervisor de crianza de reproductora pesada y supervisor de pollo de engorda.

Los estudios de maestría los realizó en el Programa en Recursos Naturales y Medio Ambiente en Zonas Áridas en URUZA-UACH, generación 2011-2012. Asimismo, durante el periodo enero-julio del 2012, desarrolló una estancia de investigación en el Olds College Center Innovation (OCCI) perteneciente al Olds College en Olds, Alberta, Canadá.

Ha participado en diversas publicaciones:

Efecto de la suplementación de B-caroteno sobre la actividad ovárica y patrón de secreción de la hormona luteinizante en cabras bajo fotoperiodo creciente. **Revista Chapingo Serie Zonas Áridas**. 8(2):169-175 2009.

Relación entre la época de empadre y la expresión del peso al nacimiento en caprinos. **Revista Chapingo Serie Zonas Áridas**. 9(2):185-191 2010.

Aminoácidos excitadores, fotoperiodos crecientes, y niveles séricos de testosterona en machos caprinos. **Revista Chapingo Serie Zonas Áridas**. 9(2):193-200 2010.

Aminoácidos excitadores, fotoperiodos crecientes y niveles séricos de testosterona en machos caprinos. **XXII Semana Internacional de Agronomía**. UJED-FAZ. Gómez Palacio, Durango. México. Noviembre, 2010, pp. 280-287 2010.

Suplementación de betacaroteno e inicio de pubertad; I. Proteína total y urea. **XXII Semana Internacional de Agronomía**. UJED-FAZ. Gómez Palacio, Durango. México. Noviembre, 2010, pp. 295-303 2010.

Suplementación de betacaroteno e inicio de pubertad. II. Colesterol y glucosa. **XXII Semana Internacional de Agronomía**. UJED-FAZ. Gómez Palacio, Durango. México. Noviembre, 2010, pp. 274-279 2010.

Suplementación de betacaroteno e inicio de pubertad. III. Niveles séricos de triyodotironina. **XXII Semana Internacional de Agronomía**. UJED-FAZ. Gómez Palacio, Durango. México. Noviembre, 2010, pp. 304-309 2010.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CUADROS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
RESUMEN	ix
ABSTRACT	ix
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	6
2.1. Objetivo general	6
2.1.1. Objetivos específicos.....	6
2.2. Hipótesis	7
III. REVISIÓN DE LITERATURA	8
3.1. Combustibles fósiles	8
3.1.1. Breve historia.....	8
3.1.2. Uso de los combustibles fósiles.....	9
3.2. Fuentes alternativas de combustibles	12
3.2.1. Energía de Biomasa	12
3.2.2. Clasificación de los biocombustibles	14
3.3. Los biocombustibles en México	18
3.4. Biodiesel.....	21
3.5. Materias primas para la producción de biodiesel	23
3.6. Reacciones en la producción de biodiesel	24
3.6.1. Transesterificación de triglicéridos.....	25
3.6.2. Esterificación de ácidos grasos	30
3.7. El futuro de los biocombustibles.....	32
IV. MATERIALES Y MÉTODOS	35
4.1. Localización del área de estudio	35
4.2. Formación de los grupos experimentales.....	35
4.3. Determinación de ácidos grasos libres (AGL)	36
4.3.1. Determinación de ácidos grasos libres por el AOCS Official Method Ca 5a-40.....	37
4.4. Producción de Biodiesel.....	39

4.4.1.	Esterificación	39
4.4.2.	Transesterificación.....	40
4.5.	Análisis de las variables de estudio.....	41
4.5.1.	Calidad del biodiesel producido	41
4.5.1.1.	ASTM D445-06 Método de prueba estándar para Viscosidad Cinemática de Líquidos opacos y transparentes (y cálculo de Viscosidad Dinámica)	42
4.5.1.2.	ASTM D6304 Método de prueba estándar para Contenido de Agua por Valoración Coulométrica Karl Fischer Titration	44
4.5.1.3.	ASTM D7039-07 Método de prueba estándar para Azufre en Combustibles Gasolina y Diésel por Monocromática de longitud de onda dispersiva de rayos X de espectrometría de fluorescencia ...	46
4.5.1.4.	ASTM D664-07 Método de prueba estándar para Índice de Acidez de Productos de Petróleo por Valoración Potenciométrica	48
4.5.1.5.	ASTM D6584-07 Método de prueba estándar para Determinación de Glicerina Libre y Total en Esteres de Metilo de Biodiesel B-100 por Cromatografía de Gases	51
4.6.	Análisis estadístico.....	52
V.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
5.1.	Resultados	53
5.1.1.	Porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) presentes en diferentes tipos de materia prima para la producción de biodiesel.....	53
5.1.2.	Calidad del biodiesel obtenido bajo el tratamiento 1 (Bio1) y tratamiento 2 (Bio2)	54
5.1.3.	Calidad del biodiesel obtenido a partir de diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal	56
5.1.4.	Calidad del biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 1	60
5.1.5.	Calidad del biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 2	62
5.2.	Discusión.....	64
VI.	CONCLUSIONES.....	72
VII.	LITERATURA CITADA	73

ÍNDICE DE CUADROS

No.	Título	Pág.
3.1.	Reservas de combustibles fósiles.....	11
3.2	Especificaciones del biodiesel de acuerdo a la ASTM.....	23
4.1	Matriz de tratamientos	36
4.2	Rango de ácidos grasos libres, volumen de alcohol y fuerza del álcali ^a	38
4.3	Métodos de ensayo utilizados en el análisis de calidad del biodiesel.....	42
5.1	Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en Biodiesel bajo tres tratamientos 1% KOH (BIO1), 0.5% KOH (BIO2) y Control 2.2% KOH (CC) y límites de la ASTM.....	55
5.2	Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) de biodiesel de carraspique (Car), mostaza (Mos), canola (Can), pollo (Pol), res (Res), cerdo (Cer) y biodiesel control (CC) y límites de la ASTM.....	59
5.3	Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel de grasas animales (ANI) y biodiesel de aceites vegetales (VEG) bajo tratamiento 1 (1% KOH) comparados con el control (CC) y límites de la ASTM.....	60
5.4	Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel de grasas animales (ANI) y biodiesel de aceites vegetales (VEG) bajo tratamiento 2 (0.5% KOH) comparado con el control (CC) y límites de la ASTM.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Título	Pág
3.1	Reacción de transesterificación general.....	26
3.2	Reacciones implicadas en la transesterificación.....	27
3.3	Reacción de saponificación.....	29
3.4	Reacción de neutralización de ácidos grasos libres.....	30
3.5	Reacción de Estereificación.....	31
5.1	Porcentaje medio de ácidos grasos libres (AGL) sobre las diferentes fuentes de materias primas para la producción de biodiesel.....	53
5.2	Porcentaje medio de ácidos grasos libres (AGL) sobre aceites vegetales y grasas animales para la producción de biodiesel.	54

CALIDAD DE BIODIESEL PRODUCIDO A PARTIR DE DIFERENTES TIPOS DE GRASA ANIMAL Y ACEITE VEGETAL

QUALITY OF BIODIESEL PRODUCED WITH DIFFERENT TYPES OF ANIMAL FAT AND VEGETABLE OIL

¹Mali Nay Buendía-Tamariz y ²Ricardo Trejo-Calzada

RESUMEN

La clave de la producción de biodiesel se encuentra en las materias primas empleadas. En México hay pocos estudios con materia primas no comestibles como aceites crudos o grasa animal de bajo valor para la producción de biodiesel. El objetivo de este estudio fue evaluar la calidad de biodiesel usando como materia prima aceite crudo de canola, mostaza, carraspique, grasa de pollo, res y cerdo. Se empleó hidróxido de potasio (KOH) en concentraciones de 0.5 y 1% p/p catalizador-aceite mediante procesos de transesterificación. El biodiesel fue evaluado por sus propiedades como combustible y comparado con las normas de la American Society for testing and Material (ASTM) para biodiesel como viscosidad cinemática a 40°C, contenido de glicerina libre y total, contenido de agua, azufre e índice de acidez. Los resultados muestran que la producción del biodiesel es factible con diferentes tipos de materia prima y que la calidad del biodiesel está influida por el tipo de materia prima empleada y la cantidad de catalizador usado en la reacción de transesterificación. Además de acuerdo con las normas de la ASTM a excepción de cantidad de glicerina total usando 0.5 y 1% de KOH, está dentro de los límites de la norma ASTM.

Palabras clave: Biodiesel, aceites vegetales, grasas animales, catalizador alcalino, calidad.

ABSTRACT

Raw material is the key point for biodiesel production. In Mexico there are only few studies on raw materials such as crude plant oil or animal fat of low value for biodiesel production. The aim of this study was to evaluate production and quality of biodiesel using canola oil, mustard oil, pennycress oil, chicken fat, beef fat and pork fat as raw material. Potassium hydroxide (KOH) as catalyst at a concentration of 0.5 to 1% (w/w catalyst-oil) was used as catalyst by transesterification processes. The biodiesel was evaluated for its properties as fuel and compared with the standards of the American Society for Testing and Materials (ASTM) for biodiesel as kinematic viscosity at 40° C, content of free and total glycerin, water content, sulfur and acid number. The results show that the production of biodiesel is practicable with various kinds of raw material and the quality of biodiesel is influenced by the type of feedstock used and the amount of catalyst used in the transesterification reaction. Further in accordance with ASTM standards except total amount of total glycerin, using 0.5 and 1% KOH are within the limits of ASTM.

Key Words: Biodiesel, vegetable oils, animal fats, alkaline catalyst, quality.

¹Tesista

²Director

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la humanidad reconoce que la naturaleza no es un bien inalterable, sino frágil, por lo que su conservación constituye una tarea fundamental e inaplazable (González *et al.*, 2008).

El desarrollo industrial (sistemas de producción) y social (consumo, estilos de vida, la masiva movilidad de bienes y servicios, el transporte) se ha basado en un modelo energético de fósiles e intensivo (Pardo, 2007). El uso de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón, usadas como fuentes energéticas primarias, ha traído como consecuencia una masiva emisión de gases contaminantes, como el dióxido y monóxido de carbono, gases asociados al llamado efecto invernadero y, por lo tanto, un aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera (González *et al.*, 2008).

Aunque la humanidad está cada vez más en tener que enfrentarse a los problemas de los recursos de limitación y la contaminación ambiental, debido a que desde el decenio de 1980 se consume más petróleo que el que se descubre y ya no se producen descubrimientos de grandes yacimientos, estas fuentes siguen siendo importantes en el suministro de energía a nivel mundial (Bermejo, 2009). Por este hecho, las reservas de distintos combustibles fósiles en el mundo y la relación entre el consumo y las reservas, evidencian la necesidad de buscar fuentes alternas de energía (González, 2009).

Los biocombustibles constituyen una alternativa importante para la demanda actual energética a nivel nacional y mundial. Además, pueden ser utilizados como combustibles para el transporte con pocos cambios en las tecnologías actuales y tienen importante potencial para mejorar la sostenibilidad y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los biocombustibles líquidos (etanol, biodiesel) o gaseosos (metano o hidrógeno) se derivan de materiales orgánicos como el almidón, las semillas oleaginosas, celulosa y grasas animales (Carere *et al.*, 2008).

En el contexto global la Unión Europea es líder mundial en la producción y consumo de biodiesel. En el 2009, fue el principal mercado de biodiesel con una cuota de producción del 49,8%, seguida por el continente americano (32,8%) y la región Asia-Pacífico (4,4%). Los cinco principales productores son Alemania con 1.4 millones de toneladas; le siguen Estados Unidos de América, Francia, Argentina y Brasil, pues juntos producen el 68,4% del total del biodiesel del mundo. Australia es el mayor productor en la región Asia-Pacífico, seguido de China y la India (Vargas, 2007).

En México se cuenta con algunos intentos de producción de biodiesel a pequeña escala, contabilizando en la actualidad un total aproximado de 3.7 millones L año⁻¹, aunque se han tenido algunos problemas para su comercialización de manera formal (Sarmiento, 2008). Aunque en México, el desarrollo de los biocombustibles apenas comienza, el gobierno, con una visión prospectiva, ha comenzado a legislar al respecto. Así, en apoyo al desarrollo de

la industria de los biocombustibles en México, la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos se publicó en febrero de 2008. La finalidad es promover y desarrollar bioenergéticos sin poner en riesgo la seguridad alimentaria del país. Con esta Ley, se pretende que México se integre al grupo de países que cuentan con políticas públicas que fomenten el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía (Montero *et al.*, 2009).

Los conflictos entre los biocombustibles y el uso de alimentos como materias primas han abierto la posibilidad de investigar el uso de materias primas no comestibles para su producción (Guerrero *et al.*, 2010) pues los costos de los insumos agrícolas representan entre el 59% y 91% de los costos de producción (Mangesh y Ajay, 2006).

El biodiesel representa un combustible renovable y biodegradable además de poseer un alto contenido de oxígeno comparado con el diésel de petróleo. También muestra gran reducción en la emisión de dióxido y monóxido de carbono, materia particulada poliaromáticos, azufre, hidrocarburos, humo y ruido (Demirbas, 2008; Lin Lin *et al.*, 2009; Ilavarasi *et al.*, 2011).

El principal problema en la industria del biodiesel es la disponibilidad de material barato, abundante y de calidad, ya que a pesar de sus propiedades deseables como un sustituto del combustible diésel, el biodiesel a partir de aceites grado alimenticio no es económicamente competitivo con el combustible diésel basado en el petróleo (Canakci y Van Gerpen, 2001). Como respuesta a esta

problemática, el uso de materias primas no comestibles o de materiales de alta acidez y, por lo tanto de menor valor, ha venido cobrando una mayor importancia (Guerrero *et al.*, 2010).

De acuerdo a lo reportado por Arévalo y colaboradores (2008a), la obtención de biodiesel a partir de ácidos grasos saturados de bajo valor comercial (grasa bovina) es posible con rendimientos que van desde un 88 a 91% y el biodiesel obtenido ha cumplido con los estándares internacionales de calidad (Arévalo *et al.*, 2008a).

Al respecto Hasibuan y colaboradores (2009) reportan que el aceite vegetal de baja calidad puede ser transformado en biodiesel a través del proceso de esterificación y transesterificación. La cantidad y calidad de biodiesel a partir de aceite de fritura (comida rápida) usado, cumplió con los requisitos de la norma de Indonesia INS 04-7182:2006 para el biodiesel (Hasibuan *et al.*, 2009).

En la actualidad, en México hay pocos estudios específicos que determinen la posibilidad de usar materia prima no comestible como aceites crudos o grasa animal de bajo valor para la producción de biodiesel. Sin embargo, la clave de la economía de la producción del biodiesel se encuentra en las materias primas utilizadas. De esta manera, el reto para cualquier país y México no es la excepción, consiste en la implementación de procesos de producción basados en materias primas con disponibilidad local. Dichos procesos se deben

optimizar con el objetivo de obtener un biocombustible con un costo de producción competitivo y, que además, posea una buena calidad.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Contribuir al fortalecimiento de una tecnología eficiente en la producción de biodiesel a partir de desechos industriales que localmente pueden estar disponibles.

2.1.1. Objetivos específicos

- Evaluar diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal en la producción y calidad del biodiesel.

