

## Caracterización de los parámetros físico-químicos de los aceites comestibles usados para la generación de biodiesel en la planta piloto del IT Cancún

L-TORRES\*†, BEN-YOUSSEF, D-EK y R-ESCALANTE.

*Instituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah km 3, Cancún, Q. Roo, México*

Recibido Octubre 18, 2016; Aceptado Noviembre 2, 2016

### Resumen

En el presente artículo se presenta la caracterización de los parámetros físico-químicos de los aceites comestibles usados, en la elaboración de biodiesel para la puesta en marcha de la planta del ITCancún. En el proceso de la caracterización de los aceites comestibles usados recolectados del centro de acopio ubicado en el ITCancún, dichos aceites se caracterizaron por lotes, con el fin de optimizar los reactivos químicos empleados durante los procesos de esterificación y transesterificación, usando generalmente al metanol y catalizadores alcalinos y ácidos (hidróxido de sodio, ácido sulfúrico), se obtuvo una producción de biodiesel tiempo de reacción de 4 h, 8 hrs. 12 hrs., en un intervalo de relación molar de aceite: metanol: ácido de 6:1, 15:1, 20:1, 30:1.

**Biodiesel, Parámetros físicos-químicos, etapas de producción, normas Internacionales, relación molar, experimentación**

### Abstract

This plant has a system of automated control of This article presents the characterization of physicochemical parameters of edible oils, in the for the start-up of the plant of the ItCancun. In the process of the characterization of them oils edible used collected of the center of gathering located in the Itcancun, such oils is characterized by lots, to optimize them reagents chemical employees during the processes of esterification and Transesterification, using usually to the methanol and catalysts alkaline and acids (hydroxide of sodium, acid sulfuric), is obtained a production of biodiesel time of reaction of 4 h , 8 hrs. 12 hrs., in a range of aceite: metanol- molar ratio: 6:1 acid, 15:1, 20:1, 30:1,

**Biodiesel, parameters physical and chemical, stages of production, standards international, relationship molar, experimentation**

**Citación:** L-TORRES, BEN-YOUSSEF, D-EK y R-ESCALANTE. Caracterización de los parámetros físico-químicos de los aceites comestibles usados para la generación de biodiesel en la planta piloto del IT Cancún. Revista de Investigación y Desarrollo 2016, 2-6: 92-108

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: torlia@hotmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

A nivel mundial, la energía de biomasa (material producido sobre la tierra por los procesos de crecimiento biológico) fue gradualmente sustituida después del descubrimiento de grandes cantidades de combustible fósil (económicamente factible), tales como el carbón, petróleo crudo, y gas natural, convirtiéndose no sólo en combustibles más baratos, si no también más convenientes para usarlos. Sin embargo, en la actualidad el uso excesivo de los combustibles fósiles ha generado una disminución significativa de la reserva mundial de estos recursos energéticos, provocando una crisis en este sector incrementando considerablemente su precio. Adicionalmente, el empleo de los combustibles fósiles a nivel mundial ha generado cambios significativos en el ambiente debido principalmente a la emisión de gases de efecto invernadero (dióxido de carbono y el dióxido de azufre). De esta forma, es necesario incrementar el número de trabajos en ciencia aplicada relacionados con la generación de energías renovables a nivel mundial. En este contexto, el protocolo de Kyoto (Naciones Unidas 1998), así como la ley Mexicana sobre La Promoción y Desarrollo de Bioenergéticos, contemplan el apoyo económico para llevar al cabo la producción de energías no convencionales que disminuyan la emisión de gases de efecto invernadero.

En México, son escasos los esfuerzos encaminados a la producción de energías no convencionales que contribuyan al mejoramiento de la calidad de vida. En particular, la transesterificación de aceite de vegetales y de grasa de animales (recursos renovables) para la producción de biodiesel, se presenta como una gran alternativa en el mejoramiento de las condiciones ambientales y en la generación de nuevas fuentes de empleo (Pahl 2008, Ranases et al 1999).

En esta reacción, el aceite vegetal o la grasa animal reacciona en presencia de un catalizador con un alcohol para dar el correspondiente alquiléster (metiléster en el caso del metanol) de la mezcla de ácidos grasos. La metanólisis alcalina se debe optimizar para obtener un biodiesel con un costo de producción bajo que lo haga competitivo con los precios del diésel de petróleo, pero que cumpla con las especificaciones internacionales de calidad, para su uso como combustible en motores diésel. Las principales materias primas para la producción de biodiesel son los aceites de soja, girasol, oliva, cártamo, aunque también tienen una gran demanda en el mercado de la alimentación. La instalación de plantas capaces de procesar este tipo de materia prima en la producción de bioenergéticos, no sólo beneficiaría al sector ecológico, sino a las amas de casa que en ocasiones almacenan el aceite usado y no saben dónde depositarlo y son vertidos a los desagües de las tarjas de la cocina. Al optar por un aceite comestible usado como materia prima para la producción de biodiesel, se puede pretender contribuir a la minimización de un problema de contaminación del medio ambiente.

Al estandarizar y caracterizar los parámetros físico-químicos en las determinaciones de los diferentes factores a analizar de los aceites vegetales usados, y contribuir a la solución del problema de contaminación de los mantos freáticos por aceites comestibles usados y promover la toma de consciencia social del problema de contaminación del medio ambiente.

Además, debido al carácter innovador de este trabajo, el estado de Quintana Roo podría ser considerado dentro de los pioneros a nivel nacional en la producción de biodiesel a partir de aceites comestibles usados, así los resultados que se obtuvieron se compararon con los límites máximos permisibles en los parámetros físico-químicos, con las normas europeas, colombianas, norteamericanas.

