

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS

“Francisco García Salinas”

**Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Maestría en Ciencias de la Ingeniería**



TESIS

**Producción de biodiesel a partir de aceites vegetales y
grasas animales recicladas.**

**Que Para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería
con opción terminal en “Energías Renovables y Ciencias
Ambientales”**

Presenta

ING. MEC. ANGEL ESPAÑA GONZÁLEZ

Asesores

Dra. Claudia Yolanda Valero Luna

Dr. Leo Alvarado Perea

Abril de 2019

RESUMEN

El biodiesel es un combustible con un futuro muy prometedor por las grandes ventajas que tiene ambientalmente hablando, el uso de este combustible trae beneficios para los motores con ciclo diésel y en muchas ocasiones presenta mejores rendimientos durante su combustión.

En este trabajo se realizó la producción de biodiesel a escala laboratorio por medio del método de transesterificación variando la cantidad de catalizador en varias muestras de grasa animal y aceite vegetal obtenidos en las rosticerías y algunas fábricas de tostadas en la ciudad de Zacatecas. Una vez obtenido el biodiesel se analiza en un GC/MS y se realiza una serie de experimentos en los cuales se calcula la densidad, PH, viscosidad dinámica y cinemática; que nos darán información relevante sobre la calidad del biodiesel producido.

Contenido

Resumen	2
Agradecimientos	4
1. Introducción	¡Error! Marcador no definido.
1.1. Planteamiento del problema	6
1.2. Justificación	7
1.3. Objetivos	7
1.3.1. General	7
1.3.2. Objetivos específicos:	7
1.4. Hipótesis.....	8
2. Antecedentes	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Definición, composición y características del biodiesel.	9
2.2 Propiedades del biodiesel	13
2.2.1. Densidad.....	14
2.2.2. Viscosidad.....	14
2.2.3. Corrosión	15
2.2.4. Poder calorífico	15
2.3. Cromatografía de gases	15
2.3.1. Generalidades	15
2.3.2. Detector	17
2.3.2. Clasificación de los detectores.....	18
2.3.3. Cromatograma y su Interpretación.....	18
2.4 Espectrometría de masas.....	19
2.5 Producción de biodiesel	20
2.5.1 Transesterificación	20
2.5.2. Dilución.....	20
2.5.3. Pirolisis	21
2.5.4. Microemulsión	21
3. Metodología	¡Error! Marcador no definido.
3.1 Desarrollo de proyecto de investigación.....	22
3.1.1 Transesterificación de aceites vegetales y grasas animales catalizada por base	22
3.1.1.1 Materiales y equipo	23
3.1.2 Caracterización del biodiesel en GC/MS.....	24
3.2. Metodología de experimentación.....	24
4. Resultados y Discusiones	¡Error! Marcador no definido.
.....	49
5. Conclusiones.....	¡Error! Marcador no definido.
6. Referencias	¡Error! Marcador no definido.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos, porque sin su consejo, apoyo incondicional y amor inconmensurable, mi vida simplemente no tendría dirección ni sentido, sencillamente no sería, por sus palabras de aliento, su consideración y apoyo incondicional, por tantas muestras de cariño y devoción; por la sabiduría compartida, por simplemente ser, estar y escuchar, de nuevo gracias.

A mi novia Diana Muciño eternamente agradecido por todo el tiempo y amor entregados y sobretodo el apoyo que me brindaste durante la fase experimental de esta tesis, eres parte fundamental de este proyecto.

A mis asesores de tesis, Dr. Leo Alvarado por creer en este proyecto y darme la oportunidad de investigarlo sin su apoyo no se habría logrado. Dra. Claudia por su paciencia y conocimientos aplicados para el análisis de las muestras, muy agradecido con usted por el enfoque que dio en esta investigación.

A los Doctores Gerardo y Lázaro por apoyarme y brindarme su tiempo para la culminación de esta tesis que será parteaguas en este campo de bioenergéticos.

A mis respetables profesores que compartieron sus grandes conocimientos conmigo y me ayudaron a emprender este proyecto.

A CONACYT por el gran apoyo brindado económicamente con la beca CONACYT-SENER que hizo posible esta investigación de la cual vendrán cosas muy buenas para mi comunidad y el país.

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

El uso de biocombustibles actualmente va incrementando, ya que como sabemos, quedan pocas reservas de petróleo y es necesario encontrar una salida a la necesidad energética que actualmente existe. El biodiesel es el principal biocombustible utilizado en lugar del petróleo, ya que las propiedades físicas y químicas son muy parecidas siendo un excelente combustible, al procesar la materia prima para la fabricación de este biocombustible existen muchos problemas, ya que se produce combustible de mala calidad y con pocas características semejantes al diésel [1–5].

Dentro de las propiedades que establecen la calidad del biodiesel encontramos algunas tales como la densidad, la viscosidad, la acidez, entre otras. La determinación de éstos y otros parámetros está regulada por organismos internacionales como la Comisión Europea de Normalización (*CEN* por sus siglas en inglés) y la Sociedad Americana para la Prueba de Materiales (*ASTM* por sus siglas en inglés). En este trabajo se pretende optimizar la producción de biodiesel *B100* (libre de aditivos) a partir de aceite reciclado de los tostaderías, y grasa animal recolectada en las rosticerías, mediante la reacción de transesterificación usando metanol y un catalizador alcalino, debido al bajo costo que conlleva este método. Para tal fin se hará uso del diseño experimental y, además, se evaluarán algunas propiedades fisicoquímicas que establecen la calidad del biocombustible [1,2,6,7].

Actualmente el combustible más utilizado es el diésel a base de petróleo el cuál, como es sabido, al ser quemado libera grandes cantidades de dióxido de carbono, así como nitratos y sulfatos que son muy dañinos para el ser humano, no se puede mantener un estilo de vida como el que llevamos sin quemar algún combustible para la obtención de energía o transporte, por ende, lo más adecuado es la obtención de combustibles orgánicos que sean menos perjudiciales para el ambiente y el ser humano [1,2,6,7].

De acuerdo a la norma ASTM D6751-08, el biodiesel se define como un combustible compuesto por mono alquil ésteres de ácidos grasos, de cadena larga y derivados de grasas y aceites vegetales, designado como biodiesel B100.

En la ciudad de Zacatecas, por cada rosticería, se desechan aproximadamente 50 litros de grasa por semana, los cuales, teóricamente son de excelente calidad como materia prima para la producción de biodiesel.

La problemática en la producción de biodiesel a partir de la grasa de pollo obtenida en las rosticerías es la generación de residuos jabonosos en la mayoría de los lotes, lo cual representa problemas al momento de limpiar el reactor, lavado del biodiesel, y no estar seguros si el producto es 100% biodiesel. Uno de los retos más importantes en la transesterificación de estas grasas es la formación homogénea de biodiesel sin residuos sólidos y a un bajo costo.

Para saber a fondo que se produce de estas grasas y aceites con la reacción de transesterificación, es necesario analizar dicho producto. El análisis de estas muestras se realizará con el GC/MS, dicho procedimiento de análisis nos revelará con exactitud qué compuestos existen en el producto de esta reacción.

1.1. Planteamiento del problema

Como se mencionó anteriormente, se desechan alrededor de 50 litros de grasa y aceite por semana por cada negocio de comida en la ciudad, esto es un problema a la hora del manejo y almacenamiento de dicho residuo, al procesarla y convertirlo en biodiesel deja de ser un problema ya que la manipulación de este es menos riesgosa, y en caso de algún derrame no habrá afectación al área natural.

Al llevar a cabo el análisis del biodiesel nos arrojará el contenido con muy alta precisión, y si es viable, para su producción industrial y uso en los motores de combustión interna.

1.2. Justificación

La alternativa a este desecho tan problemático es su conversión a biodiesel, para asegurar que esta conversión sea óptima es necesario el análisis del producto, dicho análisis se hará con el GC/MS y así, de esta manera, encontrar la ruta adecuada para la generación de biodiesel.

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Caracterizar diferentes muestras de biodiesel obtenido a partir de grasa de pollo y aceite recolectados en roscerías y tostaderías respectivamente de la ciudad de Zacatecas.

1.3.2. Objetivos específicos:

- Sintetizar muestras de biodiesel de buena calidad a partir de diferentes aceites vegetales y grasas animales mediante una reacción de transesterificación catalizada por base, variando las concentraciones del catalizador y metanol.
- Establecer las condiciones de reacción para la adecuada obtención de biodiesel.
- Análisis de muestras en cromatografía de gases y espectrometría de masas con el fin de encontrar la metodología más adecuada para la producción de biodiesel.

1.4. Hipótesis

Es posible producir biodiesel de buena calidad a partir de aceites vegetales y grasas animales reciclados, esto es posible al mejorar el porcentaje de rendimiento de la reacción de transesterificación al variar la cantidad y tipo de catalizador.

CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.1. Definición, composición y características del biodiesel.

El biodiesel es un biocombustible obtenido mediante el tratamiento físico o químico de residuos grasos orgánicos. Se puede decir, entonces, que el biodiesel es un combustible que se obtiene a partir del tratamiento de material biológico o biomasa, no solo de origen vegetal sino también animal. La biomasa es toda aquella materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Sin embargo, no todo material biológico presente en la biomasa es útil en la obtención del biodiesel, sino que dicho material debe tener ciertas características físicas y químicas que lo hagan idóneo para tal fin [8].

El descubrimiento fortuito del biodiesel, se dio muchos años antes de la creación de la primera máquina de combustión interna, esto es, muchos años antes de que se pensara en el biodiesel como combustible alternativo y de que se diera su explotación comercial. Es aquí entonces donde se hace necesario conocer tan sólo brevemente la historia de los motores de combustión interna, ya que la misma está estrechamente relacionada con la historia e importancia de los biocombustibles, particularmente con la del biodiesel [8].

El primer motor de combustión interna fue construido y patentado en 1872 por el ingeniero alemán Nicolaus Otto y el francés Letenne Lenoir. En 1890, el inventor inglés Herbert Stuart y el canadiense Charles Binney desarrollaron una máquina basada en un sistema presurizado de inyección directa de combustible, sistema que dos años después sirviera de base para el desarrollo de Rudolph Diésel [9].

La calidad del biodiesel ha de ser controlada con mucho rigor, ya que la presencia de determinados contaminantes puede provocar diversos problemas en lo que respecta tanto a su obtención como a su uso como combustible en los motores diésel. Así, la glicerina en exceso presente en el mismo puede causar problemas durante el almacenamiento o en el sistema de alimentación, pudiendo

conducir a ensuciar inyectores o a la formación de mayores emisiones de aldehídos, así como a la corrosión del sistema de inyección. Por estos motivos, la normativa europea sobre biodiesel EN 14214 ha establecido valores máximos para limitar la presencia de determinados contaminantes, entre los que se encuentra la glicerina [9].

Los ácidos grasos son aquellas biomoléculas de naturaleza lipídica que poseen una cadena hidrocarbonada larga (o cadena alquílica) lineal o ramificada y un grupo carboxilo en un extremo. Genéricamente, los ácidos grasos se formulan $R-COOH$, en donde R es la cadena hidrocarbonada que identifica al ácido graso. Por su parte, los ésteres alquílicos son compuestos derivados de los ácidos grasos en los cuales uno o más protones están sustituidos por grupos alquilo [9,10].

Los triglicéridos son glicéridos que se obtienen por la esterificación de los grupos hidroxilo (OH) de una molécula de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos de cadena larga (de hasta 24 carbonos de extensión) que pueden ser iguales o distintos entre sí. Dentro de los ácidos grasos que suelen constituir a los triacilgliceroles como radicales grasos, encontramos por ejemplo el ácido oleico, linoleico y palmítico, entre otros; los cuales pueden poseer o no insaturaciones a lo largo de su cadena carbonada, que a su vez determinan las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos [11–14].

Por su parte, el glicerol o glicerina es un polialcohol trihidroxilado, líquido a una temperatura de 25°C, higroscópico e inodoro. Se obtiene como producto principal en la degradación digestiva de las grasas antes del ciclo de Krebs y también como producto intermedio en la fermentación alcohólica. El glicerol es, junto con los ácidos grasos constituyente de los triglicéridos [11,12,14,15].

La mayor parte tanto de las grasas animales, como de los aceites vegetales, están constituidos por triacilgliceroles, pero también pueden estar presentes en ellos otras sustancias orgánicas e inorgánicas. La palabra aceite es un término genérico que se usa para designar a todos los líquidos grasos insolubles en agua y menos densos que ésta, extraíbles del fruto o semilla de plantas oleaginosas como la soja, el girasol o el maíz. Si bien pueden emplearse distintos tipos de aceites vegetales

en la producción del biodiesel, tanto comestibles como no comestibles, reciclados, crudos y/o refinados, industrialmente se prefieren los aceites vegetales vírgenes con cierto grado de refinamiento [11,12,16].

