



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

Maestría en Ciencias de la Energía

“Obtención de biodiésel energéticamente sustentable: a partir de aceite reciclado por medio de radiación ultrasónica de alta frecuencia”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta: JOSÉ MANUEL RODRÍGUEZ MEDINA

Dirigido por: Dr. Rufino Nava Mendoza

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Enero 2017



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

"Obtención de biodiésel energéticamente sustentable: A partir de aceite reciclado y radiación ultrasónica de alta frecuencia"

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de maestro

Presenta:
Ing. José Manuel Rodríguez Medina

Dirigido por:
Dr. Rufino Nava Mendoza

SINODALES

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente


Firma

Dr. Eduardo Castaño Tostado
Secretario


Firma


M. en C. Saúl López Ordaz
Vocal


Firma

Dr. Víctor Pérez Moreno
Suplente


Firma

Dr. Luis Alberto Morales Hernández
Suplente


Firma


M.S.P. Sergio Pacheco Hernández
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Enero 2017
México

INDICE

INDICE	3
ÍNDICE DE FIGURAS.....	4
ÍNDICE DE TABLAS	5
RESUMEN.....	7
ABSTRACT.....	9
1. INTRODUCCION.....	10
1.1 Preámbulo de investigación	15
1.2 Descripción del problema.....	18
1.3. Objetivo(s)	20
1.4. Justificación	21
1.5. Hipótesis	23
2. ANTECEDENTES.....	24
2.1. Aspectos fundamentales de los catalizadores	25
2.2. Reacción de Transesterificación.....	26
2.3. Transesterificación utilizando catálisis básica	28
2.4. Transesterificación utilizando catálisis ácida	29
2.5 Proceso sonoquímico.	32
2.6 Separación.....	34
2.7 Lavado-filtrado del biodiésel	35
2.7 Propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de cocina usado y del biodiésel.....	36
3. METODOLOGÍA	39
3.1 Diseño estadístico de experimentos.	39
3.2 Caracterización de la materia prima (Aceite).....	40
3.2.1 Determinación del índice de acidez	42
3.2.2.....	42
3.3 Caracterización del producto (biodiésel).....	42
3.4 Filtrado del biodiésel con arcilla	44
4. RESULTADOS.....	46
4.1. Caracterización de los biodiésel obtenidos.....	81
4.2. Balance energético.	84
4.3. Aplicación del biodiésel como combustible (análisis del motor).....	87

5. CONCLUSIONES.....	96
6. BIBLIOGRAFÍA.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la relación de transesterificación de triglicéridos.....	26
Figura 2. Esquema de la secuencia de reacción de transesterificación.....	27
Figura 3. Composición de la perlita de filtración.....	36
Figura 4. Modelo Factorial 2 ³ con puntos centrales.	40
Figura 8. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A001.....	56
Figura 9. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A002.....	58
Figura 10. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A003.....	60
Figura 11. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A004.....	62
Figura 12. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A005.....	64
Figura 13. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A006.....	66
Figura 14. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A007.....	68
Figura 15. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A008.....	70
Figura 16. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A009.....	71
Figura 17. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A010.....	73
Figura 18. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A011.....	74
Figura 19. Principales interacciones para la entalpía de combustión como variable respuesta.....	76
Figura 20. Cubo de análisis.....	78
Figura 21. Principales Interacciones para la conversión como variable respuesta.	79
Figura 22. Cuadro de predicciones.....	80
Figura 23. Motor a diesel MPower.....	87
Figura 24. Equipo BOSCH BA 150.....	90
Figura 25. Cámara GF320 de FLIR.....	93
Figura 26. Análisis térmico de la combustión en el motor de las mezclas de biodiésel-diésel.....	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Índices de acidez de los aceites vegetales de cocina reciclados	47
Tabla 2. Temperatura de descomposición de diferentes especies presentes en los aceites vegetales (Araujo et. al., 2010).	47
Tabla 3. Diseño experimental.	52
Tabla 4. Número de experimentos a realizar.....	54
Tabla 5. Resumen de resultados experimentales y análisis de varianza.	75
Tabla 6. Análisis de varianza sin puntos al centro.....	78
Tabla 7. pH de los diferentes biodiésel preparados.	82
Tabla 8. Reporte de los índices de acidez de los diferentes biodiésel obtenidos..	83
Tabla 9. Medición de CO y CO ₂ en las mezclas de biodiésel con diésel.....	89
Tabla 10. Resultados de Turbidez de las mezclas de biodiésel con diésel.	90
Tabla 11. Resultados de rendimiento de las mezclas de biodiésel con diésel.	91

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, quien me dio la bienvenida al mundo de las energías renovables en el aspecto científico, de desarrollo y de investigación, las oportunidades que se me han brindado para desarrollar esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por ser pilar fundamental de la investigación en nuestro país, generando talento y desarrollo intelectual de origen orgullosamente mexicano.

Agradezco a mis maestros, a mi director de tesis, cuerpo sinodal, por permitirme ser parte de la enseñanza de su conocimiento, mismo que al aplicarlo se obtienen resultados impresionantes.

DEDICATORIA

A mis padres, mi hermano y amigos.

RESUMEN

Actualmente, la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales requiere de un gran consumo de energía, aunado al alto precio del aceite vegetal puro. Por lo que este proceso debe ser mejorado para alcanzar la sustentabilidad y un precio más competitivo con el diésel de petróleo. Por estas razones, en este proyecto se desarrolló una metodología que permitió diseñar un proceso de producción de biodiésel energéticamente sustentable: con un menor consumo de energía, una menor cantidad de catalizador, una menor cantidad de metanol, un menor tiempo de reacción y un menor costo en la materia prima. Para lo cual, la producción de biodiésel se realizó mediante la reacción de transesterificación utilizando como materia prima un aceite vegetal reciclado, hidróxido de sodio como catalizador, metanol como alcohol ligero y como fuente de energía para la reacción, ondas ultrasónicas de alta frecuencia.

Mediante la aplicación de un programa estadístico de experimentos (JMP), se exploraron los factores que intervienen directamente en la sonoquímica, tales como amplitud o potencia de la radiación ultrasónica de alta frecuencia y el tiempo de exposición de la radiación, en las variables respuestas, es decir, en la entalpía de combustión ($\Delta H=J/g$) y en la calidad del biodiésel (contenido de metil ésteres saturados de cadena corta).

Además, se utilizó un filtro de arcillas para obtener el biodiésel a pH neutro evitando el empleo de grandes volúmenes de agua para su lavado. Obteniendo como resultado un biodiésel con alta calidad (alto poder calorífico), de alto rendimiento (mayor cantidad de energía entregada y por más tiempo), con menores emisiones contaminantes (menores emisiones de CO y CO₂) y con menor consumo de energía.

Palabras clave: (biodiésel, transesterificación, sonoquímica).

ABSTRACT

In recently years, the production of biodiesel from vegetable oils requires a high energy consumption, coupled with the high price of vegetable pure oil. This process should be improved to achieve sustainability and competitive with petroleum diesel price. Helping with lower energy consumption, smaller amount of catalyst, smaller amount of methanol, and shorter reaction time this could be reached. For these reasons, in this project a methodology that allowed design a production process biodiesel sustainable energy was used. Because of that, the production of biodiesel was performed by transesterification reaction using a recycled vegetable oil, sodium hydroxide as a catalyst, and methanol as alcohol and sonochemistry as an energy source, for the reaction, high-frequency ultrasonic waves were used. By applying a statistical program of experiments (JMP), the factors involved directly in sonochemistry, such as amplitude or power of ultrasonic high frequency radiation and time of radiation exposure in variable responses were explored, combustion enthalpy ($\Delta H=J/g$) and the quality of biodiesel (methyl ester content of short chain saturated) were measured. In addition, a filter clay was used to obtain biodiesel at neutral pH avoiding the use of large volumes of water for washing. Resulting in a high quality biodiesel (high calorific value), high yield (greater amount of energy delivered and longer), with lower pollutant emissions (lower emissions of CO and CO₂) and lower power consumption.

Key words: (biodiesel, transesterification, sonochemistry).

1. INTRODUCCION

Los combustibles fósiles son gran parte del desarrollo económico mundial, los cuales en últimas fechas están limitados por factores económicos, de disponibilidad y de alta contaminación que generan. El problema del cambio climático, es especial es el resultado del calentamiento global, provocado por la acumulación de gases de efecto invernadero, que en los últimos años ha sido tema de orden mundial, debido a que pone en riesgo el comportamiento climático del planeta.

En las últimas décadas se ha observado un incremento global en la temperatura de la tierra; Este fenómeno, conocido como cambio climático, se debe principalmente al aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, derivadas de las actividades antropogénicas. Aunado a ello, un elevado porcentaje de la energía que se usa actualmente proviene particularmente del petróleo y el problema radica en que la producción máxima de petróleo ya ha sido alcanzada por lo que paulatinamente disminuirá su disponibilidad como fuente de energía, debido a ello es necesario comenzar la transición energética hacia fuentes renovables de energía que permitan sostener el crecimiento económico actual.

Desde fines del siglo XIX, y sobre todo desde principios del XX, el petróleo se convirtió en el energético más importante para la economía y para la vida social en el mundo. Desde esos tiempos, México ha sido uno de los principales productores del hidrocarburo. Las empresas que comenzaron la explotación de nuestros yacimientos, extranjeras las más importantes, tuvieron, desde un principio, un alto peso relativo en la economía del país, y en función de ello y del apoyo que les brindaron los gobiernos de los países en los que residían sus matrices, una influencia política de consideración en la vida nacional.

En México, una parte mayoritaria del consumo de hidrocarburos está relacionada con el transporte, por lo que se requiere racionalizar el uso del transporte masivo de pasajeros y carga, estableciendo metas anuales específicas de sistemas urbanos de transporte colectivo, para abatir así el consumo de

hidrocarburos. Por otra parte, deben mejorarse las normas para la producción de carburantes a fin de atenuar, al máximo posible, las emisiones de CO₂ (SO_x, NO_x y aromáticos) que se emiten a la atmósfera, por ello se ha generado una creciente preocupación para el hombre el intentar disminuir la continua degradación del medio ambiente, así como buscar energías sostenibles a largo plazo, por lo que actualmente se han iniciado grandes esfuerzos para realizar investigación en la producción de biocombustibles alternos tales como bioetanol y biodiésel (Demirbas, 2007).

Por lo que la opción en el aprovechamiento por el hombre de las fuentes de energía renovable, entre ellas las energías solar, eólica e hidráulica, es muy antiguo; desde muchos siglos antes de nuestra era ya se utilizaban y su empleo continuó durante toda la historia hasta la llegada de la "Revolución Industrial", en la que, debido al bajo precio del petróleo, fueron abandonadas.

Durante los últimos años, debido al incremento del costo de los combustibles fósiles y los problemas medioambientales derivados de su explotación, estamos asistiendo a un renacer de las energías renovables.

Una de las propuestas para contribuir a la solución del problema energético que está avanzando más rápidamente, es la de los biocombustibles líquidos. Estos se definen como aquellos combustibles obtenidos a partir de biomasa que se encuentran en estado líquido en condiciones normales de presión y temperatura. Se emplean en calderas para la producción de calor y electricidad o en motores de combustión interna, en cuyo caso se denominan (Ballesteros, 2010).

Las energías renovables son inagotables, limpias y se pueden utilizar de forma auto gestionada (ya que se pueden aprovechar en el mismo lugar en que se producen). Además, tienen la ventaja adicional de complementarse entre sí, favoreciendo la integración entre ellas.

A partir del panorama anterior, se aprecia la urgencia en la búsqueda de fuentes y tecnologías alternativas de energía como una de las prioridades mundiales

en los años que se avecinan. Dos características esenciales de estas nuevas fuentes energéticas son que se debe tener el mínimo impacto en el ambiente y deben ser renovables y sustentables.

El término biocombustible alude a los combustibles generados a partir de biomasa renovable, entendiendo como biomasa toda la materia orgánica de los seres vivos que están integrados en el ecosistema. La biomasa, como recurso energético, puede clasificarse en biomasa natural, residual y cultivos energéticos (Tojo *et al.*, 2014). Los biocombustibles pueden hallarse en estado sólido (madera, astillas, etc.), líquido (bioetanol, biobutano, biodiésel, bioturbosina) y gaseoso (biogás, syngas); estos combustibles renovables pueden utilizarse en vehículos automotores, para la generación de energía eléctrica, e inclusive como materia prima para la generación de otros bioproductos de mayor valor agregado. También pueden clasificarse por generaciones, en función del tipo de biomasa que se utilice para producirlos. Así, los biocombustibles de primera generación se generan a partir de cultivos energéticos utilizados para la alimentación humana, por ejemplo, maíz, trigo, entre otros. Los cultivos energéticos no utilizados para la alimentación humana, así como los residuos agroindustriales constituyen a las materias primas de los biocombustibles de segunda generación; mientras que las materias primas de tercera generación incluyen algas, micro algas y algunos microorganismos.

El biodiésel ha emergido como una prominente alternativa a los combustibles de origen fósil, se le llama biodiésel a los ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales (Astm).

El biodiésel, al producirse únicamente a partir de aceites vegetales o grasas animales, es renovable y biodegradable. La producción de biodiésel no es algo nuevo, ya que la idea de usar el aceite vegetal como combustible se remonta a 1895, fecha en la cual se empieza a concebir un motor tipo diésel. La idea fue desarrollada por Rudolf Diésel, quien en 1909 fabricó el primer motor diésel que funcionaba con aceite vegetal (maní o cacahuete). En 1912, Rudolf Diésel dijo, “el

uso de los aceites vegetales como combustible en el motor puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, con el curso del tiempo, en algo tan importante como el petróleo” (Murugesan *et al.*, 2009).

Sin embargo la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diésel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización del combustible y se obtenía una combustión incompleta. También debido al alto punto de ignición de los aceites vegetales y su tendencia a oxidarse térmicamente complicó su uso, debido a la formación de depósitos en las boquillas de los inyectores y una disminución de la lubricidad. No obstante se intentó modificar sus propiedades para aproximarse a las del diésel por medio de otros métodos como la dilución o micro emulsión, la pirolisis o la transesterificación (Agarwal, 2007). Pero el bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que enseguida el diésel ocupase el lugar preferencial y se abandonase el aceite como alternativa.

Las materias primas oleaginosas que pueden ser utilizadas para la generación de este biocombustible, entre ellas principalmente se encuentran los aceites de origen vegetal como la palma, soya, higuera, jatropha, etc. Las grasas de origen animal son también otra fuente de materia prima para la producción. Actualmente no solo los aceites vegetales y grasas animales son excelente fuente de triglicéridos para la producción de biodiésel, además de ellos los aceites vegetales de reciclados que son desechos por la industria de los alimentos y que generan un problema ambiental, son materias primas utilizadas para este propósito. Es conocido que el principal proceso de producción de biodiésel es la etapa de transesterificación donde los triglicéridos se transforman en ésteres (biodiésel) gracias a la acción de un catalizador y la presencia de un alcohol de bajo peso molecular. Este paso es vital ya que, de la eficiencia de éste, depende el desempeño global del proceso productivo. Por esta razón un adecuado conocimiento de las materias primas disponibles conduciría a su mejor comprensión del proceso, y por ende a un mejor desempeño.

El biodiésel mejora la logística de transporte debido a su alto punto de evaporación ya que evita el riesgo de elevadas presiones de vapor generadas por altas temperaturas como sucede con el diésel de petróleo (Yu *et al.*; Demirbas, 2009; Gaffney y Marley, 2009). El biodiésel es utilizado en sistemas de calentamiento y como aditivo en motores diésel en mezclas del 10% de biodiésel con respecto al diésel de petróleo (B10) y el 20% (B20), y en algunos casos, dependiendo de su pureza, usado directamente en motores de ignición (B100) (Ma y Hanna, 1999). Además mejora la lubricidad, no es tóxico y no presenta los problemas como formación de depósitos de carbón y obstrucción de boquillas en los motores. Además, se presenta como la alternativa correcta para usarse con mezclas de diésel de petróleo sin tener que hacer ningún cambio en los motores convencionales y se puede almacenar junto con el diésel de petróleo (Yusuf *et al.*, 2011).

De acuerdo con la Directiva de Energías Renovables en la propuesta de la Comisión Europea de enero de 2007, el biodiésel de aceites usados de origen vegetal o animal, permite una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en un 83% (Ganduglia, 2009). El método más común para la preparación de biodiésel es la reacción de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en el aceite vegetal o grasa animal, de acuerdo a la viabilidad, reaccionan con alcohol monohídrico (metanol) en presencia de un catalizador. Los catalizadores convencionales son catalizadores homogéneos alcalinos tales como hidróxido de sodio o metóxido de sodio, hidróxido de potasio o metóxido de potasio y catalizadores homogéneos ácidos, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (Sanli y Canakci, 2008).

Sin embargo, optimizando las condiciones de reacción mediante la caracterización tanto del aceite vegetal como del biodiésel obtenido mediante la catálisis básica, podemos encontrar las mejores condiciones para la reacción de transesterificación del aceite vegetal para la producción de biodiésel de alta calidad y con alto rendimiento. El control de la calidad del biodiésel es muy importante para su comercialización (Monteiro *et al.*, 2008).

Muchos países han desarrollado e implementado tecnología para el desarrollo y producción de biodiésel, usando materias primas como la colza, palma, soja y girasol, principalmente, posicionando potencias americanas a Estados Unidos, Brasil y Argentina y en los países de Francia Italia y Alemania, destacando este último como el mayor productor de la unión europea.

1.1 Preámbulo de investigación

Las tendencias actuales en el suministro y uso de energía simplemente no son sustentables económicamente, socialmente y ambientalmente. (International Energy Agency, 2014). Los combustibles fósiles son el corazón de la demanda de energía en los sectores del transporte y la generación de electricidad y se estima que corresponde a más del 80% del suministro de energía primaria total global (SEPTG o por sus siglas en inglés TPES = global total primary energy supply) (International Energy Agency, 2014). Después de la combustión de los combustibles fósiles, los gases emitidos pueden contener cientos de diferentes compuestos, tales como CO₂, óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), H₂O, O₂, N₂, carbohidratos no quemados, CO, metales pesados, ácidos de halógenos y partículas de materia (PM) (Simoneit et al., 2000; Van Den Hende et al., 2012). El constante incremento en la demanda de energía procedente de los combustibles fósiles es una respuesta al desarrollo y crecimiento económico alrededor del mundo. Lo que ha dado como resultado la tremenda acumulación de emisiones de CO₂ y NO_x, responsable de la mayoría de las emisiones de gas de efecto invernadero (GEI o por sus siglas en inglés GHG = greenhouse gas) alrededor del mundo. Los cuales provocan algunos cambios irreversibles al sistema climático, incluyendo el calentamiento global. Sin acciones decisivas, se estima que las emisiones GEI relacionadas con la energía sería más del doble para el año 2050 (Iea, 2013).

En años recientes, las fuentes de energía renovables (por ejemplo, hidro, bioenergía, solar, viento, entre otras.) han recibido mucha atención y han sido utilizados por diferentes naciones para reducir el consumo de combustibles fósiles y las emisiones GEI. Con base en el reporte de la Agencia Internacional de Energía

en 2013, la bioenergía (biomasa y biocombustibles) actualmente representa el 10% del TPES en comparación con la hidro energía 2.3% y otras 1% (geotérmica, solar, viento, calor). En comparación con otras formas de energía renovable, los biocombustibles permiten que la energía sea almacenada químicamente, y también de poderse utilizar en máquinas de transporte e infraestructuras existentes después de mezclarse en diferentes proporciones con el diésel de petróleo (Ji et al., 2006; Miao and Wu, 2006). Con base en estas evidencias, los biocombustibles especialmente el biodiésel jugaría un papel muy importante como una fuente de energía renovable alternativa en el futuro cercano para posteriormente diversificar las fuentes de energía global y gradualmente reemplazar los combustibles fósiles. (Ji et al., 2006).

El biodiésel (ésteres metílicos de ácidos grasos, o FAME por sus siglas en inglés, Fatty Acid Methyl Ester) ha emergido como una prominente alternativa a los combustibles fósiles debido a su naturaleza ambientalmente correcta y a sus amplias ventajas puesto que reduce las emisiones de contaminantes tales como CO, CO₂ y SO₂, es renovable, biodegradable y mejora la combustión debido a que está oxigenado, (Demirbas, 2007), mejora la lubricidad, no es tóxico y no presenta los problemas como formación de depósitos de carbón y obstrucción de boquillas en los motores. Además se presenta como la alternativa correcta para usarse con mezclas de diésel de petróleo sin tener que hacer ningún cambio en los motores convencionales y se puede almacenar junto con el diésel de petróleo (Yusuf et al., 2011). El biodiésel mejora la logística de transporte debido a su alto punto de evaporación ya que evita el riesgo de elevadas presiones de vapor generadas por altas temperaturas como sucede con el diésel de petróleo (Yu *et al.*; Demirbas, 2007; Gaffney y Marley, 2009) El biodiésel es utilizado en sistemas de calentamiento y como aditivo en motores diésel en mezclas del 10% de biodiésel con respecto al diésel de petróleo (B10) y el 20% (B20), y en algunos casos, dependiendo de su pureza, usado directamente en motores de ignición (B100) (Ma y Hanna, 1999).

El método más común para la preparación de biodiésel es la reacción de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en el aceite vegetal o grasa

animal, de acuerdo a la viabilidad, reaccionan con alcohol monohídrico (metanol) en presencia de un catalizador. Los catalizadores convencionales son catalizadores homogéneos alcalinos tales como hidróxido de sodio o metóxido de sodio, hidróxido de potasio o metóxido de potasio y catalizadores homogéneos ácidos, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (Sanli and Canakci, 2008).