La zona Norte de Quintana Roo, específicamente los municipios de Benito Juárez, Solidaridad y Tulum, debido a su vocación turística, a su actividad restaurantera y a la cantidad significativa de establecimientos de comida rápida, de los cuales se obtiene una gran cantidad de residuos orgánicos tales como residuos de aceites de cocina y de grasas de animales, se vislumbra como una foco importante, a nivel nacional e internacional, para la producción de energías renovables tales como el biodiesel. Con este trabajo se está contribuyendo a la disminución de gases de efecto invernadero, así como la emisión de hidrocarburos aromáticos, impactando favorablemente de esta manera no sólo la calidad de vida de la sociedad quintanarroense, sino además económicamente debido a la generación de nuevas fuentes de trabajo. De esta manera, un proyecto relacionado sobre la producción de biodiesel a partir de los residuos de aceite comestible usado, es de gran importancia para promover la generación de este biocombustible en el estado de Quintana Roo.

Los residuos de aceite comestible procedentes de cocinas domésticas o industriales deben ser almacenados adecuadamente en contenedores para su posterior procesamiento. El depósito debe contener una malla metálica para evitar la acumulación de residuos sólidos y restos de comida.

El aceite comestible usado será la materia prima empleada en la planta piloto para la producción de biodiesel en el ITC. Su disponibilidad se encuentra asegurada gracias a la ubicación geográfica del municipio de Benito Juárez en el estado de Quintana Roo por ser un destino turístico internacional, así mismo contamos con una zona de acopio disponible en las instalaciones del ITCancún. La gran variedad de hoteles y restaurantes proveen de suficiente materia prima, para la planta de Biodiesel del ITCancun, a su inicio operara a baja capacidad debido a su diseño de prototipo (véase figura 1)



**Figura 1** Aspecto final de la planta de producción de biodiesel del ITC.

- En general: siendo el biodiesel, una de las alternativas que reduce significativamente la contaminación por emisiones gaseosas y líquidas, con el beneficio ambiental de reducir las emisiones líquidas de vertido de aceites, a los desagües de la ciudad.

- En lo científico: la generación de conocimiento científico acerca de las condiciones óptimas de producción de biodiesel y de reciclaje de aceites comestibles usados.

- En lo económico: el aprovechamiento de los recursos ambientales y la reducción de los impactos negativos sobre estos, reduciendo el uso excesivo y el daño a los ecosistemas, que incrementa los costos de su protección y conservación.

- En lo social: a través de la difusión de los resultados del proyecto en congresos y talleres, la contribución para realizar concientización social acerca de los problemas relacionados con el tema de: contaminación de los mantos freáticos y cuerpos de agua por aceites usados, o vertido de aceites a los desagües de la ciudad que dificulta el tratamiento de aguas residuales urbanas o industriales a nivel estatal, regional y nacional.

### **Normas y organismos que regulan la producción de biodiesel**

En 1991, Austria fue el primer país a nivel mundial en introducir un estándar regulador para la calidad y propiedades del biodiesel, específicamente para esteres metílicos derivados de aceite de colza (ONORM C 1190). Posteriormente, la norma se fue modificando a lo largo de poco más de una década para generalizarse a esteres metílicos de diferentes materias primas (ONORM C 1191). De la misma manera, otros países del viejo continente fueron adoptando esta tendencia, con la finalidad de formar sus propios estándares de calidad para producir biocombustibles. Finalmente, en 2003 se concluyó un estándar para la Unión Europea contenido en la norma EN 14214, que además cubre las pruebas de laboratorio necesarias para evaluar la eficiencia y calidad, así como los procedimientos de producción del biodiesel destinado a motores diesel. Cabe aclarar que la norma europea hace exclusiva referencia al biodiesel obtenido a través del uso del reactivo químico metanol, ya sea, que se lleve a cabo por medio de transesterificación, esterificación o ambas (Benjumea et al., 2009).

De este modo, la proporción para la mezcla de biodiesel dependerá de la norma EN 590-04 en la que se indica cuando se puede emplear en un volumen de 100% (B100) en motores especiales o en una mezcla específica con petrodiesel. Actualmente, algunos países de Latinoamérica cuentan con sus propios estándares para la producción de biodiesel. Entre los que se encuentra Brasil, con la norma ANP N° 7/08; Argentina, con la norma Resolución SE 1283/06; y Colombia, con la norma NTC 5444. Por otro lado, EUA propone la norma ASTM D6751 para la calidad en la producción de biodiesel (Benjumea et al., 2009; ARPEL–IICA, 2009). En México, aún no se ha llegado a un acuerdo en cuestiones de normatividad o estándares para la producción del biodiesel. En tanto, las instituciones federales encargadas de la regulación de estos asuntos, realizan mesas de diálogo para evaluar las posibilidades de impulsar el sector de los biocombustibles con serias inversiones. Por su parte, la Secretaría de Energía lanzó en su portal el siguiente comunicado: “Los días 19 y 20 de abril de 2012, se llevó a cabo Taller para la definición de estándares de calidad del biodiesel en México, cuyo objetivo fue reunir a los actores más relevantes en la materia, para analizar los diferentes factores que deben de tomarse en cuenta para el establecimiento de las especificaciones de calidad a que deberá ajustarse el biodiesel producido y comercializado en México (SENER, 2012)”.