En la práctica, el biodiesel se puede producir a partir del aceite de cualquier oleaginosa; sin embargo, los aceites más empleados en las plantas productoras del biocombustible son el aceite de soja, palma y colza; así como de grasas animales. Así mismo pueden usarse una amplia variedad de alcoholes en la transesterificación para la producción de biodiesel. El alcohol más empleado para este fin es el metanol [11,12,14–16].

En la síntesis del biodiesel se emplean diversos tipos de catalizadores, entre los más comúnmente utilizados se encuentran los homogéneos. Los catalizadores homogéneos son disoluciones como el hidróxido de sodio o potasio; y los heterogéneos son suspensiones o dispersiones como algunos óxidos metálicos o polímeros [10,17,18].

Los catalizadores homogéneos pueden ser básicos, ácidos o enzimáticos y pueden usarse individualmente o combinados. Comúnmente suelen emplearse en la industria los catalizadores alcalinos tales como los hidróxidos o alcóxidos de sodio y potasio, dada la efectividad que tienen en el proceso en comparación a otros catalizadores químicos y también por su bajo costo. No obstante, la influencia del tipo de catalizador a emplearse en la transesterificación y la concentración del mismo siguen siendo objeto de numerosas investigaciones [10,17–19].

La transesterificación de ésteres alquílicos con un alcohol en medio alcalino ocurre en dos etapas: una primera en la que se da la adición nucleofílica de un grupo alcoxi al grupo carbonilo, y una segunda en la que se produce la eliminación del alcohol formado. En la Figura 1 se ejemplifica una transesterificación en medio alcalino en la que el etanoato de metilo reacciona con el metanol en presencia de metóxido de sodio, quien actúa como catalizador, para generar etanoato de etilo y metanol [20–23].

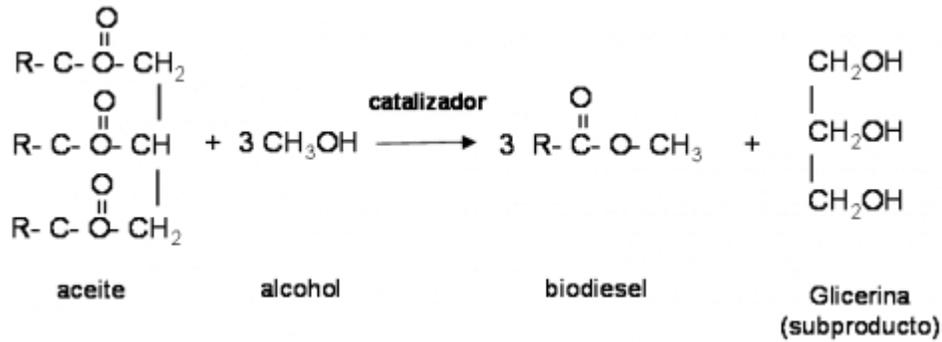


Figura 1. Reacción condensada de transesterificación [24].

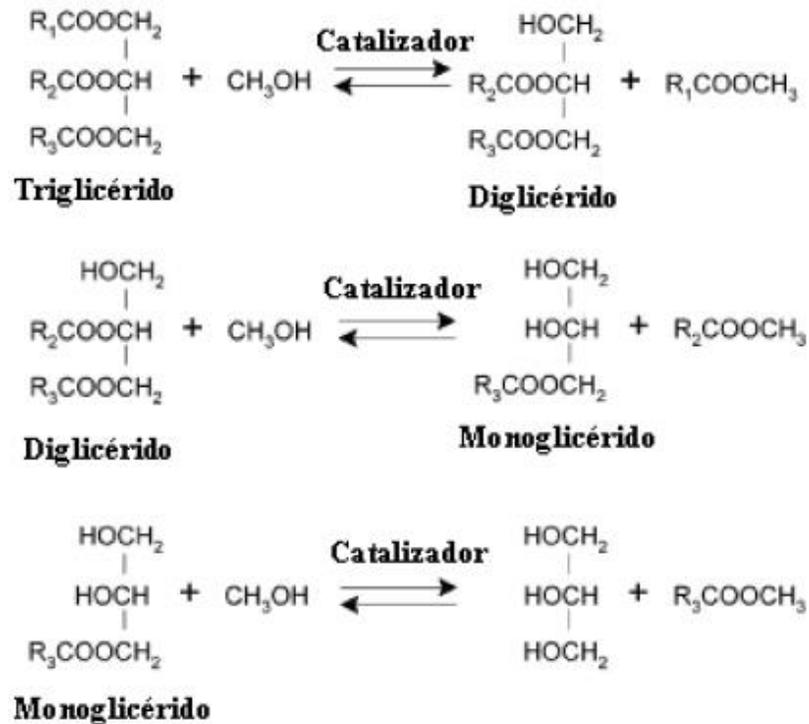


Figura 2. Etapas de la reacción de transesterificación [24].

Por otra parte, la transesterificación de triglicéridos en la producción de biodiesel se desarrolla típicamente en una serie de reacciones consecutivas y reversibles como se ilustra en la Figura 1, en donde los radicales R₁, R₂ y R₃ representando los grupos alquílicos de cadena larga. De forma homóloga a los ésteres alquílicos simples, el proceso de transesterificación de los triglicéridos,

ocurre mediante reacciones sucesivas de adición nucleofílica de una molécula de un grupo alcoxi en cada una de las tres posiciones del triacilglicerol, siguiendo cualquiera de los tres mecanismos de reacción [10,22–24].

2.2. Propiedades del biodiesel

El uso de aceites vegetales como fuente de combustibles alternativos se ha incrementado debido a una reducción en las reservas petrolíferas y a las consecuencias ambientales causadas por emisiones de motores de combustión interna. Sumando a los esfuerzos para evitar el cambio climático e incitado por el considerablemente incremento en la demanda de ACPM que ha desplazado a la gasolina y gas en el transporte de carga y de pasajeros en la mayoría de naciones industrializadas y en vías de desarrollo, la Química verde promueve estudios en fuentes de energía alternativas, específicamente en el estudio de biodiesel, que es un biocombustible líquido, obtenido a partir de aceites vegetales provenientes de productos agrícolas tales como girasol [7–9].

Tal y como anteriormente se señaló, el método más comúnmente empleado para la producción de biodiesel a partir de un aceite vegetal o grasa animal es la transesterificación. El cual consiste en un intercambio molecular de subgrupos funcionales entre un éster, componente común de cualquier aceite vegetal, y un alquil de baja densidad, obteniendo cadenas de alquil-éster (muy similares a la molécula del Diésel (excepto por el oxígeno que es liberado junto a los gases de combustión. También se obtiene glicerina como subproducto [7,9,20]. Sin embargo, las características físicas y químicas de un biodiesel difieren con respecto al aceite que se utiliza como fuente de producción [7,25].

Las pruebas que muestran las características físicas del biodiesel de girasol son densidad y viscosidad. La densidad es una propiedad fácil de medir o calcular, también es requerida en la mayoría de las pruebas subsiguientes. El valor de viscosidad es de gran importancia para los motores que usarán biodiesel, ya que suele ser elevado respecto al diésel comercial, por lo que puede requerir un sistema

de bombeo más potente u ocasionar problemas en los sistemas de inyección; también en algunas máquinas el combustible participa en la lubricación de mecanismos como la bomba de inyección [7,9,25].

El grupo de pruebas muestra la calidad del biodiesel. Iniciando con la prueba de metanol residual que ocasiona problemas de encendido en el combustible, así como promover la corrosión en juntas del sistema de inyección. Está en proporción directa con la temperatura de ignición, ya que un elevado porcentaje de metanol hace al biocombustible inflamable y peligroso al mantenerse almacenado. Por último, el contenido de éster es el indicativo de la cantidad de moléculas que han reaccionado en la transesterificación, demostrando si la cantidad de metanol utilizada fue excesiva o insuficiente [7,9,25].

Las pruebas que muestran la pureza del biodiesel obtenido son las siguientes: contenido de agua, glicerina (total y libre), sodio y potasio; para medir elementos y compuestos indeseables durante la combustión, debido a que forman depósitos, propician la corrosión y afectan el sistema de inyección. Mientras las pruebas de cenizas sulfatadas y carbón residual, que son específicas para cualquier combustible, indican la cantidad de estos, un exceso provoca desgaste en los elementos móviles del motor [7,9,25].

2.2.1 Densidad

Se utilizan densímetros de flotación, se debe puntualizar que la densidad de cualquier líquido varía considerablemente a diferentes temperaturas. Los densímetros normalmente están diseñados para medir la densidad de líquidos a una temperatura entre 15°C y 25 °C; por esto, al usar densímetros de flotación se debe tener constante control de la temperatura del biodiesel [7,9,25].

2.2.2 Viscosidad

El cálculo de la viscosidad se realiza de acuerdo a la norma. Consiste en una prueba de laboratorio de comparación entre el biodiesel de girasol y el agua destilada. Se utiliza agua destilada, debido a que es un fluido con viscosidad

conocida. Se miden los tiempos que tardan los fluidos en descender por el viscosímetro capilar. Se utiliza un viscosímetro de Ostwald en donde la fuerza impulsora es la gravedad [7,9,25].

2.2.3 Corrosión

La prueba se realiza exponiendo alambres de cobre por un tiempo y temperatura específicos, al biodiesel puro que ha estado almacenado por al menos tres meses; la muestra se compara con un alambre de control y el patrón estándar de corrosión contenido en la normatividad [7,9,25].

Las características físicas y químicas comprenden los procedimientos normalizados por ASTM, ISO y CEN que especifican equipos necesarios para dicha medición así como reactivos, precauciones y recomendaciones necesarias con las muestras y resultados [7,9,25].

2.2.4 Poder calorífico

El poder calorífico se determina quemando una muestra del combustible y haciendo seguimiento a las variaciones de temperatura antes y después de la combustión en una bomba calorimétrica de oxígeno (PARR 1341) [7,9,25].

Son necesarias correcciones termoquímicas en el valor de incremento de temperatura debido a la formación de ácido sulfúrico las cuales se determinan por titulación, así como restar el calor que entrega el alambre fusible en el inicio de la combustión. Finalmente se calcula el calor bruto de la combustión [7,9,25].

2.3. Cromatografía de gases

2.3.1. Generalidades

La cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Se requieren tres pasos principales en la separación y la

identificación de los componentes de una mezcla mediante un GC. Estos son [10,26]:

- Inyectar una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
 - Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
 - Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector).
- Durante este proceso se muestran los mensajes de estado del GC y el usuario puede hacer cambios en la configuración de los parámetros mediante el panel de operaciones.

La cromatografía se define como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria [10,26].

En cromatografía de gases, la muestra se inyecta en la fase móvil, la cual es un gas inerte (generalmente He). En esta fase, los distintos componentes de la muestra pasan a través de la fase estacionaria que se encuentra fija en una columna. Actualmente, las más empleadas son las columnas capilares [10,26].

La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico) que se usa como portador de la mezcla [10,26].

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción [10,26].

La adsorción es la retención de una especie química en los sitios activos de la superficie de un sólido, quedando delimitado el fenómeno a la superficie que separa las fases o superficie interfacial. Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la

temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración. La absorción es la retención de una especie química por parte de una masa y depende de la tendencia que tiene ésta a formar mezcla o reaccionar químicamente con la misma [10,26].

Existen muchas maneras de clasificar los métodos cromatográficos. Según, Giddings, se puede clasificar la Cromatografía por sus variantes [10,26]:

- Fase Móvil (puede ser gaseosa, líquida o fluido supercrítico).
- Fase Estacionaria.
- Mecanismo de Retención (tipos de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases).
- Forma de Contacto entre las fases (columna o superficie plana).
- Dimensionalidad.
- Escala Física.
- Gradientes.
- Teorías del proceso Cromatográfico.

2.3.2. Detector

Un detector es un dispositivo para revelar la presencia de las sustancias eluídas a la salida de la columna cromatográfica. Podemos expresar que el detector son los “ojos” de un cromatógrafo. El Detector es un dispositivo capaz de convertir una propiedad física, no medible directamente, en una señal elaborable y ofrecernos información sobre la naturaleza y magnitud de la propiedad física. En cromatografía un detector funciona comparando una propiedad física entre el gas portador puro y el mismo gas portador llevando cada uno de los componentes que previamente se han separado en la columna, esta acción se traduce en una señal tipo eléctrica, que posteriormente se amplificará mediante un registrador gráfico o integrador permitiendo indicar el momento que salen de la columna los componentes [10,26].