Los triglicéridos se obtienen principalmente de diversas oleaginosas, tales como de los aceites de colza, girasol, soja y palma africana y más recientemente de jatropha e higuerrilla. Sin embargo **el cultivo de estas plantas no es sostenible** debido al requerimiento de grandes superficies agrícolas, consumo de agua y desplazamiento de otros cultivos destinados al consumo como alimentos para los seres humanos.

Además, el obstáculo más importante en la industrialización y comercialización del biodiésel es su alto costo de producción, debido al alto costo de los aceites vegetales refinados.

En consecuencia, los aceites vegetales de cocina usados son una selección económica para la producción de biodiésel, debido a sus disponibilidades y bajos costos (Kulkarni y Dalai, 2006).

Actualmente, muchas investigaciones se han enfocado en el uso de los aceites vegetales de cocina usados como materia prima para la producción de biodiésel (Çayli y Küsefoğlu, 2008; Hingu *et al.*, 2010; Yaakob *et al.*, 2013). De acuerdo con la Directiva de Energías Renovables en la propuesta de la Comisión Europea de enero de 2007, el biodiésel de aceites vegetales usados de origen vegetal o animal, permite una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en un 83%. (Hingu *et al.*, 2010)

Sin embargo, optimizando las condiciones de reacción mediante la caracterización tanto del aceite vegetal reciclado como del biodiésel obtenido mediante la catálisis básica, podemos encontrar las mejores condiciones para la

reacción de transesterificación del aceite vegetal reciclado para la producción de biodiésel de alta calidad y con alto rendimiento. El control de la calidad del biodiésel es muy importante para su comercialización (Monteiro *et al.*, 2008).

En este sentido, este proyecto de investigación se enfocará en la producción de biodiésel a partir de la reacción de transesterificación de un aceite vegetal de cocina usado, utilizando el catalizador homogéneo alcalino hidróxido de sodio y la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia. Con base en los resultados obtenidos en un estudio previo (Mateos, 2014), en este proyecto se investigarán las mejores condiciones de reacción, para lo cual se estudiarán tres factores: la potencia ultrasónica (amplitud), el tiempo de exposición de la radiación ultrasónica y el índice de acidez del aceite vegetal de cocina usado (diferentes aceites vegetales de cocina usados). Es importante mencionar que estos tres factores no fueron analizados en el estudio previo. Para llevar a cabo este estudio se realizó un diseño de experimentos con base en la metodología superficie respuesta, que se detalla en la sección 2.2.5. En la fundamentación teórica. En la literatura (Sarve *et al.*, 2015), se ha reportado un diseño de experimentos basado en esta metodología, aplicado a la producción de biodiésel, con muy buenos resultados.

Para un mejor rendimiento de la reacción, tanto la materia prima (aceite vegetal usado) como el producto (biodiésel) serán caracterizados mediante algunos métodos físico- químicos. Se realizarán, además, pruebas de filtrado del biodiésel con arcillas para sustituir el agua de los lavados y poder obtener un biodiésel neutro para su posterior utilización en motores de combustión. Lo que permitirá conocer la calidad tanto de la materia prima como del producto y evitar la contaminación de grandes volúmenes de agua (agua alcalinizada).

1.2 Descripción del problema

El obstáculo más importante en la industrialización y comercialización del biodiésel es el alto costo de producción, debido a los altos costos de las materias primas y a los altos consumos de energía en los procesos necesarios de extracción,

pre-tratamiento y transesterificación de los aceites, los cuales dependen de las características del tipo de aceite seleccionado y del tipo de catalizador utilizado.

Aunado a todo lo anterior, el proceso de lavado del biodiésel con el propósito de tener un pH adecuado para su posterior uso en los motores de combustión, hace que se incremente aún más el costo del proceso junto con las implicaciones medioambientales del uso de agua que esto conlleva.

Por lo tanto, es necesario encontrar formas de reducir el costo de la producción de biodiésel.

Para una producción energéticamente eficaz de biodiésel, en este proyecto de investigación se desarrollará la metodología de la reacción de transesterificación que involucre una menor carga de catalizador, tiempo de reacción, cantidad de metanol, amplitud del dispositivo sonoquímico, con un menor consumo de energía. Adicionalmente se propone realizar la reacción de transesterificación del aceite vegetal de cocina reciclado, utilizando hidróxido de sodio como catalizador homogéneo, metanol como alcohol ligero y como fuente de energía para la reacción, ondas ultrasónicas de alta frecuencia (superior a 20 kHz).

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Encontrar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación sonoquímica para la obtención de biodiésel a partir del aceite vegetal reciclado, obteniendo un biocombustible con un alto rendimiento de acuerdo a estándares internacionales, y amigable con el medio ambiente.

1.3.2. Particulares

Encontrar las mejores condiciones de potencia aplicada y tiempo de exposición ultrasónica en la reacción de transesterificación por alta frecuencia.

Determinar las condiciones adecuadas de transesterificación sonoquímica para obtener mayor energía en el biodiésel.

Identificar las condiciones adecuadas para obtener mayor conversión aceite-biodiésel.

Analizar los GEI y contaminantes emitidos por el motor, rendimiento y compararlos contra los emitidos por el diésel.

Obtener el balance energético comparado con el método tradicional

1.4. Justificación

La producción convencional de biodiésel se efectúa mediante la reacción de transesterificación de los triglicéridos (presentes en los aceites vegetales o grasas animales) con un alcohol ligero (principalmente metanol) en presencia de un catalizador homogéneo alcalino (principalmente hidróxido de sodio), produciendo los Metil-ésteres (biodiésel) y glicerina (Dmytryshyn et al., 2004). Sin embargo, para producir un biodiésel de buena calidad, el método convencional requiere de una carga de catalizador de por lo menos 1 % en masa respecto a la cantidad de aceite utilizado, un tiempo prolongado de reacción de por lo menos 2 horas, una relación molar de metanol: aceite de 3:1 y una temperatura de reacción de 60°C (Dmytryshyn et al., 2004; Demirbas, 2009). Uno de los grandes inconvenientes de utilizar un catalizador homogéneo es que éste contamina el biodiésel obtenido (Peterson and Scarrah, 1984; Abreu *et al.*, 2004), provocando un fuerte incremento en su pH, de hasta un valor de 12. Por lo que el biodiésel así obtenido requiere de varios ciclos de lavado, utilizando grandes volúmenes de agua para ajustar su pH en 7 con la consecuente generación de grandes volúmenes de aguas residuales alcalinas.

Por otro lado, el tiempo prolongado de reacción (2 h) involucra un alto consumo de energía, razón por la cual el precio del biodiésel es superior al del diésel de petróleo (Peterson and Scarrah, 1984; Abreu *et al.*, 2004). Incrementar la eficiencia de la reacción de transesterificación que involucre una menor carga de catalizador, un menor tiempo de reacción y en general un menor consumo de energía para su producción, sería lo deseable, desde el punto de vista ambiental y económico. Por tales motivos, como se mencionó anteriormente, este proyecto de investigación se enfoca en la producción de biodiésel mediante la reacción de transesterificación de un aceite vegetal de reúso, utilizando hidróxido de sodio como catalizador homogéneo y como fuente de energía para la reacción, ondas ultrasónicas de alta frecuencia (26 kHz).

Se implementarán técnicas tendientes a reducir el costo del biodiésel tales como: i) se seleccionará el NaOH en lugar de KOH debido a su menor costo (Çayli

and Küsefoğlu, 2008; Talebian-Kiakalaieh et al., 2013). se utilizará aceite vegetal de cocina usado, ya que el costo del aceite de usado es entre 2 y 3 veces menor que el del aceite vegetal limpio, con lo que se puede reducir el costo del proceso para la producción de biodiésel (Phan y Phan, 2008). Se sabe que la radiación ultrasónica de alta frecuencia produce efectos químicos y físicos únicos que provienen de la cavitación debido a la implosión de las pequeñas burbujas generadas por el ultrasonido de alta frecuencia. Este último se puede utilizar para producir emulsiones de líquidos inmiscibles y con ello incrementar la velocidad de la reacción de transesterificación de triglicéridos con un alcohol (Ji *et al.*, 2006; Veljković *et al.*, 2012). La radiación ultrasónica utilizada en procesos químicos, mejora la transferencia de materia y energía y en consecuencia hace más eficientes a las reacciones químicas, ofreciendo la posibilidad de tiempos de reacción más cortos y condiciones físicas menos extremas (Neto da Silva *et al.*, 2003; Deshmane *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2010).

De esta manera, se espera que la aplicación directa de la irradiación ultrasónica incremente la eficiencia de la reacción de transesterificación y con ello disminuir la carga de catalizador, el tiempo de reacción y así evitar el calentamiento externo de la reacción con todas las ventajas de ahorro energético que conlleva. Aunado a esto, se evitará el uso de los grandes volúmenes de agua para el lavado del biodiésel, mediante la utilización de arcillas, con las que se filtrará el biodiésel para llevarlo a un pH neutro adecuado para su posterior utilización en los motores de combustión interna.

1.5. Hipótesis

La aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, el control de las condiciones de potencia y del tiempo de exposición ultrasónica, así como el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal reciclado y del biodiésel permitirá identificar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación sonoquímica para la producción de biodiésel energéticamente sustentable.

2. ANTECEDENTES

Los sectores que más utilizan el combustible fósil diésel son el del transporte, público, privado, ganadería, agricultura y pesca, así como en el sector industrial, motores a diésel en general, donde se ha presentado un incremento y dinamismo más grande que en el pasado, a la vez que representan dos de las fuentes que contaminan más el aire a nivel general, sobre todo en las zonas metropolitanas de los países con demografía significativa como el caso de las capitales del mundo. A pesar de los intentos por controlar las emisiones provenientes de los vehículos particulares, camiones y de la industria, la situación generada por la concentración de los contaminantes en la atmósfera sigue siendo crítica, por lo cual soluciones alternativas son cada vez más urgentes.

El diésel es un hidrocarburo líquido, derivado del petróleo, generado a partir del hidrotratamiento de las fracciones de gasolinas, naftas y kerosenos; está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados y un 25% de hidrocarburos aromáticos. Cabe mencionar que los aceites vegetales como tal no deben utilizarse directamente como combustible, debido principalmente a que presentan una alta viscosidad, pueden contener ácidos grasos libres y poseen una baja volatilidad; los depósitos de carbón y el espesamiento del aceite lubricante son dos de los problemas más evidentes. Todo ello afecta el buen funcionamiento de los motores, y esto puede provocar daños irreversibles en el motor a mediano y largo plazo (Aransiola *et al.*, 2014). En un esfuerzo por conseguir un combustible renovable y sustentable, análogo al diésel, se han buscado estrategias para lograr obtenerlo a partir de aceites. Los dos biocombustibles que se han generado hasta el momento a partir de aceites vegetales y que podrían desplazar al diésel fósil son:

1. El diésel verde, que es un biocombustible compuesto de hidrocarburos de cadena larga (parafinas), generados a partir de aceites vegetales o grasas animales mediante hidrogenación catalítica. Se considera que emite un 50% menos de CO₂ a la atmósfera comparado con el diésel de petróleo.

2. El biodiésel, definido por la American Society for Testing and Materials (ASTM) como los ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales obtenidos mediante una reacción de transesterificación.

El biodiésel se obtiene como tal de la reacción química de transesterificación utilizando como materia prima un aceite vegetal reciclado, hidróxido de sodio como catalizador, metanol como alcohol ligero y como fuente de energía para la reacción, ondas ultrasónicas de alta frecuencia.

2.1. Aspectos fundamentales de los catalizadores

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero durante el proceso no sufre cambios; por lo regular altera la velocidad, sin afectar el equilibrio, promoviendo un diferente mecanismo para la reacción (Fogler, 2001). Catalizar una reacción significa abrir un camino nuevo a la reacción, constituido de reacciones elementales con energía de activación menor (Fuentes y Díaz, 1997).

Existen dos clases de catalizadores: catalizadores homogéneos, los cuáles se encuentran en la misma fase que la mezcla de la reacción; y catalizadores heterogéneos, los cuáles están en una fase diferente a la de la mezcla de reacción, en este trabajo se utilizará un catalizador homogéneo. (Sarve *et al.*, 2015).

La ventaja principal de un catalizador homogéneo en comparación con uno heterogéneo, es que son más activos, debido a que todos sus sitios catalíticamente activos están dispuestos a la reacción y no presentan efectos de transferencia de masa. Por lo tanto, poseen muy bajas energías de activación. (Dias *et al.*, 2008).

2.2. Reacción de Transesterificación

La transesterificación es, por excelencia, el método más recurrido para producir biodiésel debido a su bajo costo y simplicidad. En una reacción de transesterificación convencional los triglicéridos de los aceites reaccionan con alcoholes en presencia de un catalizador (álcali o ácido) para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos. El alcohol más utilizado es el metanol, razón por la cual otro nombre para el biodiésel es metiléster de ácido graso o FAME (Fatty Acid Methyl Esters) por sus siglas en inglés.

En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiésel) y glicerina, tal como se muestra en la reacción de la **Figura 1**. Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio (Marchetti *et al.*, 2007).

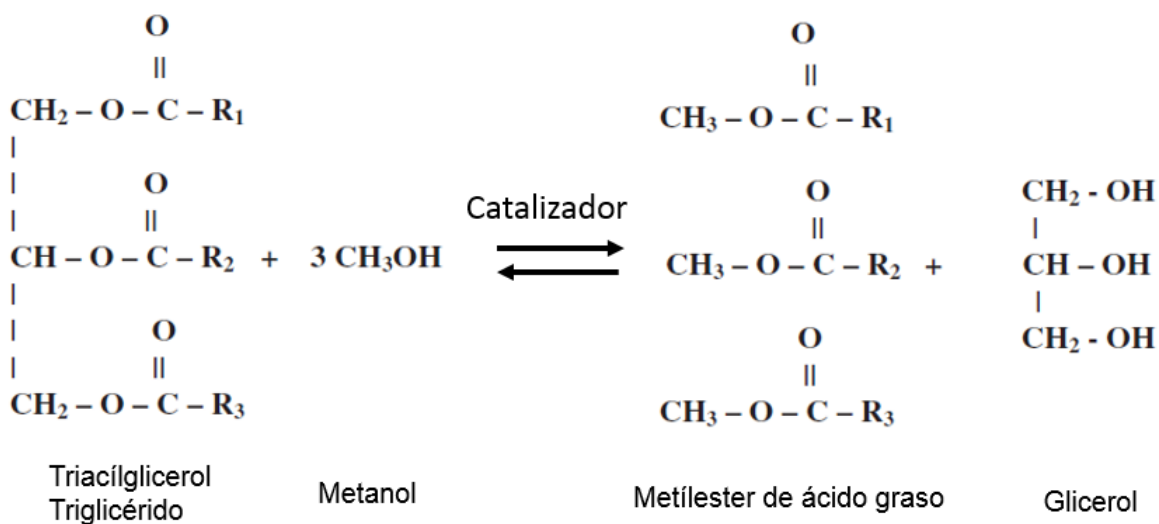


Figura 1. Esquema de la reacción de transesterificación de triglicéridos.

El proceso global implica una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas, como se exhiben en la Figura 2.

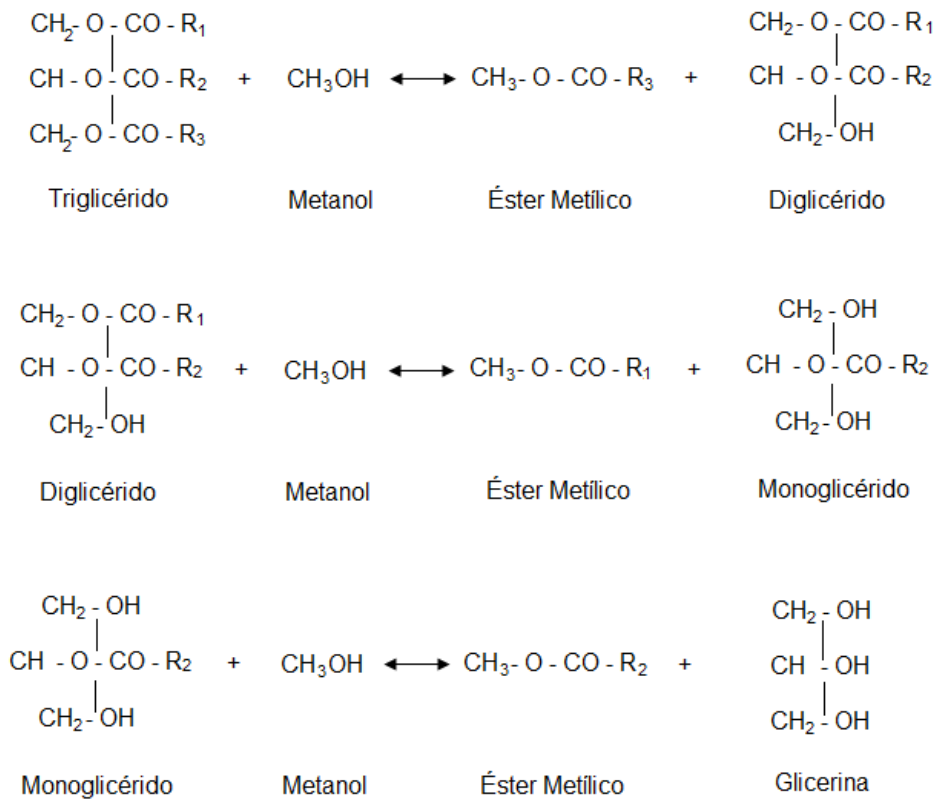


Figura 2. Esquema de la secuencia de reacción de transesterificación

En el primer paso, de los triglicéridos se obtiene el diglicérido, a continuación, del diglicérido se produce el monoglicérido y en el último paso, de los monoglicéridos se obtiene la glicerina. Como consecuencia de lo anterior, durante el proceso se liberan tres moléculas de ésteres metílicos, es decir, tres moléculas de biodiésel. La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1 (Marchetti *et al.*, 2007).

Existen varios tipos de catálisis para la transesterificación, pero comercialmente para la producción de biodiésel la más comúnmente utilizada es la catálisis homogénea, que se puede dividir principalmente en alcalina y ácida. También se han utilizado otros tipos de catalizadores heterogéneos (en fase sólida). Otras alternativas interesantes pueden ser la utilización de catalizadores enzimáticos como las lipasas (Haas, 2005).

2.3. Transesterificación utilizando catálisis básica

La transesterificación en presencia de un catalizador alcalino homogénea es el proceso preferido por la industria para producir biodiésel. Generalmente es más rápida y menos costosa cuando la comparamos con la ácida u otros tipos de catalizadores. Las bases fuertes como el NaOH y el KOH son los catalizadores más usados. Estos hidróxidos presentan altas conversiones a condiciones moderadas y tiempos de reacción cortos, además son menos corrosivos para los equipos industriales y requieren pequeños volúmenes de alcohol, lo que representa reactores económicos y de menor tamaño (Knothe *et al.*, 2005; Agarwal, 2007). Sin embargo, para funcionar óptimamente se requiere de una materia prima de alta calidad, es decir de aceites con una concentración baja de ácidos grasos libres, sin gomas ni impurezas. También es indispensable que su humedad sea mínima, de lo contrario se presentarán reacciones secundarias de saponificación o de neutralización (Canakci y Gerpen, 2001; Moser, 2009).

Para el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono (Meher *et al.*, 2006; Agarwal, 2007). También, se acostumbra utilizar metóxido de sodio o de potasio para obtener mejores rendimientos debido a que no forman agua sobre la reacción con los alcoholes, como sucede con los hidróxidos (Zhou W., 2006; Dias *et al.*, 2008).

Sin embargo, es más tóxico e inflamable, y se puede presentar la formación de otros subproductos además de su mayor costo. Otros alcóxidos, tales como el etóxido de calcio han sido utilizados para la producción de biodiésel, aunque con mayores demandas de alcohol y de catalizador (Fuentes y Díaz, 1997; Liu *et al.*, 2008).

Además, NaOH, KOH, NaOCH₃ y KOCH₃ han sido usados por muchos investigadores (Encinar *et al.*, 2002; Felizardo *et al.*, 2006; Dias *et al.*, 2008), para la transesterificación de aceites usados y refinados, pero sin uniformidad en sus

resultados y sus preferencias, debido a que cada aceite tiene un comportamiento diferente, así sea de la misma especie. Los valores más frecuentes van desde 0.4% hasta 1.5% en peso, haciendo obligatoria la optimización en cada caso.

2.4. Transesterificación utilizando catálisis ácida

En la transesterificación ácida, los ácidos más utilizados son los ácidos fosfórico, sulfúrico, sulfónico y clorhídrico (Helwani *et al.*, 2009). Los catalizadores ácidos son recomendados para transesterificar aceites con un alto contenido de ácidos grasos libres tales como el aceite de palma o los aceites reciclados (May, 2004). La catálisis ácida también se emplea para pretratar algunos aceites como una etapa previa a la transesterificación básica, debido a que también esterifica los ácidos grasos libres contenidos en las grasas y los aceites consiguiéndose altos rendimientos (Pinzi *et al.*, 2009). Sin embargo, la reacción es lenta y requiere temperaturas y presiones más altas, y de igual manera demanda mayores cantidades de alcohol. Al igual que la catálisis básica la reacción es fuertemente afectada por la presencia de agua, disminuyendo el rendimiento de la transesterificación (Knothe *et al.*, 2005; Enweremadu y Mbarawa, 2009).