2.2. Hipótesis

- El uso de diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal NO influyen en la calidad de biodiesel.
- La cantidad de catalizador hidróxido de potasio empleado en el proceso de transesterificación de grasa animales y aceites vegetales no influye sobre la calidad del biodiesel.

III. REVISIÓN DE LITERATURA

3.1. Combustibles fósiles

3.1.1. Breve historia

El consumo de energía es un hecho esencial en la historia de la humanidad, en especial si ésta se enfoca desde un punto de vista económico o ambiental. Las dos grandes revoluciones económicas de la humanidad: la revolución agrícola del neolítico y la revolución industrial del siglo XVIII que dieron origen a las sociedades agrícola e industrial, respectivamente, fueron básicamente revoluciones energéticas. Ambas consistieron en la introducción de determinados convertidores de energía que multiplicaron la energía disponible por persona, lo cual propició que se ampliara la productividad del trabajo y, por consiguiente, se incrementara el nivel de vida de las personas de forma significativa (Cipolla, 1994).

Para la historia con enfoque ambiental, la energía también es una cuestión imprescindible. Los grandes cambios ambientales ocurridos durante el siglo XX se encuentran, en primer lugar, en el sistema energético. Desde 1890 éste se basa en los combustibles fósiles, cuya combustión tiene efectos a nivel local y global (contaminación y cambio climático); además, los combustibles fósiles permitieron el desarrollo de nuevas tecnologías, las cuales incrementaron exponencialmente el impacto ambiental provocado por actividades como la minería, la agricultura o la silvicultura (McNeill, 2002).

A lo largo del tiempo se pueden distinguir etapas en las que una fuente de energía (o un tipo de fuente energética) predomina ampliamente, y que poco a poco comienza a retroceder ante el avance de una nueva fuente que termina reemplazándola. Este fenómeno se ha bautizado como transición energética que se define como el reemplazo de unas energías tradicionales por unas fuentes, tipos o formas de energía más modernas, es decir, por unas energías “mejores” en términos de eficiencia, rendimiento, versatilidad, o cualquier otro atributo. Ello significa que es un proceso de modernización energética (Folchi y Rubio, 2006).

México no es la excepción, de hecho, la evolución del crecimiento económico muestra una alta correlación, tanto en niveles como en tasas de crecimiento, con el consumo nacional de energía. La evolución del consumo de energía muestra una trayectoria ascendente, con una fuerte asociación entre los niveles de producción, energía y, por consiguiente, con el nivel de empleo y los niveles de emisión de gases de efecto de invernadero (GEI) (Catalán y Sánchez, 2009).

3.1.2. Uso de los combustibles fósiles

La energía se ha convertido en una materia prima hegemónica y fundamental para el funcionamiento de las economías. En el 2006, el 80% del consumo energético del mundo provenía de los combustibles fósiles. Éstos junto con la energía nuclear aún representan la opción más viable para satisfacer la demanda energética. Por otro lado, hay una preocupación existente no solo

válida, sino francamente urgente, sobre las emisiones de gases de efecto de invernaderos por lo que el uso de combustibles fósiles está siendo cuestionado (González, 2009).

Uno de los impactos que el uso de combustibles fósiles ha producido sobre el medio ambiente terrestre, tanto para la generación de energía eléctrica como para su uso en los automóviles, es un aumento de la concentración de dióxido de carbono (CO₂) en la atmósfera. La cantidad de CO₂ atmosférico había permanecido estable, aparentemente durante siglos, en unas 260 ppm (partes por millón), pero en los últimos 100 años ha ascendido a 350 ppm (Nucleoeléctrica Argentina).

El desarrollo industrial (sistemas de producción) y social (consumo, estilos de vida, la masiva movilidad de bienes y servicios, el transporte) se ha basado en un modelo energético de fósiles e intensivo. El petróleo, el gas natural y el carbón son las principales fuentes energéticas primarias causantes del efecto invernadero (Pardo, 2007).

Desde el decenio de 1980 se consume más petróleo que el que se descubre, y ya no se producen descubrimientos de grandes yacimientos. Por este hecho, las reservas de distintos combustibles fósiles en el mundo (Cuadro 3.1) y la relación entre el consumo y las reservas, evidencian la necesidad de buscar fuentes alternas de energía (González, 2009).

Cuadro 3.1. Reservas de combustibles fósiles en el mundo.

	Mundo			México		
	Reservas	Producción	R/P	Reservas	Producción	R/P
Carbón	847,488.00 Millones ton	6,396.00 Millones ton/a	133.00 años	1,211.00 Millones ton	12.00 Millones ton/a	99.00 años
Gas natural	6,263,000.00 Millones pc	103,660.00 Millones pc/a	60.42 años	89.00 Millones pc	1.41 Millones pc/a	63.07 años
Petróleo	1,208,200.00 Millones bls	29,832.10 Millones bls/a	40.50 años	11,000.00 Millones bls	1,145.83 Millones bls/a	9.60 años

Fuente: González, 2009.

En la actualidad, la mayor parte de la energía mundial proviene de fuentes fósiles y nucleares y aunque la humanidad está cada vez más en tener que enfrentarse a los problemas de los recursos de limitación y la contaminación ambiental, estas fuentes siguen siendo importantes en el suministro de energía a nivel mundial para las próximas generaciones. A medida de que se profundiza la crisis del petróleo, se intensifican las presiones y las decisiones políticas tendentes a mantener el modelo energético actual en base al secuestro del CO₂ y a la sustitución paulatina del petróleo por algunas energéticas alternativas que se mantenían en estado latente (energía nuclear) o poco desarrolladas (biocombustibles) (Bermejo, 2009).

Es impostergable, entonces, que se deben desarrollar fuentes alternativas de energía que no dependan de los combustibles fósiles y que tengan un impacto ambiental aceptable para satisfacer la creciente demanda mundial de energía y evitar el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles en la próximos años (Dresselhaus y Thomas, 2001).

3.2. Fuentes alternativas de combustibles

Las fuentes de energía pueden dividirse en tres grandes categorías. La primera se deriva de energía química o fotofísica que se basa en la oxidación de alguna sustancia reducida, generalmente un hidrocarburo, o absorber la luz solar para generar calor o electricidad. El segundo se refiere a reacciones nucleares que liberan energía, ya sea por separación de núcleos pesados o por la fusión de núcleos de luz. El tercero es termomecánico en la forma de viento, agua o fuentes geológicas de vapor o agua caliente (Dresselhaus y Thomas, 2001).

Cada fuente de energía tiene algunas características indeseables. Cualquier proceso que usa combustibles fósiles produce dióxido de carbono, y quizá también otros contaminantes, tales como nitrógeno óxidos, óxidos de azufre y cenizas. Las centrales nucleares emiten productos radiactivos de fisión. Las centrales hidroeléctricas requieren presas y grandes lagos. La energía solar y la energía eólica requieren grandes áreas y se limitan geográficamente. Fuentes geotérmicas se limitan a muy pocos lugares (Farret y Godoy, 2006).

3.2.1. Energía de Biomasa

El término biomasa se refiere a cualquier tipo de materia orgánica que ha tenido su origen inmediato en un proceso biológico y es, en última instancia, energía solar transformada por fotosíntesis. Las aplicaciones más importantes de la bioenergía son: producción de calor, electricidad y combustibles. Los procesos

de conversión de la biomasa para estos fines son básicamente de dos tipos: bioquímicos y termoquímicos (Posso, 2002).

Biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de la biomasa, nombre dado a cualquier materia orgánica de origen reciente que haya derivado de animales y vegetales como resultado de un proceso de conversión fotosintético. La energía de la biomasa deriva del material vegetal y animal, como la madera de los bosques, los residuos de procesos agrícolas y forestales, de la basura industrial, humana o animal (Serna *et al.*, 2011).

Los Biocombustibles (también conocidos como Biocarburantes) se presentan como un gran candidato para solucionar el problema energético ya que se generan a partir de fuentes biológicas y renovables, lo que le da un gran potencial de desarrollo por ser una energía limpia y de obtención relativamente fácil (Martínez, 2008).

Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones (Álvarez, 2009).

3.2.2. Clasificación de los biocombustibles

3.2.2.1. *Biocombustibles de Primera generación*

Son los biocombustibles que provienen de insumos de procedencia agrícola y están conformados por las partes alimenticias de las plantas, las cuales tienen un alto contenido de almidón, azúcares y aceites. Ejemplos de estas materias son el jugo de la caña de azúcar, granos de maíz, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de coco y aceite de maní o cacahuate, entre otros. También se emplean como insumos a las grasas animales, grasas y aceites de desecho provenientes de la cocción y elaboración de alimentos, y desperdicios sólidos orgánicos (SAGARPA, 2011).

Los biocombustibles son producidos empleando tecnología convencional como la fermentación (para azúcares y carbohidratos), transesterificación (para los aceites y grasas) y la digestión anaerobia (para los desperdicios orgánicos). Con estos procesos se obtiene etanol, metanol y n-butanol (a partir de azúcares), biodiesel (a partir de los aceites), y biogás, mezcla de metano y anhídrido carbónico, también conocidos como gas natural y dióxido de carbono respectivamente, obtenidos a partir de los desperdicios orgánicos (Naik *et al.*, 2010).

La crítica más fuerte que han recibido estos biocombustibles es que ocupan tierras destinadas a cultivos alimenticios. Para México existe la oportunidad de

producir biocombustibles de primera generación aprovechando tierras de baja productividad, sin perjudicar la producción de alimentos (SAGARPA, 2011).

.

3.2.2.2. *Biocombustibles de Segunda generación*

Los biocombustibles de segunda generación se distinguen de los de primera generación en dos aspectos: se obtienen de vegetales que no tienen una función alimentaria, y se producen con innovaciones tecnológicas que permitirán ser más ecológicos y avanzados que los actuales. Como se obtienen de materias primas no alimentarias, se pueden cultivar en tierras marginales que no se emplean para el cultivo de alimentos. En este sentido, permiten una mayor diversificación con nuevas materias primas, nuevas tecnologías y nuevos productos finales, promoviendo de ésta forma el desarrollo agrícola y agroindustrial (Salinas y Gasca, 2009).

Los combustibles de segunda generación, además de representar una mayor participación potencial en la matriz energética y un avance significativo en términos de balance de carbono, dejarían atrás el dilema biocombustibles vs alimentos. Estas tecnologías no han alcanzado su punto de madurez para la producción a gran escala y, de acuerdo al consenso científico existente, las primeras plantas de biocombustibles lignocelulósicos no estarán operando antes del 2012 (Hackenberg, 2008).

3.2.2.3. Biocombustibles de Tercera generación

Esta generación se basa en el uso de cultivos energéticos especialmente diseñados o adaptados (a través de técnicas avanzadas de genética molecular, genómica y el diseño tradicional de cultivos transgénicos, etc.), a los efectos de obtener materias primas más eficientes para la conversión en biocombustibles y bioproductos. A diferencia de los biocombustibles de primera y segunda generación, los biocombustibles de tercera generación están hechos de microorganismos como las microalgas, pero la ruta biotecnológica es la misma (Castillo *et al.*, 2011).

Diversas líneas de investigación y desarrollos recientes como el diseño de eucaliptos y álamos con bajo contenido de lignina, de cultivos de la primera generación con alto contenido de azúcar o de aceites tolerantes a sequía (maíz, algodón, colza, entre otros cultivos) o a condiciones de mayor aridez, o desarrollos tendientes a aumentar el rendimiento en biomasa de cultivos energéticos, constituyen algunos ejemplos de la amplia gama de posibilidades que presenta la tercera generación de biocombustibles (Tanner, 2009).

La biotecnología y el campo emergente de la biología sintética resultarán fundamentales para el desarrollo de los biocombustibles de tercera generación que presentarían balances energéticos y ambientales altamente positivos y una coexistencia factible con la producción de alimentos, teniendo en cuenta que

este tipo de desarrollos también está siendo replicado para el caso de los cultivos alimentarios (Ganduglia *et al.*, 2009).

Los procesos de obtención de biocombustibles se encuentran en fase de desarrollo; sin embargo, se ha logrado producir biodiesel y etanol a nivel planta piloto. Las ventajas de estos biocombustibles son el secuestro de anhídrido carbónico (CO₂) para la producción de los insumos y un balance positivo en la emisión de gases de efecto invernadero: Su desventaja es el uso de tierras de cultivo de alimentos para sembrar los insumos, con excepción de las algas verdes (Álvarez, 2009).

3.2.2.4. *Biocombustibles de Cuarta generación*

Los biocombustibles son producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean anhídrido carbónico (CO₂) o alguna otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles. A diferencia de las generaciones anteriores, en las que también se pueden emplear bacterias y organismos genéticamente modificados como insumo o para realizar alguna parte de los procesos, en la cuarta generación, la bacteria es la que efectúa la totalidad del proceso de producción de los biocombustibles (Álvarez, 2009).

Actualmente, ésta generación de biocombustibles se encuentra en fase teórica, sólo se conoce la posible ruta de síntesis del etanol a partir de anhídrido carbónico; sin embargo, depende totalmente de la información genética de una bacteria artificial y puede tener limitaciones termodinámicas importantes.

3.3. Los biocombustibles en México

México se encuentra ante una eventual crisis energética debido a la reducción en sus reservas probadas del petróleo, lo que ha tenido como consecuencia un incremento en los precios de los combustibles, además de la generación de emisiones de gases con efecto de invernadero. Por ello, se requiere desarrollar tecnologías alternativas que permitan sustituir los combustibles derivados del petróleo. Estos hechos hacen evidente la necesidad de utilizar fuentes alternas de energía (Castillo *et al.*, 2011).

México no es líder en la producción de biocombustibles; sin embargo, recientemente y, a partir de la aprobación de la *Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos*, ha iniciado su propuesta de producción de biocombustibles. Desde esta perspectiva, incursiona tarde al mercado internacional de bioenergéticos con respecto a países como Estados Unidos de América y Brasil, que vienen destacándose en esta producción desde el decenio de 1970 (González y Castañeda, 2011).

En México, el gobierno federal promueve la elaboración de biocombustibles sin descuidar la seguridad alimentaria y el aprovechamiento eficiente de la materia prima derivada de las actividades agrícolas, forestales y pecuarias; así como aquella derivada de algas y procesos enzimáticos y biotecnológicos (Diario Oficial de la Federación, 2008).

El desarrollo de la industria de biocombustibles en México busca fomentar la seguridad energética al diversificar las fuentes de energía sin poner en riesgo la seguridad alimentaria del país y tomando en cuenta el desarrollo rural y el impacto ambiental. Actualmente existe una diversidad de investigaciones dirigidas a la producción de biohidrógeno, bioetanol y biodiesel. Sin embargo, los costos de producción no compiten con el precio del petróleo, pero en el futuro serán las que en su mayor parte sustituirán a las gasolinas y diesel derivados del petróleo utilizados en la combustión interna de autos (Montiel, 2010).

El sector agrícola de nuestro país tiene por delante importantes retos en la producción de insumos vegetales para la generación de bioenergéticos, respetando la parte medio ambiental con base en criterios de sustentabilidad. De esta manera, productos como la remolacha, sorgo dulce, caña de azúcar, jatrofa, higuera y palma de aceite representan algunas de las posibilidades que tiene México para la generación de bioenergéticos a partir de biomasa, toda vez que el avance en las investigaciones en esa materia establece que estos cultivos tienen el potencial para la producción de biocombustibles. Dichos cultivos, serán incluidos con base en la rentabilidad económica que presenten y se les podrá ir sumando la segunda y tercera generación de insumos a través del óptimo desarrollo científico y tecnológico (SAGARPA, 2009).