2.3.2. Clasificación de los detectores

Estos pueden ser clasificados [10,26]:

❖ *Detectores según su Grado de Selectividad:*

- Universales. Responde a la mayoría de los solutos que pasan por él. Específicos o Selectivos. Exhibe una gran respuesta a un grupo particular de sustancias con un mínimo de respuesta a otras.
- Detectores Destructivos y No destructivos. Esta clasificación, obviamente, es en referencia a si la muestra es destruida o no.

❖ *Detectores según su Modo de Respuesta:*

- Dependientes del Flujo Másico. Producen una señal que es proporcional a la cantidad de soluto que pasa a través de él en la unidad de tiempo, pero es independiente del volumen de gas portador requerido para la elución.
- Dependiente de la Concentración. Dan una señal proporcional a la cantidad de soluto por unidad de volumen de gas portador que pasa a través de él.
- Detectores según el proceso de detección Ionización, Óptico-espectroscópico, Electroquímico.

2.3.3. Cromatograma y su Interpretación

Los siguientes términos son los utilizados en un cromatograma típico y recomendados por la IUPAC [10]:

- Line Base.
- Pico Cromatográfico.
- Base del Pico.

- Área del Pico.
- Altura del Pico.
- Ancho del Pico.
- Ancho del Pico a la mitad de la Altura.
- Medida de la Altura o Área de Pico.

2.4 Espectrometría de masas

La Espectrometría de Masas es una técnica microanalítica usada para identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas. Requiere cantidades pequeñas de muestra y obtiene información característica como el peso y algunas veces la estructura del analito [10,26].

En la Espectrometría de Masas la muestra es ionizada (y por tanto destruida) usando diversos procedimientos para ello. De todos ellos el más usual y/o utilizado es la técnica denominada de Impacto Electrónico consistente en el bombardeo de la muestra (previamente vaporizada mediante el uso de alto vacío y una fuente de calor) con una corriente de electrones a alta velocidad [10,26].

Mediante este proceso, la sustancia pierde algunos electrones y se fragmenta dando diferentes iones, radicales y moléculas neutras. Los iones (moléculas o fragmentos cargados) son entonces conducidos mediante un acelerador de iones a un tubo analizador curvado sobre el que existe un fuerte campo magnético y conducidos a un colector/analizador sobre el que se recogen los impactos de dichos iones en función de la relación carga/masa de los mismos [10,26].

Cada compuesto es único, y cada uno de los compuestos se ionizará y fragmentará de una determinada manera, y en este principio se basa la espectrometría de masas para identificar cada analito [10].

Con la espectrometría de masas somos capaces de proporcionar información acerca de [10]:

- La composición elemental de las muestras de esta se encarga la espectrometría de masas atómico.
- La composición de las moléculas inorgánicas, orgánicas y biológicas.
- La composición cualitativa y cuantitativa de mezclas complejas.
- La estructura y composición de superficies sólidas.
- Las relaciones isotópicas de átomos en las muestras.

2.5 Producción de biodiesel

2.5.1 Transesterificación

La transesterificación es la conversión de un éster en otro diferente. Cuando a un éster se le coloca un exceso de alcohol en presencia de una base puede intercambiar los grupos alcoxilos. La mezcla de alcohol con el catalizador, que por lo regular es hidróxido de sodio, es llamada metóxido. Durante la reparación del metóxido, el NaOH rompe los iones de sodio (+) y el alcohol OH (-), el alcohol absorbe el hidrógeno del metanol para formar agua y deja al CH₃O (-) libre para la reacción [24,27–29].

En la reacción de transesterificación una molécula de alcohol y una molécula éster reacciona en presencia de una base para formar un nuevo éster. Una vez preparado el catalizador, el triglicérido reacciona con 3 moles de metanol, el exceso de metanol asegura una reacción completa. Los 3 carbonos que son atacados por el hidrogeno reaccionan con los iones negativos del alcohol y forman glicerina que es otro producto de la reacción, el otro producto se forma debido a que el CH₃ reacciona con el ácido graso libre para formar un metil éster graso diferente (biodiesel) [24,27–29].

2.5.2. Dilución

En este método de obtención se utiliza el aceite mezclado con gasóleo mineral, lo cual tiene como ventajas su naturaleza líquida y portable, se lo encuentra

fácilmente disponible; los inconvenientes que presenta son: mayor viscosidad, baja volatilidad y reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas [24,27,28].

Al diluir los aceites vegetales con solventes se logra disminuir su viscosidad, así como también se resuelve algunos problemas de rendimiento de los motores de combustión interna tales como la formación de coque de inyección y depósitos de carbón. La viscosidad del aceite se puede reducir mediante la mezcla con etanol puro [24,27,29,30].

2.5.3. Pirolisis

El proceso de pirolisis consiste en la descomposición térmica de una sustancia en otra u otras, en presencia o no de grupos carboxilo, estructuras aromáticas u otros productos gaseosos. Dentro del proceso se tiene el calentamiento en ausencia de aire u oxígeno y la ruptura de enlaces químicos para producir moléculas más pequeñas. Las materias primas más adecuadas para la pirolisis son los aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos [24,27–30].

El craqueo catalítico de aceites vegetales para producir biocombustibles ha sido estudiado [24,27,29].

El aceite de copra y el aceite de palma fueron craqueados para producir gases, líquidos y sólidos con menores pesos moleculares. La fase orgánica condensada fue fraccionada para producir combustibles tales como biogasolina y biodiesel. El combustible líquido producido a partir de la pirolisis tiene componentes químicos similares a los combustibles como el diésel convencional [24,27,29,30].

2.5.4. Microemulsión

El método de microemulsión consiste en una dispersión coloidal de equilibrio de microestructuras, ópticamente isotrópicas con dimensiones generalmente en el rango de 1-150 nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles. Se pueden mejorar las características de pulverización por vaporización explosiva de los constituyentes de bajo punto de ebullición en micelas [24,27,29,30].

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las dos metodologías principales en el desarrollo de esta investigación, la primera consiste en la síntesis de biodiesel a partir de grasas animales y aceites vegetales recolectados en la ciudad de Zacatecas; y la segunda, abarca el diseño y aplicación del método adecuado en el CG/MS para la caracterización del biodiesel.

3.1 Desarrollo del proyecto de investigación

La producción de muestras de biodiesel B100 a escala laboratorio, en condiciones óptimas, se llevó a cabo en dos etapas experimentales continuas, las cuales fueron: (i) la reacción de transesterificación propiamente dicha y, (ii) el refinamiento de las muestras de biodiesel producidas [24,31].

3.1.1. Transesterificación de aceites vegetales y grasas animales catalizadas por bases

- Es necesario, primeramente, la correcta filtración de las grasas y aceites recolectados, ya que éstas contienen residuos sólidos de un tamaño considerable que puede afectar la síntesis del biodiesel. La filtración se realiza con papel filtro, lo cual es suficiente para realizar la correcta separación de los residuos sólidos. En la grasa recolectada en algunas rosticerías de la ciudad solo se realiza este pretratamiento, ya que, debido al método utilizado para su recolección, asegura que no contiene residuos de distinta naturaleza. El aceite es recolectado de una tostadería, y contiene poco residuo de agua, esta se separa por diferencia de densidad [24,31].
- Al aceite se le aplica un segundo pretratamiento, al elevar su temperatura hasta 110°C durante 15 minutos para asegurar la completa evaporación del agua [24,31].

- Para la transformación del aceite y grasa a biodiesel se toma como base 3,5 gr de catalizador por cada litro de materia prima, que en este caso será el NaOH. Se toma este parámetro ya que la grasa de la roscicería no permanece mucho tiempo en el fuego, y esto evita que se generen ácidos grasos libres. Cuando una grasa o aceite permanece mucho tiempo a temperaturas altas, se rompen las cadenas de triglicéridos liberando así ácidos grasos, los cuales son indeseables en la reacción de transesterificación, estos ácidos grasos libres utilizan el catalizador básico para la reacción de saponificación [24,31].
- El enfoque de la investigación será completamente cualitativo, a partir de este análisis se determinará si una vez completada la reacción existen los metilesteres necesarios para su uso en motores [24,31].

3.1.1.1. Materiales y equipo

Para realizar la síntesis en la etapa de producción se utilizan los siguientes reactivos, materiales y equipo:

REACTIVOS:

- Metanol
- NaOH.
- KOH.

MATERIAL Y EQUIPO:

- Vasos de precipitados de 100ml y 50 ml.
- Agitadores magnéticos.
- Charola de plástico.
- Fracos.
- Pipetas Pasteur.
- Plancha de agitación y calentamiento.
- Balanza analítica Ohaus.

3.1.2. Caracterización del biodiesel en GC/MS

- En esta etapa se inyectan en el GC/MS las muestras de biodiesel producidas en el GC/MS con el fin de encontrar la metodología apropiada para la transformación de estas grasas.
- Se inyectan 5 microlitros del biodiesel producido en el laboratorio, el método de análisis en el GC/MS es el siguiente:

La temperatura del inyector y del detector es de 523 K. El volumen de inyección es de 5 μ l. La temperatura inicial del horno es de 343 K durante 2 minutos después de la inyección. Se realiza una rampa de temperatura desde los 70°C hasta los 210°C con un incremento de 40°C/min y desde los 483 K hasta los 503 K con un incremento de 7°C/min, se utiliza este método para garantizar la separación correcta de todos los compuestos de las muestras [8].

- Analizar los cromatogramas para encontrar la muestra con características similares al biodiesel ideal.

3.2. Metodología de experimentación

Para la producción de biodiesel a partir de grasa animal (pollo) y aceite vegetal, se realizaron los siguientes pasos:

- Ejecutar el pretratamiento del aceite, ya que, al dejarlo en reposo, se observa que el agua se separa del aceite quedando en el fondo del recipiente. El pretratamiento se realizó al calentarlo a 110°C durante 15 minutos para eliminar el agua presente en el aceite [9].
- Preparar soluciones de metanol con hidróxido de sodio, tal y como se muestra en la tabla 1. Utilizando la báscula ohas mostrada en la figura 3, con un rango de precisión de 0.0001 gr, se pesa el catalizador para su posterior mezcla con el metanol.



Figura 3. Báscula utilizada para producción de metóxido.

1. Calentar a baño maría el aceite a procesar hasta llegar a una temperatura de 60°C agitando, para garantizar el calentado de manera uniforme.
2. Adicionar el metóxido a la grasa y mezclar a bajas revoluciones.
3. La cantidad de catalizador y de metanol varían en las muestras, ya que es importante encontrar las cantidades adecuadas de estos compuestos para su conversión a biodiesel.

Tabla 1. Datos sobre la producción de muestras de biodiesel.

Catalizador	Cantidad de catalizador	Materia prima	Tiempo de reacción	Cantidad de metanol
NaOH	0.060	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.062	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.064	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.066	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.068	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.070	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.072	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.074	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.076	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.078	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.080	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.082	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.084	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.088	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.1	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.12	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.14	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.16	Aceite/grasa	20 min	5 ml
NaOH	0.2	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.084	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.086	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.088	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.1	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.12	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.14	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.16	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.18	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.19	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.20	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.22	Aceite/grasa	20 min	5 ml
KOH	0.24	Aceite/grasa	20 min	5 ml

Después de la transesterificación se llevó a cabo el proceso de refinamiento del biodiesel. El producto obtenido a partir de la reacción se transfirió a una ampolla de decantación para dar lugar a la separación de las fases de biodiesel y glicerol. El biodiesel separado del glicerol se transfirió a un vaso de precipitados de 150 mL para facilitar la evaporación del metanol remanente. Dicha evaporación se llevó a cabo agitando y calentando a 60°C durante 15 min.

El lavado se realizó agregando agua en una bureta, dejando reposar durante 20 minutos para que arrastre todo resto de jabón que podría haberse formado.

Después del lavado se evaporaron los restos de agua mediante el calentamiento del biodiesel a 110°C durante 20 min y agitando a velocidad mínima. Luego de la evaporación del agua, y una vez enfriado el biodiesel, éste se transfirió a un frasco de vidrio ámbar para evitar reacciones fotoquímicas (por efecto de la luz) o con el plástico, esto para su resguardo y posterior análisis.

En la tabla 1 se encuentran las diferentes cantidades y tipo de catalizador a utilizar, el metanol se utilizó de manera constante al 25% del total del aceite a convertir.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tal y como anteriormente se señaló la síntesis de muestras de biodiesel *B100* (libre de aditivos) en el laboratorio en condiciones experimentales óptimas, se llevó a cabo mediante una reacción de transesterificación catalizada por base, principalmente se llevó a cabo con grasa que se obtuvo de las rosticerías de la Ciudad de Zacatecas, empleando metanol e hidróxido de potasio y sodio. Sin embargo, para encontrar las condiciones experimentales óptimas en las que se llevaría a cabo la reacción de transesterificación, se hizo uso del diseño experimental como técnica estadística para evaluar el efecto de las variables involucradas en dicha reacción sobre el rendimiento de la misma. Para este fin, se empleó un diseño factorial completo con dos factores y dos niveles, usando como factor respuesta el porcentaje de rendimiento de la reacción de transesterificación. Dicho porcentaje se define como la cantidad en gramos de ésteres alquílicos de ácidos grasos producidos a partir de 20 ml de aceite y grasa.