Las variables más relevantes en este tipo de operación son las siguientes:

- Materia prima.
- Temperatura de la reacción.
- Relación molar alcohol: aceite vegetal.
- Tipo y cantidad del catalizador.
- Velocidad de la agitación.

2.4.1 Relación molar alcohol: aceite

Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los que se utilizan con más frecuencia. El metanol, por su bajo costo y sus ventajas físico-químicas, ya que puede reaccionar a baja temperatura y con mayor rapidez con los triglicéridos, es el

más utilizado. Además, los catalizadores alcalinos se disuelven fácilmente en él (Encinar *et al.*, 1999; Leung *et al.*, 2010).

En general, las propiedades físicas y químicas y el rendimiento de los ésteres etílicos son comparables a los de los ésteres metílicos. Ambos tipos de ésteres tienen prácticamente el mismo contenido energético. Las viscosidades de los ésteres etílicos son ligeramente más altas que las de los ésteres metílicos. La realización de pruebas con motores se ha demostrado que los ésteres metílicos aportan una potencia ligeramente superior a los ésteres etílicos (Bozbas, 2008).

La relación molar alcohol:aceite es una de las variables más importantes que afectan el rendimiento de la reacción. Según su estequiometría, la reacción de transesterificación requiere 3 moles de un alcohol y 1 mol de triglicéridos para dar 3 moles de éster monoalquílico de ácido graso y 1 mol de glicerina. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento del mismo a la derecha utilizando relaciones metanol:aceite superiores a la estequiométrica (Crespo, 2001).

La relación molar alcohol:aceite no afecta el índice de acidez, de saponificación y de iodo de los ésteres alquílicos. Pero valores elevados de la relación molar alcohol:aceite pueden interferir en la separación de la glicerina debido a un aumento en la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en la solución, favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, disminuyendo la conversión de los ésteres (Crespo, 2001).

2.4.2 Temperatura de la reacción

La reacción de transesterificación se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del alcohol, puesto que, al aumentar la temperatura del medio de reacción, se produce un aumento de la solubilidad del metanol en el aceite, originando una mayor velocidad de reacción. También se ha de tener en cuenta que dicho aumento

de la temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria (Saraf y Thomas, 2007).

La temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del producto biodiésel. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Sin embargo, algunos autores mostraron que cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión en biodiésel disminuye porque elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se pierde por vaporización (Sharma y Singh, 2009; Leung *et al.*, 2010).

2.4.3 Velocidad de la agitación

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. Dado que la concentración de triglicéridos en metanol es baja, el rendimiento inicial de la reacción es bajo. Por lo tanto, en los momentos iniciales, la reacción es controlada por el mecanismo de transferencia de materia. La agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las dos fases y aumentar la velocidad de la transesterificación (Saraf y Thomas, 2007; Lee y Saka, 2010).

A medida que los triglicéridos se convierten en ésteres de ácidos grasos, disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción, produciéndose un aumento en la velocidad de la misma, y según avanza la reacción y más ésteres alquílicos se producen, se forma una única fase, los efectos de la mezcla van disminuyendo, el régimen de la reacción cambia a control cinético y la velocidad de reacción estará controlada principalmente por la temperatura. Por tanto, incrementando el grado de mezcla y la temperatura se obtendrán altas velocidades de reacción (Saraf y Thomas, 2007).

2.5 Proceso sonoquímico.

En las pasadas dos décadas, las aplicaciones de la sonoquímica se han desarrollado en diversas áreas de la tecnología y la medicina. La energía ultrasónica es una herramienta poderosa para preparar emulsiones finas de líquidos inmiscibles (Thanh *et al.*, 2010).

Las ondas ultrasónicas, son ondas de sonido que vibran más de 20,000 veces por segundo en un rango de 20–100 kilo Hertz (kHz), límite que está más allá del límite de audición humana (10-12 kHz). Estas ondas causan que la mezcla produzca burbujas que colapsan constantemente afectando así la reacción por el colapso cavitacional que produce intenso calentamiento local provocando un rápido movimiento de fluidos, incrementando así la transferencia de masa en la interface. Esta cavitación proporciona simultáneamente la mezcla de los reactivos y el calor necesarios para llevar a cabo el proceso de transesterificación. Cavitación es la formación y el crecimiento implosivo, el colapso de las burbujas en un líquido. (Suslick, 1998). Cavitación acústica es el fenómeno observado cuando el ultrasonido de suficiente intensidad se transmite a través de un líquido, causando que las burbujas de gas y vapor de tamaño micrométrico oscilen, crezcan e imploten violentamente dando lugar a extremas y muy localizadas condiciones en las cavidades colapsadas, extremadamente altas temperaturas de alrededor de 5000 kelvin y altas presiones de 1000 atm (Mason y Lorimer, 2002). Estas condiciones son los principales responsables de los efectos químicos asociados con cavitación acústica en líquidos (Suslick, 1998).

La cavitación es un método extraordinario de concentrar la energía difusa del sonido en una forma químicamente utilizable" (www.hielscher.com). La formación de especies altamente reactivas tales como $(OH)^{\cdot}$, $(H)^{+}$, $(HO_2)^{\cdot}$ y H_2O_2 debido al colapso de las burbujas de cavitación transitoria, son el principal mecanismo de reacción sonoquímica. Los parámetros cruciales que influyen en la formación de radicales son la temperatura y la presión alcanzada en la burbuja

durante el colapso. Determinaciones experimentales estiman una temperatura de aproximadamente 5000 kelvin y la presión de varios cientos de Mega Pascales dentro de la burbuja colapsada (Merouani *et al.*, 2014).

Con este sistema además de disminuir el tamaño de las burbujas (145 nm) comparado con el sistema convencional de agitación (500 nm), se incrementa la transferencia de masa en la interface aumentando así el rendimiento de la reacción (Talebian-Kiakalaieh *et al.*, 2013). La velocidad de reacción depende del grado de emulsificación dentro del sistema (Ji *et al.*, 2006) Utilizando un reactor ultrasónico para la producción del biodiésel, se reduce drásticamente el tiempo y la energía necesaria para la reacción, no sólo reduce el tiempo de proceso sino también de separación (Gude y Grant, 2013). Los beneficios del ultrasonido con respecto al método convencional son más pronunciados a temperaturas bajas de reacción. Según (Boffito *et al.*, 2014) a temperaturas de 20°C, la conversión de los ácidos grasos libres obtenidos con sonoquímica alcanza un 68% contra una agitación mecánica convencional en la que la conversión es de solo un 23%. Esto es atribuido a que la cavitación acústica incrementa la transferencia de masa en la vecindad de los sitios activos. El mecanismo de reacción sonoquímica conlleva además un aumento en la eficiencia catalítica, con ello se puede ahorrar hasta un 50% la cantidad de catalizador utilizada en el proceso si lo comparamos con los métodos convencionales de agitación y ultragitación (www.hielscher.com). En el presente trabajo, dicha reacción de transesterificación se efectuó con la ayuda de ondas ultrasónicas que se obtuvo de un equipo de ultrasonido UP 200 Ht marca Hielscher.

El sonicador de éste equipo tiene una potencia de salida de 200 W a una frecuencia fija de 26 kHz. El sonotrodo es de titanio con 10 niveles de amplitud para variar el efecto de la aplicación ultrasónica.

2.6 Separación

La etapa de separación y purificación del biodiésel es primordial para determinar los costos de operación, sin embargo, para estos fines de experimentación nos posicionamos a partir de la tecnología convencional, algunos autores proponen separar primero los esteres grasos y la glicerina antes de la recuperación del alcohol, (en un proceso industrializado), (Cardona, 2009).

En general, para los procesos convencionales de producción de biodiésel con catálisis básica luego de la separación del biodiésel, ya sea por decantación o centrifugación, es necesaria una neutralización de los catalizadores en cada fase, con el fin de formar sales que puedan retirarse posteriormente, luego de la neutralización, la fase del éster se somete a un proceso por lavado de agua, de preferencia caliente, para remover las sales y la glicerina que no se hayan separado, finalmente el biodiésel es secado mediante destilación o flash al vacío. La purificación de la fase del glicerol consta de filtración o centrifugación para remover la sal precipitada. En caso de que se desee, la glicerina puede ser refinada por el proceso de destilación, para obtener un sub producto con mayor valor agregado.

La tecnología de reactores cavitacionales o sonoquímicos, no necesita una fase de recuperación de etanol o metanol ya que el proceso de transesterificación único e instantáneo no utiliza exceso de etanol o metanol para lograr la reacción química. Una vez obtenidos los productos de reacción se separa el biodiésel de la glicerina utilizando un decantador de fases continuo. Luego el biodiésel se purifica usando la tecnología de lavado en seco a través de resinas celulósicas que retiene la sal del hidróxido de sodio y los di y mono glicéridos presentes. El lavado en seco no requiere de agua ni de posteriores etapas de destilación a vacío para obtener un biodiésel que se ajuste a las normas EN14214 y ASTM D6751. Esto reduce los costos de la inversión y de energía, lo que redundaría en una disminución de los costos de operación. (Cardona, 2009).

2.7 Lavado-filtrado del biodiésel

Para el lavado de biodiésel después de la etapa de separación (Glicerina-biodiésel) se utilizará una técnica de filtrado con perlitas, comparado con el método convencional de lavado, se estará ahorrando agua y evitando la contaminación de agua, ya que para el lavado se necesitan tres litros de agua por uno de biodiésel, haciendo contaminación de agua residual, lo que impacta en un aspecto de huella hídrica, como tal, para un proceso industrializado, esta técnica es la más adecuada para llevar a un pH neutro el biodiésel, se tiene un ciclo de vida estimado de las arcillas, un aproximado de 6-7 ciclos de filtrado.

La perlita es un filtro-ayuda único hecho de roca volcánica que se expande y que se muele en grados específicos, mediante técnicas de procedimiento rigurosamente controladas por el fabricante de Grupo Perlita.

La pureza se mantiene a través de los procedimientos establecidos por la empresa productora de estos filtros. Que eliminan la arena y otras sustancias extrañas. El filtro-ayuda que se obtiene es un material extremadamente puro, inerte, blanco perla y de peso ligero, que posee una estructura entrelazada única formada por miles de canales microscópicos. Esto permite que existan tasas de flujo optimas y una claridad brillante en las sustancias filtradas, Filtra Perl® no aporta sabor, olor ni color a los líquidos filtrados, por lo tanto, es excelente para filtrar alimentos, bebidas, soluciones y productos farmacéuticos.

Debido a su bajo peso, tiene una ventaja del 20 al 50% en densidad, estas perlitas ofrecen el doble de filtración, kilogramo por kilogramo, en comparación con las tierras diatomáceas.

La densidad de la torta de filtración de las perlitas es de sólo 140 a 200 kilogramos por metro cúbico, o un rango de densidad seca de 120 a 190 kilogramos por metro cúbico. Haciendo de las perlitas una técnica que cuenta además de las ventajas fisicoquímicas, ahorros significativos que representa en operaciones de

filtración, con un mejor filtro-ayuda a un menor costo, su composición se aprecia en la Figura 3.

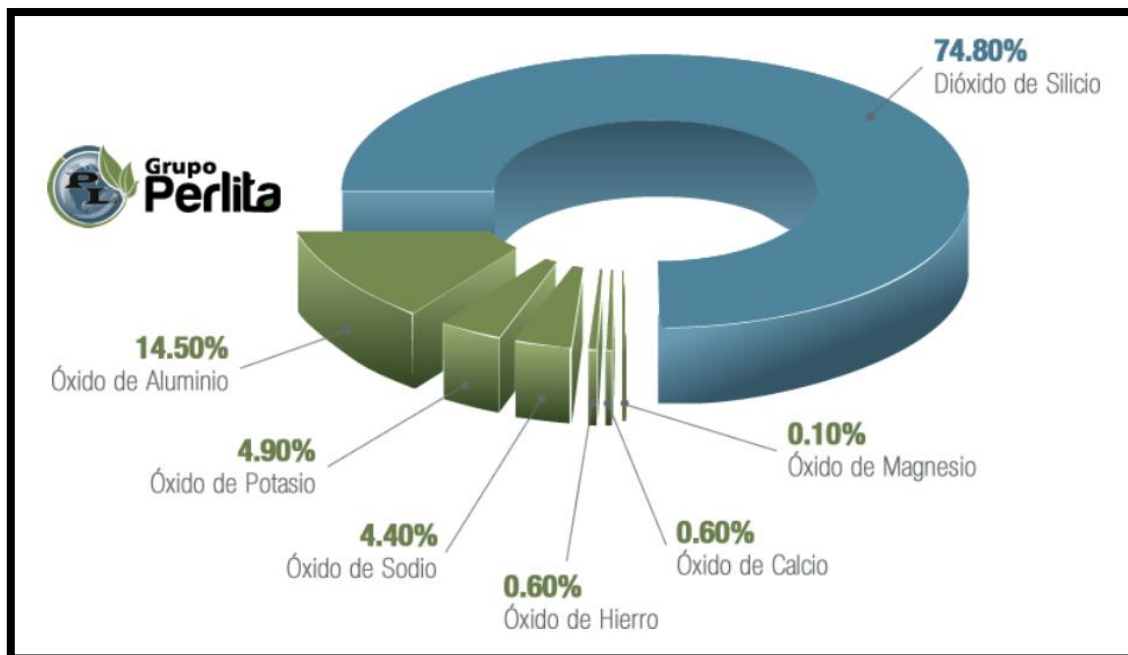


Figura 3. Composición de la perlita de filtración

2.7 Propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de cocina usado y del biodiésel

2.7.1 Caracterización del aceite

Para obtener información acerca de las características del aceite vegetal de cocina usado, se realizarán las siguientes caracterizaciones fisicoquímicas:

- Determinación del índice de acidez: El índice de acidez permite calcular la acidez del aceite debido a la presencia de ácidos grasos libres. Por lo que conocer la acidez del aceite de micro-algas permitirá calcular la cantidad apropiada de catalizador para la reacción de transesterificación.
- Determinación del índice de saponificación: Esta es una medida aproximada del peso molecular promedio de los ácidos grasos presentes en el aceite

vegetal y, en general, determina la fracción de una muestra que puede reaccionar con NaOH para producir jabón.

- Índice de humedad: Determina la presencia de agua y sedimentos.
- Análisis térmico (TGA-DTG): Para conocer la temperatura de ebullición y descomposición del aceite vegetal reciclado.

El TGA es una técnica para caracterizar un material (elemento, compuesto o mezcla) midiendo cambios en sus propiedades fisicoquímicas expresadas como cambio de peso en función del incremento en la temperatura (Knothe et al., 2005). El cambio en masa de una sustancia se mide como una función del incremento de temperatura, se relaciona con su estabilidad térmica y con la volatilidad del material o a la degradación térmica a productos gaseosos. El TGA al determinar los cambios de masa en función del incremento en la temperatura proporciona el punto de ebullición del aceite (triglicéridos) y del biodiésel (ésteres) (Redfern; Goodrum y Siesel, 1996; Dunn, 1999), la cual es una propiedad importante del biodiésel y es un parámetro que se relaciona a la calidad del biodiésel, tal como lo determinó la Agencia Nacional de Petróleo (ANP, 2008). El TGA confirma de esta manera la existencia de la reacción de transesterificación ya que los puntos de ebullición de los triglicéridos y de los ésteres son muy diferentes (Goodrum *et al.*, 1998).

2.7.2 Caracterización del biodiésel

Para obtener información acerca de la caracterización del producto (biodiésel) se realizarán las siguientes pruebas fisicoquímicas:

- Determinación del pH en el biodiésel: Se determinará el pH con un dispositivo digital medidor de pH y reforzando con tiras indicadoras para pH, obteniendo un pH neutro en el mejor de los casos, caso contrario ácido o alcalino se tendrá que procesar por filtrado de arcillas hasta llegar a la neutralidad.
- Determinación de índice de acidez: Por medio de titulación y replicaciones en la medición cumpliendo con la norma internacional ASTM D664.

- Determinación de la viscosidad: La viscosidad cinemática del biodiésel se determinará utilizando un viscosímetro. Los valores de la viscosidad cinemática definido por las normas en los estándares internacionales de calidad para el biodiésel se encuentran en el rango de 3.5 y 5.0 mm²/s determinados a 40°C.
- Análisis térmico (DSC): Para conocer la energía liberada por la combustión del biodiésel y compararlo con los estándares internacionales.

La técnica de análisis térmico DSC consiste en medir la temperatura y el flujo de calor asociado a una transformación fisicoquímica de una muestra cuando es sometido a un programa de calentamiento en un calorímetro. La temperatura y el flujo de calor proporcionan información cualitativa y cuantitativa de la sustancia. El DSC es una medida del gradiente en la variación de masa con Temperatura o tiempo constante. Determina el calor liberado de la reacción de combustión del material. Los valores caloríficos superiores del biodiésel (39–41 MJ/kg) son ligeramente menores a los de la gasolina (46 MJ/kg), muy parecidos a los del diesel de petróleo (43 MJ/kg) y mayores que los valores del carbón (32–37 MJ/kg) (Yusuf et al., 2011). Además Lin *et al.*, (2013), determinaron el valor de la entalpía estándar de descomposición para el biodiésel como: 80 kJ/mol.

3. METODOLOGÍA

3.1 Diseño estadístico de experimentos.

Se utiliza un diseño experimental factorial donde el objetivo es medir cómo influyen “k” factores en un proceso y descubrir si interaccionan entre ellos, el diseño factorial completo 2^k es la estrategia experimental óptima. Este diseño permite explorar una zona escogida del dominio experimental y encontrar una dirección prometedora para la optimización posterior. El diseño de experimentos llamado 2^k se emplea cuando se requiere conocer cuáles de muchas variables independientes o factores tienen mayores efectos sobre una o varias variables de respuesta de un sistema bajo estudio (Castaño-Tostado and Domínguez-Domínguez, 2010). Se caracterizaron diversos aceites vegetales reciclados, tomando como factor de ruido su índice de acidez, ya que no se tiene el conocimiento ni la procedencia de los aceites reciclados, se considera que para obtener biodiésel por transesterificación convencional (agitación-temperatura constante), el rango aceptable es de cero a siete KOH/ml de aceite, sin embargo en este experimento se tomará en cuenta acidez hasta de diez KOH/ml, superando este rango se obtienen productos no deseados como jabón y subproductos del glicerol, por lo que se seleccionará en una primera etapa con un modelo estadístico de 2^k , donde experimentaremos 2 factores con 3 niveles y puntos centrales, obteniendo como resultado los cambios significativos para determinar los intervalos, así como encontrar si existen efectos principales y de interacción, inferencia estadística, y cuáles son los que afectan e intervienen de manera significativa en la variable respuesta como se muestra en la figura 4.

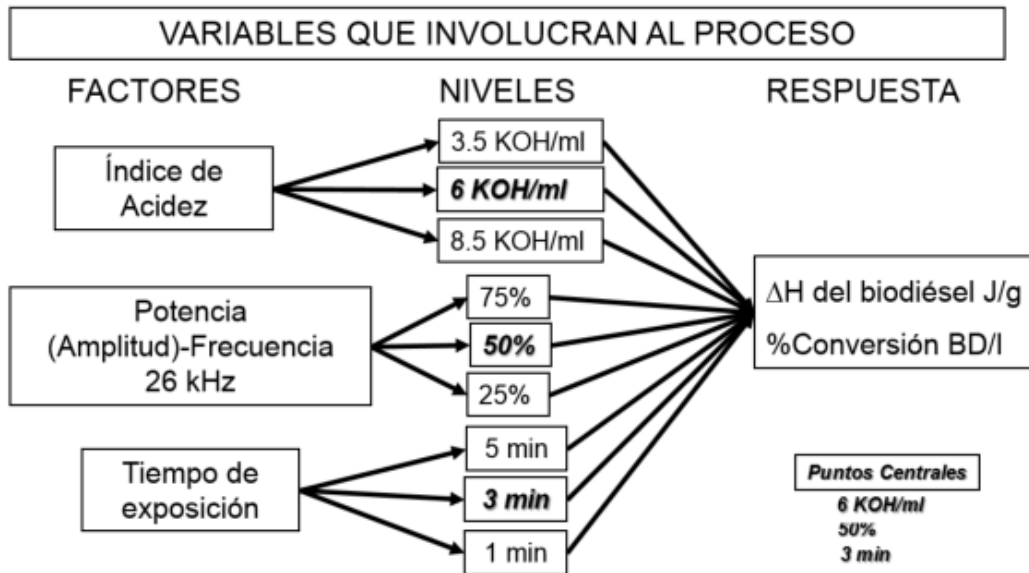


Figura 4. Modelo Factorial 2^3 con puntos centrales.

Para los fines de esta investigación, se propone experimentar en los intervalos de 3.5, 6.0 y 8.5 de acuerdo a la experimentación previa realizada en el laboratorio de bioenergéticos de la Universidad Autónoma de Querétaro. Donde se procesan aceites hasta $6.0 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$, y en esta investigación, partiendo de las ventajas de la sonoquímica, se demostrará si es posible o no procesar aceites con mayor índice de acidez. En cuanto al tiempo de experimentación se implementan los mismos tiempos empleados por (Mateos, 2014), mismos que se desarrolló la investigación en una escala a laboratorio, pero en esta experimentación se explorará con diferentes índices de acidez.