El Programa y Estrategia de bioenergéticos tiene como meta, para el 2012, la producción de 300 mil hectáreas de caña de azúcar para la producción de

etanol como oxigenante al 6% del volumen de la gasolina de las tres zonas metropolitanas de Guadalajara, Jalisco, en una primera etapa, seguida de Monterrey, Nuevo León y el Valle de México, incluido el D.F, iniciando con 200 mil hectáreas/año. En México, las metas de biodiesel son de cultivar más de 100 mil hectáreas de cultivos en Yucatán, Chiapas, Michoacán, Veracruz y potencialmente en Sinaloa. Existe la necesidad urgente de normar criterios de qué, dónde y cómo se van a producir, que criterios de sustentabilidad, que convenios para distribución (PEMEX) y que calidad de biocombustibles (Montiel, 2010).

En el estado de Sinaloa, durante el año de 2006, el gobierno federal ofreció a los productores de maíz (Destilmex) y sorgo un apoyo por 75 millones de pesos para garantizar la materia prima utilizada para la producción de biocombustibles. En ese mismo año, se inició la construcción de Destilmex, primera y única planta importante de bioetanol en México, cuya sede se encuentra en Navolato, Sinaloa (González y Castañeda, 2011).

México es un país con vastos recursos naturales para la producción de bioenergéticos resultado de su gran biodiversidad agrícola y de sus condiciones climáticas y geográficas idóneas para este propósito. Nuestro país tiene un gran potencial para convertirse en un importante productor de bioenergía en el mundo (Reveles *et al.*, 2010).

La Biomasa, de la cual es obtenida la bioenergía, está presente en diversas materias primas que se encuentran en México. Así, cada región del país podrá producir bioenergéticos según su vocación agrícola y medio ambiente. Las tierras no rentables con cultivos tradicionales y ociosas se reconvertirán a cultivos en los que se puedan establecer proyectos de Bioenergía (SAGARPA, 2009).

La producción de biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo de realizar acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos, económicos y medioambientales, de concertación con el sector agrario y agroindustrial así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico. El biodiesel puede producirse a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales y de aceites y grasas recicladas (SENER, 2006).

3.4. Biodiesel

El biodiesel es un biocarburante líquido producido a partir de los aceites vegetales y grasas animales, es biodegradable y no tóxico y es ecológicamente benéfico. Las propiedades del biodiesel son prácticamente las mismas que las del gasóleo de automoción en cuanto a densidad y número de cetano. Además, presenta un punto de inflamación superior (Fangrui y Milford, 1999).

El biodiesel tiene una ventaja ecológica, en comparación con el diesel de origen fósil, ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto de invernadero. Así, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) y sobre todo elimina, si se usa el biodiesel sólo en los motores, las emisiones de azufre (SO_2) del diesel, evitando las lluvias ácidas; además, lo que es fundamental es un combustible renovable y no finito como los hidrocarburos (CONAE, 2007).

La definición de biodiesel, propuesta por las especificaciones de la American Society for Testing and Material Standard (ASTM, 2002), asociación internacional de normativa de calidad, involucra a los ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales que se emplean en motores de ignición de compresión (Kondamudi *et al.*, 2009).

El biodiesel es el único combustible alternativo que puede utilizarse directamente en cualquier motor diesel, sin que sea necesaria ninguna modificación. Sin embargo, para que el biodiesel se pueda utilizar como combustible de automoción, la ASTM ha establecido unos límites (cuadro 3.2) en sus propiedades que garanticen la calidad del producto y su correcto funcionamiento en los motores (López, 2011).

Cuadro 3.2. Especificaciones del biodiesel de acuerdo a la ASTM

Propiedad	Valor
Viscosidad (a 40°C)	1.9-6.0 mm ² /s
Punto de inflamación	Min 130°C
Contenido de azufre	Max 15/500 mg/kg
Residuo de carbón	Max 0.050 % (m/m)
Número de cetanos	Min 47
Agua y sedimentos	Max 0.050 % volumen
Estabilidad a la oxidación	Min 6 hrs
Índice de acidez	Max 0.50 mg KOH/g
Glicerol libre	Max 0.020 % (m/m)
Glicerol total	Max 0.24 % (m/m)

Fuente: Elaboración propia a partir de la Norma ASTM D6751.

3.5. Materias primas para la producción de biodiesel

Hasta el momento, las principales materias primas usadas para producir biodiesel han provenido de aquellos cultivos oleaginosos que más abundan en los países líderes. Así, destacan el aceite de colza (centro de Europa), aceite de soja (Estados Unidos de América), aceite de girasol (sur de Europa). A ello se une el grupo de los aceites procedentes de fritura de origen indeterminado (Dorado *et al.*, 2002).

El reciente aumento de los precios de las semillas de oleaginosas unido con el debate del combustible a partir de aceites grado alimenticio ha llevado a los investigadores a examinar cultivos alternativos para la producción de biodiesel.

Esos productos pueden ser obtenidos en terrenos marginales con poca o nulas entradas de agua, fertilizantes y químicos. Una opción es la semilla de carraspique (*Thlaspi arvense*) pues contiene de 36 a 40% de aceite. Además exhibe excelente fluidez a bajas temperaturas, lo cual lo hace muy atractivo para la producción de biodiesel (OCCI, 2011).

Otra opción es el uso de aceite de mostaza, el cual ha sido reportado con buenos rendimientos en la producción de biodiesel (Jham *et al.*, 2009). Además de los aceites vegetales, las grasas animales pueden utilizarse como materia prima para obtener biodiesel con reportes de buenos rendimientos de hasta 75% (Awaluddin *et al.*, 2010).

Sin embargo, la materia prima utilizada en la producción de biodiesel es un aspecto que tiene una marcada influencia en el proceso y en el producto final. Muchas de sus propiedades impactarán en las propiedades del biodiesel obtenido (Huerga *et al.*, 2010).

3.6. Reacciones en la producción de biodiesel

La reacción de transesterificación es la técnica más común para producir biodiesel. Aceite vegetal, aceite residual de cocina o grasa animal son compuestos por triglicéridos que reaccionan con el alcohol, en particular con metanol o etanol con la ayuda de un catalizador para formar ésteres de alquilo y glicerina durante la reacción de transesterificación. El proceso de fabricación de

biodiesel se puede dividir en tres sistemas basados en el tipo de catalizador utilizado en la reacción de transesterificación, los cuales son fuertes álcalis, fuertes ácidos y enzimas (Cherng *et al.*, 2006).

3.6.1. Transesterificación de triglicéridos

La transesterificación (también llamada alcoholólisis) se basa en la reacción de moléculas de triglicéridos (el número de átomos de las cadenas está comprendido entre 15 y 23, siendo el más habitual el de 18) con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol o butanol) para producir ésteres y glicerina (García y García, 2006).

La reacción estequiométrica de transesterificación se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3 a 1 (figura 3.1), reaccionando en la metanólisis 1 mol de triglicéridos con 3 moles de alcohol. El triglicérido es el principal componente del aceite vegetal o grasa animal. Además, la formación de la base de la glicerina, inmiscible con los ésteres de metilo, juega un papel importante en el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, alcanzándose conversiones cercanas al 100% (Freedman *et al.*, 1986).

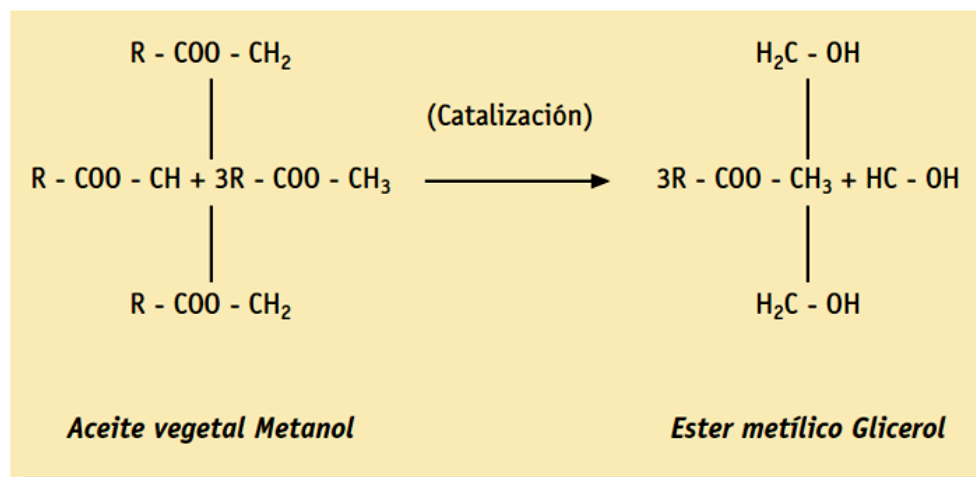


Figura 3.1. Reacción de transesterificación general (Lin Lin et al., 2009).

En la figura 3.2 se presentan las diferentes reacciones que tienen lugar en la transesterificación, la cual consiste químicamente en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido (TG) es convertido consecutivamente en diglicérido (DG), monoglicérido (MG) y glicerina. En cada reacción un mol de éster metílico es liberado (Demirbas, 2008).

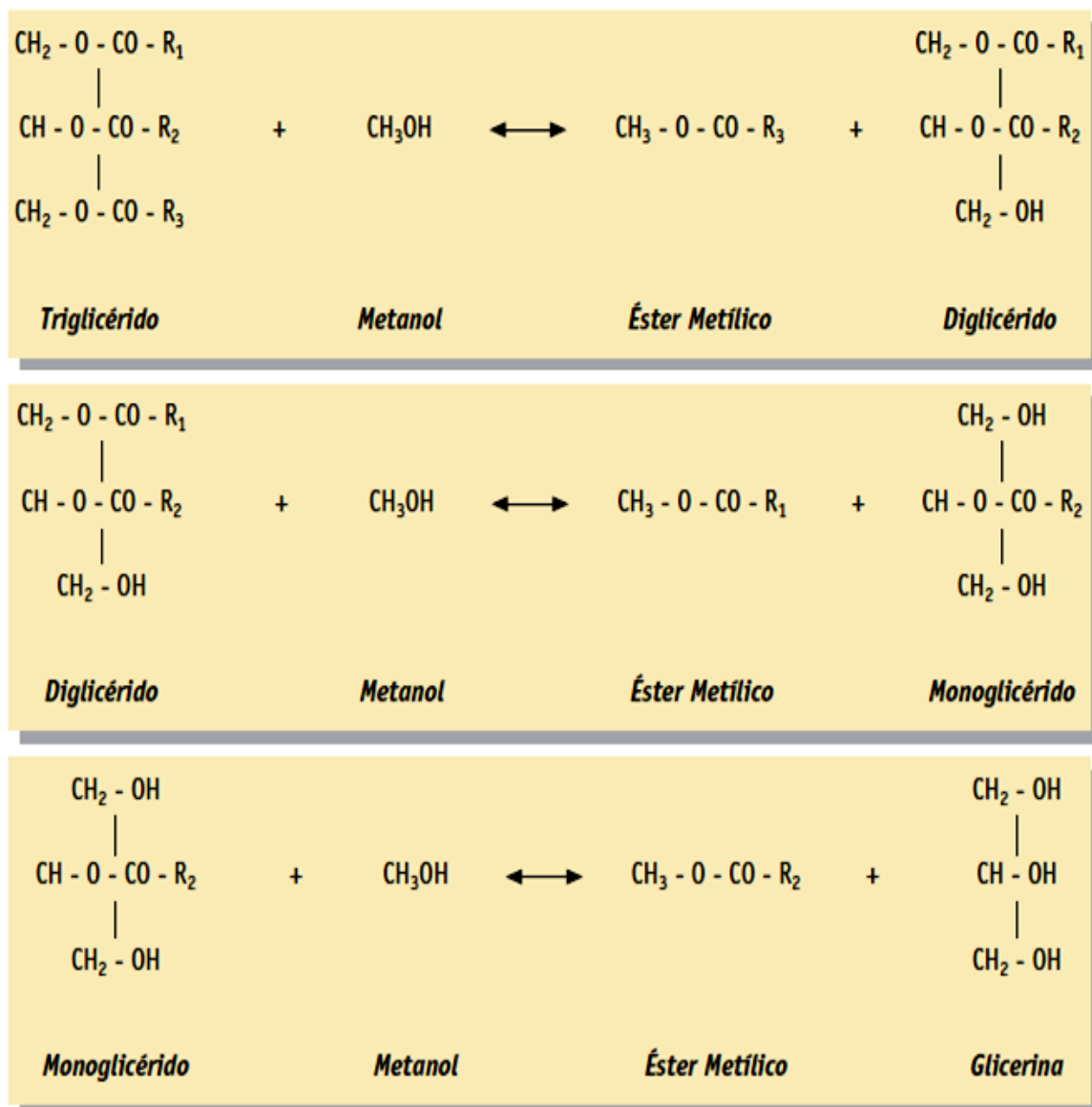


Figura 3.2. Reacciones implicadas en la transesterificación. (Demirbas, 2008).

Varias revisiones relacionadas con la producción de biodiesel mediante la transesterificación se han publicado. La producción de biodiesel mediante la transesterificación ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación. Generalmente, la transesterificación puede proceder mediante la utilización de

un catalizador ácido homogéneo (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , RSO_3), ácidos heterogéneos (Zeolitas, Resinas Sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2), básicos heterogéneos (MgO , CaO , $\text{Na}/\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$), básicos homogéneos (KOH , NaOH) o enzimáticos (Lipasas: *Candida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*) (Knothe *et al.*, 2004).

De todos ellos, los catalizadores que se suelen utilizar a escala comercial son los catalizadores homogéneos básicos ya que actúan mucho más rápido y, también, permiten operar en condiciones moderadas.

Además del tipo de catalizador (alcalina vs ácido), los parámetros de reacción de transesterificación incluyen la relación molar de alcohol al aceite vegetal, temperatura, tiempo de reacción, grado de refinamiento del aceite vegetal, y el efecto de la presencia de humedad y ácidos grados libres (AGL). Para un rendimiento máximo, durante la transesterificación, el alcohol debe estar libre de humedad y el contenido de AGL del aceite debe ser $<0.5\%$ (Goering *et al.*, 1982).

A medida que los niveles de AGL aumentan, esto se vuelve indeseable debido a la pérdida de materia prima, así como el efecto perjudicial de la formación y separación del jabón y la glicerina. Los jabones promueven la formación de emulsiones estables que impiden la separación de biodiesel de la glicerina durante el procesamiento. El triglicérido reacciona con el catalizador básico, consumiendo éste en presencia de agua dando lugar a la formación de jabones

(reacción de saponificación), tal y como se puede ver en la figura 3.3 (Canakci y Van Gerpen, 2001).