El estudio es realizado para la optimización de las variables incluidas que son el tipo y concentración del catalizador, los valores de las demás variables involucradas en la transesterificación como el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, la velocidad de agitación y la relación molar metanol-aceite, se mantuvieron constantes según los valores reportados en otros estudios para estas variables.

De las muestras obtenidas solo 12 mostraron una conversión aparentemente buena, a las cuales se les realizaron una serie de pruebas con el fin de garantizar la calidad óptima para su uso en motores. Las muestras que hicieron la conversión óptima se presentan en la tabla 2, y están nombradas de acuerdo a su número de muestra y la fecha de producción.

M1

Número de muestra

-07-02-19

Fecha de producción

Tabla 2. Tipo y cantidad de catalizador utilizados en las muestras que hicieron buena conversión a biodiesel.

Muestra	Catalizador	Cantidad de catalizador (gr)	Materia prima
M3-09-02-19	KOH	0.19	aceite
M1-09-02-19	NaOH	0.14	aceite
M2-09-02-19	KOH	0.14	aceite
M4-09-02-19	NaOH	0.12	aceite
M7-07-02-19	NaOH	0.088	aceite
M3-27-01-19	NaOH	0.082	aceite
M2-27-01-19	NaOH	0.078	aceite
M3-21-01-19	NaOH	0.078	grasa
M3-18-01-19	NaOH	0.074	grasa
M1-16-01-19	NaOH	0.074	grasa
M3-16-01-19	NaOH	0.074	grasa
M2-16-01-19	NaOH	0.074	aceite
M2-18-01-19	NaOH	0.07	aceite
M4-14-01-19	NaOH	0.07	grasa
M4-07-02-19	NaOH	0.066	aceite
M3-07-02-19	NaOH	0.064	aceite
M2-07-02-19	NaOH	0.062	aceite
M1-07-02-19	NaOH	0.06	aceite

La calidad del biodiesel depende del aceite o grasa de partida, así como del contenido de agua, impurezas insaponificables, ceras, acidez, contenido en fósforo, estabilidad a la oxidación e índice de yodo distribuido en los de ácidos grasos. Sin embargo, los parámetros más importantes para garantizar una producción de biodiesel de buena calidad son el contenido de agua, metanol y acidez. Por ejemplo, un exceso de agua en el biodiesel provoca: Reacciones de hidrólisis (aparición de ácidos grasos libres). En el motor, problemas de corrosión además de crecimientos bacteriológicos (obstrucción de filtros y aparición de trazas de H₂SO₄).

4.1. Viscosidad Dinámica y Cinemática

Los líquidos, a diferencia de los sólidos, tienen la capacidad de fluir, es decir, si se pone en movimiento a un líquido, éste al moverse, trata de permanecer todo junto, y es precisamente atribuida a su virtud de ser viscosos. La viscosidad es la resistencia a separarse por parte de las moléculas que conforman un líquido, es decir, es la oposición de un fluido a deformarse, y esta oposición es debida a las fuerzas de adherencia que tienen las moléculas de un líquido o fluido con respecto a las otras moléculas del mismo líquido.

Para calcular las viscosidades se utilizó la técnica del capilar, la cual se realiza de la siguiente manera:

- Se vierten en una bureta 8 ml de agua aproximadamente, alcanzando una longitud capilar de 17 cm. Con la siguiente fórmula se calcula la viscosidad dinámica de cualquier líquido. La bureta utilizada se muestra en la figura 4.



Figura 4: Bureta utilizada para calcular viscosidad dinámica.

$$\eta = \frac{\pi \rho_l g h R^4 t}{8 v l}$$

η =Viscosidad dinámica.

R= radio interno de bureta

ρ_l = densidad del biodiesel.

t= tiempo de vaciado

g= gravedad.

l= longitud capilar

v= volumen del líquido.

- Para calibrar la técnica del capilar utilizada en el cálculo de la viscosidad del biodiesel fue necesario utilizar el estándar conocido correspondiente a la viscosidad el agua. En tabla 3, se muestra la viscosidad dinámica del agua a diferentes temperaturas, la temperatura en el laboratorio al momento de realizar el experimento se encontraba a 26°C.

Tabla 3. Viscosidad dinámica del agua a diferentes temperaturas.

T(°C)	Viscosidad (kg/m.s)	T(°C)	Viscosidad (kg/m.s)
0	0.001792	14	0.00117
1	0.001731	15	0.001139
2	0.001674	16	0.001109
3	0.00162	17	0.001081
4	0.001569	18	0.001054
5	0.00152	19	0.001028
6	0.001473	20	0.001003
7	0.001429	21	0.000979
8	0.001386	22	0.000955
9	0.001346	23	0.000933
10	0.001308	24	0.000911
11	0.001271	25	0.000891
12	0.001236	26	0.000871
13	0.001202	27	0.000835

Obtenido el dato de la viscosidad dinámica del agua, su densidad, la longitud capilar y el tiempo que tarda en vaciar la bureta, se determinó que el radio del capilar fue de 0.685 mm.

La calibración del capilar muestra un pequeño margen de error de $\pm 0.2\%$ en relación a los valores teóricos a 26°C. Según la Norma de Ensayo UNE EN ISO 3104 los valores límite de la viscosidad del biodiesel están entre los 3.50 y 5.00 mm²/s a 40 °C. En la tabla 4 se muestran los datos obtenidos de viscosidad dinámica y cinemática de las muestras de biodiesel obtenidas a partir de la variación del tipo y cantidad del catalizador.

Tabla 4. Viscosidad dinámica y cinemática del biodiesel sintetizado a 26°C.

Muestra	η (kg/m.s)	V_c (mm ² /s)
Agua	0.000870016	0.87263387
M1-07-02-19	0.002894099	3.28893556
M2-07-02-19	0.002817151	3.24841012
M3-07-02-19	0.002532481	2.8864132
M4-07-02-19	0.002543933	2.91327838
M6-07-02-19	0.001587338	1.85779553
M7-07-02-19	0.002041703	2.38143887
M1-09-02-19	0.001549536	1.75306686
M2-09-02-19	0.002387928	2.79443411
M3-09-02-19	0.001519946	1.79996709
M4-09-02-19	0.001467553	1.68112282
M2-27-01-19	0.00203961	2.38553695
M3-27-01-19	0.002351001	2.72658814
M3-21-01-19	0.001186091	1.3947452
M2-18-01-19	0.001804605	2.10914433
M3-18-01-19		
M1-16-01-19	0.001243022	1.62895363
M2-16-01-19		

Los espacios vacíos corresponden a valores no obtenidos debido a la poca cantidad de muestra obtenida durante la síntesis.

Según el cambio de viscosidad encontrado por la técnica del capilar, las muestras con viscosidad mayor fueron las sintetizadas con 0.1963 gr de KOH, 0.14 gr de NaOH, obteniendo una viscosidad cinemática de 3.289 y 3.2484 mm²/s, respectivamente. Se puede determinar, que la síntesis del biodiesel, a partir de

aceites vegetales y grasas animales, requiere de un aumento en el catalizador para así obtener un biodiesel de mejor calidad. El catalizador con el cual se obtiene un mayor rendimiento en la reacción es el NaOH, y una de sus grandes ventajas es su menor precio, garantizando con ello un bajo costo en la producción del biodiesel.

4.2. Densidad

La densidad es una magnitud escalar referida a la cantidad de masa en un determinado volumen de una sustancia o un objeto sólido.

La densidad se calcula con la siguiente formula:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Donde ρ es la densidad, m es la masa y v es el volumen.

Y los valores límite de la densidad según la normativa de ensayo EN ISO 3675 están entre los 860 y 900 Kg/m³ a 15°C.

Como se puede observar en la tabla 5 todas las muestras tienen una excelente densidad.

Tabla 5. Densidades de las muestras.

Muestra	Densidad (Kg/m ³)
m1-070219	879.95
m2-070219	867.24
m3-070219	877.38
m4-070219	873.22
m6-070219	854.42
m7-070219	857.34
m1-090219	883.9
m2-090219	854.53
m3-090219	844.43
m4-090219	872.96
m2-270119	854.99
m3-270119	862.25
m3-210119	850.4
m2-180119	855.61
m3-180119	862.56
m1-160119	763.08

Con los valores de las viscosidades y las densidades es posible detectar las muestras que son de buena calidad.

Con los índices de viscosidad encontrados se continua con los análisis de las muestras M1-16-01-19, M2-07-02-19, M1-07-02-19 y M2-09-02-19.

4.3. Acidez

Los valores altos de acidez indican la presencia de ácidos grasos libres y de ácidos inorgánicos. Los valores altos de acidez provocan corrosión en diversas partes del motor, aumento de la velocidad de degradación del biodiesel.

El PH de un biodiesel de buena calidad está entre 6.5 y 7.5, los PH de las muestras seleccionadas se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. PH de las muestras.

Muestra	PH
M1-16-01-19	8.334
M2-07-02-19	7.353
M1-07-02-19	7.221
M2-09-02-19	7.89

El PH se midió con un potenciómetro de la marca Laqua Horiba mostrado en la figura 5.

4.4. Análisis de espectrometría de masas

Los espectros que se analizarán serán de las muestras que presentaron una mejor viscosidad, ya que son los que tienen mayor calidad.

Para el análisis de los espectros se tomarán 4 ácidos clave presentes en biodiesel listo para utilizarse en máquinas. Los ácidos que se analizaron son mostrados en la tabla 7.

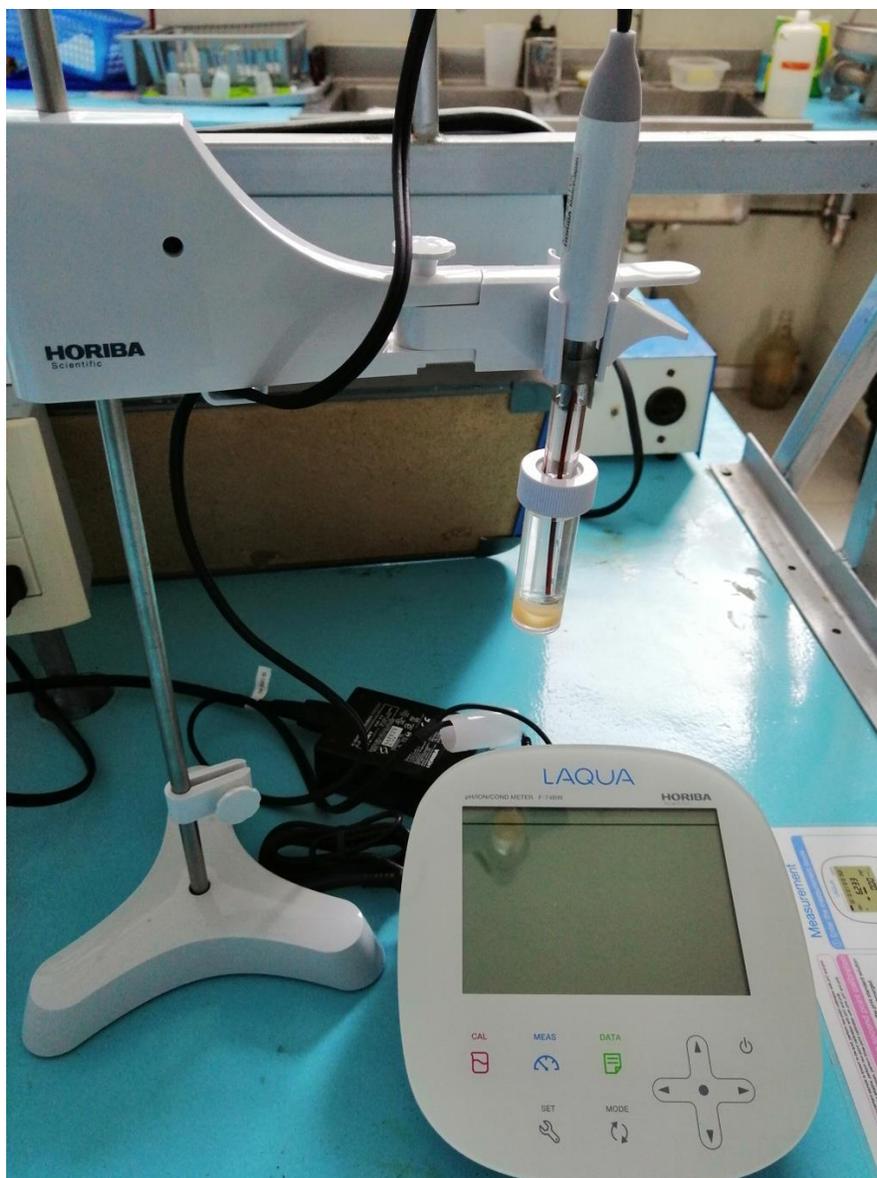


Figura 5. Potenciómetro

Las gráficas de las figuras 6-10 muestran la variación del comportamiento del catalizador en la producción de los 3 ácidos analizados.