3.2 Caracterización de la materia prima (Aceite).

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

Las grasas animales y los aceites de cocina usados son conocidas como “grasas amarillas” si el nivel de ácidos grasos libres es menor al 15% p/p, y “grasas oscuras o marrones” si el contenido de AGL es superior al 15% p/p (Sanli and Canakci, 2008).

La necesidad de refinado de algunos aceites vegetales no los hace económicamente factibles para la producción de biodiésel, debido al alto costo de la materia prima y de producción (Haas *et al.*, 2006; Marchetti *et al.*, 2008) .El costo del aceite refinado representa un 75 a 85% del precio total del biodiésel (Girard y Fallot, 2006).

Los aceites residuales de cocina usados son principalmente obtenidos de la industria de restaurantes o reciclados en sitios especiales. Puede no tener ningún costo o un 60% menos que los aceites refinados dependiendo de la fuente y la disponibilidad (Predojevik, 2008) Los aceites usados presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible (Agarwal, 2007).

Sin embargo, estos aceites tienen propiedades tanto del aceite crudo como del refinado. El calor y el agua aceleran la hidrólisis de los triglicéridos y aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite. El material insaponificable, la viscosidad y la densidad aumentan considerablemente debido a la formación de dímeros y polímeros, pero el índice de yodo y la masa molecular disminuyen (Enweremadu y Mbarawa, 2009). El aceite a utilizar en este proyecto se recolectó por parte el Laboratorio de Bioenergéticos de la Universidad Autónoma de Querétaro, donde se obtuvieron muestras de aceite para seleccionarlos de acuerdo a su índice de acidez, para con base en esto realizar la metodología estadística.

3.2.1 Contenido de humedad

De acuerdo al estándar ASTM D2709, el volumen de agua libre y sedimentos se cuantifican mediante centrifugación. Esto es una medida de la

limpieza del combustible. Para la determinación de humedad se utilizará un equipo Marca Hettich modelo Universal 320. En el procedimiento utilizado se centrifugó la muestra y el volumen de agua que se depositó en el fondo del tubo donde se tomó como porcentaje volumétrico de agua en el aceite. Se realizó la centrifugación de 5 muestras del aceite de reciclado a 6 mil revoluciones por minuto (rpm) durante 10 minutos.

3.2.1 Determinación del índice de acidez

La determinación del índice de acidez permite calcular la acidez del aceite debido a la presencia de ácidos grasos libres. Conocer la acidez del aceite vegetal permite calcular la cantidad adecuada de catalizador para la reacción de transesterificación. La prueba de índice de acidez se realizó mediante titulación, utilizando una solución de KOH al 0.1% en volumen diluido con agua desionizada y fenolftaleína de igual forma al 0.1% en volumen en una disolución con metanol, la cual se utilizó para estos fines como indicador. El método de la ASTM D 664 marca el límite máximo 0.5 mg KOH/g muestra.

3.2.2 Análisis termogravimétrico

La composición química del aceite de cocina de desecho utilizado en este estudio se determinó mediante análisis termogravimétrico, a través de los puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el aceite. Por lo que se considera una técnica muy apropiada para determinar la calidad del aceite. Los datos del análisis termogravimétrico (TGA) se obtendrán en un equipo TGA Q500 TA Instruments a una rapidez de calentamiento constante de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente (26°C) y hasta 600°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min.

3.3 Caracterización del producto (biodiésel).

3.3.1. Determinación de la composición química del biodiésel

La determinación cualitativa de la composición química del biodiésel se realizó mediante TGA para determinar la conversión del aceite vegetal, así como del glicerol.

3.3.2 Determinación del índice de acidez

El índice de acidez del biodiésel se midió con el método ASTM D 664 de la misma forma que el índice de acidez del aceite de usado.

3.3.3 Determinación de la viscosidad

La viscosidad del biodiésel puede variar dentro de un amplio rango dependiendo de la naturaleza de la clase de ácidos grasos a partir de los que se haya producido, sin embargo, es importante asegurar una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a fugas en la bomba de inyección y en el inyector del motor, ya que debe mantenerse por debajo de una viscosidad máxima considerando las condiciones de desempeño, tamaño y diseño de los motores y las características de los sistemas de inyección (Demirbas, 2009).

Los valores de la viscosidad cinemática determinados a 40°C definidos por las normas en los estándares internacionales de calidad para el biodiésel son de 1.9 -6.0 mm²/s según la ASTM D 6751 y de 3.5 - 5.0 mm²/s según EN14214.

La viscosidad dinámica se determinó utilizando un viscosímetro rotacional marca Brookfield, modelo MLTV 115 del Laboratorio de Bioenergéticas de la Facultad de Química de la UAQ.

La viscosidad cinemática se calcula empleando la ecuación 1.

$$v = \mu/\rho \quad (1)$$

Donde v: Viscosidad cinemática, mm²/s
 μ : viscosidad dinámica en cP
 ρ : Densidad en g / cm³

3.3.4 Análisis termo gravimétrico (TGA-DTG)

La composición química del biodiésel obtenido se determinó mediante análisis termogravimétrico, a través de los puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el biodiésel. Esta es una técnica muy apropiada para determinar la calidad del biodiésel obtenido. Los datos del análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron en un equipo modelo Q500 marca TA Instruments a una rapidez de calentamiento constante de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente (26°C) hasta 600°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min.

3.3.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido determina el calor liberado de la reacción de combustión del material así como la variación en la entalpía de combustión (ΔH). Se detectan todos aquellos procesos que tengan asociados una variación en el aporte de energía a la muestra. Los datos del análisis calorimétrico (DSC) se obtuvieron en un equipo modelo Q2000 marca TA Instruments a una rapidez de calentamiento constante de 10°C/min, iniciando desde temperatura ambiente (26°C) y llegando hasta 600°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Como referencia se determinó la variación de entalpía del diésel de petróleo.

3.4 Filtrado del biodiésel con arcilla

Con la finalidad de alcanzar un pH neutro y sustituir los lavados con agua se realizarán varias pruebas de filtrado haciendo pasar las muestras de biodiésel a través de arcilla perlita neutra del tipo tonsil. Los cálculos de pH se realizaron con un pH-metro marca Orión Star (+/- 0.002 pH).

La perlita es un vidrio volcánico que al ser sometido a temperaturas en el rango de 800°C y se expande hasta 20 veces su volumen original, dando lugar a un material inerte y ligero con una estructura celular tipo vítreo. Su pH oscila entre 6.5 y 7.0, es libre de sales y proporciona mucha porosidad y volumen. Además,

remueve color y otras impurezas no deseadas en los aceites. Es insoluble en ácidos. Su densidad es de 150 a 210 Kg/m³ o un rango de densidad seca de 140 a 200 Kg/m³. Se puede usar en equipos de filtración a presión y en los de vacío (Grupo Perlita de la Laguna).

4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización físico-química de los aceites vegetales de reúso (materia prima) y del biodiésel obtenido (producto). Así como el efecto de las condiciones de reacción en la transesterificación del aceite para la producción del biodiésel, de acuerdo con el diseño de experimentos antes mencionado.

4.1 Caracterización de los aceites vegetales reciclados.

En este estudio y de acuerdo con el diseño de experimentos, se seleccionaron como materia prima tres tipos de aceites reciclados con diferentes índices de acidez (3.5, 6.0 y 8.5 mg_{KOH}/g_{aceite}).

4.1.1 índice de acidez.

Se parte de la investigación realizada en el laboratorio de bioenergéticos de la Universidad Autónoma de Querétaro donde se desarrolla biodiésel hasta con 6.0 mg_{KOH}/g_{aceite}, después de 6.0 ya no procesan esos aceites o los guardan para efectos de experimentación, esto partiendo de que la tecnología convencional presenta algunas deficiencias en cuanto a esta tecnología como el llevar a saturación el metanol y mayor consumo energético para su procesamiento, al momento de procesar aceites reciclados con índices de acidez altos, se requiere mayor cantidad de catalizador NaOH para poder realizar la reacción química, sin embargo como el proceso tiene deficiencias en cuanto al mecanismo de reacción, se queda bastante catalizador en el biodiésel, haciendo que el producto final contenga alta alcalinidad y sea difícil llevarlo a un pH neutro.

Otra de las desventajas al momento de utilizar índices de acidez alto en una tecnología convencional, es que cuando se presente un poco humedad en el aceite,

al tener gran cantidad de catalizador, al momento de reaccionar químicamente se realice la reacción de saponificación, cosa que con la sonoquímica, conociendo sus ventajas, se pudo trabajar e implementar aceites con índices de hasta 8.5 mgKOH/g_{aceite}.

En la Tabla 1 se presentan los valores de los índices de acidez de las tres muestras de aceites vegetales de cocina reciclados utilizados en este estudio.

Tabla 1. Índices de acidez de los aceites vegetales de cocina reciclados

Aceite vegetal de cocina reciclado	Índice de acidez (mg KOH/g)
ACEITE 1	3.5
ACEITE 2	6.0
ACEITE 3	8.5

De la Tabla 2 podemos observar que las tres muestras de aceites presentan marcadas diferencias en su valor del índice de acidez, lo que permitirá estudiar el efecto de esta propiedad en la calidad del biodiésel obtenido.

4.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA-DTG).

En la Tabla 2 se muestran los valores de temperatura máxima, o temperatura de degradación en (°C), para las sustancias presentes en los aceites vegetales. Estos datos se utilizarán para identificar y cuantificar los diferentes componentes presentes en los diferentes aceites vegetales reciclados, utilizados como materia prima en este estudio.

Tabla 2. Temperatura de descomposición de diferentes especies presentes en los aceites vegetales (Araujo et. al., 2010).

Especies	Temperatura máxima (°C)
Solventes	<100
Ácidos grasos libres	210-215
Triglicéridos	390-440
Residuos de carbón	>450

En la Figura 5 se muestra la curva de DTG, la 1ª derivada del termograma, es decir, la derivada del TGA, la curva de la pérdida de masa, para el aceite vegetal de cocina reciclado con índice de acidez de 3.5 mg_{KOH}/g_{aceite}. En ella se observa un pico muy intenso y bien definido centrado aproximadamente en 385°C. Este pico se atribuye a los triglicéridos presentes en el aceite vegetal reciclado, con una pérdida de peso del 100 %. En este aceite de cocina reciclado prácticamente no se observa la presencia de ácidos grasos libres, los cuales tienen un punto de ebullición en aproximadamente 211°C, ni la presencia de humedad y materiales no volátiles. Prácticamente no se identifican residuos carbonosos. De estos resultados podemos afirmar que este aceite de cocina reciclado utilizado en este estudio como materia prima es de alta calidad.

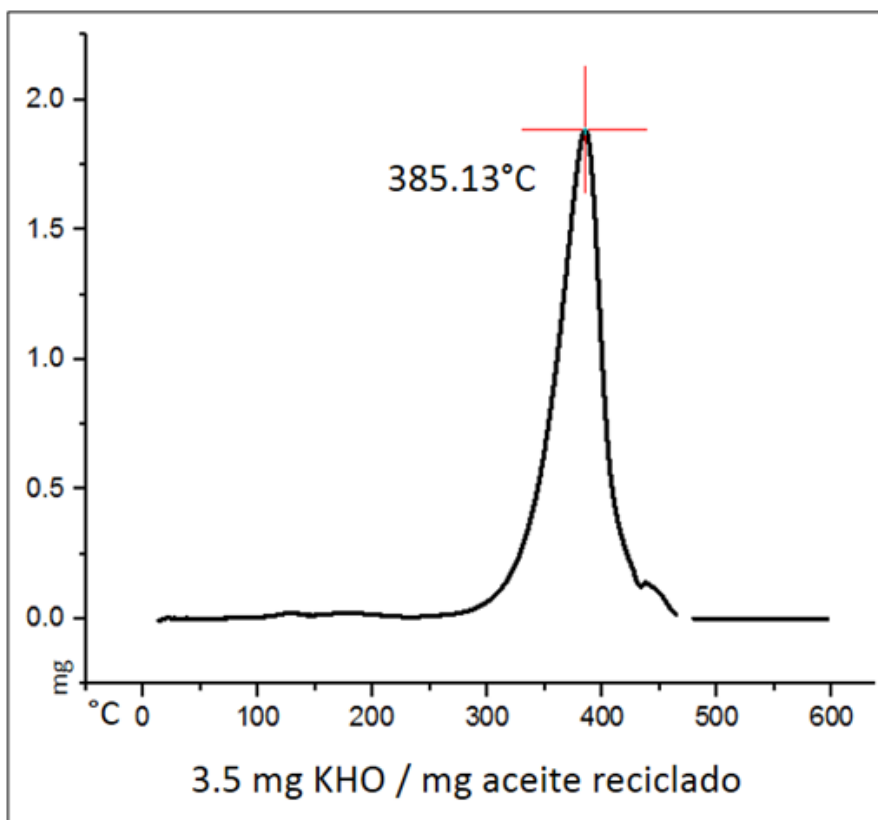


Figura 5. DTG del aceite vegetal reciclado con índice de acidez de 3.5

La curva de DTG para el aceite vegetal reciclado con índice de acidez de 6.0 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$ se exhibe en la Figura 6. Se observa la presencia de un pico muy intenso a una temperatura de descomposición de 384°C, que corresponde a los triglicéridos contenidos en este aceite. También, se observa un pico de muy baja intensidad a una temperatura de descomposición de 206°C, que se puede asignar a la presencia de una muy baja cantidad de ácidos grasos libres. Este aceite no manifiesta la presencia de humedad, ni de residuos carbonosos lo que hace a esta materia prima de buena calidad para procesarla y obtener biodiésel.

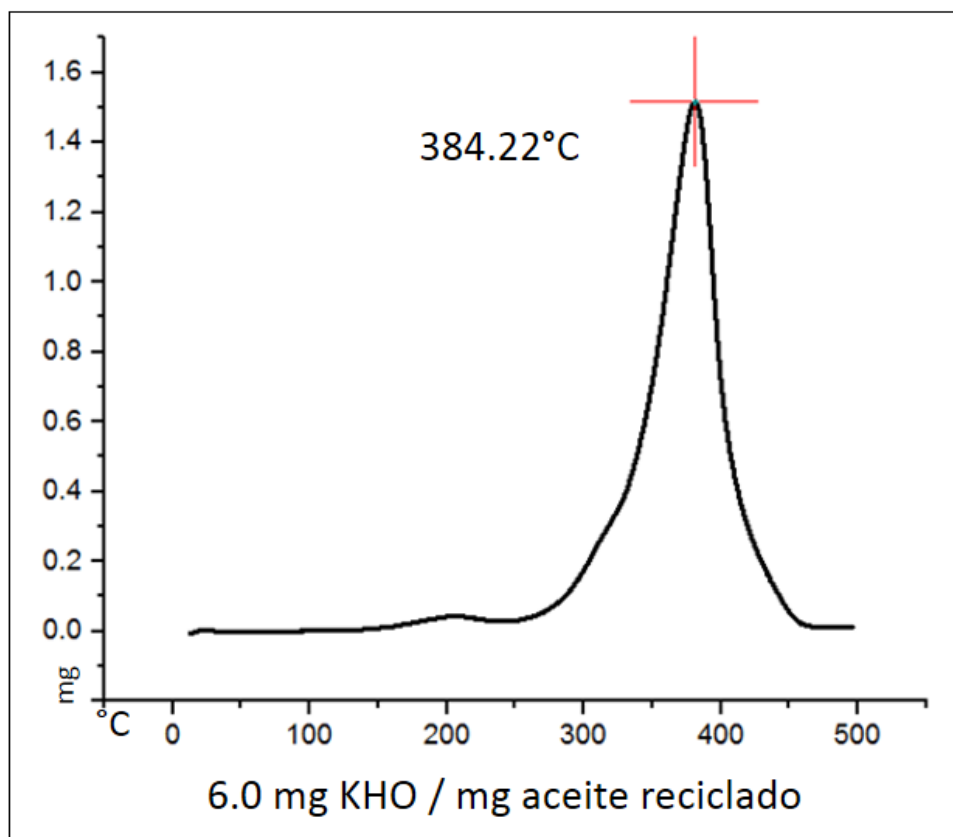


Figura 6. DTG del aceite vegetal reciclado con índice de acidez de 6.0

En la Figura 7 se presenta la curva de DTG para el aceite vegetal reciclado con índice de acidez de 8.5 mg_{KOH}/g_{aceite}. Esta curva muestra un pico de muy alta intensidad a una temperatura de 386°C, que corresponde a la descomposición de los triglicéridos contenidos en este aceite. Además, se puede apreciar un pico de muy baja intensidad a una temperatura de 207°C que se puede asignar a la descomposición de una muy baja cantidad de ácidos grasos libres. Al igual que los dos aceites anteriores, no existe presencia de humedad, ni de residuos carbonosos lo que hace a esta materia prima de buena calidad para procesarla y producir biodiésel.

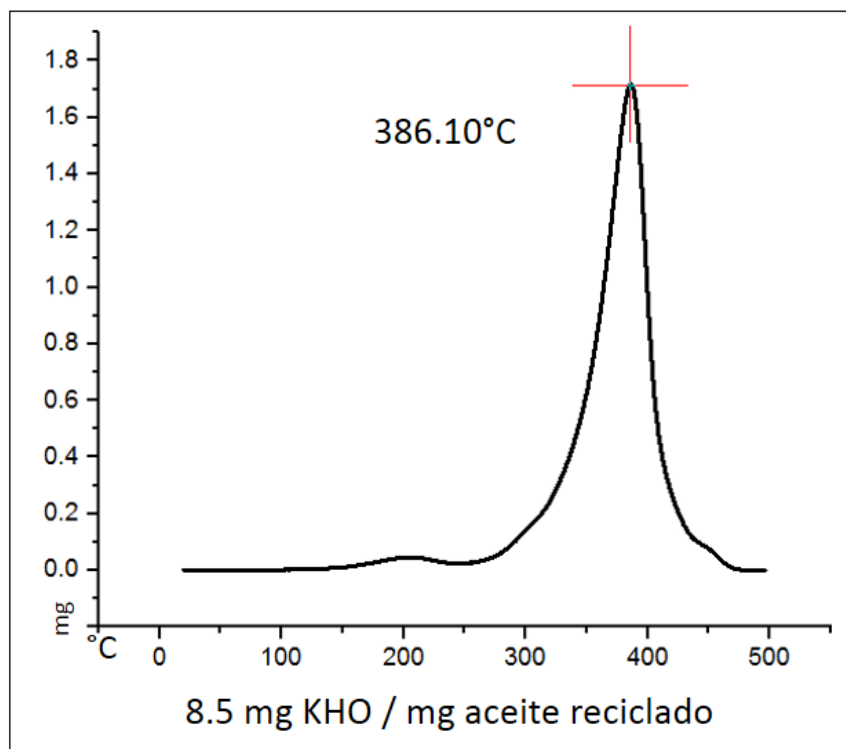


Figura 7. DTG del aceite vegetal reciclado con índice de acidez de 8.5

4.2. Evaluación de las condiciones de la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel.

Para el diseño estadística para la experimentación en la producción de biodiésel, se estudiaron los efectos de las siguientes variables: aceites vegetales de cocina reciclados (materia prima) con diferentes índices de acidez (3.5, 6.0 y 8.5 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{aceite}}$), tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de alta frecuencia (1 y 3 min) y la potencia o amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia (25, 50 y 75 %).

Es importante mencionar que en trabajo de investigación previo, realizado por el grupo del Dr. Rufino Nava (Mateos, 2014), se determinaron las mejores condiciones para la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel, en cuanto a la carga de catalizador (0.7% en peso) y de metanol (relación molar de metanol:aceite de 3:1). Por lo que en este estudio se tomaron como constantes.

Como parte de esta investigación y con base en el diseño estadístico, se eligieron dos variables respuesta. Una de ellas el poder calorífico, es el ΔH entalpía J/g (Joule/gramo), es decir la energía calorífica que contiene por cada gramo de biocombustible, obtenido a través de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La otra variable respuesta fue la conversión a los Metil Ésteres Saturados (210°C-240), dato que nos indicó la calidad del biodiésel obtenido, debido a que estos componentes tienen un alto poder de combustión. La determinación del % de conversión hacia los metil ésteres saturados se realizó a través del termograma (curva de pérdida de peso en función de la temperatura) para cada muestra de biodiésel.

En la Tabla 3 se presenta un resumen de lo anteriormente comentado.

Tabla 3. Diseño experimental.

<i>Factores</i>	<i>Niveles</i>		<i>Respuesta</i>
	bajo	alto	
Índice de acidez	3.5 mgKOH/g	8.5 mgKOH/g	
tiempo	1 minuto	3 minutos	ΔH (J/g) %C
amplitud	25%	75%	

Posteriormente se realizó la experimentación con las siguientes condiciones:

1. Se utilizaron 25 ml de aceite vegetal de cocina reciclado (con índices de acidez de 3.5, 6.0 y 8.5 mg KOH/ mg aceite).

2. Se emplearon 5.5 ml de metanol, con el propósito de mantener la cantidad estequiométrica, necesaria para llevar la reacción de transesterificación.
3. La cantidad correspondiente de catalizador (NaOH), utilizado en las reacciones, se calculó con base en el índice de acidez del aceite vegetal de cocina reciclado.