### **Metodología**

Para la caracterización, se emplearon 6 tipos de aceite recolectados del centro de Acopio ubicado en un costado de la caseta de vigilancia del ITCancún, (Véase figura No. 2)



**Figura 2** Centro de Acopio del ITCancún.

### Pre tratamiento

La pureza del aceite empleado para la generación de biodiesel es fundamental en el proceso, debido a que permite disminuir la producción de subproductos como ácidos grasos, disminuye la humedad, facilita la separación de fases en el proceso disminuyendo el tiempo de reacción, elimina residuos, minimiza la cantidad de catalizador a usar, entre otros. (Véase figura No. 3)



**Figura 3** Pretratamiento del Aceite.

### Tipos de procesos de producción de biodiesel

El proceso para la producción de biodiesel es la transesterificación o alcoholisis, sin embargo, para elevar la calidad del producto final, se emplea una combinación de procesos adicionales o bien, alternativos.

La implementación de estos radica, principalmente, en la selección de la materia prima para la elaboración de biodiesel, así como de la previa evaluación económica de los reactivos que intervienen en el proceso. El biodiesel se elabora con diferentes métodos que se pueden clasificar a partir de dos tipos de agentes catalíticos principalmente, alcalino o ácido. De igual manera, se debe considerar el tipo de materia prima con la cual se pretende trabajar, pues de estos dos factores, dependerá el método más adecuado a emplear. Para entender mejor los procesos químicos a los que se somete la materia prima para la producción de biodiesel, se presenta una breve descripción de tres procesos distintos en seguida (Raneses et al., 1999; Zhang et al., 2003a; Zheng et al., 2006).

A) Catálisis por agente alcalino usando aceite virgen de origen vegetal. La materia prima para este método es el aceite virgen de origen vegetal, al cual se le aplica el proceso denominado transesterificación. La reacción ocurre con una proporción molar de 6:1 entre metanol como agente alcalino y el aceite respectivamente. Posteriormente a una temperatura de 60 °C y una presión de 400 kPa, se agrega 1% de hidróxido de sodio con relación al aceite. En este método la cantidad de aceite que entra al proceso y que finalmente se convierte en biodiesel es aproximadamente de 95%, con glicerina como subproducto (Zhanget al., 2003a).

B) Catálisis por agente alcalino usando residuos de aceite de cocina de origen vegetal. En este método la materia prima proviene de residuos de aceite comestible. Para aceite usado se requiere un pretratamiento, que le devuelve de cierta forma al aceite usado, su condición de aceite virgen.

C) El término FAME, de su acrónimo en inglés Fatty Acid Methyl Esters, son los esteres metílicos de ácidos grasos, los cuales se forman de los ácidos grasos libres con la adición de metanol, que posteriormente son llevados a una sección de lavado para remover el ácido sulfúrico y el agua, obteniendo además

### Tratamiento para eliminar del aceite vegetal usado

Esta alternativa puede ser llevada a cabo de dos formas. 1.- El aceite es sometido a temperaturas de 40°C - 80 °C en la placa de calentamiento en un intervalo de 30 min a 1 hr para eliminar la humedad, factor perjudicial durante el proceso, debido a que disminuye el rendimiento de la reacción, ya que el agua reacciona con los catalizadores formando jabones (Véase figura No. 4)



Figura 4 Eliminación de presencia de agua.

### Análisis físico del aceite:

Al aceite residual se harán los siguientes análisis para su identificación física, se detallan las normas que podríamos usar para cada determinación y adoptar la que esté acorde a nuestras condiciones:

- densidad, EN ISO 3675 ASTM D4052

- Humedad norma UNE-EN ISO 12937, Viscosidad, EN ISO 3104 ASTM D445, EN 14214, norma UNE EN ISO 3104

- Análisis químico del aceite:
- Acidez, EN 14104 ASTM D664, norma UNE-EN 14104

- Índice de Yodo, EN 14111,

- Índice de Peróxidos norma EN 14214

Las principales variables que afectan el rendimiento de la reacción de transesterificación son: la temperatura, la concentración del catalizador, la relación molar alcohol/aceite, la intensidad de mezclado y el tiempo de reacción (Marchetti et al., 2007; Demirbas, 2005).

### Relación molar (Alcohol: Aceite)

Esta es la variable más influyente en el rendimiento de la reacción y en la viscosidad final del biodiesel. El metanol, debido a su polaridad, su estructura de cadena corta, es menos sensible a la contaminación con agua, posee mayor rapidez de reacción con los triglicéridos, además de disolver fácilmente el NaOH. Las relaciones molares alcohol /aceite son 6:1, 15:1, 20:1, 30:1

### Tipo de catalizador y concentración

La transesterificación vía catálisis ácida y alcalina se realizaron en dos etapas, se utilizaron dos tipos de catalizadores:

Catálisis ácida por medio de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para la esterificación, en concentraciones de [g de catalizador]/[g de aceite]: 35/100, 25/100, 15/100, 5/100.

Catálisis alcalina por medio de hidróxido de sodio (NaOH) para la transesterificación, en concentraciones [g de catalizador]/[g de aceite]: 35/100, 25/100, 15/100, 5/100.

Para la catálisis ácida, la reacción es un poco más lenta además de requerir grandes cantidades de alcohol y temperaturas altas. Los ácidos se ven afectados por la presencia de agua al disminuir el rendimiento en la reacción. Es importante la correcta manipulación de los reactivos.

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en estado anhidro. Debe evitarse su contacto prologado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono, de lo contrario se presentarán reacciones secundarias de saponificación. Los hidróxidos presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además de ser menos corrosivos y requieren volúmenes pequeños de alcohol.

### Temperatura

La reacción de transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas. Puede llevarse a cabo a una temperatura de 25°C o bien la temperatura al punto de ebullición del alcohol, para este estudio fue de 60 °C, empezaba a hervir muy rápido, las temperaturas pueden variar desde 25°C a 250°C, ya que el rendimiento de la reacción es directamente proporcional a la temperatura. Las temperaturas experimentales fueron de 65°C a 100°C para los experimentos 48, 27, 36,22, 12, 13 se modificaron las temperaturas 73°C debido a que el aceite presentaba color muy oscuro debido al uso del mismo.