Valores altos de metanol indican que éste no se ha eliminado correctamente durante el proceso. Restos de metanol en el biodiesel provocan baja temperatura de inflamación, baja viscosidad y alta densidad, lo cual conlleva a la corrosión en piezas de aluminio y zinc.

Tabla 7. Ácidos grasos presentes en el biodiesel.

Muestra	Ácido eicosanoico	Ácido hexadecanoico	Ácido octadecenoico
M3-09-02-19	0	2,415,424,396	2,272,883,897
M1-09-02-19	29,928,736	0	3,318,384,391
M2-09-02-19	365,537,590	0	7,352,395,306
M4-09-02-19	0	2,317,868,224	165,647,364
M7-07-02-19	0	0	2,776,346,718
M3-27-01-19	2,158,829,811	17,672,114	203,007,171
M2-27-01-19	1,269,025	2,147,483,647	5,271,483,035
M3-21-01-19	1,956,434,246.00	2,259,101,746	821,617,052
M3-18-01-19	2,039,114,962	0	8,551,806,491
M1-16-01-19	0	2,355,789,790	5,784,264,219
M3-16-01-19	0	2,212,516,732	499,829,286
M2-16-01-19	48,126,444	4,918,042,984	640,282,570
M2-18-01-19	2,318,732,770	5,249,470,763	2,894,219,234
M4-14-01-19	0	1,701,540,894	102,185,453
M4-07-02-19	0	661,689,138	4,779,007,620
M3-07-02-19	0	0	2,876,498,636
M2-07-02-19	0	0	4,352,501,835
M1-07-02-19	0	6,748,033,446	115,800,115

Los contenidos de mono-glicéridos y di-glicéridos, ambos parámetros dependen del proceso de transesterificación, e indican reacción incompleta, ya que son restos de aceite que no han terminado de reaccionar. Valores altos de mono-glicéridos y di-glicéridos provocan depósitos en los inyectores y cilindros. Los mono-glicéridos tienen un punto de fusión alto y una solubilidad baja, por lo que se cristalizan si no se mantiene el biodiesel a alta temperatura.

Los altos Contenido de triglicéridos depende exclusivamente del proceso de transesterificación. Un valor alto de triglicéridos indica la presencia de aceite o grasa sin reaccionar, provocando una alta viscosidad del biodiesel, así como depósitos en cilindros y válvulas. El contenido de glicerol libre depende del proceso de producción de biodiesel. Los valores altos de glicerina indican una mala decantación y lavado del biodiesel. La presencia de glicerina provoca incremento en las emisiones de aldehídos y acroleína [10].

ACIDO HEXADECANOICO EN ACEITE NAOH Y NOH

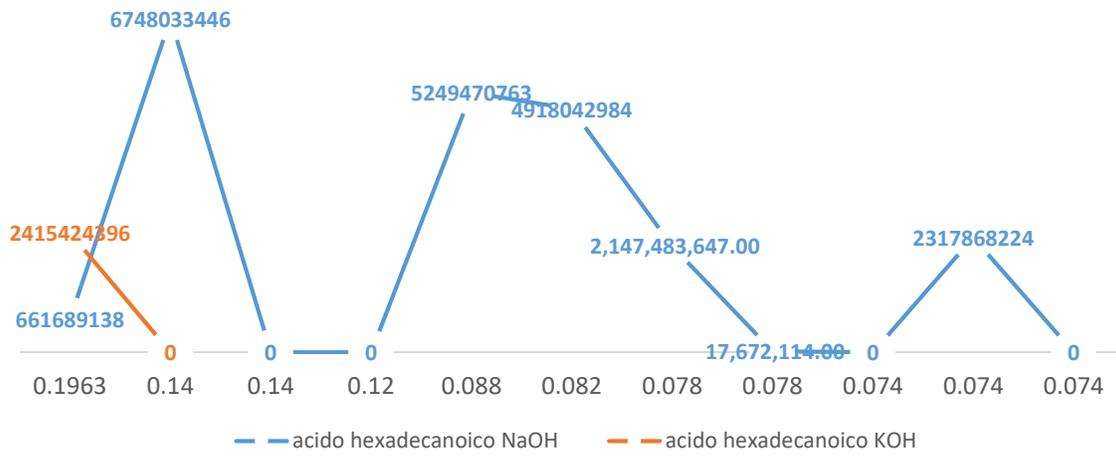


Figura 6. Producción de metil éster de ácido palmítico en las muestras.

ACIDO EICOSANOICO EN ACEITE NAOH Y KOH

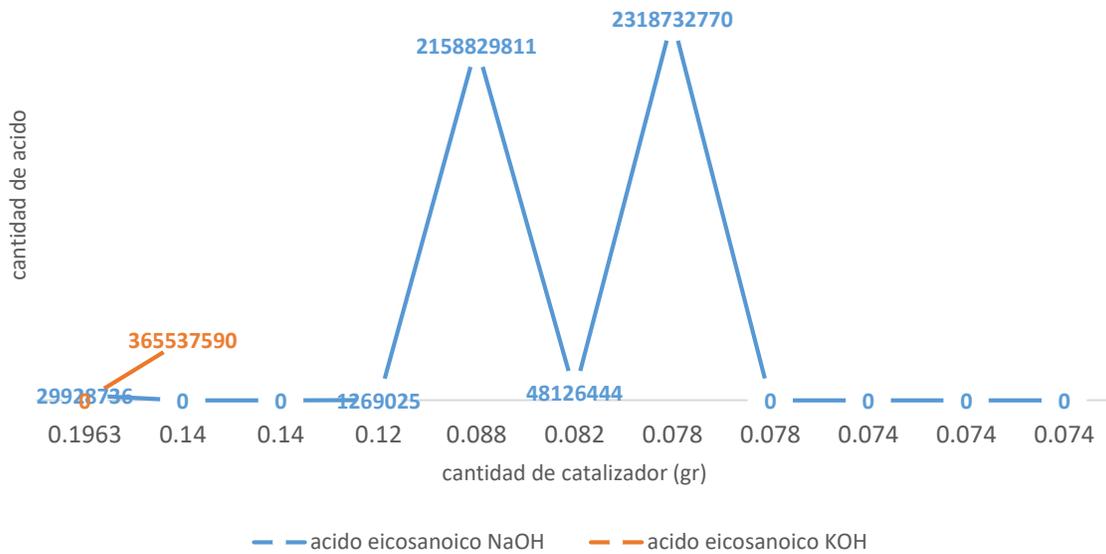


Figura 7. Producción de metil éster de ácido araquidico en las muestras.

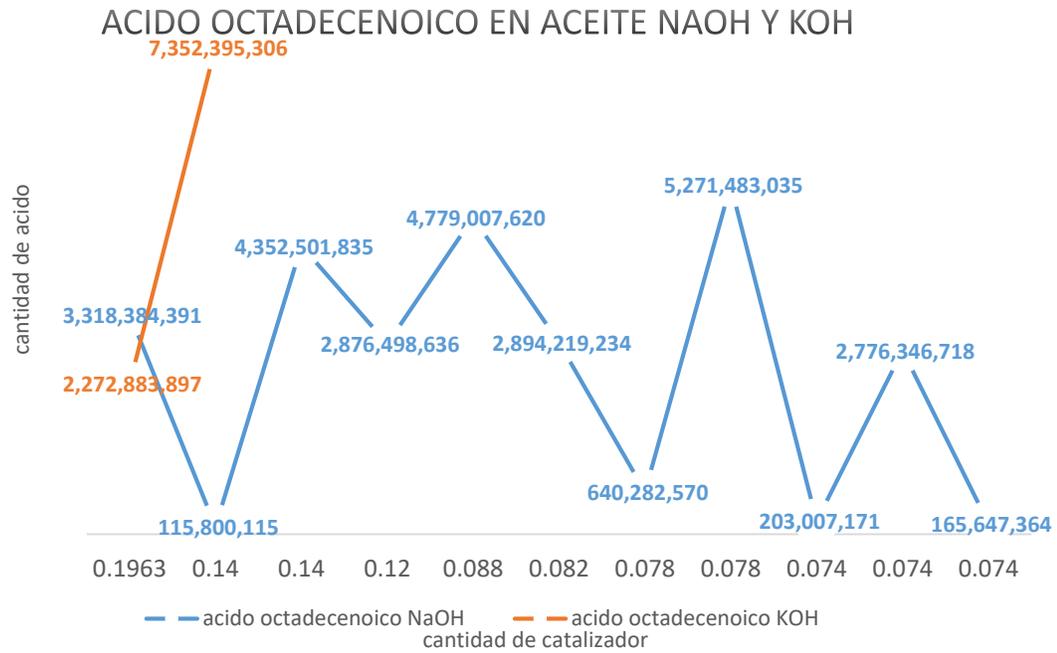


Figura 8. Producción de metiléster de ácido oléico en las muestras.

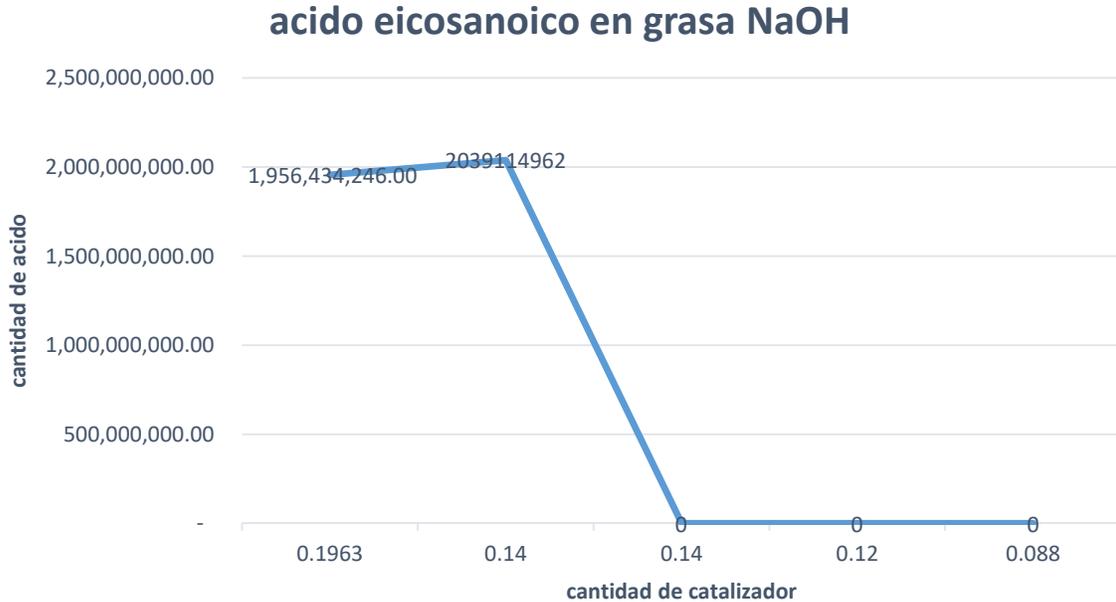


Figura 9. Producción de metiléster de ácido palmítico en las muestras de la grasa.

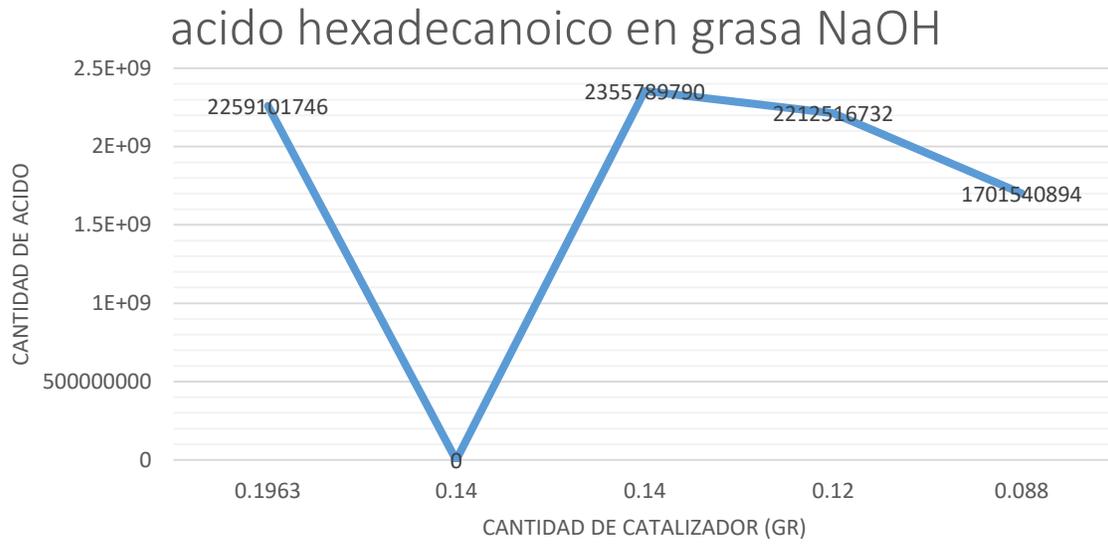


Figura 10. Producción de metiléster de ácido araquídico en las muestras de la grasa.