Para el cálculo de la cantidad de catalizador (NaOH), de acuerdo al índice de acidez del aceite reciclado, se utilizó la siguiente ecuación:

$$x + 3.5 \text{ g NaOH} =$$

Cantidad de catalizador NaOH a utilizar por litro de aceite reciclado

En este estudio la cantidad de NaOH se determinó para un volumen de 25 ml de aceite vegetal de cocina reciclado, mediante la siguiente expresión:

$$\frac{x + 3.5 \text{ g NaOH}x}{1000 \text{ ml aceite}} \times 25 \text{ ml (muestra)} = \text{g de NaOH}$$

Para el aceite vegetal reciclado con 3.5 g_{KOH}/g_{aceite} de índice de acidez, se obtuvo 0.175g de NaOH.

Para el aceite vegetal reciclado con 6.0 g_{KOH}/g_{aceite} de índice de acidez, se obtuvo 0.2375g de NaOH.

Para el aceite vegetal reciclado con 8.5 g_{KOH}/g_{aceite} de índice de acidez, se obtuvo 0.3g de NaOH.

En la Tabla 4 se presenta el número de experimentos a realizar, de acuerdo al análisis de los resultados del experimento 2³. El objetivo es analizar tres factores con dos niveles, donde se estudian los efectos de varios factores, ya que los diseños

factoriales responden a una estructura de tratamientos producto de todas las combinaciones de los niveles de los factores de interés, analizando los efectos y los factores que interactúan significativamente a la variable respuesta. Además, se hace un análisis con puntos al centro, para verificar que exista carencia de ajuste, lo cual nos indica si el modelo propuesto se ajusta a los datos experimentales.

Tabla 4. Número de experimentos a realizar

TAG	Tiempo (min)	Amplitud (%)	Índice de acidez (mgKOH/g)
A001	2	50	6
A002	3	75	8.5
A003	3	75	3.5
A004	1	75	3.5
A005	3	25	3.5
A006	3	25	8.5
A007	1	75	8.5
A008	1	25	8.5
A009	2	50	6
A010	2	50	6
A011	1	25	3.5

Se corrieron los experimentos de manera aleatoria con las condiciones a evaluar, donde se encontraron los siguientes resultados.

En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA y DTG) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), para una muestra de biodiésel obtenida utilizando un aceite con índice de acidez de 6.0.

La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 50% con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 2 minutos.

Se puede ver claramente, de la curva de DTG, la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 189.31°C , que se asigna a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 351°C , que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se puede determinar que se obtuvo una conversión del 81.22 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 196 J/g.

Estos resultados permiten afirmar que el biodiésel obtenido es de buena calidad.

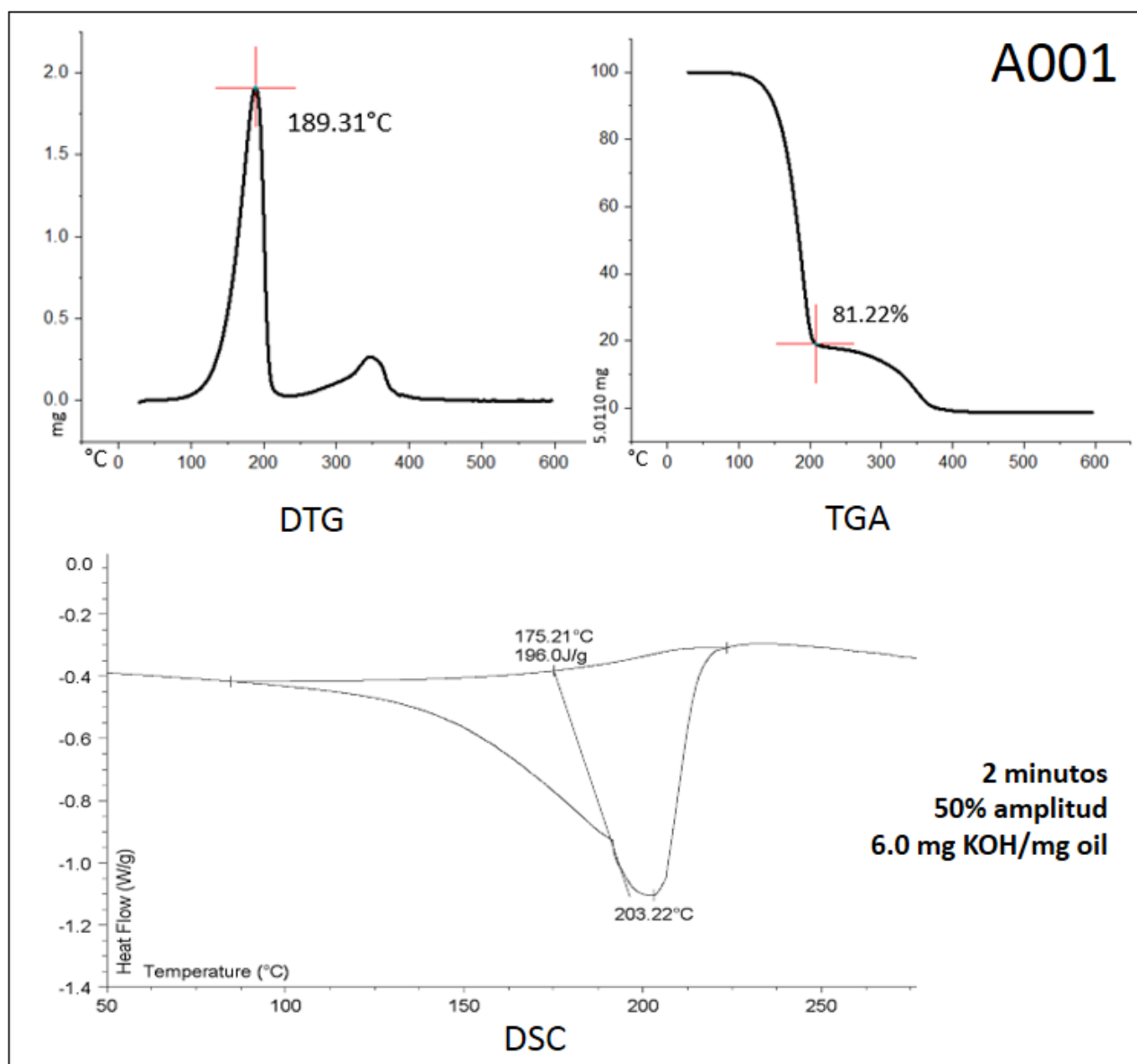


Figura 8. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A001.

Los resultados obtenidos por TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido utilizando un aceite con índice de acidez de 8.5, se exhiben en la Figura 9.

En este caso, se utilizó una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 75%, y un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 3 minutos.

La curva de DTG, permite ver claramente la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 195.23°C, relacionado con la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se observa la presencia de un segundo pico de baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 351°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 91.57 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 251.6 J/g.

Estos resultados permiten afirmar que el biodiésel obtenido es de alta calidad, de mayor calidad al biodiésel anteriormente analizado.

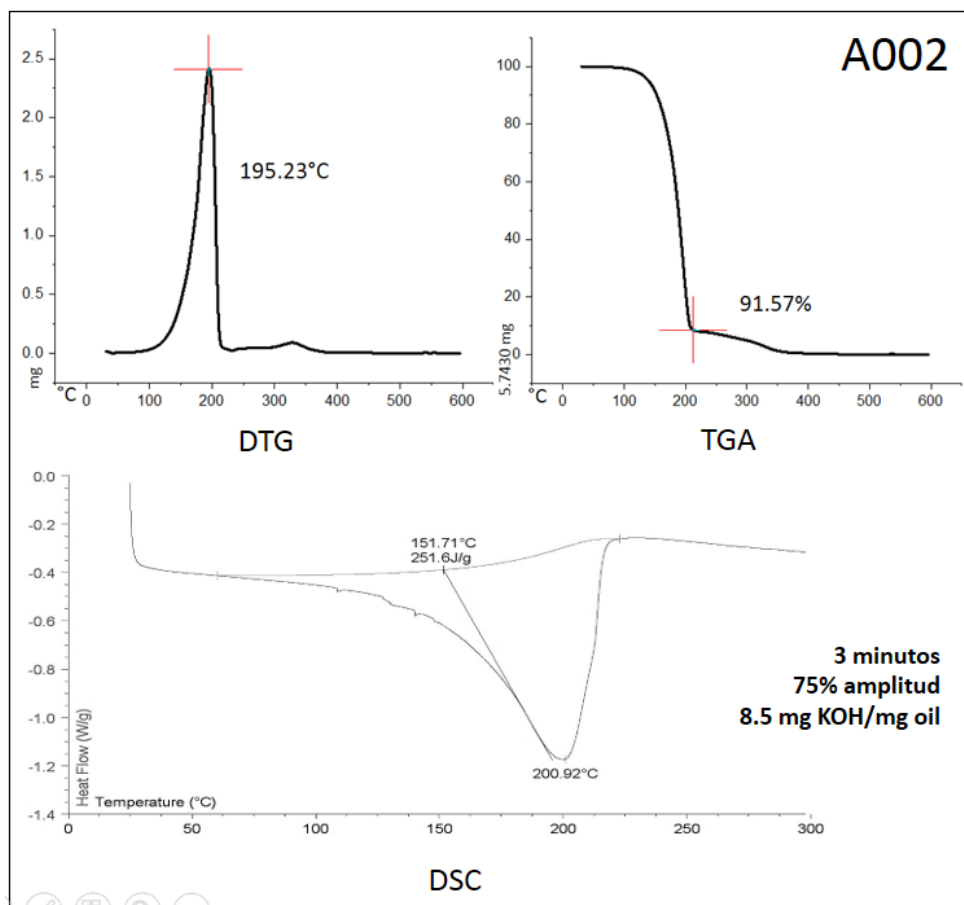


Figura 9. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A002

En la Figura 10 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido de un aceite con índice de acidez de 3.5. La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 75 % con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 3 minutos. La curva de DTG, permite ver la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 188.78°C, que se asigna a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de mediana intensidad a una temperatura centrada aproximadamente

en 350.6°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 75.86 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 159.2 J/g.

A diferencia de las dos muestras de biodiésel anteriores, esta muestra de biodiésel manifestó un alto contenido de metil ésteres saturados de cadena larga, lo que provoca una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

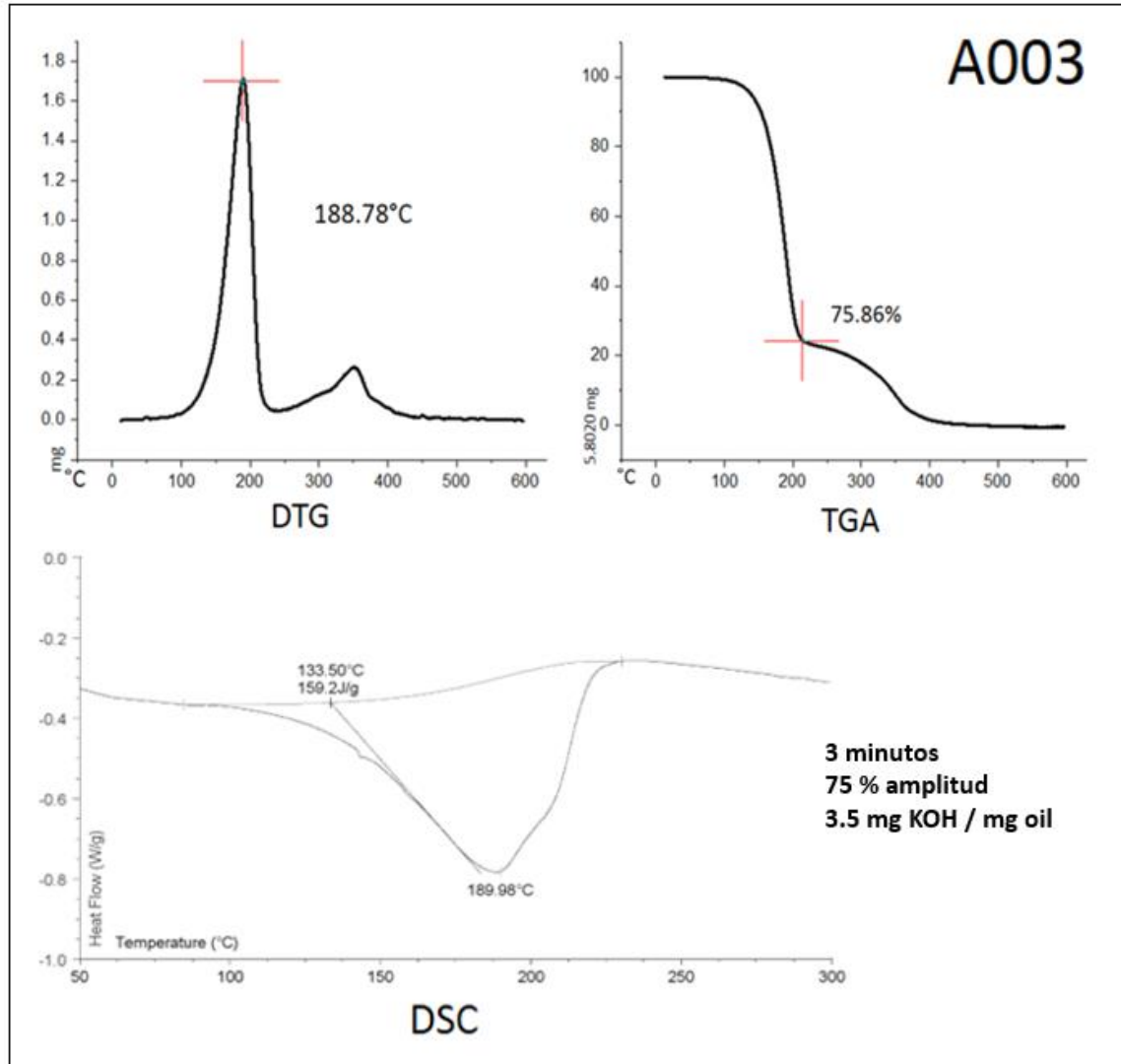


Figura 10. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A003.

Los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido utilizando un aceite con índice de acidez de 3.5, una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 75% con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 1 minuto, se presentan en la Figura 11.

En la Figura 11 se observa la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 185.16°C, que corresponde a la descomposición de los metil

ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de mediana intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 351.2°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 66.51 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 157.2 J/g.

Esta muestra de biodiésel manifiesta un alto contenido de metil ésteres saturados de cadena larga, en comparación con las muestras anteriores, lo que ocasiona una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

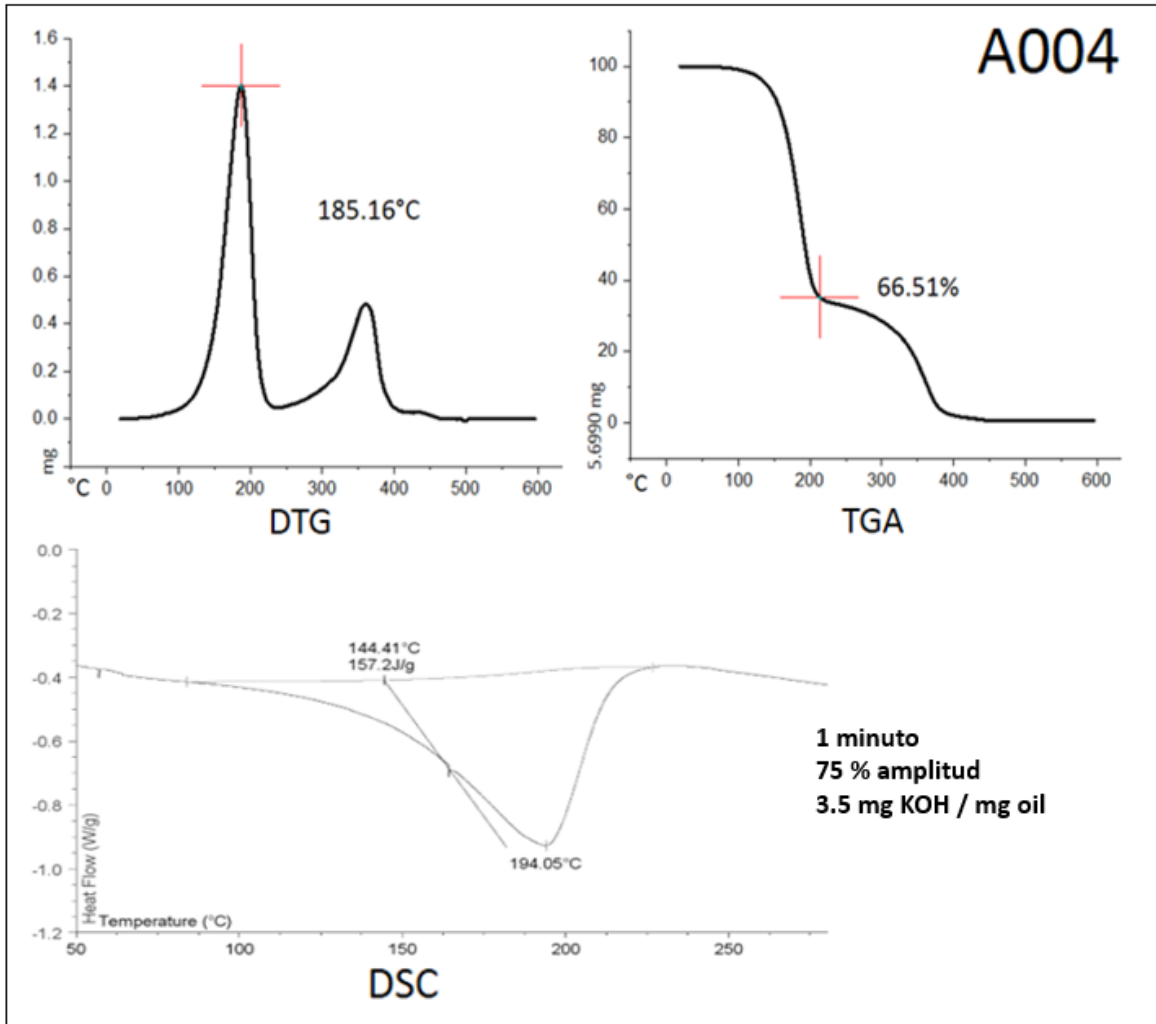


Figura 11. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A004.

En la Figura 12 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido de un aceite con índice de acidez de 3.5. La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 25 % con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 3 minutos. La curva de DTG, permite ver la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 188.43°C, que se asigna a la descomposición de los metil

ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de mediana intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 350.8°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 72.59 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 185.4 J/g.

A diferencia de la muestra de biodiésel anterior, esta muestra de biodiésel manifestó un mayor contenido de metil ésteres saturados de cadena larga, lo que provoca una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

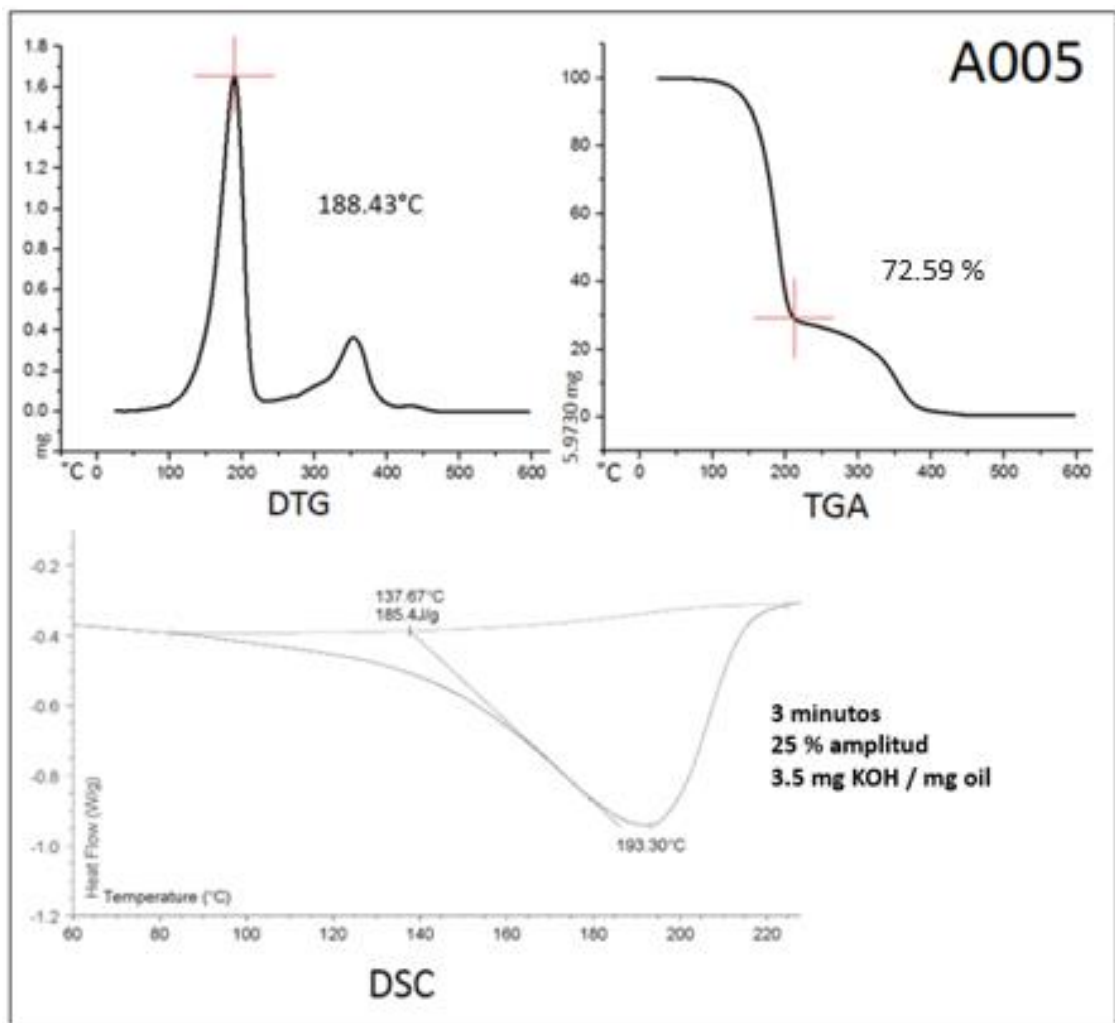


Figura 12. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A005.