### Tiempo de reacción

El tiempo de reacción al igual que la temperatura es proporcional para el rendimiento de la transesterificación, sin embargo pueden variar considerablemente dependiendo del método empleado al igual que la cantidad de catalizador que se utilice.

Por lo que se estableció para este estudio tiempos de reacción de 3 a 24 horas, sobre todo en aceites muy oscuros o con mucho sedimento.

### Separación de fases

Después de haber llevado a cabo la reacción de esterificación y transesterificación tiene lugar una separación espontánea en cada reacción debido a su inmiscibilidad, permitiendo la separación de glicerina en la esterificación y cera en la transesterificación por medio de decantación. El tiempo de reposo de acuerdo a la relación molar será de 2 a 10 hr. (Véase figura No. 5)



Figura 5 proceso de separación glicerina-biodiesel.

### Diseño Experimental

Con el propósito de estudiar el efecto de la relación molar alcohol/aceite, la concentración de catalizador y la temperatura en el rendimiento y la velocidad de reacción se realizó un diseño factorial ( $4^4$ ) con replicas, el cual consiste de un arreglo de cuatro factores con tres niveles cada uno. La combinación de factores y niveles da un total de 108, pero por el tiempo ahorro de reactivos solo se realizaron 48 experimentos. Tabla 1 diseño experimental por factores

Factor	Nivel			
Relación molar (Alcohol: Aceite)	6:1	15:1	20:1	30:1
Concentración de catalizador	.35%	.25%	.15%	.05%
Temperatura	65°C	70°C	80°C	100°C
Tiempo de reacción	3 hr	8 hr	12 hr	24 hr

**Tabla 1** Factores y niveles diseño experimental.

La tabla 1 muestra el diseño experimental para la obtención del biodiesel, para la plata piloto del ITCancún.

Número de factores experimentales: 5

Número de bloques: 4

Número de respuestas: 5

Número de corridas: 108

Grados de libertad para el error: 95

Por ahorro de consumible y de tiempo se procedió analizar un total de 48 experimentos elegidos de forma para 6 tipos de aceites comestibles usados, de procedencia del centro de acopio del ITCancún. (Véase figura No. 6)



**Figura 6** Muestras de aceites.

### Características físicas

Densidad:

La densidad se define como el cociente entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa.

Se determinó por triplicado según la norma Adaptado de EN-14214, reportando los resultados en gramos/mililitros

Cálculos

$$\rho = R + 0.723 * (T^{\circ}M - 15) \quad (1)$$

Dónde:

$\rho$ = Densidad (Kg/ m<sup>3</sup>)

R= Nivel del líquido del densímetro registrado (Kg/m<sup>3</sup>)

T°= Temperatura de la muestra (°C).

### Viscosidad Cinemática

Este método consiste en medir el tiempo que toma un volumen dado del líquido en fluir por gravedad a través de un viscosímetro calibrado de tipo capilar de vidrio a una temperatura determinada, en este caso 40 °C, usando un baño termostato .La norma (ASTM D445)es el método más sencillo para medir viscosidades.

En este se utiliza un viscosímetro de Ostwald y el Cannon. (Véase figura No. 6)

### Cálculos

Calcular cada uno de los valores de viscosidad cinemática determinados,  $v_1$  y  $v_2$ , a partir de los tiempos de flujo medidos,  $t_1$  y  $t_2$ , y la constante del viscosímetro, C, por medio de la ecuación siguiente:

$$V_{1,2} = C * t_{1,2} \quad (2)$$

Dónde:

$V_{1, 2}$ = Valores de viscosidad cinemática determinados para  $v_1$  y  $v_2$  (mm<sup>2</sup>/seg)

C=Constante de calibración del viscosímetro (mm<sup>2</sup>/seg)



t= Tiempo (S)



**Figura 6** Viscosidades cinemática (viscosímetro Canon)

Colorimetría (ASTM D-1500-98)

### Principio del método

Consiste en el uso de una fuente de luz estándar, una muestra líquida se coloca en el recipiente de ensayo y se compara con los discos de vidrio de colores que van en valor de 0,5 a 8,0. Algunos compuestos pueden no ser coloreados, pero son capaces de absorber luz en una región visible si son sometidos a una acción de un reactivo. (Véase figura No. 7)



**Figura 7** A) Aceite virgen, B) Muestra de Biodiesel.

### Características Químicas

#### Índice de acidez

Los parámetros de acidez y ácidos grasos, deben presentar un índice de acidez menor al 0.05%. las muestras de aceite fueron analizados norma EN-14214 y la norma NMX-F-475-1985, los aceites nuevos tienen un máximo permisible de 0.5%.

Cálculos

- Índice de acidez

$$IA = \frac{PM \text{ NaOH} * VM * Mm}{m} \quad (3)$$

Dónde:

IA: índice de acidez (mg KOH/ gr aceite)

PM KOH: Peso molecular del KOH (56.1 gr/mol)

VM: Volumen de solución valorada de NaOH utilizada (ml)

Mm: Molaridad de la solución de KOH o NaOH utilizada (mol/L)

M: Masa de la muestra (g)

#### Determinación del porcentaje de ácidos grasos libres

Se tituló los ácidos grasos libres con fenolftaleína como indicador con la solución anteriormente preparada, hasta alcanzar el punto de viraje de la fenolftaleína. El porcentaje de AGL se calculó con la ecuación:

$$\%AGL = \frac{(V * M * N)}{m \text{ (aceite)}} \quad (4)$$

Donde: V= volumen de NaOH usado para la titulación (ml)

M= peso molecular ácido oléico (g/mol)

n= Normalidad de la solución de NaOH

m= peso de la muestra de aceite (gr)

### Determinación de índice de peróxidos norma EN 14214

Esta prueba se efectúa valorando el yodo liberado con una solución de tiosulfato de una cantidad de muestra conocida. El resultado se expresa como el número de miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de grasa. La metodología utilizada para este experimento fueron basadas en las normas internacionales ASTM 6751-11a para los límites máximos de peróxidos contenidos en biocombustibles al igual con la NMX-F-475-1985.