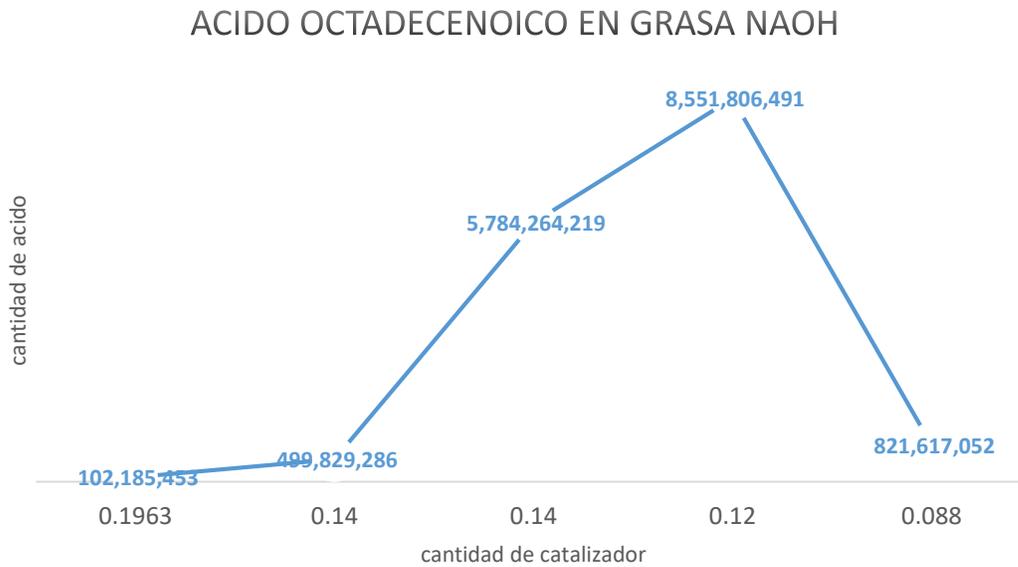


Figura 11. Producción de metiléster de ácido oléico en las muestras de la grasa.

La tabla 7 muestra valores de numero de cetano de algunos de los ácidos grasos más comunes.

Tabla 7. Índices de cetano para algunos ácidos grasos.

Ácido graso	Número de cetano
Laurico	61.1
Mirístico	69.9
Palmítico	76.6
Esteárico	85.9
Oleico	56.9
Linoleico	39.2
linoleico	28.0
Araquidico	26.0

Los metilesteres que se analizan se presentan en los espectros mostrados en las figuras 13, 16 y 18.

4.4.1. Muestra M1-16-01-19

El espectro de la muestra se muestra en la figura 12. Los espectros se analizaron en un GC/MS de la marca HP de la serie 6890 mostrado en la figura 14.

En el espectro se observa una buena conversión a biodiesel, en el espectro se pueden apreciar rastros de diglicéridos y monoglicéridos, lo que nos proporciona información relevante sobre la conversión incompleta a biodiesel, en este caso una de las soluciones al problema es el aumento en la cantidad de metanol.

En esta muestra no se detecta ácido eicosanoico, lo hace de buena calidad ya que el ácido eicosanoico presenta un bajo número de cetano comparado con el diésel convencional, una alta cantidad este metil éster disminuye la calidad del biocombustible, de acuerdo con la tabla 7.

La muestra contiene una alta cantidad de ácido hexadecanóico y octadecenóico los cuales son de buena calidad y índice de cetano. Es una de las muestras que presentan mayor cantidad de ácido octadecenoico.

En la figura 12 se muestra el biodiesel producido a partir de la grasa de pollo.



Figura 12. Muestra de biodiesel M1-16-01-19.

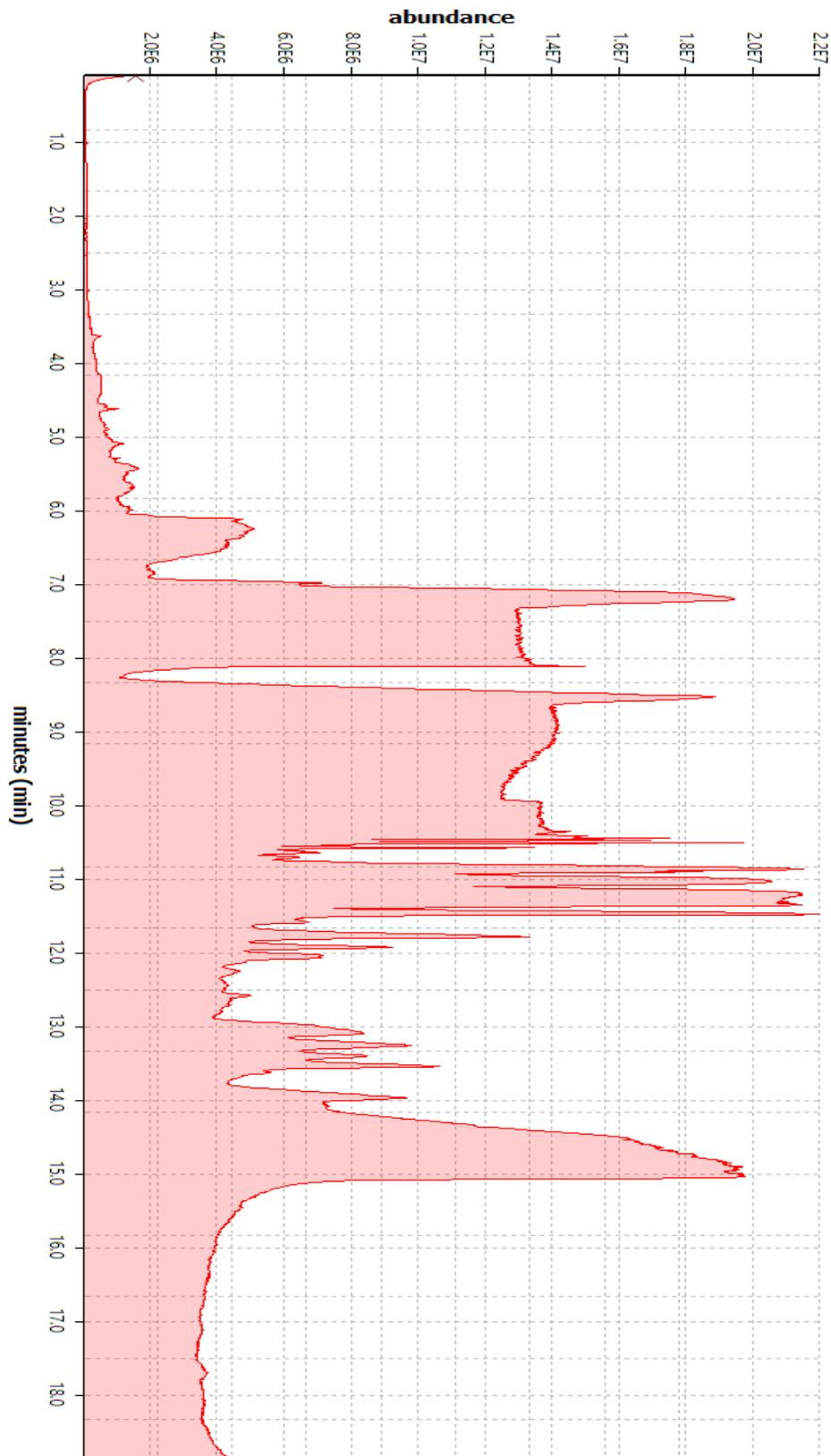


Figura 13. Espectro GC/MS de la muestra M1-16-01-19.

El análisis de las muestras se realizó con ayuda del software openchrom, el cual nos muestra los picos de mayor interés que son los que presentan un cambio en la retención que hay que considerar, la mayoría de los picos son metilésteres.



Figura 14. GC/MS utilizado en el análisis de las muestras.

Para calcular la cantidad de metilésteres presentes en cada pico detectado por el software openchrom, es necesario sacar el área bajo la curva, y de esta manera encontramos la variación en la producción de metilésteres en las muestras cuando preparamos el metóxido con diferente cantidad de catalizador, notar que las cantidades de incremento entre una muestra y otra son mínimas, y aun así existe una gran variación en la producción.

4.4.2. Muestra M2-07-02-19

Está muestra es la más constante en la producción de metilésteres, ya que no se produjo metiléster de ácido eicosanóico ni hexadecanóico, el metil éster con mayor producción fue el octadecenóico, aunque la cantidad fue mínima, esto nos indica

que en la reacción fue incompleta, es de buena calidad, el tiempo de almacenamiento puede traer problemas. El espectro se muestra en la Figura 16. Se observa que a partir del minuto 18, aproximadamente, se detecta el ácido octadecenoico y no se detecta algún otro ácido al analizar los picos más representativos con el software de apoyo openchrom. En la figura 15 presenta el biodiesel resultante de la muestra.



Figura 15. Muestra de biodiesel M2-07-02-19.

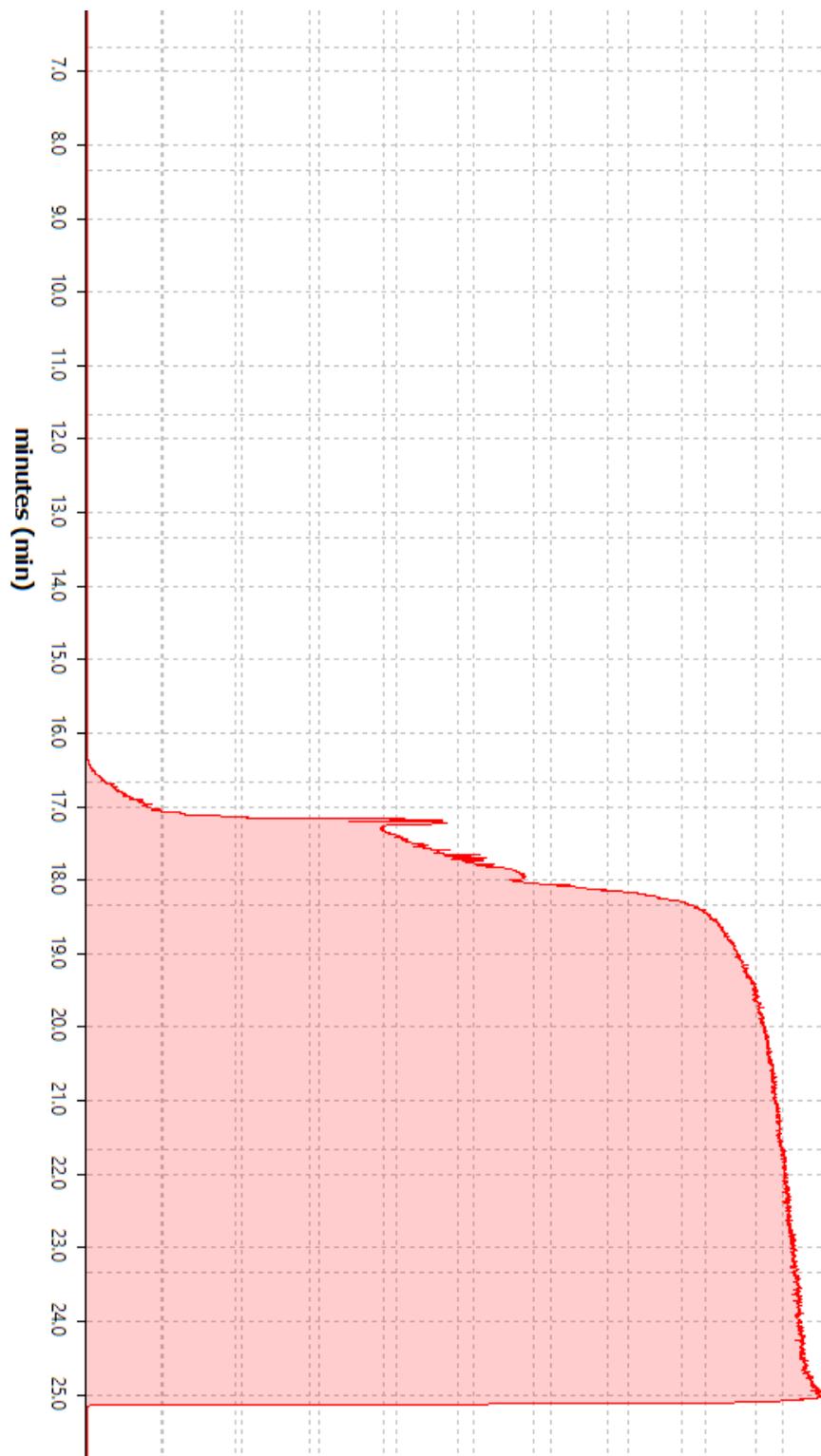


Figura 16. Espectro GC/MS de la muestra M2-07-02-19.