Los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido utilizando un aceite con índice de acidez de 8.5, una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 25% con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 3 minutos, se presentan en la Figura 13.

En la Figura 13 se observa la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 189.51°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un

segundo pico de mediana intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 351.1°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 72.18 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 225.5 J/g.

Esta muestra de biodiésel manifiesta un alto contenido de metil ésteres saturados de cadena larga, en comparación con las muestras anteriores, lo que ocasiona una mayor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un mayor valor de su ΔH .

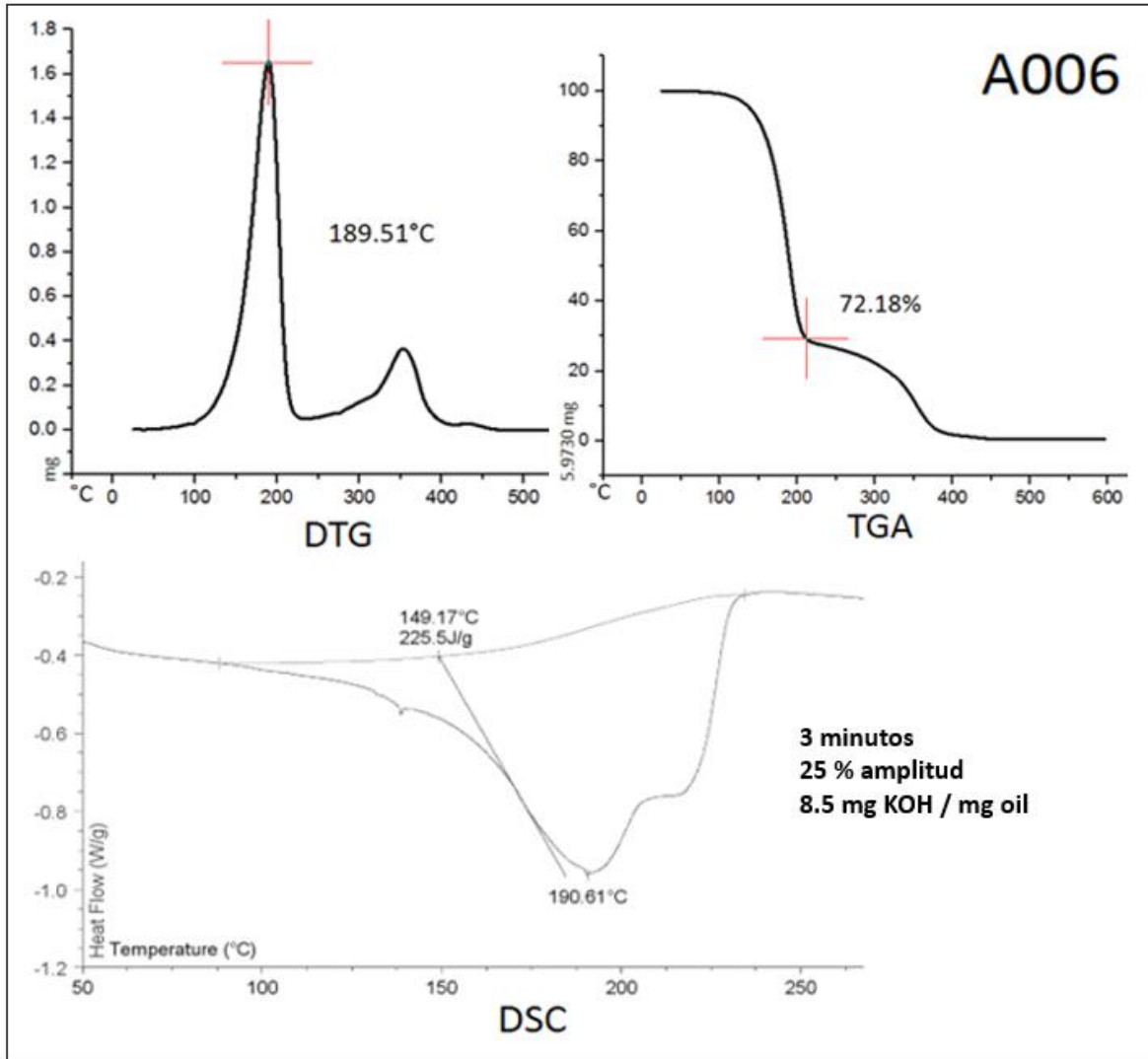


Figura 13. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A006.

En la Figura 14 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido de un aceite con índice de acidez de 8.5. La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 75 % con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 1 minuto. La curva de DTG, permite ver la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 196.47°C, que se asigna a la descomposición de los metil

ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de muy baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 347.2°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 90.22 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 225.5 J/g.

A diferencia de la muestra de biodiésel anterior, esta muestra de biodiésel manifestó un bajo contenido de metil ésteres saturados de cadena larga, lo que provoca una mayor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un alto valor de su ΔH .

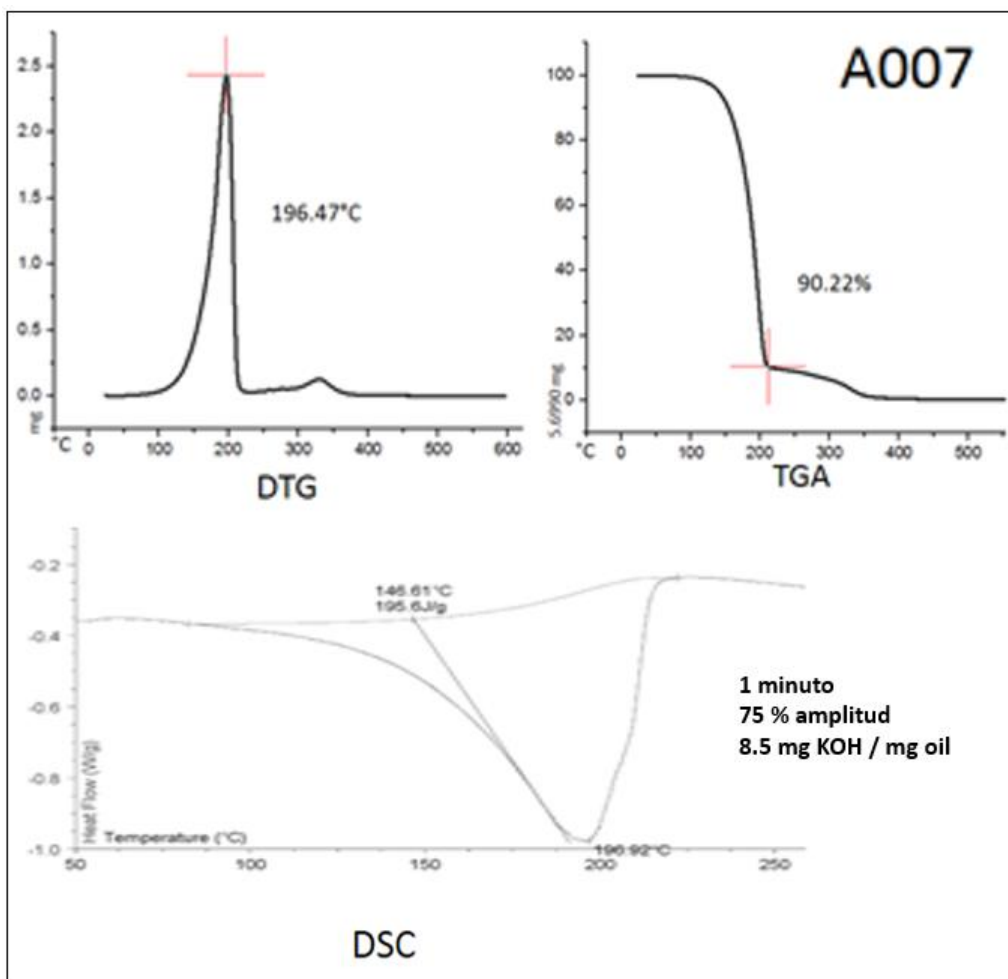


Figura 14. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A007.

Los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido utilizando un aceite con índice de acidez de 8.5, una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 75% con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 1 minuto, se presentan en la Figura 15.

En la Figura 15 se observa la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 191.98°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de muy baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente

en 348.3°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 85.43 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 199.4 J/g.

Esta muestra de biodiésel manifestó un contenido ligeramente superior de metil ésteres saturados de cadena larga en comparación con el biodiésel anterior, lo que ocasiona una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

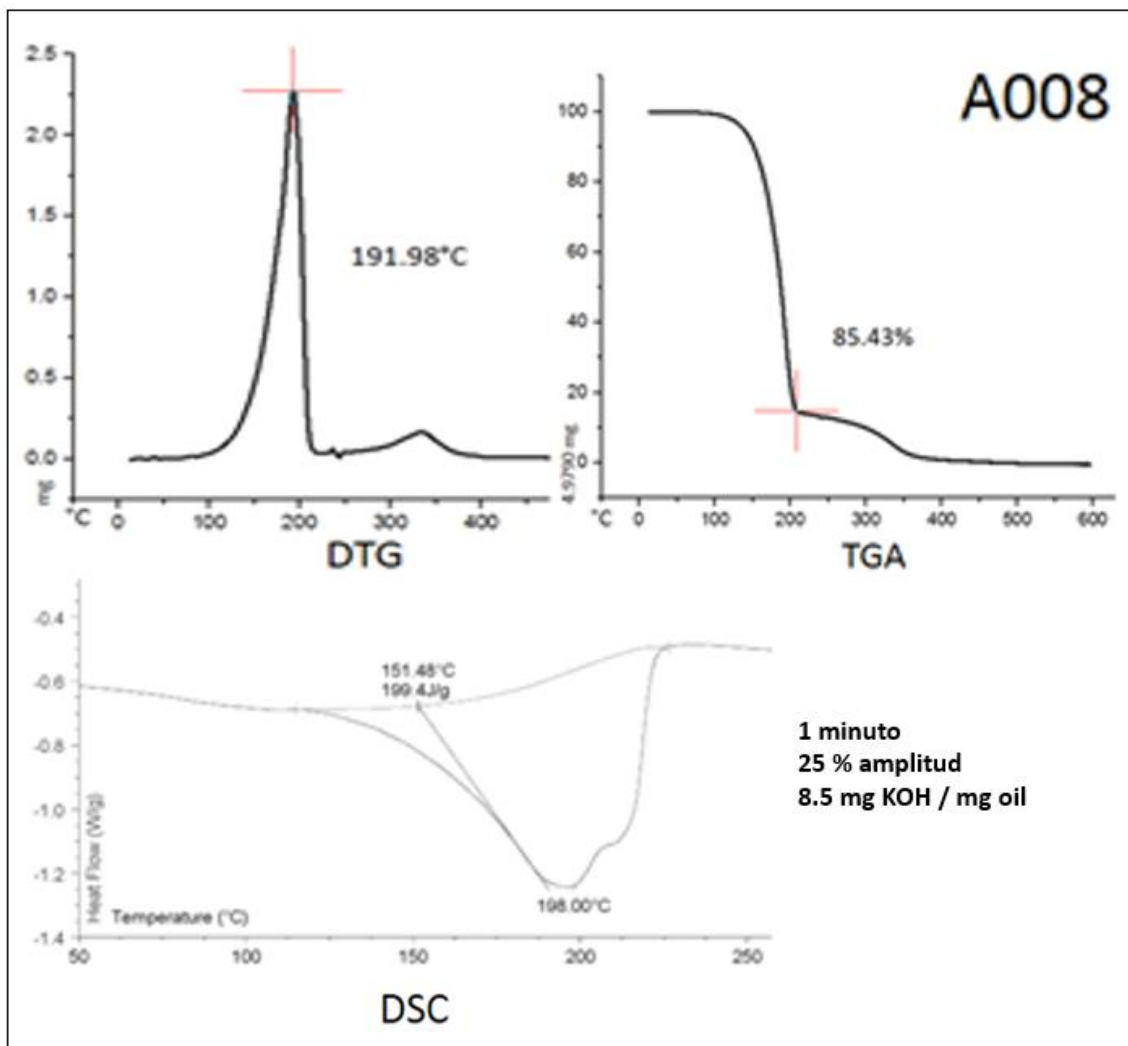


Figura 15. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A008.

En la Figura 16 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido de un aceite con índice de acidez de 6.0. La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 50 % con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 2 minutos. La curva de DTG, permite ver la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 190.38°C, que se asigna a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un

segundo pico de muy baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 349.4°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 81.51 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 216.4 J/g. Indicando que esta muestra de biodiésel es de alta calidad.

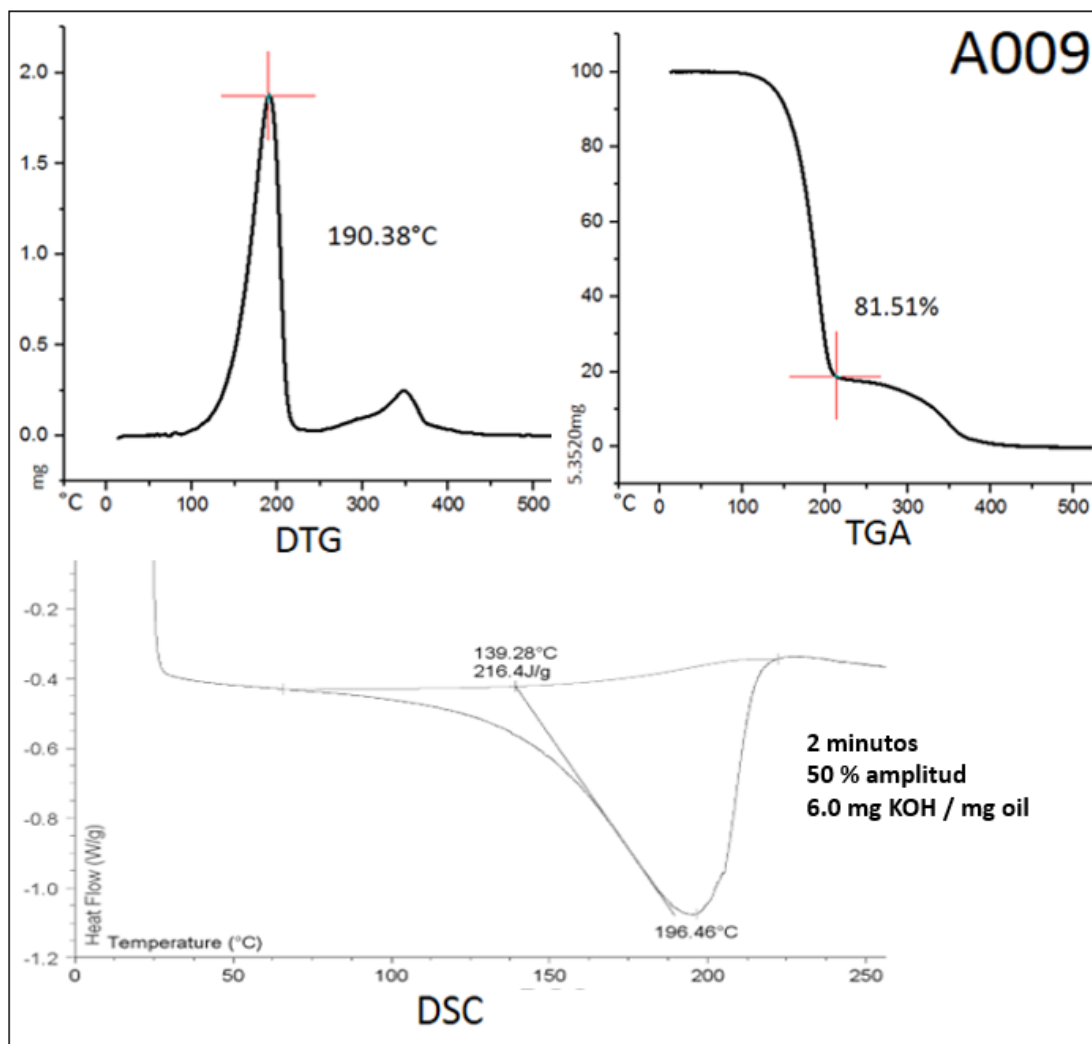


Figura 16. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A009.

Los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido utilizando un aceite con índice de acidez de 6.0, una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 50% con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 2 minutos, se presentan en la Figura 17.

En la Figura 17 se observa la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 191.86°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de muy baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 350.1°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 81.19 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 204.1 J/g.

Esta muestra de biodiésel manifestó un contenido ligeramente superior de metil ésteres saturados de cadena larga en comparación con el biodiésel anterior, lo que ocasiona una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

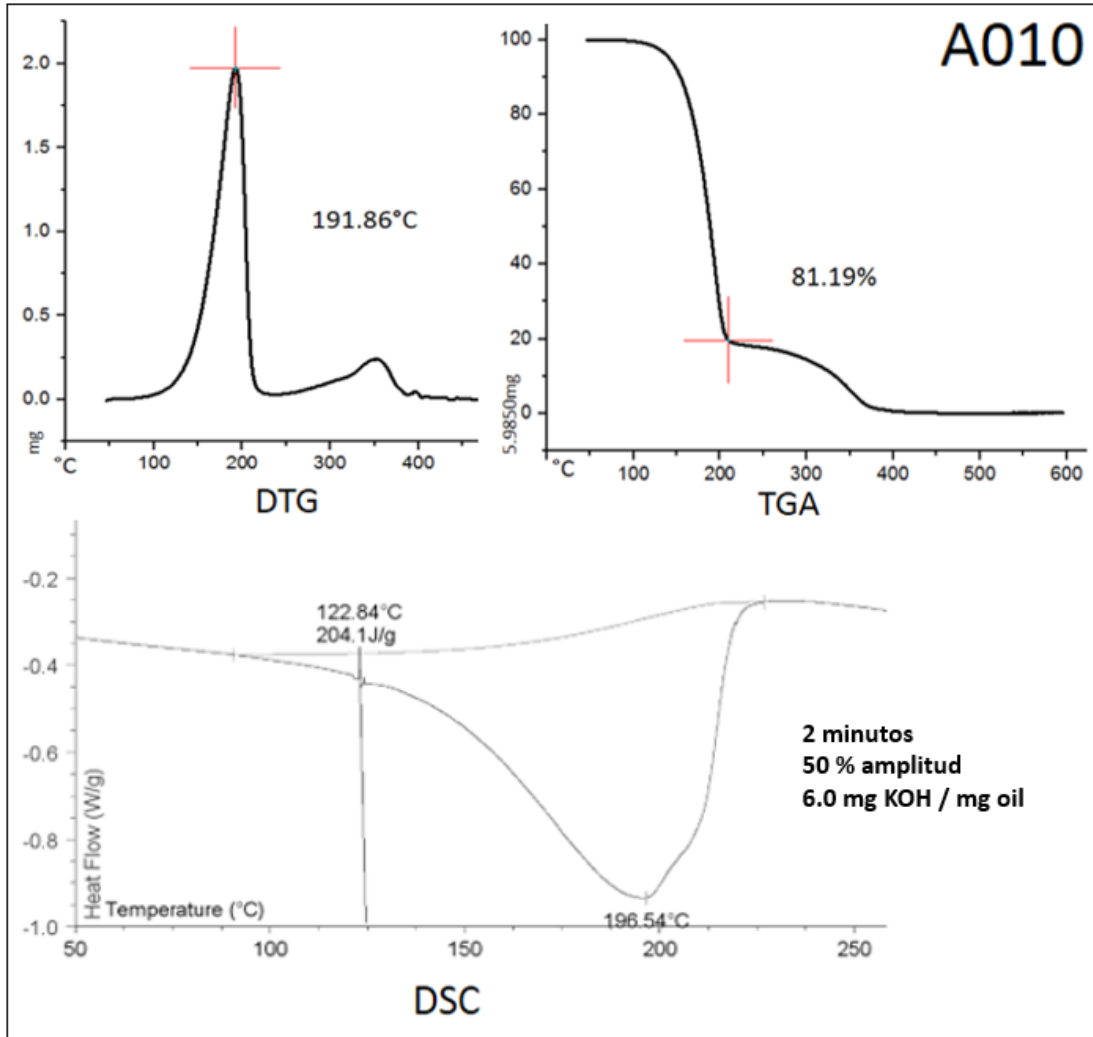


Figura 17. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A010.

En la Figura 18 se presentan los resultados obtenidos mediante TGA, DTG y DSC, para un biodiésel obtenido de un aceite con índice de acidez de 3.5. La amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia utilizada fue del 25 % con un tiempo de exposición de la radiación ultrasónica de 1 minuto. La curva de DTG, permite ver la presencia de un pico de alta intensidad centrado aproximadamente en 192.96°C, que se asigna a la descomposición de los metil

ésteres saturados de cadena corta. Además, se puede observar la presencia de un segundo pico de muy baja intensidad a una temperatura centrada aproximadamente en 349.9°C, que corresponde a la descomposición de los metil ésteres saturados de cadena larga.

De la curva de TGA se determinó una conversión del 76.87 % hacia los metil ésteres saturados de cadena corta.