El índice de peróxidos (IP) se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de muestra:

$$IP = \frac{(V - VB) * N * 1000}{m (\text{aceite})} \quad (5)$$

### Índice de Yodo Norma EN 14111

Índice de Yodo es el número de gramos de yodo absorbido por 100 g de aceite o grasa y es una de las medidas más útiles para conocer el grado de saturación de estos. Los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos no saturados reaccionan con el yodo, o algunos compuestos de Yodo, formando compuestos por adición. Por lo tanto, mientras más bajo es el Índice de Yodo, más alto es el grado de saturación de una grasa o aceites (véase figura 8)



Figura 8 Titulación método Wijs.

### Resultados

Los resultados se analizan empleando el paquete de software StatGraphics Centurión XV, como hojas de cálculo de Excel 2010

Se recolectaron para este estudio 6 tipos diferentes de aceites del centro de acopio del ITCancún (véase figura 9), se procedió hacer un análisis físico de las condiciones de los aceite, características organolépticas, midiendo pH y temperatura (tabla 2). Posteriormente se midió el volumen de cada muestra, se filtró para eliminar los residuos del contenido de las muestras, se dejó decantar por 12 horas aproximadamente. Se tomó una muestra de 400ml de los aceites para determinar índice de acidez, índice de peróxido, humedad, índice de yodo.



Figura 9 Muestras de aceites.

Índice de acidez y ácidos grasos, estos deben presentar un índice de acidez menor al 0.05%. Siguiendo la metodología de Araujo 1995 y en base a la norma NMX-F-475-1985, los aceites nuevos tienen un máximo permisible de 0.5%. La tabla 2 nos muestra los resultados del índice de acidez y ácidos grasos libres en los aceites analizados.

ACEITE	ÍNDICE DE ACIDEZ (mg KOH/g aceite)	FFA% (m/m)
Aceite #1	3.19	22.56
Aceite #2	5.6	39.76
Aceite #3	3.66	25.83
Aceite #4	2.13	15.03
Aceite #5	13.71	96.7
Aceite #6	5.59	39.48

Tabla 2 Índice de acidez, ácidos grasos.

La técnica indica que se reporta en mg de KOH, y los resultados que se muestran en la tabla es en base a NaOH.

Se observas que los resultados del aceite 2, 5 y 6 nos arroja una acidez arriba de 5%, 1, 3 y 4, nos dan índice de acidez dentro de los parámetros de las ASTM 6751-11a el valor debe estar en 2.0 mgKOH/gr de aceite, para la calidad de biodiesel, los aceites con mayor índice a 5% indica una alta presencia de ácidos grasos libres que favorecen la formación de jabón dificultando la separación del biodiesel.

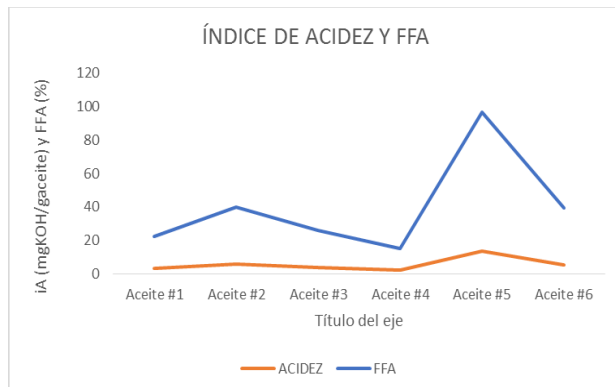


Gráfico 1 Resultados del índice de acidez y FFA en los aceites usados recolectados.

### Índice de acidez final

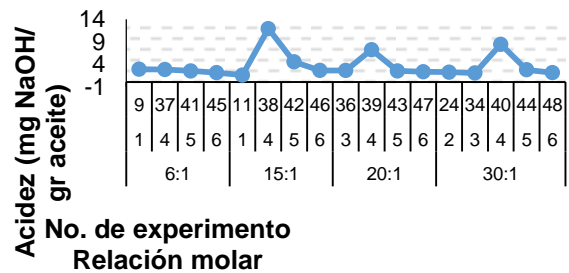


Gráfico 2 comportamiento de la acidez en base a la relación molar.

Se seleccionaron al azar pruebas de cada lote para realizar el índice de acidez de acuerdo a diferentes relaciones molares, propuestas en este estudio, se observan el IA final del biodiesel así como el número de experimentos elegidos y la relación molar al que pertenece, siendo la relación molar 6:1, la de menor % IA, de acuerdo a la bibliografía revisada, recomiendan trabajar con esta relación molar. Los resultados demuestran una disminución considerable de FFA.

1. Índice de acidez, ácidos grasos (FFA), índice de peróxido e índice de yodo.

La metodología que se utilizó para la obtención de los parámetros del índice de acidez, de peróxido y de yodo del aceite vegetal usado, tomando como base Araujo 1995, las normas mexicanas para aceites comestibles (NMX-F-223-1985 y la NMX-F-211-1987) así como las ASTM.