4.4.3. Muestra M1-07-02-19

La muestra presenta excelente producción de metil éster de ácido hexadecanóico y muy poca cantidad de metiléster de ácido octadecenóico, lo cual hace un biodiesel de buena calidad. En las figuras 17 y 18 se muestran el biodiesel y el espectro respectivamente.

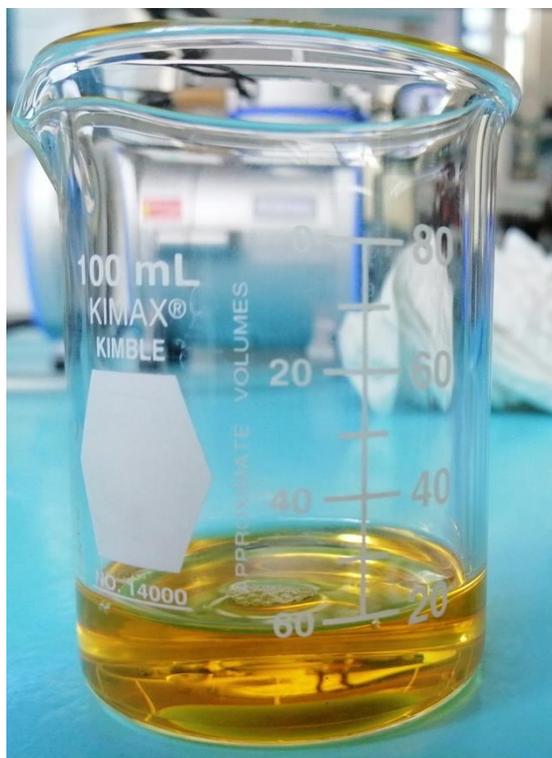


Figura 17. Biodiesel de la muestra M1-07-19.

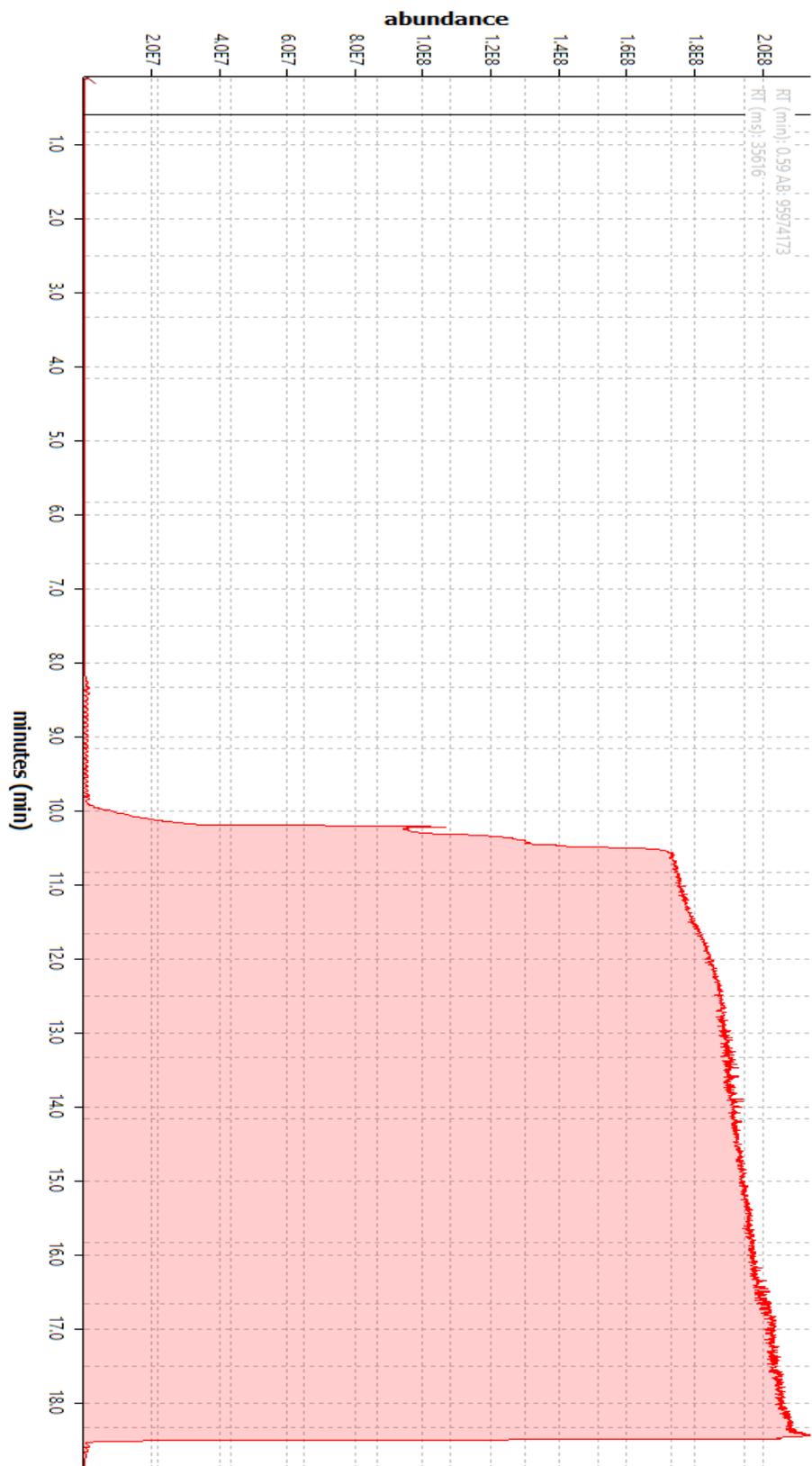


Figura 18. Espectro GC/MS de la muestra M1-07-02-19.

4.4.4. Muestra M2-09-02-19

Es la muestra que presenta mejor calidad de biodiesel por la excelente cantidad de metilésteres producidos del ácido octadecenoico y la baja cantidad de ácido eicosanoico, la densidad es la que mejor se adapta al diésel convencional, haciendo posible la combinación de éstos para un mejor funcionamiento del motor. En las figuras 19 y 20 se muestran el biodiesel y su espectro respectivamente.

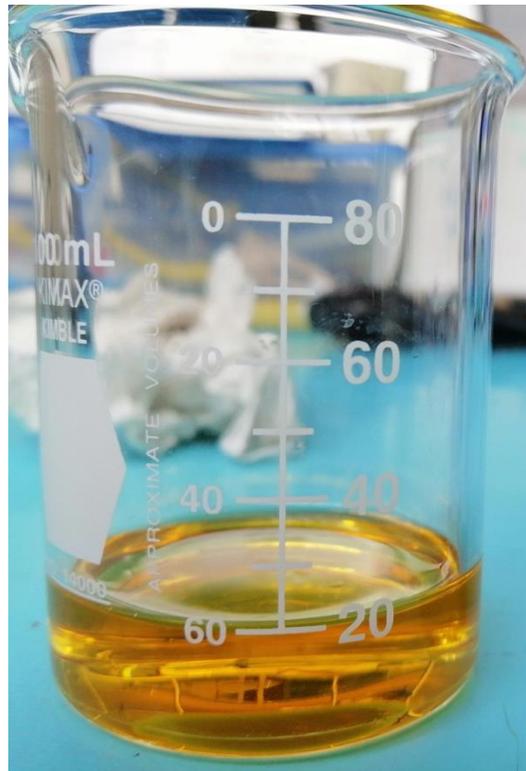


Figura 19. Biodiesel de la muestra M2-09-02-19.

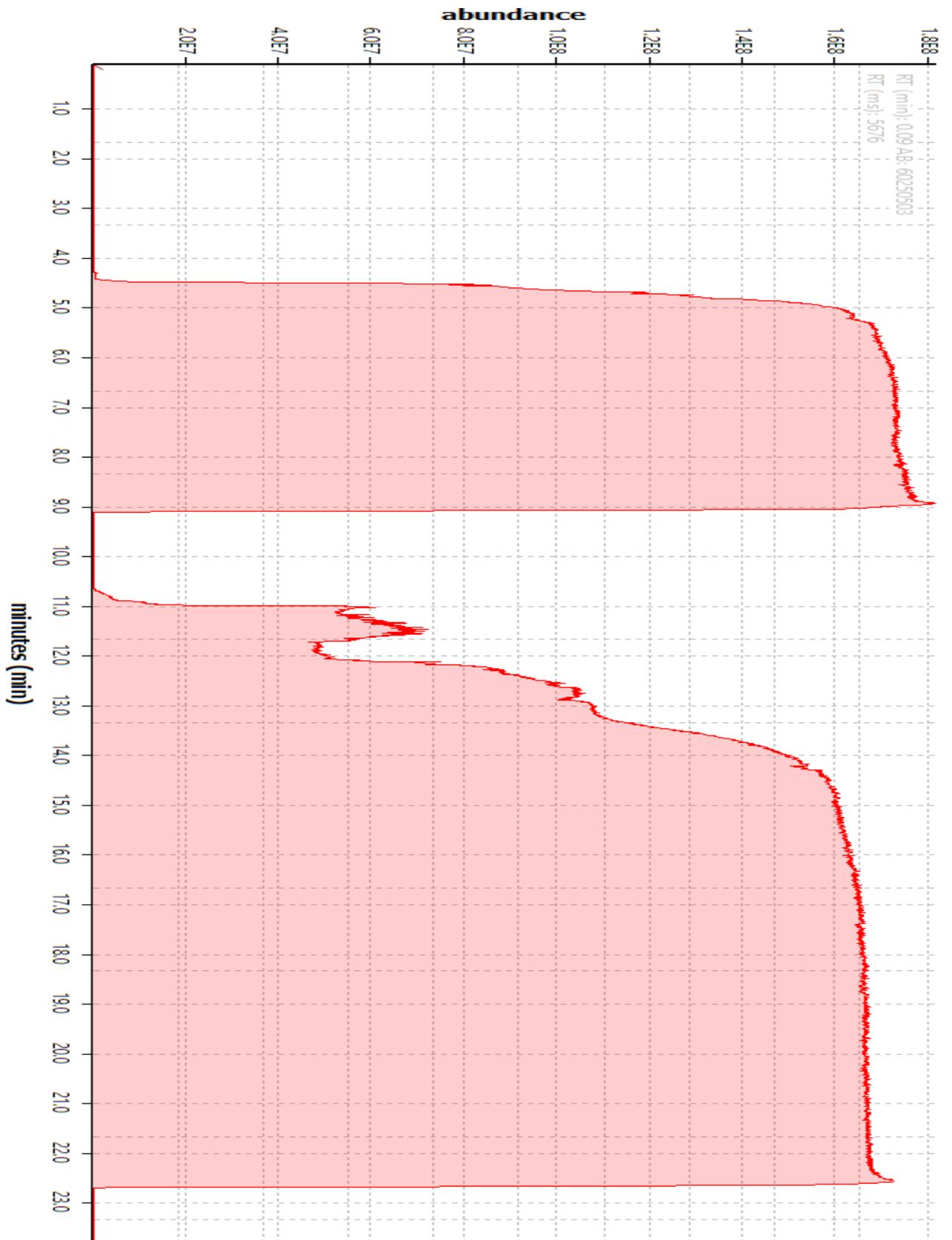


Figura 20. Espectro GC/MS de la muestra M2-09-02-19.

Analizando las muestras aún se detectan, en ciertos puntos, de los espectros restos de monoglicéridos que no alcanzaron a convertirse en biodiesel, un espectro encontrado se muestra en la Figura 21, que es el espectro ácido hexadecanoico, 2,3-dihydroxypropyl éster.