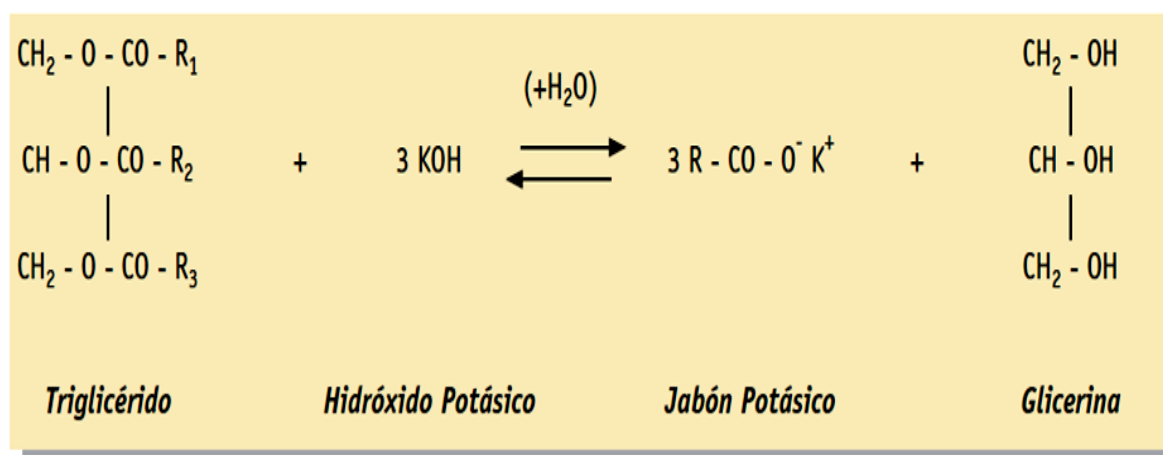


Figura 3.3. Reacción de saponificación (Canakci y Van Gerpen, 2001).

La saponificación se favorece cuando se utiliza el hidróxido potásico o sódico, ya que sus moléculas contienen los grupos OH responsables de ésta reacción. Por otra parte, hay dos maneras de eliminar los AGL presentes en el aceite. Así, se puede proceder a su neutralización, ya que los ácidos grasos presentes en el aceite vegetal pueden reaccionar con el catalizador básico (fundamentalmente NaOH) en presencia de agua, ocurriendo asimismo una reacción indeseable, produciendo jabón, como en el caso anterior. Otra manera de eliminar los AGL es mediante una reacción de esterificación con un catalizador ácido con lo que se forma éster metílico (Van Gerpen, 2005).

3.6.2. Esterificación de ácidos grasos

La reacción de esterificación, mejor conocida como esterificación de Fischer, es solo la primera de dos etapas necesarias para la conversión del aceite en biodiesel. En ésta, los ácidos grasos del aceite se convierten en ésteres, pero no así los remanentes de aceite que deben someterse a la reacción de transesterificación, en la segunda etapa del proceso (Romero, 2005).

Los procesos especiales son necesarios si el aceite o la grasa contienen cantidades significativas de AGL. Los aceites de cocina usados típicamente contienen 2-7% AGL y las grasas animales contienen 5-30% AGL. Algunas materias primas de muy baja calidad, como grasa de sifón, puede acercarse al 100% AGL. Cuando un catalizador alcalino se añade a estas materias primas, los AGL reaccionan con el catalizador para formar jabón y agua como se muestra en la reacción de la figura 3.4 (García y García, 2006):

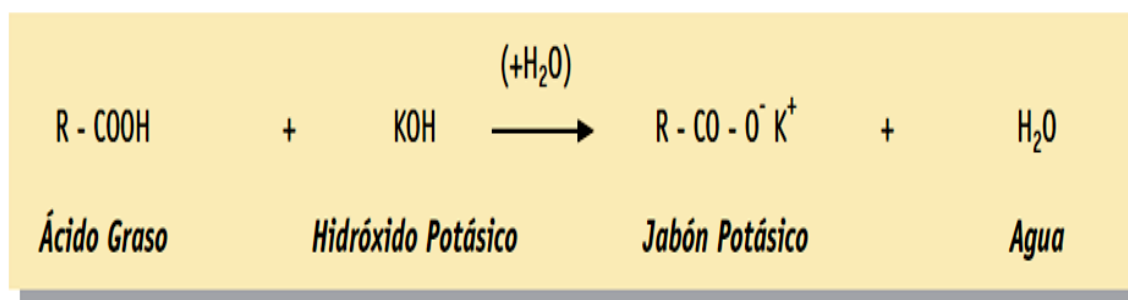


Figura 3.4. Reacción de neutralización de ácidos grasos libres (García y García, 2005).

Hasta un 5% de AGL, la reacción todavía puede ser catalizada con un catalizador alcalino, pero más catalizador debe ser añadido para compensar la pérdida por jabón. El jabón creado durante la reacción, es ya sea eliminado con el glicerol o durante el lavado con agua. Cuando el nivel de AGL es > 5%, el jabón inhibe la separación de la glicerina de los ésteres de metilo y contribuye a la formación de una emulsión durante el lavado con agua. Para estos casos, un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico se puede usar para esterificar los AGL en ésteres de metilo como se muestra en la reacción de la figura 3.5 (Van Gerpen, 2005).

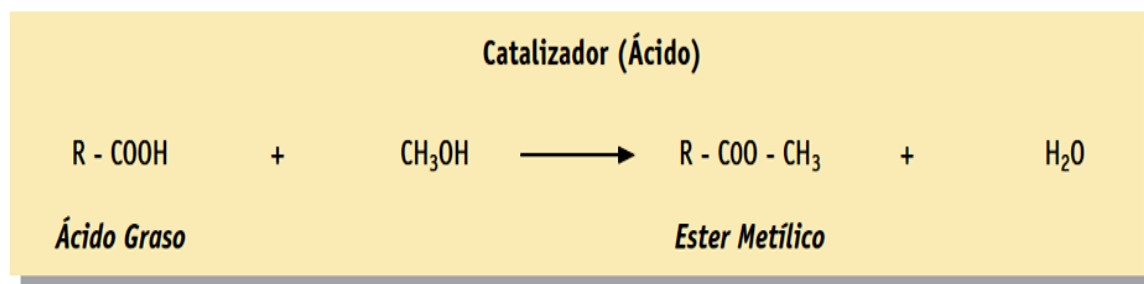


Figura 3.5. Reacción de Esterificación (Van Gerpen, 2005).

Este proceso se puede usar como un pre-tratamiento para convertir los AGL en ésteres de metilo, por lo tanto, reducir el nivel AGL. Entonces, el aceite pre-tratado con pocos AGL puede ser transesterificado con un catalizador alcalino para convertir los triglicéridos en ésteres de metilo. Como se mostró en la reacción, se forma agua y, si se acumula, se puede detener la reacción antes de completarla (Dalla *et al.*, 2006).

Kawahara y Ono (1976) proponen permitir al alcohol separarse del aceite o grasa pre-tratada para permitir la reacción. Al remover el alcohol también se remueve el agua formada por la reacción de esterificación y permite para un segundo paso de esterificación o proceder directamente a la transesterificación catalizada por un álcali.

3.7. El futuro de los biocombustibles

Actualmente existe una diversidad de investigaciones dirigidas a la producción de biohidrógeno, bioetanol y biodiesel. Sin embargo, los costos de producción no compiten con el precio del petróleo, pero en el futuro serán los que, en su mayor parte, sustituirán a las gasolinas y diesel derivados del petróleo utilizado en la combustión interna de autos (Scott y Bryner, 2006).

En previsión de una crisis de petróleo en el futuro, Estados Unidos de América recientemente se comprometió a triplicar el uso de la bioenergía en 10 años. La Unión Europea también ha hecho una propuesta similar para asegurar que los biocombustibles representen por lo menos el 2% del mercado de combustibles derivados del petróleo a finales de 2005 y un mínimo del 5,75% en el mercado a finales de 2010. En los últimos años, varias plantas para la producción de biodiesel se han instalado en México (Arévalo *et al.*, 2008).

La investigación y desarrollo de biodiesel en México están en las primeras etapas. El futuro del desarrollo económico nacional puede estar en riesgo,

debido a la posible escasez a corto plazo derivado del petróleo y la creciente preocupación por la protección del medio ambiente. El Programa y la Estrategia de bioenergéticos tendrá como meta en el 2012 cultivar más de 100 mil hectáreas de cultivos en Yucatán, Chiapas, Michoacán, Veracruz y potencialmente en Sinaloa para producir biodiesel (Montiel, 2010).

Algunas previsiones optimistas contemplan que la participación de los biocombustibles en el consumo total de combustibles se incrementará desde el 1% del año 2007 al 7% en el año 2020; sin embargo, la Agencia Internacional de Energía (AIE) estima que esta participación será del 5% en el año 2030. Es claro que la evolución futura del sector dependerá de si la producción de biocombustibles es o no sostenible en el largo plazo. El umbral de rentabilidad con respecto al crudo, el costo de las materias primas y la regulación serán claves (Merino y Nonay, 2009).

Por otro lado, los biocombustibles dependen de los subsidios para ser competitivos frente a los combustibles convencionales. Este hecho cuestiona la viabilidad del sector de biocombustibles de primera generación. Las nuevas tecnologías de producción de biocombustibles de segunda generación podrían recortar significativamente los costos de producción y las emisiones de gases de efecto de invernadero de los biocombustibles actuales. Sin embargo, no se espera que estas tecnologías sean comerciales a gran escala antes del año 2020 (Merino y Nonay, 2009).

La producción de bioenergéticos a escala comercial puede ser factible en México cuando se realicen acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos, económicos y medioambientales, de concertación con el sector agrario y agroindustrial, así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico (SENER, 2006).

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Localización del área de estudio

El estudio se realizó en el Laboratorio de Investigación de la Unidad Regional Universitaria de Zonas Áridas (URUZA) de la Universidad Autónoma Chapingo (UACH) y en el Laboratorio de Investigación del Olds College Centre Innovation (OCCI) en Olds, Alberta, Canadá. El laboratorio de la URUZA se localiza en el municipio de Tlahualilo, Dgo a 3 km de Bermejillo, Durango, entre las coordenadas las coordenadas geográficas 25° 53' N y 103° 36' O, a una altitud de 1,117 msnm y el laboratorio del OOCI se encuentra en Olds, Alberta, Canadá entre las coordenadas geográficas 51°47' N y 114° 5' O.

4.2. Formación de los grupos experimentales

El experimento se estableció al considerar la distribución de las grasas y aceites en 3 grupos experimentales y 3 tratamientos de acuerdo a un diseño completamente al azar y dos repeticiones para porcentaje de AGL de los diferentes tipos de grasa y aceite (res, pollo, cerdo, mostaza, carraspique y canola), para los tratamientos y cada una de las variables de calidad del biodiesel. El grupo 1, BIO1, incluyó 3 tipos de grasa animal: pollo (POLL), cerdo (CER), Res (RES); y tres tipos de aceite: aceite de mostaza (MOS), carraspique (CAR) y canola (CAN). El grupo 2, BIO2, integró los mismos tipos de grasa y aceite que el grupo 1. El grupo 3, CC, correspondió al grupo control, considerando solo aceite de canola (CAN). Al grupo 1 se le adicionó 1% de

KOH, como tratamiento 1. Al grupo 2 se le adicionó un 0.5% de KOH, como tratamiento 2. Al grupo 3 se le adicionó un 2.2% de KOH, como tratamiento 3, tratamiento estándar usado en aceite de canola para la producción de biodiesel en el OOCI. Los tratamientos se conformaron como lo muestra el cuadro 4.1.

Cuadro 4.1. Matriz de tratamientos.

	Grupo		Tratamiento	Concentración de KOH p/p (%)
1	Canola, Carraspique, Mostaza, Pollo, Cerdo, Res	Bio1	1	1
2	Canola, Carraspique, Mostaza, Pollo, Cerdo, Res	Bio2	2	0.5
3	Canola	Bio3	3	2.2

4.3. Determinación de ácidos grasos libres (AGL)

Muestras de las grasas y aceites se tomaron para determinar los porcentajes de AGL y la reacción de catálisis a usar. Su valoración se realizó de acuerdo a la American Oil Chemists' Society (AOCS, 1997) como se describe abajo.

4.3.1. Determinación de ácidos grasos libres por el AOCS Official Method Ca 5a-40

Definición

Este método se usa para determinar los ácidos grasos libres existentes en la muestra.

Alcance

Aplicable a todos los aceites vegetales crudos y refinados, aceites marinos y grasas animales.

Fundamento del método

El aceite se disuelve en un solvente neutro y se valora la acidez con álcali normalizado. El valor obtenido representa la extensión de la descomposición de los glicéridos del aceite por la lipasa. Los AGL se calculan normalmente como ácido oléico.

Procedimiento

Las muestras deben ser mezcladas y enteramente líquidas antes de pesarse; sin embargo, no deben estar más de 10°C arriba del punto de fusión. El cuadro 4.2 se usó para determinar el peso de la muestra para varios rangos de ácidos grasos. La muestra fue pesada en un matraz Erlenmeyer. Luego se adicionó la cantidad especificada de alcohol etílico al 95% caliente y neutralizado, así como 2 mL de indicador de fenolftaleína (solución de fenolftaleína 1% en 95% de alcohol).

Después, se valoró con hidróxido de sodio estándar, agitando vigorosamente hasta la aparición del primer color rosa permanente, similar al color rosa del alcohol neutralizado. El color debe persistir por 30 segundos.

Cuadro 4.2. Rango de ácidos grasos libres, volumen de alcohol y fuerza del álcali^a.

Rango de AGL (%)	Muestra (g)	Alcohol (mL)	Fuerza del álcali
0.00 a 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1 N
0.2 a 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1 N
1.0 a 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25 N
30.0 a 50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 o 1.0 N
50.0 a 100	3.525 ± 0.001	100	1.0 N

^aAGL, ácidos grasos libres; N, normalidad.

El porcentaje de AGL, en la mayoría de los tipos de grasas y aceites, es calculado como ácido oleico, aunque en aceite de coco y semilla de palma es frecuentemente expresado en ácido láurico y en aceite de palma en términos de ácido palmítico. Si en la valoración, los mL de NaOH y N es la fuerza del álcali y P es el peso tomado de la muestra (g), los ácidos grasos libres son:

$$\text{AGL como oléico, \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times \text{N} \times 28.2}{P}$$

$$\text{AGL como láurico, \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times \text{N} \times 20.0}{P}$$

$$\text{AGL como palmítico, \%} = \frac{\text{mL de álcali} \times \text{N} \times 25.6}{P}$$

Los AGL son frecuentemente expresados en términos del valor ácido en lugar del porcentaje de AGL. El valor ácido es definido como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar 1 g de muestra. Para convertir el porcentaje de AGL (como oléico) a valor ácido, se multiplica el porcentaje de ácidos grasos por 1.99.

4.4. Producción de Biodiesel

4.4.1. Esterificación

El uso de catalizadores ácidos es exitoso para pre-tratamientos de materiales con altos contenidos de ácidos grasos libres a convertir los AGLs a esteres (Van Gerpen, 2005), pero la tasa de reacción para convertir los TG a esteres de metilo puede ser de 3 a 48 hrs (Freedman *et al.*, 1984). Sin embargo, hay reportes de material con alto contenido de AGL con rendimientos de hasta un 98% (Lin Lin *et al.*, 2009) en aceites vegetales y de 75% (Awaluddin *et al.*, 2010) en grasas animales. El proceso de esterificación se indujo con un catalizador ácido (ácido sulfúrico H_2SO_4) (Canakci y Van Gerpen 2001) para reducir los AGL presentes en la muestra cuando éstos sobrepasaron 5%.