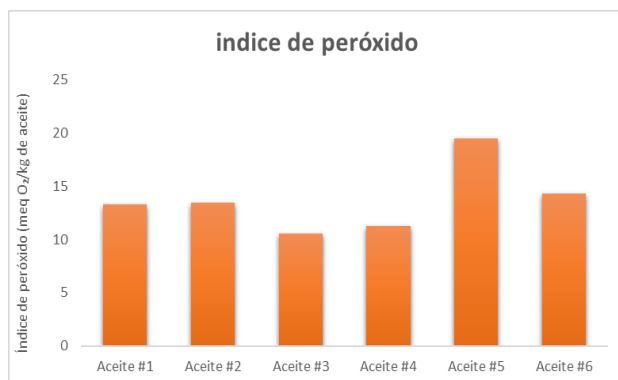
### Índice de peróxido

Dicho parámetro se realizó con la metodología de Araujo 1995 comparando con la norma de calidad ASTM 6751-11a para los límites máximos de peróxidos contenidos en biocombustibles al igual con la NMX-F-475-1985. Se modificó la técnica en cuanto a las cantidades que indica la metodología de Araujo ya que no se obtenía la coloración indicada al adicionar el almidón en la titulación el proceso se hizo por triplicado.

Los rangos del índice de peróxidos de un aceite usado son 1 menores a 20 meq O<sub>2</sub>/kg de aceite.

ACEITE	ÍNDICE DE PERÓXIDO (meq O /kg aceite)
Aceite #1	13.3
Aceite #2	13.46
Aceite #3	10.56
Aceite #4	11.23
Aceite #5	19.5
Aceite #6	14.3

**Tabla 3** Índice de Peróxido



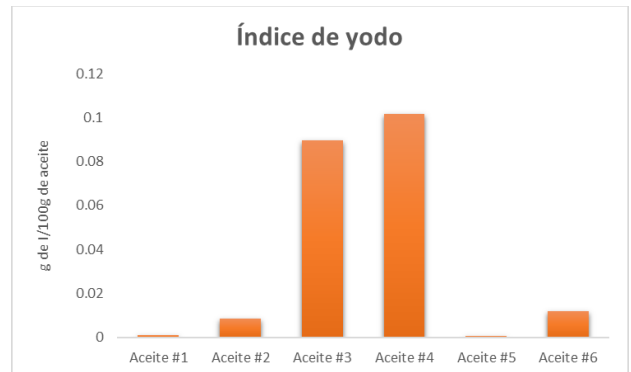
**Gráfico 2** Resultados obtenidos del Índice de Peróxido.

### Índice de Yodo

El índice de yodo es una propiedad química relacionada con la insaturación en los ácidos grasos, el índice de yodo del aceite residual fue menor a 0.5% esto se debe al tiempo de almacenamiento y al número de veces que usaron el aceite. (Véase tabla No.4)

Aceite	ÍNDICE DE YODO (g de I/100g de aceite)
Aceite #1	0.00093
Aceite #2	0.00853
Aceite #3	0.08979
Aceite #4	0.10181
Aceite #5	0.00067
Aceite #6	0.01194

**Tabla 4** Índice de yodo de los aceites comestibles usados.



**Gráfico 3** Índice de yodo de los aceites comestibles usados.

La norma NMX-F-475-1985 especifica un máximo de 130 g de I/g de aceite en aceites comestibles

Propiedades	Unidad	ASTM 6751	EN 14214	NTC 5444
Densidad (15°C)	g/mL	-----	0.860-0.900	0.860-0.900
Viscosidad a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	1.9-6.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Número ácido	mg KOH/g	0.8 máx.	0.5 máx.	máx. 0.5
Índice de yodo	g yodo/100 g	N.R	máx. 120	máx. 120
Índice de Peróxido	20 meq O <sub>2</sub> /kg		20 meq O <sub>2</sub> /kg	20 meq O <sub>2</sub> /kg

**Tabla 5** Normativa Colombiana para biodiesel.

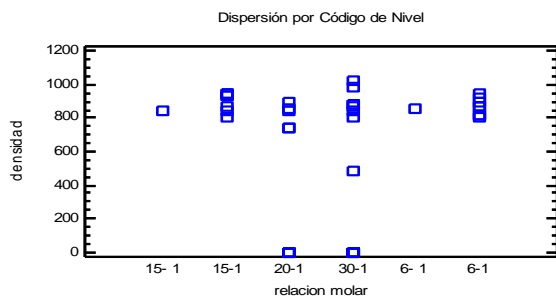
**Densidad**

Fuente	Suma de Cuadrados	G l	Cuadrado Medio	Razó n-F	Valor -P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:relacion molar	3.09495E6	5	618990.	4.73	0.0016
RESIDUOS	5.49814E6	42	130908.		
TOTAL (CORREGIDO)	8.59309E6	47			

**Tabla 6** Anova densidad & relación molar.

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

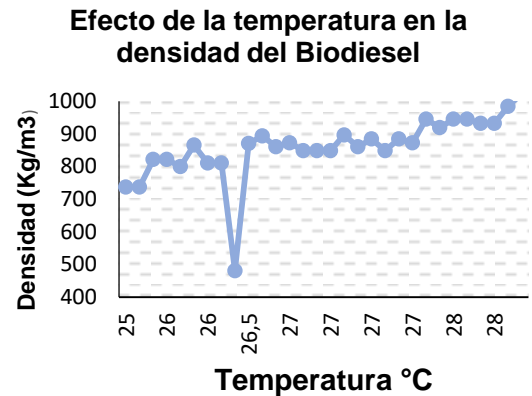
La tabla ANOVA descompone la variabilidad de densidad en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0.05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre densidad con un 95.0% de nivel de confianza.



**Gráfico 4** densidad relación molar

Los resultados indican que el biodiesel obtenido cumple con la norma mencionada, sin embargo, el 15% de los experimentos no cumplen con los límites permisible, ya que se saponificaron, por la calidad del aceite debido al uso o el número de veces que se utilizó en proceso de freído.