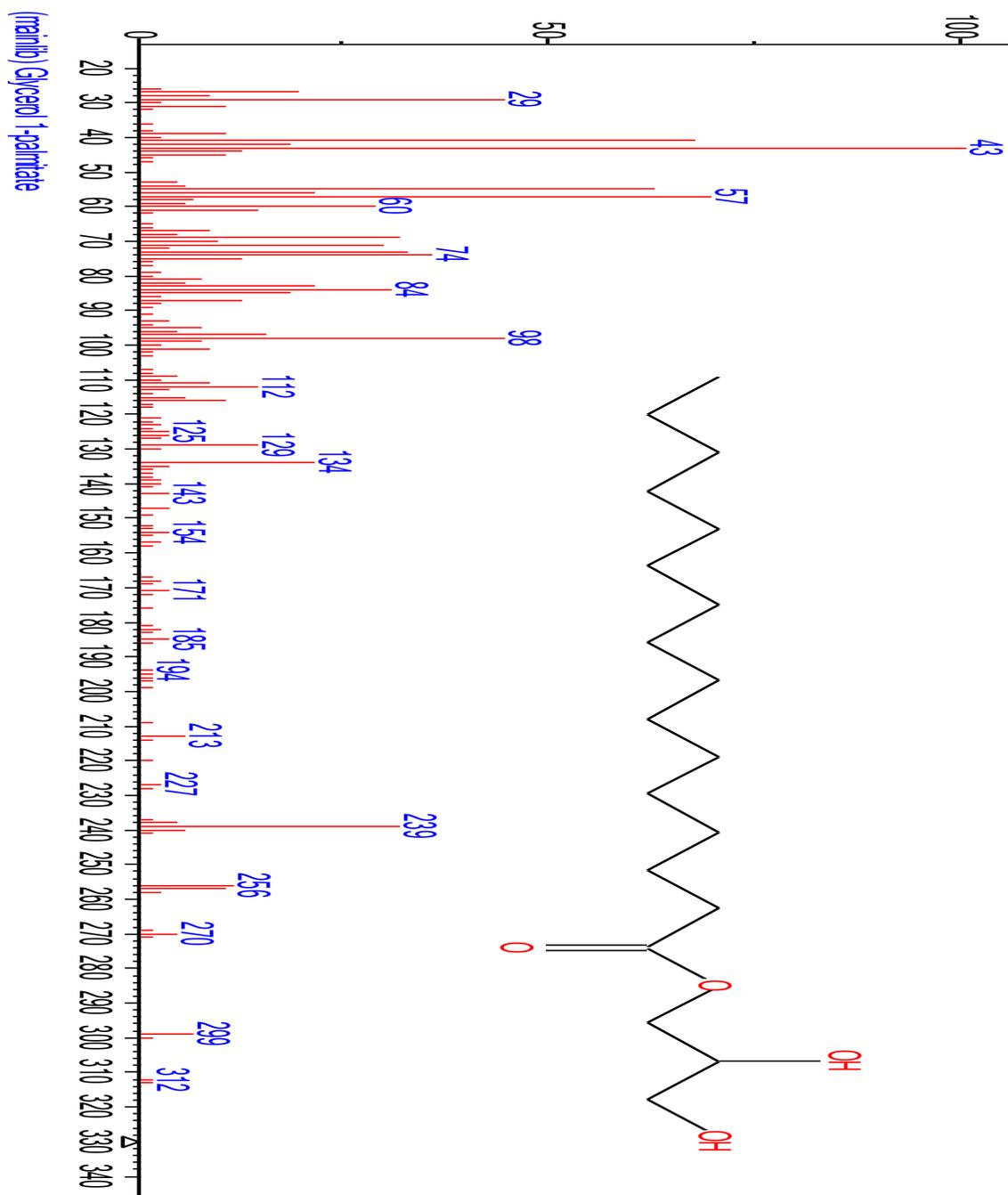


FIGURA 21. Espectro de monoglicérido ácido hexadecanoico en las muestras.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos mostrados en este estudio se puede concluir que a partir de la variación de la cantidad y tipo de catalizador es posible la obtención de biodiesel de buena calidad, donde las muestras han sido obtenidas a partir de aceites vegetales y grasas animales reciclados de pollerías. La proporción de catalizador con mayor capacidad de producción de biodiesel fue 0.1963 gramos de KOH, sin embargo, el mejor desempeño catalítico fue del NaOH en comparación al KOH, empleando 0.14 gramos de cada catalizador. Donde los parámetros de densidad, viscosidad, acidez y abundancia de biodiesel fueron determinados.

Es por ello, que para garantizar biodiesel de calidad y que pueda ser utilizado en automóviles eficientemente es imprescindible el control de las materias primas (aceites y/o grasas) y del biodiesel producido.

Las muestras presentan buena densidad y su viscosidad es aceptable, el biodiesel de las muestras elegidas como las mejores aun presentan diglicéridos y monoglicéridos, mostrando con ello que la reacción está incompleta.

Las muestras que se hicieron con los valores posteriores en la cantidad de catalizador comienzan a producir grumos jabonosos, lo cual hace que el biodiesel ya no sea apto y el lote ya no es funcional como combustible. Para posteriores trabajos es necesario crear otro catalizador que aumente la eficiencia de la reacción y con un bajo costo, como es el caso del NaOH, para hacer más competitivo este biocombustible con el diésel convencional.

Las muestras seleccionadas para el análisis espectrométrico son de buena calidad, presentan algunos restos de glicerina y metanol, esto debido a que el método de lavado utilizado no fue el correcto, es necesario trabajar en un método más eficiente o dejar reposar las muestras por un tiempo mayor, ya que al analizar en el GC/MS aún se ven restos de glicerina, lo que nos indica que la reacción aun continua siendo muy lenta.

Las muestras tienen en general un buen aspecto, densidad, viscosidad y excelente producción de metilésteres, la muestra M1-16-01-19 es la de mejor calidad en cuanto a producción de metilésteres, la viscosidad es un poco baja, pero al combinarlo con el diésel convencional, en principio, es funcional.

La muestra M2-09-07-19 presenta una producción de metiles esterres de baja calidad, la cual puede contrarrestarse mezclando con el diésel convencional.

Futuras investigaciones de estos aceites y grasas recolectadas en la ciudad de zacatecas podrían arrojar resultados excelentes, incluso, podrían superar la calidad del diésel convencional, ya que los metilésteres producidos en esta investigación tienen mayor índice de cetano que el diésel convencional, entre más alto es el índice de cetano el combustible es de mejor calidad.

La altura en la ciudad de Zacatecas es un factor muy importante en la combustión, ya que existe menos cantidad de oxígeno, por lo tanto, son necesarios combustibles que exploten de manera más fácil, entre más grande el índice de cetano mayor facilidad de combustión tiene. El biodiesel producido es una gran alternativa para la industria minera y de la construcción, ya que sus máquinas presentan bajas eficiencias a causa del poco oxígeno presente, el biodiesel contrarresta esta desventaja.

La cantidad y tipo de metiles esterres producidos dependen de la cantidad de catalizador, entre más catalizador agregamos los metiles esterres de baja calidad comienzan a aparecer lo que produce una menor calidad de biodiesel en cuanto índice de cetano.

Las muestras produjeron metiles esterres en el aceite desde una cantidad de catalizador de 0.068 gr hasta 0.20 gr con NaOH y con KOH desde 0.14 gr hasta 0.1963 gr. Algunas de las muestras empezaron a producir grumos jabonosos a partir de 0.074 gr, esto debido a que el mezclador magnético utilizado era de mayor tamaño provocando una agitación más turbulenta. Por lo tanto, una futura investigación es la velocidad de agitación como parámetro principal en la producción de biodiesel con estas materias primas.

Las muestras a partir de grasa de rosticería mostraron un rango más pequeño a comparación del aceite, el rango va desde 0.070 gr hasta 0.074 gr con NaOH como catalizador y con KOH no hubo resultados favorables ya que todas las muestras produjeron jabón. Otro punto importante es que el KOH como catalizador aumenta la conversión de metiles esterres con bajo índice de cetano.

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS

- [1] M. Canakci, J. Van Gerpen, BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS, *Am. Soc. Agric. Eng. ISSN. 44* (2001) 1429–1436.
- [2] A.N. Phan, T.M. Phan, Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel. 87* (2008) 3490–3496. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.008.
- [3] M. Naik, L.C. Meher, S.N. Naik, L.M. Das, Production of biodiesel from high free fatty acid Karanja (*Pongamia pinnata*) oil, *Biomass and Bioenergy. 32* (2008) 354–357. doi:10.1016/j.biombioe.2007.10.006.
- [4] S.V. Ghadge, H.R. Ñ, Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, *28* (2005) 601–605. doi:10.1016/j.biombioe.2004.11.009.
- [5] S.V. Ghadge, H. Raheman, Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology, *Bioresour. Technol. 97* (2006) 379–384. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.014.
- [6] G. Knothe, K.R. Steidley, Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, *Fuel. 84* (2005) 1059–1065. doi:10.1016/j.fuel.2005.01.016.
- [7] S.K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renew. Sustain. Energy Rev. 16* (2012) 143–169. doi:10.1016/j.rser.2011.07.143.
- [8] P.T. Vasudevan, Æ.M. Briggs, Biodiesel production — current state of the art and challenges, *J Ind Microbiol Biotechnol.* (2008) 421–430. doi:10.1007/s10295-008-0312-2.
- [9] S.A. Basha, K.R. Gopal, S. Jebaraj, A review on biodiesel production , combustion , emissions and performance, *13* (2009) 1628–1634. doi:10.1016/j.rser.2008.09.031.
- [10] L.C. Meher, D.V. Sagar, S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review, *Renew. Sustain. Energy Rev. 10* (2006)

- 248–268. doi:10.1016/j.rser.2004.09.002.
- [11] A. Martins, N.S. Caetano, T.M. Mata, Microalgae for biodiesel production and other applications : A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14. 14 (2010) 217–232. doi:10.1016/j.rser.2009.07.020.
- [12] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, *Fuel*. 84 (2005) 335–340. doi:10.1016/j.fuel.2004.09.016.
- [13] X. Miao, Q. Wu, Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 841–846. doi:10.1016/j.biortech.2005.04.008.
- [14] X. Meng, J. Yang, X. Xu, L. Zhang, Q. Nie, M. Xian, Biodiesel production from oleaginous microorganisms, *Renew. Energy*. 34 (2009) 1–5. doi:10.1016/j.renene.2008.04.014.
- [15] P.M. Schenk, S.R. Thomas-hall, Second Generation Biofuels : High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production, *Bioenerg. Res.* (2008) 20–43. doi:10.1007/s12155-008-9008-8.
- [16] H. Xu, X. Miao, Q. Wu, High quality biodiesel production from a microalga *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters, 126 (2006) 499–507. doi:10.1016/j.jbiotec.2006.05.002.
- [17] S.V. Ranganathan, S.L. Narasimhan, An overview of enzymatic production of biodiesel, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3975–3981. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.060.
- [18] T. Tan, J. Lu, K. Nie, L. Deng, F. Wang, Biodiesel production with immobilized lipase : A review, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 628–634. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.05.012.
- [19] M. Canakci, J. Van Gerpen, BIODIESEL PRODUCTION VIA ACID CATALYSIS, *Am. Soc. Agric. Eng.* 42 (1999) 1203–1210.
- [20] D. Pimentel, T.W. Patzek, Ethanol Production Using Corn , Switchgrass , and Wood ; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower, *Nat. Resour. Researc.* 14 (2005). doi:10.1007/s11053-005-4679-8.
- [21] B.R. Moser, Biodiesel production , properties , and feedstocks, *Vitr. Cell.Dev.Biol.—Plant.* (2009) 229–266. doi:10.1007/s11627-009-9204-z.
- [22] J.M.Ã. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Possible methods for biodiesel

- production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1300–1311. doi:10.1016/j.rser.2005.08.006.
- [23] J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.* 86. 86 (2005) 1097–1107. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.005.
- [24] D.D. Mclean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 1 . Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.* 89. 89 (2003) 1–16. doi:10.1016/S0960-8524(03)00040-3.
- [25] B.K. Barnwal, M.P. Sharma, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 9 (2005) 363–378. doi:10.1016/j.rser.2004.05.007.
- [26] D.Y.C. Leung, Y. Guo, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, 87 (2006) 883–890. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.003.
- [27] F. V Tinaut, Y. Brice, A.I. Ram, Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 111–114.
- [28] J.C. Thompson, B.B. He, CHARACTERIZATION OF CRUDE GLYCEROL FROM BIODIESEL PRODUCTION FROM MULTIPLE FEEDSTOCKS, *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 22 (2006) 261–265.
- [29] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy.* 87 (2010) 1083–1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006.
- [30] Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay, Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel.* 87 (2008) 2355–2373. doi:10.1016/j.fuel.2008.01.014.
- [31] D.D. Mclean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 2 . Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.* 90. 90 (2003) 229–240. doi:10.1016/S0960-8524(03)00150-0.