Metanol, en una relación molar equivalente a 6:1 metanol/aceite, y un catalizador ácido (H_2SO_4 1% p/p) fueron adicionados (Lin Lin *et al.*, 2009) para reducir el valor ácido de la muestra a menos de 9 mg KOH/g y completar la transesterificación con un catalizador alcalino.

Una vez conocida las cantidades de metanol y ácido sulfúrico se procedió a hacerlas reaccionar con la muestra durante 60 minutos a una temperatura de 55-60°C con agitación. Después, la muestra se transfirió a un embudo de separación para permitirle que se enfriara. Una capa de metanol-agua-ácido fue alojada en la parte superior de los reactivos y se extrajo la muestra por extracción gravitacional (Kawahara y Ono, 1976).

El valor ácido de la muestra se mide nuevamente. Si el valor ácido de la grasa o aceite aun es demasiado alta (> 9 mg KOH/g) entonces más ácido y metanol son adicionados tomando en cuenta el nuevo nivel de AGL, y la reacción se repite.

4.4.2. Transesterificación

La transesterificación es uno de los procesos mediante el cual el biodiesel se produce en presencia de catalizadores ácidos, bases, catalizadores homogéneos, heterogéneos o biocatalisis. La transesterificación catalizada por álcali es considerada como el mejor entre todos los métodos disponibles para la producción de biodiesel de aceite fresco (Ilavarasi *et al.*, 2011).

A más de 5% de AGL, la reacción aun puede ser reaccionada con un catalizador alcalino, pero se debe agregar catalizador adicional para compensar la pérdida de catalizador a jabón (Van Gerpen, 2005).

Cuando los AGL no rebasaron el 5% se procedió a la transesterificación directa, es decir sin esterificación ácida. Ésta se realizó con un catalizador alcalino, hidróxido de Potasio (KOH) con una relación molar de alcohol-acetite de 6:1, considerando de acuerdo a los tratamientos: 1) 1% de KOH en p/p catalizador-aceite 2) un 0.5% de KOH en p/p y 3) 2.2% de KOH en p/p catalizador-aceite agitándose con calentamiento a 55-60°C manteniendo la temperatura por 60 min.

4.5. Análisis de las variables de estudio

4.5.1. Calidad del biodiesel producido

Para determinar la calidad del biodiesel producido se realizó un análisis fisicoquímico. Para su comercialización, el biodiesel puro (B100) debe cumplir con una serie de especificaciones de calidad que se hallan en la norma estadounidense ASTM D 6751 (American Society for Testing and Materials). En el siguiente cuadro (Cuadro 4.3) se enlistan los análisis que se realizaron al biodiesel obtenido, y el método de ensayo que se utilizó de acuerdo a las normas del ASTM D-6751 (2002).

Cuadro 4.3. Métodos de ensayo utilizados en el análisis de calidad del biodiesel.

Propiedad	Unidad	Límites	Método de ensayo	Análisis
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	1.9-6.0	ASTM D445-06	Viscosimetría
Contenido de agua	mg/k	Max 0.050	ASTM D6304	Por valoración coulométrica Karl Fischer Titration
Contenido de Azufre	ppm	Max 15	ASTM D7039-07	Por monocromática de longitud de onda dispersiva de rayos X de espectrometría de fluorescencia
Glicerol libre	%(m/m)	0.005-0.05	ASTM D6584-07	Cromatografía de gases
Glicerol total	%(m/m)	0.05-0.5	ASTM D6584-07	Cromatografía de gases
Índice de acidez	mg KOH/g	0.5	ASTM D664-07	Valoración potenciométrica

Fuente: Elaboración propia a partir de la Norma ASTM D6751.

4.5.1.1. ASTM D445-06 Método de prueba estándar para Viscosidad Cinemática de Líquidos opacos y transparentes (y cálculo de Viscosidad Dinámica)

Alcance

Este método especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, de productos líquidos de petróleo, tanto opacos y transparentes,

midiendo el tiempo para un volumen de líquido que fluya por gravedad a través de un viscosímetro capilar de cristal calibrado. La viscosidad dinámica puede ser obtenida multiplicando la viscosidad cinemática por la densidad del líquido.

Resumen del método

El tiempo se mide para que un volumen fijo de líquido fluya por gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado en una cabeza de accionamiento y reproducible a una temperatura estrechamente controlada y conocida. La viscosidad cinemática (valor determinado) es el producto del tiempo del flujo medido y, las calibraciones son necesarias para calcular un resultado de viscosidad cinemática, que es el promedio de dos valores determinados aceptables.

Cálculo de la viscosidad cinemática

Se calcula cada uno de los valores de viscosidad cinemática determinados, v_1 y v_2 , el tiempo de flujo, t_1 y t_2 , y el constante de calibración del viscosímetro, C , por medio de la siguiente ecuación:

$$v_{1,2} = (C) \cdot t_{1,2}$$

Donde:

$v_{1,2}$ = valores de viscosidad cinemática determinada para v_1 y v_2 ,
respectivamente, mm^2/s

C = constante de calibración del viscosímetro, mm^2/s^2

$t_{1,2}$ = medición de tiempos de flujo para t_1 y t_2 respectivamente, en segundos

Calcular el resultado de viscosidad cinemática, v , como un promedio de v_1 y v_2

4.5.1.2. ASTM D6304 Método de prueba estándar para Contenido de Agua por Valoración Coulométrica Karl Fischer Titration

Significado y Uso

Un conocimiento del contenido de agua de los aceites lubricantes, aditivos, y productos similares es importante para la fabricación, compra, venta, o transferencia de productos de petróleo y poder así ayudar en la predicción de su calidad y características de rendimiento.

Para aceites lubricantes, la presencia de humedad puede conducir a la aparición de corrosión y el desgaste, un aumento en la carga de desechos resulta en la disminución de la lubricación y el taponamiento prematuro de filtros, una impedancia en el efecto de los aditivos y un indeseable crecimiento bacteriano perjudicial.

Alcance

Este método de ensayo cubre la determinación directa de agua en el intervalo de 10 a 25 000 mg/kg de agua en suspensión en los productos del petróleo y de hidrocarburos utilizando instrumentación automatizada. Éste método de ensayo cubre, también, el análisis indirecto de agua térmicamente eliminado de muestras y barrido con gas inerte seco en la célula de valoración de Karl Fischer. El mercaptano, sulfuro (S o H₂S), azufre y otros compuestos son conocidos por interferir con este método de ensayo.

Éste método de ensayo está diseñado para uso con reactivos disponibles comercialmente coulométrica Karl Fischer y para la determinación de agua en aditivos, aceites lubricantes, aceites base, fluidos de transmisión automática, disolventes de hidrocarburos y otros productos derivados del petróleo. Mediante una elección adecuada del tamaño de muestra, éste método de ensayo se puede utilizar para la determinación de agua de mg/kg a concentraciones al nivel de porcentaje. Los valores indicados en unidades SI deben ser considerados como los estándares. No hay otras unidades de medida que se incluyen en esta norma.

Resumen del método

Para esta prueba, una muestra del espécimen de prueba se introduce en un recipiente de titulación en masa o volumen conocido y se calienta en una cámara de evaporación. El agua vaporizada entonces se lleva en el recipiente de valoración de Karl Fisher por el aire seco o gas inerte. Cualquier cantidad de agua presente en la muestra reacciona con el yodo en el recipiente de valoración. La cantidad de yodo requerido para reaccionar con el agua y la masa conocida o volumen de la muestra se usan para calcular la cantidad de agua presente en la muestra. Los resultados pueden ser claramente expresados en porcentaje o partes por millón.

4.5.1.3. ASTM D7039-07 Método de prueba estándar para Azufre en Combustibles Gasolina y Diésel por Monocromática de longitud de onda dispersiva de rayos X de espectrometría de fluorescencia

Significado y Uso

Este método provee la medida precisa de la cantidad total de azufre de gasolinas y diesel con preparación mínima de la muestra y el análisis de la implicación. El tiempo típico para cada análisis es de dos a tres minutos.

El conocimiento del contenido de azufre de los combustibles diesel, gasolinas y flujos de procesos de refinería utilizados para mezclar gasolinas es importante para el control de procesos, así como la predicción y el control de problemas de funcionamiento, tales como la corrosión de la unidad y el envenenamiento del catalizador, y en la mezcla de productos para especificaciones de productos básicos.

Varias agencias federales, estatales y locales regulan el contenido de azufre de determinados productos derivados del petróleo, como la gasolina y el combustible diésel. La determinación objetiva y precisa de azufre en estos productos es crítica para el cumplimiento de las normas reguladoras.

Alcance

Este método de ensayo cubre la determinación de azufre total por monocromática, espectrometría de longitud de onda de dispersión de fluorescencia de rayos X (MWDXRF) en una sola fase en gasolinas, gasóleos, y

flujos de procesos de refinería utilizados para mezclar gasolina y diesel, a concentraciones de 2 mg / kg a 500 mg / kg. La precisión de este método de ensayo se determinó mediante un estudio entre laboratorios usando muestras representativas de los líquidos descritos en 1,1 y 1,2. El límite de cuantificación agrupado (PLOQ) se estimó en 4 mg / kg.

Nota 1. Muestras volátiles, tales como gasolinas de alta presión de vapor o hidrocarburos ligeros, no podría cumplir la precisión indicados debido a la evaporación de componentes de luz durante el análisis.

Resumen del método

Un monocromático haz de rayos X con una longitud de onda adecuada para excitar a los electrones de la capa K de azufre es enfocada sobre una muestra de análisis en una celda de muestra. La radiación fluorescente $k\alpha$ a 0,5373 nm (5.373 Å) emitidos por azufre es recogida por un monocromador fijo (analizador). La intensidad (recuentos por segundo) de los rayos X de azufre se mide mediante un detector adecuado y se convierte en la concentración de azufre (mg/kg) en una muestra de ensayo utilizando una ecuación de calibración. La excitación por monocromática de rayos X reduce el fondo, simplifica la corrección de matriz, y aumenta la relación señal/fondo en comparación con la excitación policromática utilizada en técnicas de WDXRF convencionales.

4.5.1.4. ASTM D664-07 Método de prueba estándar para Índice de Acidez de Productos de Petróleo por Valoración Potenciométrica

Alcance

Este método de ensayo cubre los procedimientos para la determinación de los componentes ácidos de los productos petrolíferos y lubricantes solubles o casi solubles en mezclas de tolueno y propano-2-ol. Es aplicable para la determinación de ácidos cuyas constantes de disociación en agua son mayores a 9-10; los ácidos extremadamente débiles cuyas constantes de disociación son menores de 9-10 no interfieren. Las sales reaccionan si sus constantes de hidrólisis son mayores a 9-10. El rango de números de ácidos incluidos en la declaración de precisión es de 0,1 mg/g de KOH a 150 mg/g de KOH.

En los aceites nuevos y usados, los componentes que se pueden considerar para tener características ácidas incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos, ésteres, compuestos fenólicos, lactonas, resinas, sales de metales pesados, sales de amoníaco y otras bases débiles, sales de ácido de ácidos polibásicos, y agentes de adición tales como los inhibidores y detergentes.

Resumen del método

La muestra se disuelve en un disolvente de titulación y se valora potenciométricamente con hidróxido de potasio alcohólico utilizando un cristal que indica el electrodo y un electrodo de referencia o un electrodo de combinación. Las lecturas de medición se representan de forma manual o

automática contra los respectivos volúmenes de solución de titulación y los puntos finales son tomados sólo como inflexiones bien definidas en la curva resultante. Cuando no hay inflexiones definidas, los puntos finales son tomados de las lecturas correspondientes de aquellas encontradas por las soluciones buffer ácidas y básicas.

Cálculo del índice de acidez

Marcar como punto final sólo un bien definido punto de inflexión que está más cerca del voltaje de la celda correspondiente a la obtenida con el buffer acuoso ácido o básico. Si las inflexiones están mal definidas o aparece sin inflexión, marcar el punto final en la lectura del contador correspondiente a la obtenida con el buffer acuoso adecuado.

Algunos químicos de aditivos pueden producir un punto de inflexión más allá del punto final del buffer. Para los aditivos, tomar el último punto de inflexión para el cálculo. Si se utiliza un valorador automático, un cambio en los parámetros del instrumento puede ser necesario para detectar este tipo de criterio de valoración.

Para todas las valoraciones ácido en los aceites usados, los marcan como un punto final, el punto en la curva que corresponde a la lectura del medidor de un buffer acuoso básico (pH 11) y la lectura del medidor para el buffer acuoso ácido (pH 4) cuando los ácidos fuertes se indican.

Método de cálculo

Calcular el índice de acidez y el índice de acidez fuerte como sigue:

$$\text{Número de ácido, mg KOH/g} = \frac{(A-B) \times M \times 56.1}{P}$$

$$\text{Número de ácido fuerte, mg KOH/g} = \frac{(CM + DM) \times 56.1}{P}$$

Donde:

A = volumen de solución alcohólica de KOH utilizada para valorar la muestra hasta el punto final que se produce en la lectura del medidor del punto de inflexión más cercano a la lectura del medidor correspondiente al buffer acuoso de pH 11, o en caso de puntos de inflexión mal definidos o sin punto de inflexión, a la lectura del medidor correspondiente al buffer acuoso de pH 11, mL. Para los aditivos, A es el volumen de KOH alcohólico en el último punto de inflexión.

B = volumen correspondiente a A para valoración en blanco, mL.

M = concentración de la solución alcohólica de KOH, mol/L.

m = concentración de solución alcohólica de HCl, mol/L.

P = peso de la muestra, masa, g.

C = solución alcohólica de KOH utilizado para valorar la muestra hasta el punto final que se produce en una lectura del contador correspondiente al buffer acuoso de pH 4, mL.

D = solución alcohólica de HCl utilizado para valorar el disolvente blanco hasta el punto final correspondiente a C, mL.

4.5.1.5. ASTM D6584-07 Método de prueba estándar para Determinación de Glicerina Libre y Total en Esteres de Metilo de Biodiesel B-100 por Cromatografía de Gases

Significado y Uso

El contenido de glicerina libre y enlazada refleja la calidad del biodiesel. Un alto contenido de glicerina libre puede causar problemas durante el almacenamiento, o en el sistema de combustible, debido a la separación de la glicerina. Un alto contenido en glicerina total puede conducir a ensuciamiento del inyector y también puede contribuir a la formación de depósitos en los inyectores, pistones y válvulas.

Alcance

Este método de ensayo cubre la determinación cuantitativa de la glicerina libre y total en ésteres metílicos B-100 por cromatografía de gases. El rango de detección de la glicerina libre es de 0,005 a 0,05% en masa, y glicerina total de 0,05 a 0,5% en masa. Este procedimiento no es aplicable a ésteres de metilo de aceites vegetales obtenidos a partir de aceites láuricos, tales como aceite de coco y aceite de almendra de palma.