En la gráfica 6 se observa el efecto que tiene la temperatura sobre la densidad del Biodiesel, siendo la más óptima en 27°C, la técnica nos indica que debe ser a 15°C la lectura, nos encontramos en una zona geográfica en la que la temperatura es un factor determinante en los experimentos.



**Gráfico 6** Comportamiento densidad & temperatura.

Se obtuvo una desviación estándar de índice de acidez de 4.18, de índice de yodo de 0.04 y de peróxido 3.16, los resultados de la desviación estándar fue por cada parámetro para tener una aproximación conforme a las normas ASTM para la calidad de biodiesel, estos rangos son aceptables para el uso del aceite usado comestible como materia prima para la elaboración de biodiesel.

La salida muestra los resultados de ajustar un modelo lineal para describir la relación entre viscosidad Otswald y temperatura. La ecuación del modelo ajustado es

$$\text{Viscosidad Otswald} = 10.8383 - 0.0395773 * \text{temperatura}$$

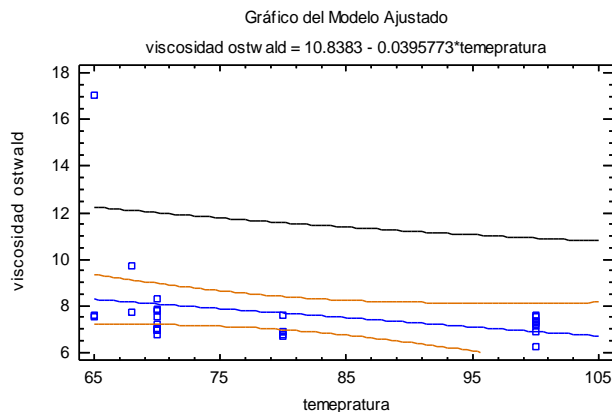
Puesto que el valor-P en la tabla ANOVA es mayor o igual a 0.05, no hay una relación estadísticamente significativa entre viscosidad oswald y temperatura con un nivel de confianza del 95.0% ó más.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo ajustado explica 8.47023% de la variabilidad en viscosidad oswald.

El coeficiente de correlación es igual a -0.291037, indicando una relación relativamente débil entre las variables. El error estándar del estimado indica que la desviación estándar de los residuos es 1.86676. Este valor puede usarse para construir límites de predicción para nuevas observaciones, seleccionando la opción de

**Pronósticos del menú de texto**

El error absoluto medio (MAE) de 0.944464 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) examina los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en el que se presentan en el archivo de datos. Puesto que el valor-P es mayor que 0.05, no hay indicación de una autocorrelación serial en los residuos con un nivel de confianza del 95.0%.



**Gráfico 7** Relación ente viscosidad Ostwald versus temperatura.

La viscosidad del biodiesel fluye con una temperatura de 65-70°C.

Las viscosidades obtenidas con el viscosímetro Ostwald son mayores comparadas con la norma ASTM D445, los resultados con el viscosímetro Cannon cumplieron perfectamente los límites permisibles para viscosidad a 40°C.

En el caso del viscosímetro Cannon se consideró el rango calibración proporcionado por el manual del aparato.

Aceite	IA (mg KOH/g aceite)	FFA %	LY (g de V100g de aceite)	IP (meq O /kg de aceite)	pH	T°C	Humedad y Materia Volatil %
aceite #1	3.19	22.56	0.00093	13.3	5	22	4.57
aceite#2	5.6	39.76	0.00853	13.46	5	22	5.48
aceite #3	3.66	25.83	0.08979	10.56	5	22	4.74
aceite #4	2.13	15.03	0.10181	11.23	5	22	4.43
aceite #5	13.71	96.7	0.00067	19.5	5	22	7.34
aceite #6	5.59	30.48	0.01194	14.3	5	22	7.87

**Tabla 11** Resultados de los parámetros del aceite comestible usado para la elaboración de biodiesel.



**Figura 10** Planta Piloto; 1 = Tanque de almacenamiento para aceite usado; 2 = Reactor de prelavado; 3 = Deposito de ácido sulfúrico; 4 = Reactor de esterificación; 5 = Deposito de metóxido; 6 = Reactor de transesterificación; 7 = Reactor de lavado; 8 = Reactor de secado; 9 = Tanque de almacenamiento para biodiesel. (Fuente Autores)

Los resultados de los parámetros que se midieron del aceite comestible usado se presentan a continuación:

pH, 5

Humedad 5.7%

Temperatura, 22°C

Índice de acidez, 4.18

Ácidos grasos libres 38%

Índice de yodo 0.04

Índice de peróxido 3.16

Estos resultados se obtuvieron por desviación estándar de acuerdo a las normas ASTM para la calidad de biodiesel y la NMX-F-475-1985 para aceites nuevos comestibles.

En general las características presentadas por el aceites obtenidos en el centro de acopio y comercial lo convierten en una adecuada materia prima para la elaboración de biodiesel.

### Conclusiones

Las propiedades físico químicas del aceite comestible usado son apropiadas para realizar con éxito la transesterificación alcali catalizada y acidificada con  $H_2SO_4$ .

Los resultados obtenidos durante el estudio de análisis de varianza de los factores, indican que el rendimiento transesterificación catalizada por NaOH son influenciados directamente por la relación molar alcohol/aceite y la interacción entre la concentración del catalizador y la temperatura de reacción.