La curva de DSC permitió calcular un poder calorífico para este biodiésel de 164.0 J/g. Esta muestra de biodiésel manifestó un contenido superior de metil ésteres saturados de cadena larga en comparación con el biodiésel anterior, lo que ocasiona una menor calidad del biodiésel obtenido, lo cual se ve reflejado en un menor valor de su ΔH .

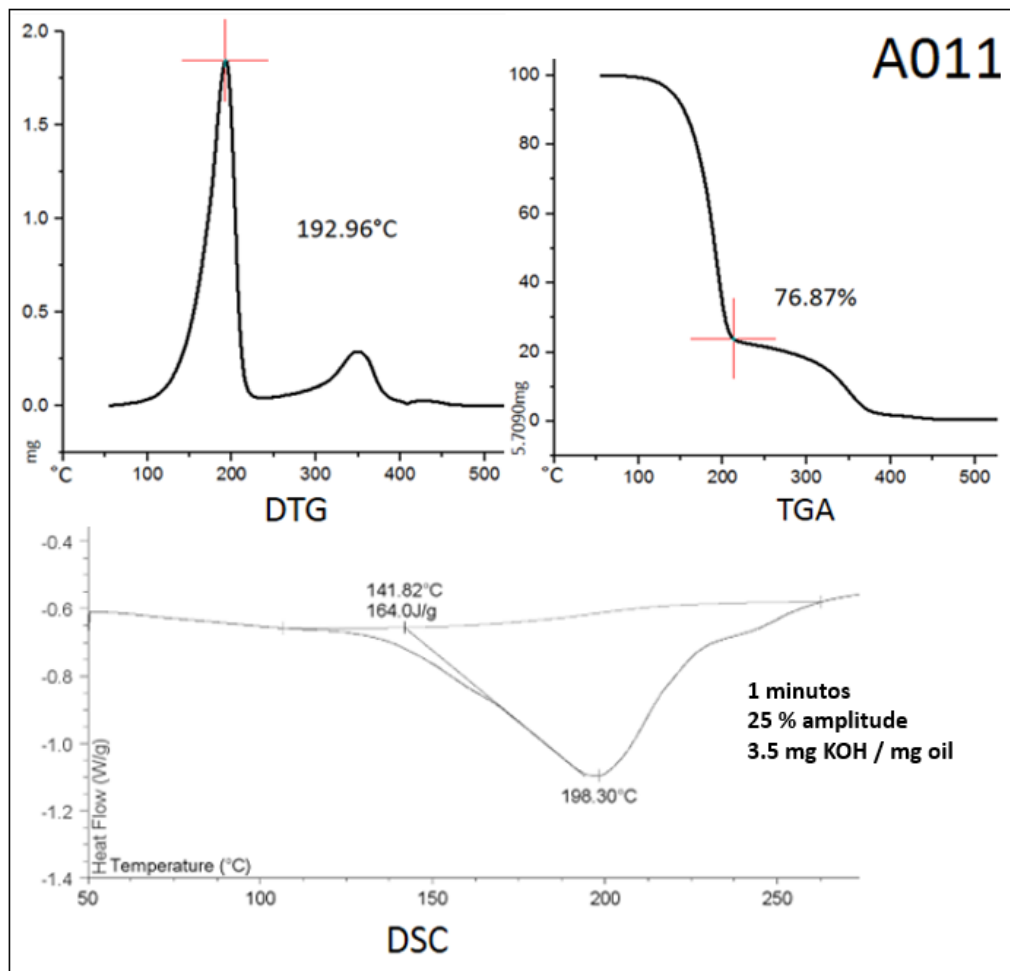


Figura 18. Curvas de TGA-DTG y DSC del experimento A011.

De esta manera, resumiendo los resultados de las 11 experimentaciones anteriores, se procedió a evaluar en el programa JMP, donde se recopilaron los datos que se muestran en la Tabla 4.

Tabla 5. Resumen de resultados experimentales y análisis de varianza.

TAG	Tiempo (min)	Amplitud (%)	Índice de acidez (mgKOH/g)	ΔH (J/g)	%C (MES)
A001	2	50	6	196	81.22
A002	3	75	8.5	251.6	91.577
A003	3	75	3.5	159.2	75.86
A004	1	75	3.5	157.2	66.51
A005	3	25	3.5	185.4	72.59
A006	3	25	8.5	225.5	72.18
A007	1	75	8.5	195.6	90.22
A008	1	25	8.5	199.4	85.43
A009	2	50	6	216.4	81.51
A010	2	50	6	204.1	81.19
A011	1	25	3.5	164	76.87

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	6	7613.2539	1268.88	6.0592	
Error	4	837.6533	209.41		
C. Total	10	8450.9073		0.0514	

Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	207.46122	6.201909	33.45	<.0001*
t(1,5)	25.534694	9.69651	2.63	0.0580
A(25,75)	-0.025	7.23556	-0.00	0.9974
acidez(3.5,8.5)	33.125	7.23556	4.58	0.0102*
t*A	2.625	10.23263	0.26	0.8102
t*acidez	14.675	10.23263	1.43	0.2248
A*acidez	6.9125	5.116314	1.35	0.2480

Se analizó en el software JMP con la experimentación de 2^3 puntos al centro. Se observa un valor bajo de P que significa que existe diferencia estadística en los tratamientos. Analizando en primera instancia la variable respuesta de entalpía. En el análisis de varianza se obtuvo un valor de P de 0.0514, lo que significa que existe diferencia estadística en los tratamientos. Analizando la estimación de parámetros, se observa que el factor de índice de acidez y tiempo de exposición de la radiación ultrasónica son los que tienen efecto directo en la variable respuesta de entalpía de combustión (ΔH en J/g). El factor de amplitud de la

radiación ultrasónica no genera efecto alguno sobre la variable respuesta, por lo que es despreciable.

En la Figura 19 se presentan las principales interacciones entre el índice de acidez del aceite reciclado, la amplitud de la radiación ultrasónica y el tiempo de exposición de la radiación ultrasónica, frente a la entalpía de combustión del biodiésel.

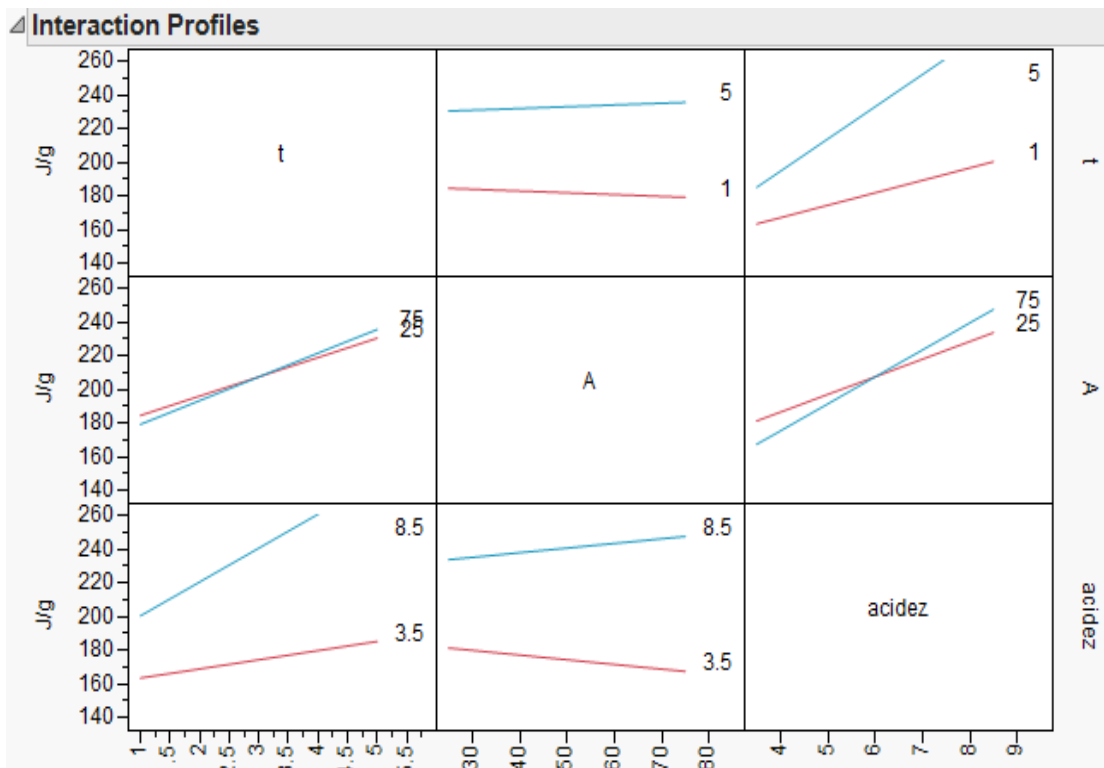


Figura 19. Principales interacciones para la entalpía de combustión como variable respuesta.

Se observa que el factor acidez y tiempo son los que tienen efecto directo en la variable respuesta de J/g, el factor de amplitud no genera efecto alguno por lo que es despreciable.

Analizando las interacciones, en cuanto a índice de acidez, amplitud de la radiación ultrasónica y tiempo de exposición, observamos que la interacción índice

de acidez acidez-tiempo de exposición de la radiación ultrasónica, tiene mayor efecto en la variable respuesta de entalpía de combustión del biodiésel (J/g). Se observó que, al tener índices altos de acidez, con tiempos altos de exposición se tienen mejores resultados de la variable respuesta de entalpía de combustión, es decir, se tiene un biodiésel de alta calidad. De la misma manera, para índices de acidez bajos y altos tiempos de exposición de la radiación ultrasónica de alta frecuencia, se obtienen resultados favorables, es decir, biodiésel de alta calidad.

Dicho de otra manera, para la interacción de tiempo de exposición de la radiación ultrasónica con el índice de acidez: índices altos de acidez no se requiere gran cantidad de tiempo de exposición de la radiación ultrasónica, para obtener un biodiésel de alta calidad; y, para índices bajos de acidez, es necesario un mayor tiempo de exposición de la radiación ultrasónica, para conseguir un biodiésel de alta calidad. En cuanto, a la interacción índice de acidez con amplitud de la radiación ultrasónica, se observó que a índices altos de acidez y a amplitudes altas, se obtienen buenos resultados en poder calorífico. Sin embargo, para índices bajos de acidez, se obtienen mejores resultados con amplitudes bajas. La amplitud no tiene efecto con la acidez ni con el tiempo.

En el cubo de análisis, se observa que el patrón de comportamiento del tiempo no afecta en acidez baja, tanto un minuto como tres los resultados son bajos, en cuanto a acidez alta, se obtiene incremento en la respuesta a mayor exposición de tiempo de reacción, donde se obtienen buenos resultados a tiempos bajos.

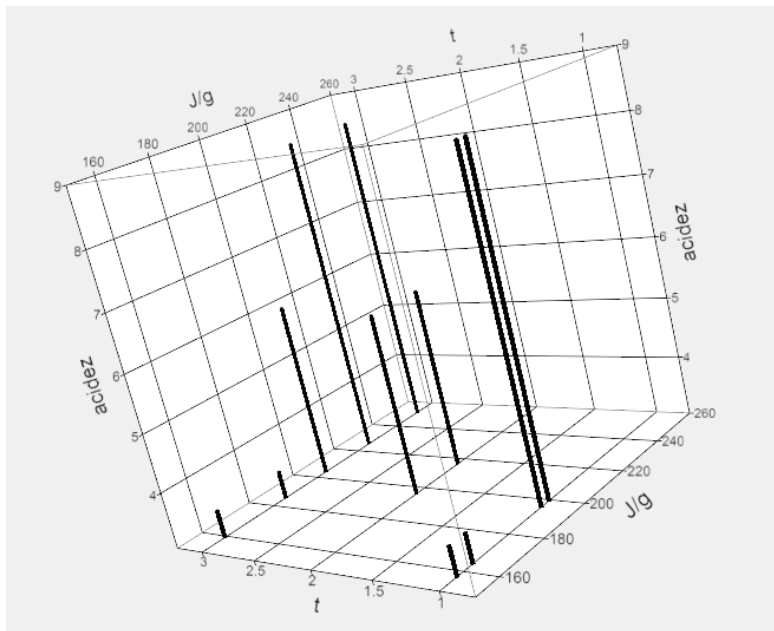


Figura 20. Cubo de análisis.

Para analizar la otra variable respuesta, conversión a los metil ésteres saturados, se retiran los puntos al centro, puesto que el modelo se ajusta linealmente (Tabla 6 y Figura 21).

Tabla 6. Análisis de varianza sin puntos al centro.

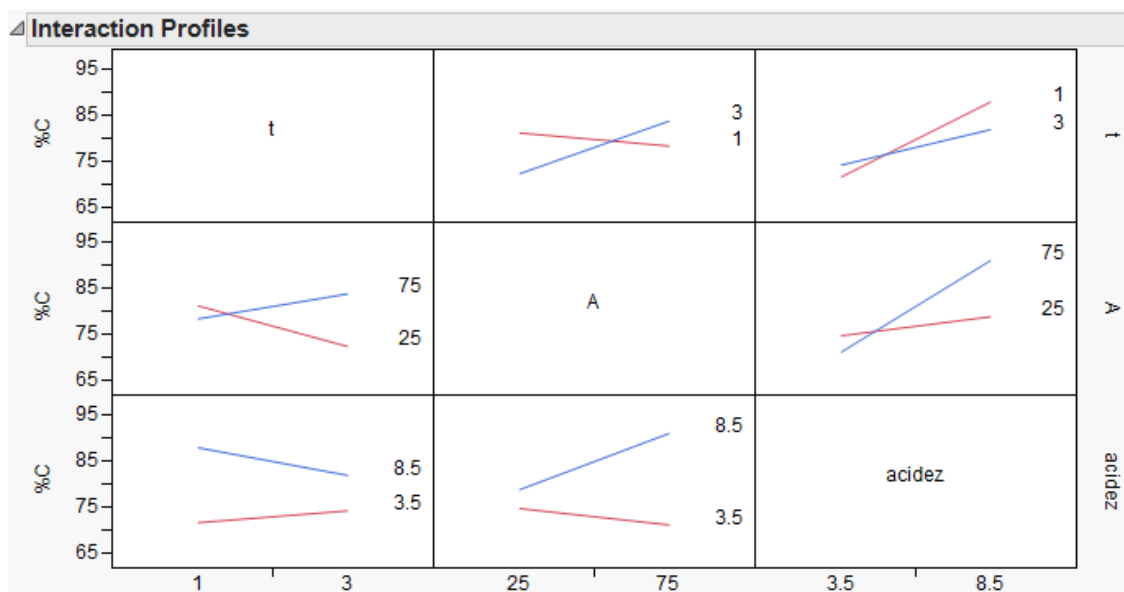
Analysis of Variance					Parameter Estimates				
		Sum of			Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Source	DF	Squares	Mean Square	F Ratio	Intercept	78.904625	0.122125	646.10	0.0010*
Model	6	583.21924	97.2032	814.6695	t[1]	0.852875	0.122125	6.98	0.0905
Error	1	0.11932	0.1193	Prob > F	A[25]	-2.137125	0.122125	-17.50	0.0363*
C. Total	7	583.33856		0.0268*	acidez[3.5]	-5.947125	0.122125	-48.70	0.0131*
:					t[1]*A[25]	3.529625	0.122125	28.90	0.0220*
					t[1]*acidez[3.5]	-2.120375	0.122125	-17.36	0.0366*
					A[25]*acidez[3.5]	3.909625	0.122125	32.01	0.0199*

Así que, al retirarlos, los resultados son los siguientes:

Para el análisis de varianza se observa un Pvalor bajo de 0.0268 que significa que existe diferencia estadística en los tratamientos.

Analizando los parámetros de estimación las tres interacciones tiempo y amplitud, tiempo y acidez y amplitud con acidez, tienen efecto en la variable respuesta de porcentaje de conversión a los metil ésteres saturados

Figura 21. Principales Interacciones para la conversión como variable respuesta.



Las interacciones que actúan en la variable respuesta de conversión a metil ésteres saturados, de acuerdo al cuadro de predicciones (**Figura 22**) son:

1). **Tiempo – amplitud**: amplitudes altas con un mayor tiempo genera mayor conversión, amplitudes bajas con mayor tiempo, dan menor conversión. Por el contrario, la amplitud tiene efecto en el tiempo, donde tiempos cortos no tienen efecto significativo sin importar la amplitud, pero con tiempos altos se observa una respuesta favorable de la amplitud en la variable respuesta.

2). **Tiempo-acidez:** con acidez baja, el tiempo no genera gran efecto en la respuesta, y con acidez alta el tiempo no tiene mucho efecto en la respuesta y tiene una tendencia negativa. Por el contrario, el tiempo tiene efecto con la acidez, a tiempos bajos el efecto de la acidez es más significativo que a tiempos altos.

3). **Amplitud-acidez:** La acidez baja sin importar la amplitud no genera cambios significativos en la variable respuesta, pero con acidez alta, incrementando la amplitud se obtienen resultados positivos. Caso contrario la amplitud tiene efecto sobre la acidez, amplitudes bajas no tienen cambio significativo en la respuesta, sin importar la acidez, pero amplitudes altas, incrementa positivamente cuando aumenta la amplitud.

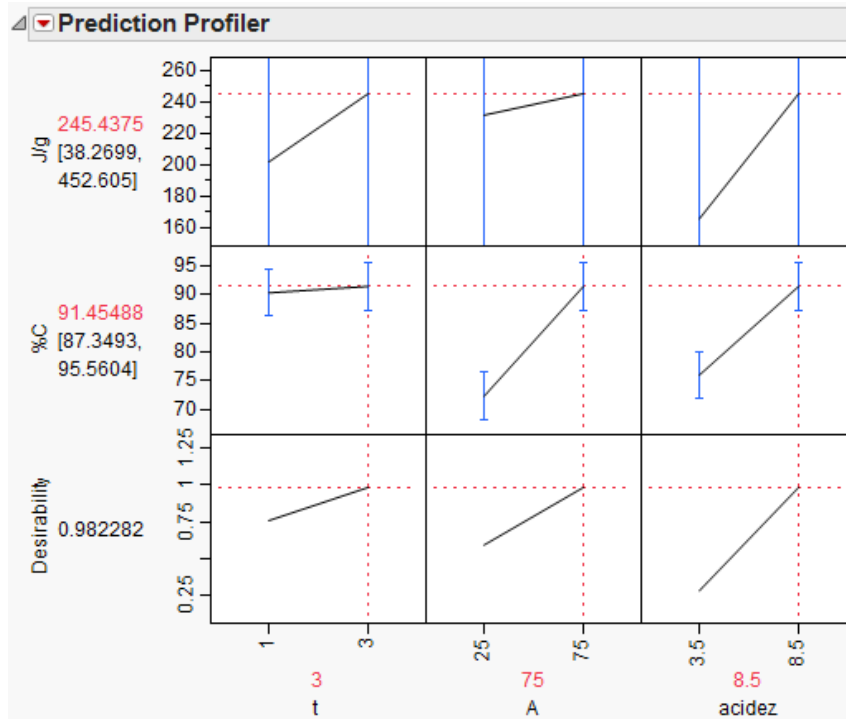


Figura 22. Cuadro de predicciones

Debido a los objetivos planteados al inicio de este proyecto se busca la mayor cantidad de energía J/g para hacerlo energéticamente sustentable, pero también el objetivo es que sea de buena calidad, es decir tener el mayor contenido de Metil ésteres saturados en el biodiésel.

4.1. Caracterización de los biodiésel obtenidos.

4.1.1 pH.

El pH en el biodiésel es indispensable para el buen funcionamiento del motor, ya que un biodiésel ácido o alcalino genera corrosión a lo largo del tiempo de vida del motor. Por lo que un biodiésel con pH neutro (pH=7) es lo más apropiado. Es por eso que en esta experimentación se midieron los pH de los biodiésel obtenidos, los cuáles se presentan en la Tabla 7.

Es importante mencionar que el biodiésel obtenido mediante el proceso convencional de agitación y calentamiento externo, reporta pH superiores a 8.0. Por lo que para obtener un biodiésel neutro, éste debe ser lavado con grandes cantidades de agua o filtrado utilizando filtros de arcillas.

Sorprendentemente, la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia (sonoquímica) directamente a la reacción de transesterificación, promueve la producción de un biodiésel con pH alrededor de 6.5 a 7.5, es decir, prácticamente neutro. Aún más, independientemente de la calidad de la materia prima (índice de acidez del aceite reciclado), de la cantidad de catalizador y del tiempo de exposición de la radiación ultrasónica, se logran valores de pH prácticamente neutros. Este resultado indica que el proceso de sonoquímica evita que el catalizador (NaOH) se disuelva en el biodiésel. Efectivamente, determinando el valor de pH del glicerol, este manifestó un valor alto de pH de 11.0, indicando que el catalizador se disolvió en el glicerol y no en el biodiésel.

Por lo tanto, la sonoquímica marca otra ventaja más en el proceso de producción de biodiésel, ya que evita, el proceso de lavado o el del filtrado, con el consecuente ahorro de energía en el proceso de producción de biodiésel.

Tabla 7. pH de los diferentes biodiésel preparados.

Muestra	pH
A001	6.8
A002	7
A003	7.3
A004	7
A005	7
A006	6.9
A007	7.1
A008	7.2
A009	6.5
A010	6.7
A011	7
Glicerina	11
Diésel	6

4.1.2. Índice de acidez.

La determinación del índice de acidez se realizó por duplicado para cada una de las muestras de biodiésel obtenido. La cual permitió calcular la acidez del biodiésel o en su caso, la presencia de ácidos grasos libres (que quedaron sin reaccionar en el proceso de transesterificación).