Resumen del método

La muestra se analiza por cromatografía de gases, después de sililar con N-metil-N-trimetilsilyltrifluoracetamida (TMSFA). La calibración se consigue mediante el uso de dos estándares internos y cuatro materiales de referencia. Los mono- di- y triglicéridos se determinan comparando los estándares de monooleína, dioleína y trioleína, respectivamente. Los factores de conversión medios se aplican a los mono- di-y triglicéridos para calcular el contenido de glicerina unida de la muestra.

4.6. Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó con el programa SAS versión 9.0 (2002). Un análisis de varianza y prueba de comparación de medias (HDS) se realizaron al considerar un diseño completamente al azar con dos repeticiones para porcentaje de AGL de los diferentes tipos de grasa y aceite (res, pollo, cerdo, mostaza, carraspique y canola), para los tratamientos (Control, BIO1 y BIO2) y cada una de las variables de calidad del biodiesel (CONVERSION, VISCOSIDAD, C. AGUA, C. AZUFRE, ACIDEZ, G. LIBRE y G TOTAL). Para la elaboración de las gráficas se utilizó el programa Excel.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Resultados

5.1.1. Porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) presentes en diferentes tipos de materia prima para la producción de biodiesel

En la figura 5.1 se presentan las medias de mínimos cuadrados para porcentaje de ácidos grasos libres como oléico para diferentes materias primas utilizadas para la producción de biodiesel. Diferencias significativas entre cada uno de ellos son fácilmente apreciables, siendo el aceite de canola el que supera el 3%, límite recomendado para la producción de biodiesel.

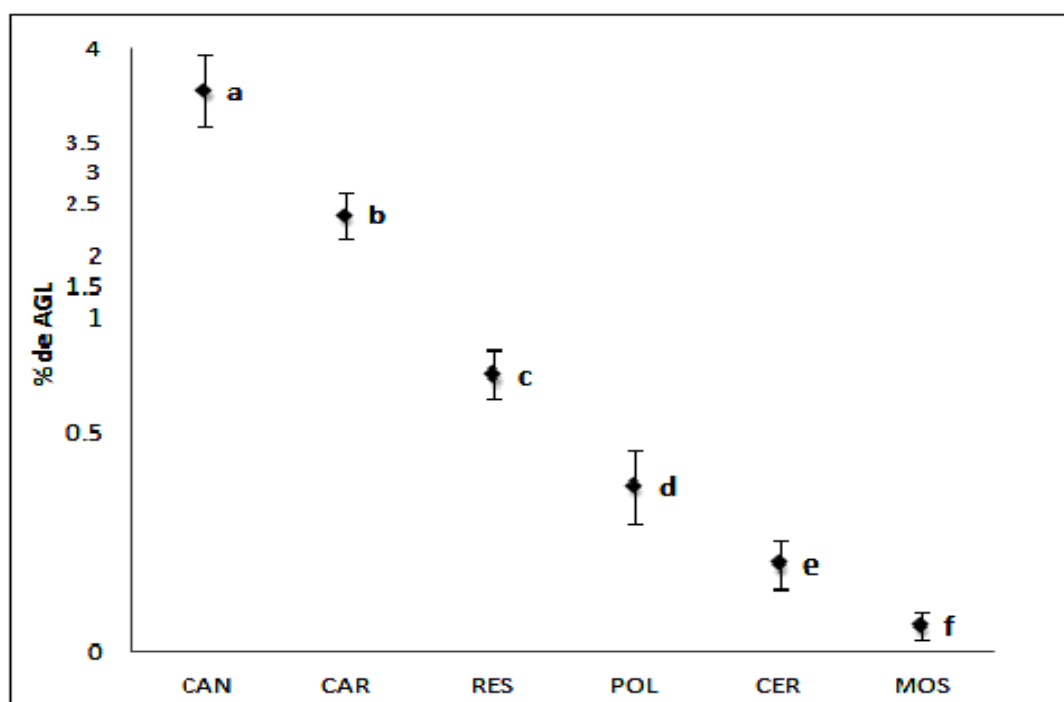


Figura 5.1. Porcentaje medio (♦) de ácidos grasos libres (AGL) sobre las diferentes fuentes de materias primas para la producción de biodiesel. Letras diferentes indican diferencia significativa (HSD a $\alpha = 0.05$) entre materia prima.

En la figura 5.2 se presentan las medias de mínimos cuadrados para porcentaje de ácidos grasos libres como oléico para aceites vegetales (VEG) y grasas animales (ANI) de las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel. Ahí se puede observar diferencias significativas entre grasas animales y aceites vegetales con respecto al porcentaje de AGL, sin embargo ambos están dentro del límite $< 3\%$ recomendado para la producción de biodiesel.

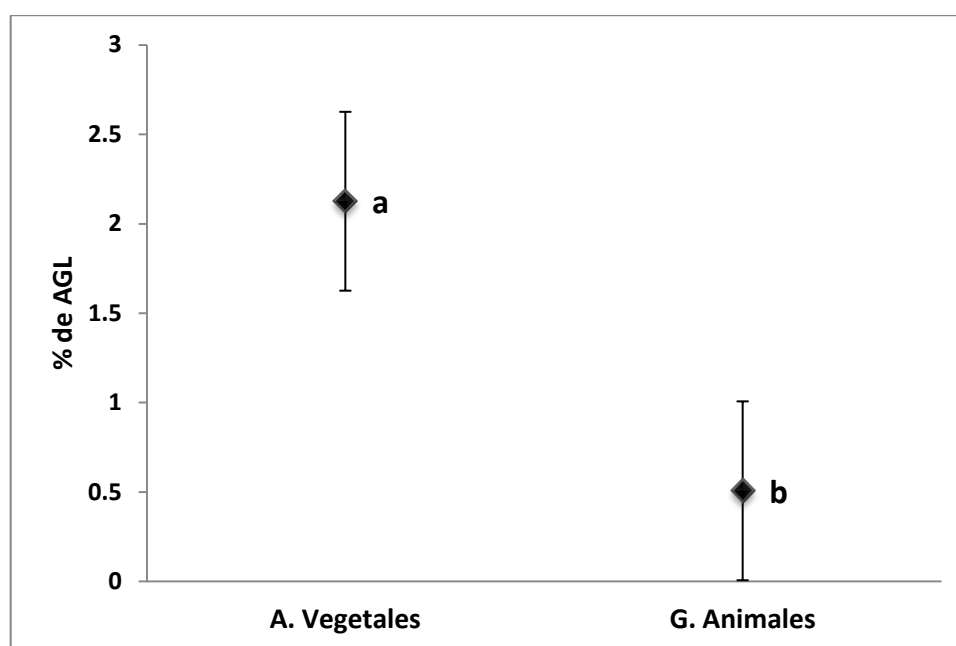


Figura 5.2. Porcentaje medio (♦) de ácidos grasos libres (AGL) sobre aceites vegetales y grasas animales para la producción de biodiesel. Letras diferentes entre barras indican diferencia significativa (HSD a $\alpha = 0.05$) entre grasas y aceites.

5.1.2. Calidad del biodiesel obtenido bajo el tratamiento 1 (Bio1) y tratamiento 2 (Bio2)

En el Cuadro 5.1 se concentran las medias de mínimos cuadrados para las pruebas de calidad % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez),

contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel obtenido bajo tres tipos de tratamientos pertenecientes al grupo BIO1 (1% de KOH), BIO2 (0.5% KOH) y CC (2.2% de KOH): además se presentan los límites establecidos por la ASTM para calidad del biodiesel.

Cuadro 5.1. Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en Biodiesel bajo tres tratamientos 1% KOH (BIO1), 0.5% KOH (BIO2) y Control 2.2% KOH (CC) y límites de la ASTM.

VARIABLES	UNIDAD	LÍMITES	TRATAMIENTOS		
			CC	BIO1	BIO2
Conversión	%(m/m)	----	99.53a	93.13b	93.62b
Acidez	mg KOH/g	0.5	0.55a	0.36b	0.29b
C. Agua	mg/k	Max 0.050	0.01b	0.02a	0.02a
G. Total	%(m/m)	0.05-0.5	0.11b	0.85a	0.83a
G. Libre	%(m/m)	0.005-0.05	0.01b	0.01b	0.02a
Viscosidad	mm ² /s	1.9-6.0	4.51c	5.45b	5.77a
C. Azufre	ppm	Max 15	6.55a	3.08b	2.34c

Letras diferentes en un mismo renglón indican diferencias significativas (HSD a $\alpha=0.05$)

Para las variables porcentaje de conversión, índice de acidez, contenido de agua y glicerina total no se aprecian diferencias entre los grupos de tratamientos (BIO1 y BIO2) con diferente concentración de catalizador, pero sí

cuando se compara con el control. Para la variable contenido de azufre y viscosidad se aprecian diferencias entre cada uno de los grupos. Con respecto a la variable glicerina libre se observa que no existe diferencia entre el grupo Bio1 con respecto al grupo CC, pero si hay diferencia entre el grupo Bio2 y los grupos Bio1 y CC. De acuerdo a la prueba de medias para las variables de calidad indican diferencias (HSD a $\alpha=0.05$) entre las concentraciones de catalizador. Ello sugiere que la cantidad de catalizador influye en la calidad del biodiesel. Sin embargo, de acuerdo a las normas de calidad para biodiesel de la ASTM, todas están dentro de los límites permitidos a excepción de la cantidad de glicerina total, pues rebasa ese límite.

5.1.3. Calidad del biodiesel obtenido a partir de diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal

En el Cuadro 5.2 se concentran las medias de mínimos cuadrados para las pruebas de calidad % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel obtenido a partir de grasa de res, pollo y cerdo, así como biodiesel a partir de aceite de canola, mostaza y carraspique comparándolos con el biodiesel control.

Para la variable conversión, el biodiesel de carraspique, pollo, res y cerdo no difieren entre sí: Esta misma tendencia se observa para carraspique mostaza y el control, pero todos difieren con el biodiesel de canola.

Con respecto a la variable acidez, se observa que no existen diferencias entre el biodiesel elaborado a partir de aceites vegetales y el biodiesel de pollo, difiriendo con el control a excepción de carraspique. Para el caso del biodiesel de cerdo, res y canola no existen diferencias entre ellos, pero si difieren con el control.

Para la variable contenido de azufre, se aprecia que no hay diferencias entre el biodiesel de mostaza, carraspique, cerdo y pollo, pero si difieren con respecto al control. El contenido de azufre del biodiesel de canola y res no tienen diferencias entre sí y tampoco con respecto al control.

Para glicerina total no hubo diferencias entre biodiesel de pollo, res, cerdo y carraspique, así como tampoco hubo diferencias entre carraspique y mostaza, pero todas difirieron con respecto al biodiesel control a excepción de mostaza.

Con respecto a la variable glicerina libre podemos observar que no existe diferencia entre el biodiesel elaborado a partir del grupo de grasas y carraspique, difiriendo con el control con excepción de carraspique. Éste último difiere con canola, pero no hay diferencias de canola, carraspique y mostaza con respecto al control.

En lo que respecta a la variable contenido de agua, no existieron diferencias entre el biodiesel de res, cerdo, pollo y carraspique, pero si con respecto al

biodiesel control, en lo que respecta al biodiesel de mostaza y canola no hubo diferencias entre ellos pero solo canola difirió con el control.

En lo que respecta a la variable viscosidad no hubo diferencias entre biodiesel de pollo, cerdo y mostaza, así como tampoco hubo diferencias entre carraspique y canola, pero si hubo diferencias de todos con respecto al control.

De manera contundente, la prueba de medias de las variables de calidad indica diferencias (HSD a $\alpha=0.05$) entre los diferentes tipos de materias primas. Ello sugiere, que el tipo de materia prima influye en la calidad del biodiesel. Con respecto a las normas de calidad para biodiesel de la ASTM podemos apreciar que en la mayoría están dentro de los límites permitidos a excepción del biodiesel de carraspique y canola con respecto a la cantidad de glicerina total y viscosidad, donde podemos apreciar que rebasan los valores establecidos como límites permisibles.

Cuadro 5.2. Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) de biodiesel de carraspique (Car), mostaza (Mos), canola (Can), pollo (Pol), res (Res), cerdo (Cer) y biodiesel control (CC) y límites de la ASTM.

VARIABLE	UNIDAD	LIMITES	CC	MOS	CAR	CAN	CER	POL	RES
Conversión	%(m/m)	----	99.53a	98.61a	96.51ba	71.86c	94.59b	94.34b	93.47b
Acidez	mg KOH/g	0.5	0.55a	0.41bc	0.42ba	0.29bcd	0.28cd	0.36bc	0.20d
C. Azufre	ppm	Max 15	6.55a	1.68b	0.85b	7.05a	1.7b	1.1b	6.23a
G. Total	%(m/m)	0.05-0.5	0.11d	0.24cd	0.54cb	3.27a	0.69b	0.74b	0.79b
G. Libre	%(m/m)	0.005-0.05	0.011bc	0.009bc	0.013ba	0.005c	0.019a	0.019a	0.019a
C. Agua	mg/k	Max 0.050	0.014d	0.015dc	0.024ba	0.020bc	0.023ba	0.026a	0.022ba
Viscosidad	mm ² /s	1.9-6.0	4.51d	5.16c	6.82a	6.66a	4.98c	4.99c	5.48b

Letras diferentes en un mismo renglón indican diferencias significativas (HSD a $\alpha=0.05$)

5.1.4. Calidad del biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 1

En el Cuadro 5.3 se concentran las medias de mínimos cuadrados para las pruebas de calidad % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 1 (1% KOH) comparados con el biodiesel control.

Cuadro 5.3. Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel de grasas animales (ANI) y biodiesel de aceites vegetales (VEG) bajo tratamiento 1 (1% KOH) comparados con el control (CC) y límites de la ASTM.

VARIABLE	UNIDAD	LIMITES	CC	VEG	ANI
Conversión	%(m/m)	----	99.53a	89.42a	96.84a
Viscosidad	mm ² /s	1.9-6.0	4.51b	6.07a	4.83b
C. Agua	mg/k	Max 0.050	0.012b	0.018ba	0.023a
C. Azufre	ppm	Max 15	6.55a	3.23a	2.92a
Acidez	mg KOH/g	0.5	0.55a	0.41ba	0.31b
G. Libre	%(m/m)	0.005-0.05	0.011ba	0.008b	0.017a
G. Total	%(m/m)	0.05-0.5	0.11a	1.29a	0.41a

Letras diferentes en un mismo renglón indican diferencias significativas (HSD a $\alpha=0.05$)

En lo que respecta a la variable porcentaje de conversión, no existieron diferencias entre el biodiesel a partir de aceites vegetales (VEG) y grasas animales (ANI), así como tampoco existió diferencia con respecto al biodiesel control (CC). Ésta misma situación fue observada para Contenido de Azufre y Glicerina Total. Con respecto a la variable viscosidad podemos observar que no existe diferencia entre el grupo ANI con respecto al grupo CC, pero si hay diferencia entre el grupo VEG con respecto al grupo CC.

Para la variable contenido de agua podemos apreciar que no hay diferencias entre el grupos VEG con respecto a ANI, pero este último si difiere con respecto al grupo CC. Esta misma tendencia se observa para la variable Índice de acidez. Para la variable Glicerina libre podemos observar que hay diferencias entre el grupo de VEG y ANI, pero ambos no difieren con el CC.