Mediante el análisis de optimización se encuentra la combinación de factores y niveles más apropiada para realizar la transesterificación del aceite de ricino empleando metanol, las condiciones óptimas son: concentración de NaOH de 0.23%w/w, temperatura de reacción de 65°C y una relación volumétrica alcohol/aceite de 6.1, ya que en las relaciones 220:1 y 30:1, 10 de los 48 experimentos realizados no obtuvimos ningún resultado satisfactorio se generó grandes cantidades de cera, 0% de viscosidad y densidad, . Empleando las condiciones de reacción en el punto óptimo puede obtenerse una conversión de 98-99% en 12 a 24 hrs.

En la relación 20:1 se siguió todo lo que indica la técnica al añadirle el ácido sulfúrico cambio de coloración a verde, posteriormente al añadirle el Metóxido de sodio, después del tiempo de reacción se colocó en los embudos de separación en el transcurso de una hora ya está saponificado, para los experimentos 17, 18, 20, 21,25,26, 30, 32 con esto se concluye que la relación molar 20:1 no es la adecuada para utilizar en la obtención del biodiesel. Para la relación molar 30:1.  $CH_3OH$  a T: 70°C. Al añadir  $H_2SO_4$  se torna color verde bajo. Presenta dos fases translúcidas casi iguales. Adición de METOXI provoca coloración blanco, se agita 1:30 con T y 1:30 sin T, los resultados no fueron satisfactorios, no se obtuvo nada del biodiesel.

Se calentó  $CH_3OH$  a T: 70°C, glicerina verde claro, la separación se logró a los 30 min, sin embargo se dejó reposando 1 hr, la segunda sedimentación con el metoxi, se hizo visible a los 30 min, o se dejó reposo 24 y lo único que se obtuvo fue una masa gelatinosa de color café, se concluye que pudo haber sido las condiciones de almacenaje del aceite, la degradación de los ácidos grasos o el número de freídas a la que fue sometido.

Se sugiere que en el centro de acopio se lleve un mejor control del tipo de empresas o particulares que depositan sus aceites usados comestibles, como es la cantidad, el tipo de contenedor, si está tapado, el color que presenta de donde procede.

### Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Cancún, por las instalaciones de los laboratorios de química y de Biodiesel para realizar el presente trabajo. A la Dirección General de Institutos Tecnológicos, por el financiamiento otorgado el desarrollo el proyecto. (Actualmente cambio la razón social a Tecnológico Nacional de México).

Consolidar la Maestría en Ciencias Ambientales, en la Línea de investigación o de trabajo: Procesos y Tecnologías para Sistemas Ambientales

## Referencias

Acosta, F., Castro, P., Cortijo, E. 2008. Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiésel a pequeña escala. Lima, Perú.: Editorial Soluciones Prácticas-ITDG.

Alsop, W. G., N. J. Summit y I. J. Krems. 1963. Process for the preparation of higher fatty acid monoglycerides. US patent 3,083,216.

ARPEL – IICA 2009. Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y el Caribe – Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. Manual de Biocombustibles, Roma, Italia. ATSDR. 1997.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for benzene. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Barnwal, B. K. y Sharma, M. P. 2005.

Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 9:363-378. Benjumea, P., Agudelo, J., Ríos, L. 2009.

Biodiesel: Producción, calidad y caracterización. Colección Investigación/Ciencia y tecnología. [Libro en línea, formato .acsm para Adobe Digital Editions]. Medellín, Colombia, Universidad Antioquia.

Birnbaum, H. 1959. A fuel-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 32:1832-1840. Jutglar, L., Galán, M. 2012. *Termotecnia*. Barcelona, España: Marcombo. Kim, S. y Dale, B. E. 2005.

Lifecycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: Bioethanol and biodiesel. *Biomass and Bioenergy*. 29:426-439. Kuhrt, N. H. (1953). Preparation of monoglycerides. US patent 2,634,279.

Marchetti, J. M., Miguel, V.U. y Errazu, A.F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. In press .

Meffert, A. 1984. Technical uses of fatty acid esters. *JAOCs*. 61:255-258. Miao, X., Wu, Q. 2005. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource Technology*.

Mittelbach, M. y P. Tritthart. 1988. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oils. *JAOCs*. 65:1185-1187. Montgomery, R. 2004. Development of bio-based products. *Bioresource Technology*. 91:1-29.

Noureddini, H., Dailey, W.R. y Hunt, B. A. 1998b. Production of ethers of glycerol from crude glycerol- the by-co-product of biodiesel production. *Advances in Environmental Research*. 2: 232-243. Noureddini, H., Gao, X. y Philkana, R. S. 2005. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*. 9: 769-777.

Glaser, L. K., Price, J. M. y Duffield, J. A. 1999. Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. *Industrial Crops and Products*. 9: 151-162.



Rheineck, A. E., R. Bergseth y B. Sreenivasan. 1968. Glycerolysis of linseed oil: a compositional study. *JAOCS*, 46:447-451. SAGARPA 2011. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Producción de biodiésel. [En línea, formato.html]. D. F., México: SAGARPA. Recuperado de <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/biodiésel/produccion-debiodiésel.html>

Salis, A., Pinna, M., Mondozi, M. y Solinas, V. 2005. Biodiesel production from triolein and short Caín alcohol through biocatalysis. *Journal of Biotechnology*. 119:291-299.

Sankaran, V. 1990. Transesterification of triglycerides. US patent 4,966,876. SENER 2012. Secretaría de Energía de México. Noticias. [En línea, formato .html]. D. F., México: SENER. Recuperado de <http://www.renovables.gob.mx/> Sonntag, N. O. V. (1982). Glycerolysis of fats and methylesters - status, review, and critique. *JAOCS*. 59: 795A-802A.

Tanaka, Y., A. Okabe y S. Ando. 1981. Method for the preparation of a lower alkylester or fatty acid. US patent 4:303-590. U. S. Environmental Protection Agency. 1986. Underground motor fuel storage tanks: a national survey, NTIS PB 86-216512. U. S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.