De manera contundente, la prueba de medias de las variables de calidad con 1% de catalizador indica diferencias (HSD a $\alpha=0.05$) entre las grasa y aceites. Ello sugiere, que el tipo de grasas o aceites influye en la calidad del biodiesel.

Con respecto a las normas de calidad para biodiesel de la ASTM podemos apreciar que en la mayoría están dentro de los límites permitidos a excepción del biodiesel de aceites vegetales con respecto a la cantidad de glicerina total y viscosidad donde podemos apreciar que rebasan los parámetros establecidos.

5.1.5. Calidad del biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 2

En el Cuadro 5.4 se concentran las medias de mínimos cuadrados para las pruebas de calidad % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel obtenido a partir de grasas animales y aceites vegetales bajo el tratamiento 2 (0.5% KOH) comparados con el biodiesel control.

Cuadro 5.4. Medias de mínimos cuadrados para % de conversión (Conversión), índice de acidez (acidez), contenido de agua (C. agua), glicerina libre (G. libre), glicerina total (Glicerina total), Viscosidad cinemática (Viscosidad) y contenido de azufre (C. azufre) en biodiesel de grasas animales (ANI) y biodiesel de aceites vegetales (VEG) bajo tratamiento 2 (0.5% KOH) comparado con el control (CC) y límites de la ASTM.

VARIABLE	UNIDAD	LIMITES	CC	VEG	ANI
Conversión	%(m/m)	----	99.53a	96.92b	91.43c
Viscosidad	mm ² /s	1.9-6.0	4.51b	6.22a	5.47ba
C. Agua	mg/k	Max 0.050	0.014b	0.022a	0.024a
C. Azufre	ppm	Max 15	6.6a	1.2b	3.1ba
Acidez	mg KOH/g	0.5	0.55a	0.35b	0.25b
G. Libre	%(m/m)	0.005-0.05	0.011b	0.013b	0.023a
G. Total	%(m/m)	0.05-0.5	0.11c	0.47b	1.07a

Letras diferentes en un mismo renglón indican diferencias significativas (HSD a $\alpha=0.05$)

En lo que respecta a la variable porcentaje de conversión, hay diferencias entre los tres grupos VEG, ANI y CC. Ésta misma situación fue observada para Glicerina

Total. Con respecto a la variable viscosidad podemos observar que no existe diferencia entre el grupo ANI con respecto al grupo VEG, pero si hay diferencia entre el grupo VEG con respecto al grupo CC. Esta misma tendencia se observa para la variable contenido de azufre. Para la variable contenido de agua, podemos observar que no hay diferencias entre el grupo de VEG y ANI, pero ambos difieren con el CC. Ésta misma tendencia se observa para índice de acidez. Con respecto a la variable glicerina libre podemos observar que el grupo VEG no difiere con el grupo CC, pero si hay diferencia con el grupo ANI.

De manera contundente, la prueba de medias de las variables de calidad con 0.5% de catalizador indica diferencias (HSD a $\alpha=0.05$) entre las grasa y aceites. Ello sugiere, incluso, que el tipo de triglicéridos provenientes de grasas o aceites y la cantidad de catalizador utilizado en la reacción de transesterificación influyen en la calidad del biodiesel.

5.2. Discusión

Las hipótesis planteadas en el presente estudio consideraron el uso de diferentes tipos de grasa animal y aceite vegetal así como la cantidad de catalizador empleado en el proceso de transesterificación no influirían en la calidad del biodiesel considerando a % de conversión, viscosidad cinemática a 40°C, índice de acidez, contenido de agua, contenido de azufre, glicerina libre y total, como variables de calidad del biodiesel. De acuerdo con los resultados obtenidos, no se aceptan las hipótesis estadísticas nulas, debido a diferencias significativas encontradas en las variables de calidad de los diferentes tipos de materias primas y en las concentraciones de catalizador usado.

El proceso de producción relativamente simple del biodiesel no asegura una alta calidad. Pequeñas cantidades de reactivos y subproductos durante la reacción de transesterificación, incluyendo agua, glicerina libre, glicerina unida, AGL, catalizador, alcohol residual, materia insaponificable (esteroles vegetales, tocoferoles y los hidrocarburos) y jabones (Van Gerpen *et al.*, 1997) puede contaminar el producto final. Estos componentes menores pueden causar graves problemas de funcionamiento, tales como depósitos en el motor, obstrucción del filtro o el deterioro del combustible (Wang *et al.*, 2008a).

En diversos estudios se ha demostrado que si la materia prima contiene un porcentaje significativo de AGL (> 3% p), típicas de catalizadores básicos homogéneos, tales como sodio o hidróxido de potasio o metóxido no son eficaces

como resultado de una reacción secundaria no deseada en el que el catalizador reacciona con los AGL para formar jabón y agua, dando como resultado una mezcla indeseable de AGL, triglicéridos (TG) sin reaccionar, jabón, diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG), biodiesel, glicerina, agua, y/o metanol (e.g. Lotero *et al.*, 2005).

Sin embargo, en el presente estudio la cantidad de AGL no fue mayor a 3% a excepción del aceite de canola que tuvo 3.7, observándose menor conversión de TG a ésteres de metilo. Ello explica una posible reacción incompleta con los tratamientos que se realizaron, concordando con lo reportado por Canakci y Van Gerpen (2001) los cuales reportan que la transesterificación con catalizadores alcalinos no ocurrirá o será significativamente retardada si el contenido de AGL en la materia prima es de 3% o mayor.

El asunto más importante durante la producción de biodiesel es la totalidad de la reacción de transesterificación. El proceso químico de base que se produce durante la reacción se indica por la siguiente secuencia de eventos: Los TG se convierten en DG, que a su vez se convierten en MG y luego en glicerol. Cada etapa produce una molécula de un éster metílico de un ácido graso (EMAG).

Si la reacción es incompleta, entonces habrá TG, DG y MG en la mezcla de reacción. Cada uno de estos compuestos todavía contiene una molécula de glicerol que no ha sido liberado. La porción de glicerol de estos compuestos se conoce como glicerol unido. Cuando el glicerol unido se añade al glicerol libre, la

suma se conoce como el glicerol total (Van Gerpen, 2005a). Además, los TG, DG y MG son considerados contaminantes como productos de reacciones incompletas o indeseadas (Moser, 2009).

En el presente estudio, el porcentaje de conversión se tomó considerando los porcentaje de TD, DG y MG presentes en el biodiesel mediante el método ASTM D6584-07 en el cual se describe el % de TG, MG y DG para contabilizar la cantidad de glicerina libre y total. De acuerdo a la ASTM no hay un límite para % de conversión; sin embargo, aunque hubo diferencias, se aprecia que la mayoría sobrepasó el 90%, con excepción del biodiesel de canola que tuvo una pobre conversión en todos los casos. Probablemente se requiere una mayor cantidad de catalizador, pues el biodiesel control proviene de aceite de canola, pero se utilizó mayor cantidad de catalizador para la reacción.

Knothe y colaboradores (2004) reportan que grandes cantidades de glicerina total resulta de incompletas conversiones de TG a ésteres de metilo durante la reacción de transesterificación y puede causar depósitos de carbón en las puntas del inyector y los anillos del pistón de motores diesel durante la combustión. En el presente estudio se observaron altas cantidades de glicerina total, rebasando los límites permitidos por la ASTM, resaltando el biodiesel proveniente del aceite de canola.

Por otra parte, Knothe y Steidley (2005) reportan que la glicerina total afecta adversamente a la viscosidad cinemática del biodiesel. La viscosidad cinemática

es la principal razón por la cual es utilizado el biodiesel como un combustible alternativo en lugar de aceites vegetales o grasas animales.

Las altas viscosidades cinemáticas de los aceites vegetales y grasas animales, en última instancia, conducen a problemas operacionales tales como depósitos en el motor cuando se usan directamente como combustibles. La viscosidad cinemática del biodiesel es en orden de magnitud, menor que los aceites vegetales o grasas animales y es ligeramente mayor que el petrodiesel (Moser *et al.*, 2008). La alta viscosidad en el biodiesel afecta el volumen de flujo y las características inyección en spray en el motor y a bajas temperaturas puede comprometer la integridad mecánica del sistema de manejo de la bomba de inyección (Ferrari *et al.*, 2011).

La viscosidad cinemática en el presente estudio se determinó siguiendo la norma ASTM D445 a 40 ° C. Los valores obtenidos están dentro de los límites que marca la norma ASTM 445 para la mayoría de los tratamientos y muestras, con la excepción del biodiesel de los aceites de carraspique y canola y, el biodiesel proveniente de aceites vegetales. Estas diferencias probablemente se atribuyen, en el caso del biodiesel de canola, a una incompleta reacción debido a una baja conversión de TG a EMAG y a la alta cantidad de glicerina total.

Para el caso del biodiesel de carraspique la viscosidad alta probablemente se debe a las características estructurales del aceite y no a una baja conversión de TG a EMAG como en el caso del biodiesel de canola. Por ejemplo Moser (2009) reporta que varias características estructurales influyen sobre las viscosidades

cinemáticas de EMAG, tales como la longitud de cadena, grado de insaturación, orientación del doble enlace y tipo de grupo éster cabeza. Por ejemplo, los ésteres metílicos de ácidos láurico, mirístico palmítico y ácidos esteáricos tienen viscosidades cinemáticas de 2,43, 3,30, 4,38, y 5,85 mm²/s, respectivamente. Además, los ésteres de metilo, etilo y butilo de ácido esteárico exhiben viscosidades cinemáticas de 5,85, 5,92, y 7,59 mm²/s, respectivamente.

Knothe y Steidley (2005) reportan que el aumento del grado de insaturación resulta en una disminución de la viscosidad cinemática, como se evidencia por comparación de los ésteres metílicos de ácidos esteárico (5,85 mm²/s), oleico (4,51 mm²/s), linoléico (3,65 mm²/s) y linolénico (3,14 mm²/s). Además, la doble orientación del enlace también afecta la viscosidad cinemática, como se ha visto por comparación de metilo elaidato (5,86 mm²/s) y metil linoelaidato (5,33 mm²/s) para los isómeros cis correspondientes (Oleato de metilo y linoleato).

Por otra parte Wu *et al.* (1998) reportan que la influencia del grupo éster cabeza en la viscosidad cinemática de biodiesel se indica mediante la comparación de ésteres de etilo e isopropílicos de seboato, que tienen viscosidades cinemáticas de 5,2 y 6,4 mm²/s, respectivamente.

Los ácidos grasos libres pueden estar presentes en el biodiesel que fue producido de materia prima con alto contenido de AGL o se pueden formar durante la hidrólisis del biodiesel en la presencia de agua y catalizador. La presencia de AGL es determinada por el índice de acidez de acuerdo a ASTM D664. La presencia de AGL en biodiesel puede afectar a otras propiedades de los combustibles tan

importantes como el rendimiento a baja temperatura, estabilidad oxidativa, viscosidad cinemática y lubricidad (Miyashita y Takagi 1986; Frankel, 2005). Los ácidos grasos libres son la principal causa de alto índice de acidez en biodiésel (Wang *et al.*, 2008). El índice de acidez se expresa como la masa de hidróxido de potasio (KOH), en miligramos, que se requiere para neutralizar los ácidos en un gramo de muestra (ASTM, 2007).

En el presente estudio aunque hubo diferencias entre las diferentes materias primas en la producción de biodiesel, estuvieron dentro de los límites establecidos por la ASTM D664. Las diferencias probablemente corresponden con las diferencias en las cantidades de AGL en la materia prima, pues encontramos que los aceites vegetales contenían mayor % de AGL con respecto a las grasas animales y de igual forma, el biodiesel de aceites vegetales tuvo mayor índice de acidez que el biodiesel de grasas animales.

El agua se introduce en el biodiesel durante la etapa de lavado final del proceso de producción y tiene que ser reducido por secado. Sin embargo, incluso los contenidos de agua muy bajos obtenidos directamente después de la producción no garantizan que el biodiesel cumplirá con las especificaciones durante la combustión (Ferrari *et al.*, 2011).

Como el biodiesel es higroscópico, puede absorber agua en una concentración de hasta 1000 ppm durante el almacenamiento. Una vez que el límite de solubilidad se supera (a aproximadamente 1500 ppm de agua en los combustibles que

contienen 0,2% de metanol), el agua se separa en el interior del tanque de almacenamiento y se acumula en la parte inferior (Mittelbach, 1996). El agua libre promueve el crecimiento biológico. Por lo tanto la formación de lodos y limo puede causar la obstrucción de los filtros y de las líneas de combustible. Además, un alto contenido de agua también se asocia con reacciones de hidrólisis, en parte por la conversión de biodiesel a AGL, también vinculado a bloqueo de filtro del combustible (Kosmehl y Heinrich, 1997). Las concentraciones más bajas de agua, que no plantean dificultades en combustible biodiesel puro, pueden ser problemáticas en mezclas con diesel fósil. como aquí la separación de fases es probable que ocurra, el contenido máximo de agua está contenida en la especificación estándar ASTM D6304. En el presente estudio el contenido de agua está dentro del límite pudiendo inferir que se tuvo un manejo adecuado en el secado del biodiesel.

Glicerina libre se refiere a la cantidad de glicerol que queda en el biodiesel finalizado. La glicerina es esencialmente insoluble en biodiesel por lo que casi toda la glicerina se elimina fácilmente por decantación o centrifugación. La glicerina libre puede permanecer ya sea en forma de gotitas en suspensión o como muy pequeñas cantidades que se disuelven en el biodiesel. El alcohol puede actuar como co-disolvente para aumentar la solubilidad de la glicerina en el biodiesel. La mayor parte de esta glicerina debe ser removida durante el proceso de purificación. El combustible lavado con agua es en general muy bajo en glicerol libre, especialmente si se utiliza agua caliente para el lavado (Ferrari *et al.*, 2011;).

La glicerina contribuye, probablemente a la formación de depósitos durante la combustión. (Knothe *et al.*, 2004).

Aunque existieron diferencias entre los grupos experimentales observados con respecto al biodiesel control en el contenido de glicerina libre, los resultados se encuentran dentro de los límites establecidos por la ASTM D6584. Estas diferencias son probablemente debido al proceso de lavado y secado, ya que valores altos pueden ser consecuencia de una insuficiente separación o lavado del éster.

Los combustibles de bajo azufre son un factor importante para la introducción de sistemas avanzados de control de emisiones. Los motores operados con combustibles con mucho azufre producen más dióxido de azufre y material particulado, y sus emisiones se atribuyen a un mayor potencial mutagénico. Por otra parte, los combustibles ricos en azufre causan desgaste del motor y reducen la eficiencia y la vida útil de los sistemas catalíticos. El combustible biodiesel ha sido tradicionalmente avalado como prácticamente libre de azufre (Shailesh *et al.*, 2010). En el presente estudio, el contenido de azufre cubre el límite de la norma ASTM D7039, aunque existen diferencias entre algunos grupos. Estas diferencias pueden estar asociadas a la composición de la materia prima, ya que Mittelbach (1996) menciona que el contenido de azufre principalmente dependerá de la elección de la materia prima y no puede ser influenciado por diferentes métodos de producción o etapas de purificación.

VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio sobre biodiesel confirman que el tipo de materia prima empleada puede ser usada para obtener biodiesel. Las principales conclusiones derivadas de este estudio son las siguientes:

- El aceite crudo de carrasque, mostaza, canola, la grasa de pollo, cerdo y res pueden ser convertidos directamente a biodiesel por el proceso de transesterificación, usando hidróxido de potasio como catalizador a una concentración de 0.5 y 1%.
- El tipo de triglicéridos provenientes de grasas animales o aceites vegetales así como la cantidad de catalizador utilizado en la reacción de transesterificación sí influyen en la calidad del biodiesel, aunque no se observa de manera general clara a que factor puede estar asociado.
- El biodiesel producido con grasas animales y aceites vegetales con 1% y 0.5% de catalizador mostró no tener diferencias en cuanto a la calidad en la mayoría de las pruebas realizadas con excepción de la cantidad de glicerina libre y la viscosidad cinemática a 40°C.
- El biodiesel obtenido al usar grasas animales con 1% de catalizador mostró, en todas las pruebas de calidad, estar dentro de los límites de la norma ASTM 6751.

VII. LITERATURA CITADA

- Álvarez M., C. 2009.** Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía informa* 359: 63-89
- AOCS. 1997.** Official methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. 5th ed. Am. Oil Chem. Soc. Champaign, IL.
- Arévalo, B., B. Facio, A. Jiménez, E. Rogel H. y H. Espinoza G. 2008.** The Production of Biodiesel from Blended Commercial Oil in Mexico: A Comparative Study. *J. Mex. Chem. Soc.* 52(2):136-139
- Arévalo, P., Ulloa J., y Astudillo S. 2008a.** Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina., Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador. *La Granja* 8(2): 9-16
- ASTM American Society for Testing and Materials. 2002.** Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for distillate Fuels, designation D6751-02, ASTM Inter
- ASTM. 2007.** Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. Designated D 664-07
- Awaluddin, A, Saryono, A. Prayitno y T. Ariful Amri. 2010.** Transesterification of Waste Chicken Fats for Synthesizing Biodiesel by CaO as Heterogeneous Base Catalyst. *In* PEA-AIT International Conference on Energy and Sustainable Development: Issues and Strategies. 2-4 June Chiang Mai, Thailand.
- Bermejo G. de S., R. 2009.** El fin de la era de los combustibles fósiles. Sus consecuencias. *In* I Jornadas sobre Desarrollo Sostenible. 4-5 de junio, Eibar, País Vasco.
- Canakci, M. y J. Van Gerpen. 2001.** Biodiesel production from oils fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural and Biological Engineers* 44(6): 1429-1436.
- Carere C., R., R. Sparling, N. Cicek, and D. B. Levin. 2008.** Third Generation Biofuels via Direct Cellulose Fermentation. *Genome Biology* 9:242.
- Castillo V., N. P., T. Siqueiros C. y Q. Rascón C. 2011.** Biocombustibles: estrategias limpias para combatir la crisis energética. *TECNOCENCIA Chihuahua, México* 5(1):61-66

- Catalán, H. y L. Sánchez. 2009.** Prospectiva del consumo de energía y su impacto en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). El caso México. Economía informa. Núm. 360 septiembre-octubre.
- Cherng Y., L., L. Hsiu A. y H. Lang B. 2006.** Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process. Fuel. 85 (12–13):1743-1749
- Cipolla. 1994.** Historia económica de la población mundial. Crítica, Barcelona.
- Dalla C., B. O., L. Pisarello M. y A. Querini C. 2006.** Procesos de Producción de Biodiesel: Uso de Materias Primas Alternativas y de Alta Acidez. Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2654, 3000, Santa Fe, Argentina.
- Demirbas, A. 2008.** Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. Energy Conversion and Management 49:125–130
- Diario Oficial de la Federacion. 2008.** Ley de Promoción y Desarrollo de Bioenergeticos. Publicado el 1° de Febrero, México
- Dirección de ahorro de energía en el transporte CONAE. 2007.** Biodiesel. Consultado el 11 de octubre de 2011. Disponible en: <http://www.conae.gob.mx/work/sites/CONAE/resources/LocalContent/466/2/biodiesel.pdf>
- Dorado M., P., J. A. De Almeida, C. Schellert, E. Ballesteros, H.-P. Löhrlein and R. Krause. 2002.** An alkali-catalized transesterification process for high free fatty acid feedstocks. Transactions of ASAE 45:525-529.
- Dresselhaus M., S. and I. L. Thomas. 2001.** Alternative energy technologies. Macmillan Magazines Ltd NATURE 414:15
- Fangrui, M. y H. Milford A. 1999.** Biodiesel production: a review. Elsevier Science B.V. Bioresource Technology 70 (1999):1-15
- Farret F., A. and S. M. Godoy. 2006** Frontmatter, in Integration of Alternative Sources of Energy, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Ferrari R., A., A. L. M. Turtelli P. and K. Jin Park. 2011.** Biodiesel Production and Quality, Biofuel's Engineering Process Technology, Dr. Marco Aurelio Dos Santos Bernardes (Ed.), ISBN: 978-953- 307-480-1
- Frankel E., N. 2005.** Lipid oxidation. 2nd ed. The Oily Press, Bridgewater.

- Freedman B., O. Butterfield R. and H. Pryde E. 1986.** Transesterification kinetics of soybean oil. JAOCS 63:1375-1380.
- Freedman B., H. Pryde E. y L. Mounts T. 1984.** Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. JAOCS 61(10):1638-1643
- Folchi M. y M. Rubio. 2006.** El consumo de energía fósil y la especificidad de la transición energética en América Latina, 1900-1930. *In* III Simposio Latinoamericano y Caribeño de Historia Ambiental, abril de 2006 Carmona, Sevilla, España.
- García C., J. y J. García L. 2006.** Biocarburantes líquidos: Biodiesel y Bioetanol. Informe de Vigilancia Tecnológica. Fundación para el conocimiento MadridCEIM.
- Ganduglia F., G. León J., R. Gasparini, E. Rodríguez M., J. Huarte G., J. Estrada y E. Filgueiras. 2009.** Manual de Biocombustibles. Ed. ARPEL IICA.
- Guerrero F., C. A., I. D. Osorio L. y F. E. Sierra V. 2010.** Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera. Ingeniería e Investigación 30(2):52-61
- Goering C., E., W. Schwab A., J. Dangherty M., H. Pryde E. and J. Heakin, A. 1982.** Fuel properties of eleven vegetable oils. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 25 (6): 1472–1477
- González A., F., C. Jiménez I., M. Rodríguez S., Restrepo S. y M. Gómez J. 2008.** Biocombustibles de segunda generación y Biodiesel: Una mirada a la contribución de la Universidad de los Andes. Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. rev.ing. ISSN. 0121-4993.
- González, A. y Y. Castañeda. 2011.** Biocombustibles. Estados Unidos, su estrategia hegemónica competitiva y la influencia en la política energética de México. Sociedades Rurales, Producción y Medio Ambiente 11 (21)
- González S., J. M. 2009.** La generación eléctrica a partir de combustibles fósiles. Boletín Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) 33(4): 143-151
- Hackenberg N. 2008.** Biocombustibles de segunda generación. *Revista Virtual REDESMA* 2(2):49-62.
- Hasibuan, S., Ma'ruf, A. and Sahirman. 2009.** Biodiesel from low grade used frying oil using esterification transesterification process. Makara, sains 13(2):105-110.

- Huerga, I., Carrizo A., Brizuela G. y Querini C. 2010.** Producción de biodiesel con aceite de *Jatropha Curcas*, N°Doc. BC-INF.18-10, INTA, Buenos Aires.
- Ilavarasi P., S., Parthiban R. and L. Rose M. 2011.** Poultry Fat—A Cheap and Viable Source for Biodiesel Production. *In* 2nd International Conference on Environmental Science and Technology, Singapore. 6:371-374
- Jham G., N., B. R. Moser, S. N. Shah, R. A. Holser, O. D. Dhingra, S. F. Vaughn, M. A. Berhow, J. K. Winkler-Moser, T. A. Isbell and R. K. Holloway. 2009.** Wild Brazilian Mustard (*Brassica juncea* L) Seed Oil Methyl Esters as Biodiesel Fuel. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 86(9):917-926
- Kawahara, Y. and T.Ono. 1976.** Process for producing lower alcohol esters of fatty acids, US Patent 4:164,506.
- Knothe G., J. Van Gerpen and J. Krahl. 2004.** The Biodiesel Handbook. First edition. Illinois, USA: AOCS press editorial 302 p
- Kondamudi N., J. Strull, M. Misra and S. K. Mohapatra. 2009.** A Green Process for Producing Biodiesel from Feather Meal. *J. Agric. Food Chem.* 57:6163-6166
- Knothe G. and R. Steidley K. 2005.** Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* 84:1059–1065.
- Kosmehl S., O. and Heinrich, H. 1997.** The Automotive Industry's View on the Standards for Plant Oil-Based Fuels, In: *Plant Oils as Fuels. Present State of Science and Future Developments*, N. Martini & J. Schell (Eds.), 18-28
- Lin Lin, Dong Ying, Sumpun Chaitep, Saritporn Vittayapadung. 2009.** Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. *Applied Energy* 86 (2009):681–688
- López B., E. 2011.** Estudio y desarrollo de una planta piloto para la obtención de biodiesel. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de ingeniería Química. p. 104
- Lotero E., Y. Liu, E. Lopez D., K. Suwannakarn, A. Bruce D., G. Jr. Goodwin J. 2005.** Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44: 5353–5363.
- Mangesh G., K. and K. D Ajay 2006.** Waste Cooking Oil –An Economical Source for Biodiesel: A Review *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 45 (9):2901–2913.

- McNeill J., R. 2002.** El sistema internacional y el cambio ambiental en el siglo XX, *Ayer*, revista de historia contemporánea 46:19-42.
- Merino G., P. A. and M. T. Nonay D. 2009.** Descripción, evolución y retos del sector de los biocombustibles. *Boletín económico de ICE* N° 2971. Madrid, España.
- Mittelbach M. 1996.** Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel, *Bioresource Technology* 56:7-11.
- Miyashita K. and T. Takagi. 1986.** Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63: 1380–1384
- Montero, G., Vázquez A., Sosa J., Campbell H. and Lambert, A. 2009.** Biodiesel: una opción para recuperar energía de aceites vegetales residuales y grasas bovinas. *In* II Simposio de ingeniería de Residuos, 24 y 25 de septiembre. Barranquilla.
- Montiel M., J. 2010.** Potencial y riesgo ambiental de los bioenergéticos en México. *Ra Ximhai*. 6(1): 57-62.
- Moser R., B. 2009.** Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell.Dev.Biol.Plant* 45:229–266
- Moser B., R., C. Cermak S. and A. Isbell T. 2008.** Evaluation of castor and lesquerella oil derivatives as additives in biodiesel and ultra low sulfur diesel fuel. *Energ. Fuel* 22: 1349–1352.
- Naik S.N., G. Vaibhav V., R. Prasant K. and D. Ajay K. 2010.** Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14: 578–597.
- Nucleoelectrica Argentina S.A.** Energía limpia. Disponible en: http://www.nasa.com.ar/files/pdf/energia_limpia.pdf acesado el 23 de agosto del 2012
- OCCI. 2011.** Background and Sample of Projects. Disponible en: http://www.oldcollege.ca/occi/research/OCCI_Background_and_Sample_of_Projects.pdf
- Pardo B., M. 2007.** El impacto social del cambio climatico. Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia Política y Sociología Basado en artículo publicado en *Panorama Social* 5: 22-35
- Posso F. 2002.** Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte dos: sistema energético basado en energías alternativas. Universidad de Los Andes-Táchira Venezuela. *GEOENSEÑANZA* 7(1-2): 54-73

- Reveles S., F. O., R. Rosales S., C. A. Nava B., E. Delgado L., E. I. Cuéllar R., F. Ó. Carrete C.1 y J. C. Ríos S. 2010.** Identificación de especies vegetales con potencial para la producción de biocombustibles líquidos en Durango, México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 1(1): 45-54
- Romero E., H. R. 2005.** Elaboración, Análisis y Comparación de biodiesel a partir de aceite de palma usado (*Elaeis guineensis*) mediante dos procesos, a nivel de planta piloto. Tesis de Licenciatura. Facultad de ingeniería. Universidad de San Carlos de Guatemala.
- SAGARPA. 2011.** Generaciones de los biocombustibles. Disponible en: <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/introduccion/generaciones-de-los-biocombustibles.html>. Acesado el 27 de agosto del 2012
- SAGARPA. 2009.** Programa de Producción Sustentable de Insumos para Bioenergéticos y de Desarrollo Científico y Tecnológico. SAGARPA-Gobierno Federal. Disponible en: http://www.sagarpa.gob.mx/agricultura/Documents/PROINBIOS_20091013.pdf Acesado el 30 de agosto del 2012.
- Salinas C., E y V. Gasca Q. 2009.** Los biocombustibles. Universidad Autónoma Metropolitana. *El Cotidiano* 157:75-82.
- Sarmiento T., R. 2008.** Primeros desarrollos de producción de biodiesel en México. *Energía a debate*. disponible en: <http://energiaadebate.com/Articulos/Julio2008/RocioSarmientoJulio2008.htm> accesado el 23 de febrero.2011
- SAS. 2002.** Statistical Analysis System SAS Institute Inc. Cary, NC, USA
- Scott A. and Bryner M. 2006.** Alternative Biofuels: Rolling out Next-Generation Technologies. *Chemical Week*. December 20, 2006.
- SENER. 2006.** Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México. Sener/ BID/ GTZ.
- Serna F., L. Barrera, H. Montiel. 2011.** Impacto Social y Económico en el Uso de Biocombustibles. *Journal de Gestion Tecnológica e Innovación*. 6(1):100-114.
- Shailesh N. S., S. Brajendra K., B. R. Moser, S. Z. Erhan. 2010.** Preparation and Evaluation of Jojoba Oil Methyl Esters as Biodiesel and as a Blend Component in Ultra-Low Sulfur Diesel Fuel *Bioenerg. Res.* 3:214–223
- Tanner S. 2009.** Biofuels of the Third Generation. Do Microalgae Solve the Energy Problem?. Department of Environmental Science, ETH Zurich. 2-15

- Van Gerpen J. 2005.** Biodiesel processing and production Fuel Processing Technology 86:1097–1107
- Van Gerpen J. 2005a.** Biodiesel Production and Fuel Quality. University of Idaho, Moscow, ID 83844.
- Van Gerpen J. H., G. Hammond E., Y. Liangping Y. and A. Monyem. 1997.** Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. Society of Automotive Engineers Technical Paper Series, Paper no. 971685, SAE, Warrendale
- Vargas G., M. 2007.** Biodiesel. Dirección de Ahorro de Energía en el Transporte. Conae. México.
- Wang, Y., H. Wu and H. Zong M. 2008.** Improvement of biodiesel production by lipase TL IM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer. Bioresource Technol. 99: 7232–7237.
- Wang, H., H. Haiying T., J. Wilson, S. O. Salley, K. Y. Simon Ng 2008a** Total Acid Number Determination of Biodiesel and Biodiesel Blends. J Am Oil Chem Soc 85:1083–1086
- Wu W., H., A. Foglia T., N. Marmer W., O. Dunn R., E. Goering C. and E. Briggs T.1998.** Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. J. Am. Oil Chem. Soc. 75: 1173–1177.