La medición del índice de acidez se realizó mediante titulación, utilizando una solución de KOH al 0.1% en volumen, diluido con agua desionizada y fenolftaleína de igual forma al 0.1% en volumen en una disolución con metanol, la cual se utilizó para estos fines como indicador.

Los resultados del índice de acidez obtenidos se reportan en la Tabla 8.

Tabla 8. Reporte de los índices de acidez de los diferentes biodiésel obtenidos.

<u>Índice de Acidez en el biodiésel</u>		
A001	0.05	mg KOH / g muestra
A002	0.4	mg KOH / g muestra
A003	0.4	mg KOH / g muestra
A004	0.4	mg KOH / g muestra
A005	0.4	mg KOH / g muestra
A006	0.2	mg KOH / g muestra
A007	0.4	mg KOH / g muestra
A008	0.3	mg KOH / g muestra
A009	0.2	mg KOH / g muestra
A010	0.1	mg KOH / g muestra
A011	0.5	mg KOH / g muestra

El método de la ASTM D 664 marca el límite máximo en 0.5 mg KOH/g muestra, por lo que en general, todos los biodiésel preparados en este estudio cumplen con la norma internacional americana.

Estos resultados indican que la aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia directamente a la reacción de transesterificación promueve una reacción más completa (alta conversión) y favorece la conversión a los metil ésteres saturados (alta eficiencia) y a los metil ésteres saturados de cadena corta (alta calidad).

4.1.3. Prueba de metanol.

Esta es una prueba cualitativa que permite determinar la cantidad de monoglicéridos y diglicéridos que no se transformaron durante la reacción de transesterificación. Para lo cual, se mezclan adecuadamente 27 mL de metanol con 1 mL de biodiésel, y posteriormente se deja reposar por un tiempo de seis minutos. Si el biodiésel presenta monoglicéridos y diglicéridos que reaccionaron, se observará turbidez en el biodiésel y en el fondo del vaso se apreciarán algunas burbujas de color ámbar, esas burbujas determinan la cantidad de ácidos grasos que no se llegaron a convertir. Esta es una medida cualitativa, ya que entre menos cantidad de burbujas se tenga, significa que se tiene un biodiésel de buena calidad e indica que la reacción de transesterificación se realizó con alto grado de conversión.

4.2. Balance energético.

Para determinar y comparar el balance energético en el proceso de producción de biodiésel (en la reacción de transesterificación de los triglicéridos) se realizaron dos experimentos: en el primero, se realizó la producción de biodiésel mediante el proceso de agitación y calentamiento convencional y en el segundo se realizó la producción de biodiésel mediante el proceso de sonoquímica (aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia).

Para los dos procesos se utilizaron las mismas cantidades para producir biodiésel:

- 250 ml (219.89 g) de aceite reciclado.
- 98 ml (76.51 g) de metanol.
- 1.4 g de NaOH.
- Masa total de la mezcla de reacción = 297.80 g

En el proceso convencional, inicialmente el catalizador (NaOH sólido en hojuelas) se disuelve en el metanol (líquido). Por otra parte, el aceite contenido en un vaso de precipitados se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética y se incrementa su temperatura hasta 58-60°C. Cuando se alcanza la temperatura se adiciona la solución de catalizador con alcohol, y la reacción de transesterificación se llevó a cabo a esa temperatura de 58-60°C durante 90 minutos.

Para el proceso sonoquímico, se aplicaron las mismas cantidades de reactivos y el mismo proceso de disolución del catalizador (NaOH) en el metanol. A diferencia del proceso convencional, en este caso la solución del catalizador en metanol se adicionó al aceite, todo a temperatura ambiente, es decir, sin precalentamiento. La reacción de transesterificación se realizó aplicando directamente a la mezcla de reacción la radiación ultrasónica de alta frecuencia.

Para el balance energético utilizamos la siguiente ecuación 2:

$$W = \frac{J}{s} \quad \Delta H = \frac{J}{g} \quad (2)$$

Donde:

W = Potencia (Whats)

J= Joule

s= segundos

ΔH = Entalpía (J/g)

g = gramos

Proceso convencional, la medición de consumo energético se realizó mediante un Multímetro marca Fluke modelo 323. Obteniéndose los siguientes resultados: una medición de 0.5 Amperes, 120 Volts AC, Factor de potencia de 0.8, 48 Whats durante un tiempo de una hora con 30 minutos y 22 segundos, manteniendo la temperatura constante a 60°C durante el tiempo de la reacción.

En el proceso sonoquímico, el dispositivo ultrasónico UIP 200HT indica la cantidad de energía administrada en Whats, sin embargo, también se realizó la medición con el multímetro, dando resultados idénticos en la conversión de Whats a amperaje. Obteniéndose los siguientes resultados: 76 Whats, 120 volts AC, factor de potencia de 0.8, 0.8 Amperes de consumo durante siete minutos, 34 segundos. A una amplitud del 50%.

Aplicando la fórmula 1 se obtiene:

Proceso Convencional	Proceso Sonoquímico
$W = \frac{J}{s}$ $\Delta h = \frac{J}{g}$ $(5400s)(\frac{40J}{s}) = 259,200 J \quad 71,621 J = (\frac{240.5J}{g})(297.80g)$ <p style="text-align: center; color: red;">-187,579 J</p>	$W = \frac{J}{s}$ $\Delta h = \frac{J}{g}$ $(420s)(\frac{76J}{s}) = 31,920 J \quad 71,621 J = (\frac{240.5J}{g})(297.80g)$ <p style="text-align: center; color: green;">39,701 J</p>

De los resultados obtenidos del balance energético, podemos concluir que la producción de biodiésel por el proceso convencional no es energéticamente sustentable, puesto que requiere de mayor consumo de energía para producirlo que la energía que entrega como combustible. Por el contrario, la producción de biodiésel mediante el proceso sonoquímico es energéticamente sustentable, ya que requiere de menor consumo de energía para producirlo y libera una mayor cantidad de energía como combustible.

Además, la entalpía de combustión del biodiésel sonoquímico (221.5 J/g) es superior a la entalpía de combustión del biodiésel convencional (198.0 J/g), indicando que el biodiésel obtenido por sonoquímica es de mayor calidad que el biodiésel convencional. Efectivamente, el biodiésel sonoquímico presenta mayor contenido de metil ésteres saturados de cadena corta, lo que le proporciona alta calidad al biodiésel sonoquímico.

4.3. Aplicación del biodiésel como combustible (análisis del motor).

Para la aplicación del biodiésel obtenido como combustible en una prueba real, es decir, quemando el biodiésel en un motor de combustión a diésel, se realizaron tres pruebas con diferentes mezclas de combustible diésel de petróleo con biodiésel y se compararon con el diésel de petróleo puro.

A continuación se especifican las características del motor a diésel utilizado.

Motor a diésel marca Mpower Modelo 168FD-2B

Tipo de motor Mpower 6.5, Flecha con cuñero, Potencia máxima 6.5 HP / 3600 RPM, Cilindro 68 mm x 54 mm, Desplazamiento 196 ml, Compresión 8:5:1, Torque Máximo 11 N.m / 2500 RPM, Sistema ignición transistorizada sin contacto, Arranque de motor con Marcha Eléctrica, filtro de aire semiseco, Capacidad de aceite 1.1 lt, Capacidad tanque de combustible 3.6 Lt, Consumo de combustible 395 g / kw.h, Peso 19 Kg, dimensiones LxAxA 455x 308x 405 m.



Figura 23. Motor a diesel MPower.

Para estas pruebas se realizaron tres diferentes experimentos: el primero con diésel puro al 100% del volumen total; el segundo la mezcla 10% biodiésel y 90% diésel, denominada la mezcla B10; y la mezcla 20% diésel y 80% biodiésel, denominada la mezcla B20.

En esta experimentación se realizaron comparaciones entre los combustibles y combustibles en mezcla y se obtuvieron tres comparaciones cuantitativas y una cualitativa. El enfoque cuantitativo, usa la correlación de datos para probar una hipótesis con base en la medición numérica y análisis estadístico para establecer patrones, y el enfoque cualitativo utiliza la recolección de los datos sin medición numérica, abstracta para descubrir o afinar las preguntas de la investigación y pueden o no probar la hipótesis en su proceso de interpretación (Hernández-Sampieri *et al.*, 2006). La dinámica de esta prueba fue vaciar todo el tanque del motor y llenarlo con los 400 ml de combustible o mezcla de combustible, arrancar el motor, tomando el tiempo de arranque y posteriormente el apagado por falta de combustible, nos dará el tiempo final del experimento, estas pruebas se llevaron a cabo a la misma velocidad de torque del motor regulado a 2,000 rpm en cada experimentación.

4.3.1 Mediciones de los gases de escape.

Para el análisis de los gases de escape se utilizó el dispositivo Fluke 975 Airmeter, el cual se colocó a una distancia de tres metros a la salida del escape del motor, donde los gases de escape se analizaron varias veces. Los resultados cuantitativos obtenidos se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Medición de CO y CO₂ en las mezclas de biodiésel con diésel.

Combustible	CO	CO ₂
- Diésel al 100%	1	381
- B10 biodiésel 10%-diésel90%	0	362
- B20 biodiésel 20%-diésel80%	0	335

Se observa claramente que la presencia de biodiésel en el diésel (mezclas B10 y B20) provoca una disminución significativa en las emisiones tanto de CO como de CO₂. Lo que nos indica, una vez más, la calidad del biodiésel obtenido en este estudio como combustible.

4.3.2 Turbidez.

En esta experimentación cuantitativa, el hollín es la principal emisión contaminante en los motores a diésel, el nivel de emisión de este carbono en forma de partículas se determina a través de la medición del equipo BOSCH BA 150, que analiza los gases que emite el escape, y que estima la cantidad de hollín que emite el motor a diésel. A diferencia de los motores de gasolina, en donde se mide la cantidad de monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC) para evaluar la cantidad de combustión y emisiones tóxicas, en los motores diésel solo se analiza la cantidad de carbón, (hollín) uno de los componentes del diésel, se trata de minúsculas partículas en suspensión las cuales no pueden ser tratadas como un gas, es decir no pueden ser cuantificadas con un analizador de gases. El dispositivo BA 150 está compuesto básicamente por tres componentes, cámara de medición, analizador y una terminal portátil. A través de un tubo y una manguera se conectan a la salida del escape con la cámara de medición, y se toman muestras parciales de los gases de escape. Se denomina parcial ya que sólo parte de los gases ingresan a la máquina y el resto se pierde en la atmósfera. Los gases ingresan dentro de un tubo y a través de un sensor se mide la intensidad de la luz (turbiedad), para luego calcular la densidad de las partículas. El tubo tiene una fuente de luz halógena en un extremo y

un receptor en el otro de tal forma que cuando no hay un gas dentro del tubo, la intensidad de luz no se ve afectada. Este valor puede ser entregado como porcentaje de Opacidad (siendo 100% totalmente nublado y 0% totalmente claro) o como un número equivalente denominado el valor k o set Pont, punto en cero a medio ambiente.



Figura 24. Equipo BOSCH BA 150.

De igual manera, se realizaron las tres experimentaciones, midiendo a la mitad del proceso la opacidad generada en el escape. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de Turbidez de las mezclas de biodiésel con diésel.

Combustible	Turbidez
- Diésel al 100%	0.16/m
- B10 biodiésel 10%-diésel90%	0.15/m
- B20 biodiésel 20%-diésel80%	0.09/m

Los resultados de la Tabla 10 ponen en evidencia que la presencia de biodiésel en el diésel disminuye de manera significativa la turbidez. La mezcla B10 redujo en un 6.3 % y la mezcla B20 la redujo en un 43 %. Nuevamente, este resultado deja ver claramente la calidad del biodiésel obtenido en este estudio como combustible.

4.3.3. Rendimiento en la combustión.

Esta prueba cuantitativa se realiza a través de la medición del tiempo a partir del arranque del motor hasta el tiempo final determinado por el apagado por falta de combustible. El motor presenta una especie de filtro, donde al final de la prueba no se consumieron los 400 ml (el 100% del combustible), sobrando en los tres casos un remanente de 240 ml (un 40%), mismo que fue drenado del tanque en su totalidad para partir de una nueva experimentación sin residuos de una anterior.

En la Tabla 11 se presentan los resultados de las pruebas de rendimiento (tiempo de operación del motor) en la combustión, para los tres combustibles.

Tabla 11. Resultados de rendimiento de las mezclas de biodiésel con diésel.

Combustible	Tiempo
- Diésel al 100%	34´ 54,16"
- B10 biodiésel 10%-diésel 90%	39´ 01,37"
- B20 biodiésel 20%-diésel 80%	43´00,45 "

Se observa claramente en la Tabla 11, que el rendimiento del combustible aumenta con la presencia de biodiésel en el diésel. En el primer caso del diésel puro como combustible, la duración del motor encendido trabando a 2,000 rpm fue de aproximadamente 35 minutos; para el caso de la mezcla B10, se tuvo un

rendimiento de 4' 47,00" adicional o un 13 % más de rendimiento que el diésel puro; y con la mezcla B20, se obtuvo un adicional de 8' 46,00" o un 22% de rendimiento adicional que el diésel puro. La adición de biodiésel obtenido en este estudio al diésel de petróleo ocasiona un incremento en el rendimiento del combustible, poniendo en evidencia la calidad del biodiésel como combustible.

4.3.4. Termografía.

Esta medición cualitativa se lleva a través del dispositivo Cámara de infrarrojos para la detección de fugas de gas e inspecciones eléctricas GF320 de FLIR, cámara de infrarrojos capaz de encontrar emisiones de metano u otros compuestos orgánicos volátiles (VOC). Es imbatible para detectar incluso las fugas de gas más pequeñas.

Visualización en tiempo real de incluso pequeñas fugas de gas gracias al excelente modo de alta sensibilidad (<25mK) y mide temperaturas desde -40° C hasta +350° C con precisión de ± 1 °C.



Figura 25. Cámara GF320 de FLIR.

- Grabación de vídeo, cámara digital y puntero láser integrados
- Datos GPS integrados que ayudan a identificar las localizaciones exactas de los problemas
- La pantalla LCD de alto rendimiento y el visor inclinable de alta resolución ofrecen una imagen luminosa y clara en entornos de poca luz o con luz directa
- Peso ligero (2,4 kg) y diseño resistente
- Ergonomía inspirada en el usuario: asa giratoria, botones de acceso directo
- Uso doble, detecta fugas de gas y lleva a cabo inspecciones eléctricas (datos de imágenes radiométricas).

De igual forma en la experimentación se colocó a tres metros a la salida del escape y se tomó video del cual se obtuvo la imagen a la mitad de la experimentación donde cualitativamente podemos observar las siguientes diferencias.

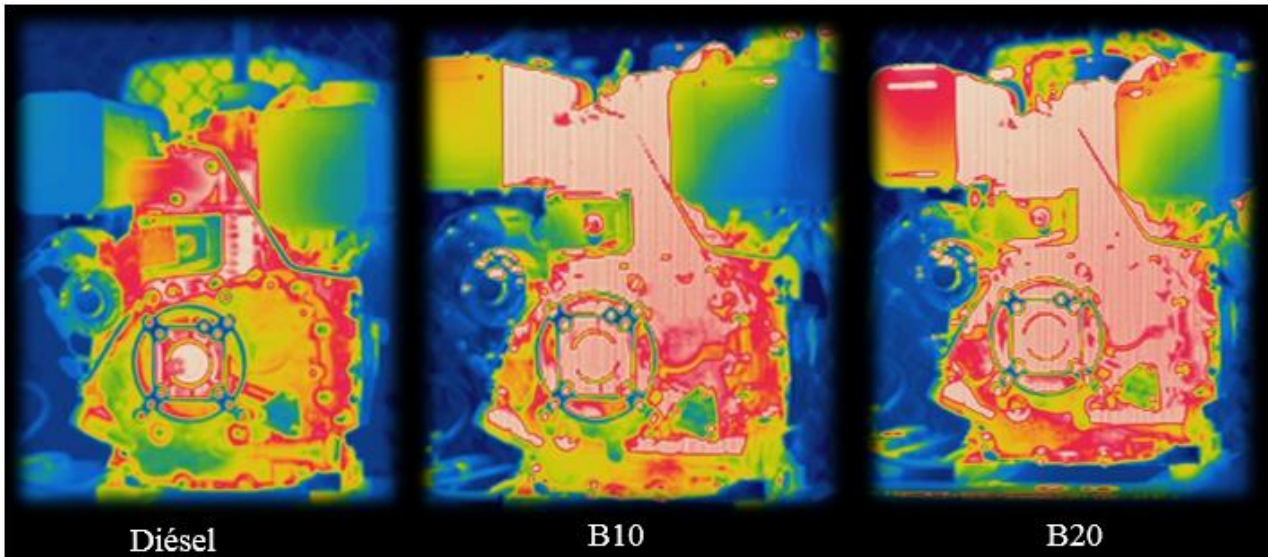


Figura 26. Análisis térmico de la combustión en el motor de las mezclas de biodiésel-diésel

El análisis cualitativo en cuanto a la coloración de termografía de calor, consiste en que entre más rojo sea, mayor será el calor generado por la combustión.

De las imágenes, se puede observar que en la combustión del diésel puro (100% diésel) se pueden apreciar puntos fríos o de baja temperatura en algunas zonas del motor. Por otra parte, la presencia de biodiésel en el diésel (mezcla biodiésel -diésel) promueve una mejor combustión, es decir, el combustible se quemó de manera más eficiente, puesto que se observó la coloración roja más uniforme, que para el caso de la combustión del diésel puro. La mezcla B20, que presenta mayor contenido de biodiésel (80% de diésel-20% de biodiésel), ocasionó el mayor incremento en la temperatura de la cámara de combustión interna del motor como del motor en su totalidad, debido a una quema de combustible más eficaz, sin dejar residuos carbonosos (coque) o líquidos, en comparación con la mezcla B10 y con el diésel de petróleo.

Estos resultados de la eficiencia en la combustión del combustible preparado con la mezcla de biodiésel -diesel, están de acuerdo (se empatan) con los resultados de rendimiento, turbidez y emisiones de CO y CO₂.

El combustible B20, preparado con la mezcla 80% diésel-20% biodiésel, genera un combustible con alto poder de combustión, con mayor rendimiento y con menores emisiones gaseosas contaminantes.

5. CONCLUSIONES

Este estudio confirmó que la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia al medio de reacción (sonoquímica), generó un biodiésel con alta calidad, alto rendimiento, energéticamente sustentable y amigable con el medio ambiente:

i) Incrementó la rapidez de la reacción de transesterificación, la cual se efectuó con un alto grado de conversión en muy corto tiempo de reacción (3-7 min), en comparación con el método convencional (90 min). Promoviendo una reacción más eficiente.

ii) Incrementó la concentración de metil ésteres saturados de cadena corta en comparación con el biodiésel convencional (alta proporción de metil ésteres de cadena larga). Generando un biodiésel con alta calidad.

iii) Generó un biodiésel con alto poder de combustión (altos valores de ΔH), alto rendimiento en la combustión (uniformidad en la combustión y mayor cantidad de energía entregada y por más tiempo) en comparación con el biodiésel convencional y con el diésel de petróleo.

iv) Disminuyó de manera significativa las emisiones de CO y CO₂ en comparación con el biodiésel convencional y con el diésel de petróleo.

Mediante la aplicación de un programa estadístico de experimentos (JMP), se exploraron los factores que intervienen directamente en la sonoquímica, tales como amplitud o potencia de la radiación ultrasónica de alta frecuencia y el tiempo de exposición de la radiación, en las variables respuestas, es decir, en la entalpía de combustión ($\Delta H=J/g$) y en la calidad del biodiésel (contenido de metil ésteres saturados de cadena corta).

A partir del modelado estadístico se concluye lo siguiente:

i) Para una materia prima (un aceite vegetal de cocina reciclado) con índices de acidez bajos (menores a $3.5 \text{ mgKOH/g}_{\text{aceite}}$) o intermedios (aproximadamente $4.5 \text{ mgKOH/g}_{\text{aceite}}$), las condiciones de operación más adecuadas para obtener un biodiésel de alta calidad, son un alto tiempo de exposición de la radiación ultrasónica y una amplitud pequeña (aunque la amplitud no tiene gran efecto sobre la variable respuesta).

ii) Para una materia prima con índices de acidez alto, las condiciones más adecuadas para preparar un biodiésel de alta calidad, son altas amplitudes (75 y 100%) y altos tiempos de exposición de la radiación (7min).

Analizando los resultados de pH en el biodiésel obtenido, se reportaron resultados favorables en cuanto a la neutralidad de los mismos, ya que sin importar las variables de sometimiento en el proceso, tales como, el índice de acidez de la materia prima, cantidad de catalizador, cantidad de alcohol, tiempo y amplitud del sonotrodo, se encontraron pH en el intervalo de 6.5-7.5 muy cercanos a la neutralidad. Lo cual evitará los procesos de lavado del biodiésel o el filtrado con arcillas.

Aunado a esto, sin importar las variables en el proceso, se encontraron resultados muy favorables en cuanto a la calidad del biodiésel en el tema del índice de acidez, ya que en todos los casos y comparados con la norma ASTM D664 se reportaron resultados que se encuentran muy por debajo del límite establecido, y esto se debe particularmente a la eficacia de la reacción química con el proceso de sonoquímica, garantizando la transformación de un ácido graso a un metil éster, otorgando otra ventaja a este proceso.

El balance energético se realizó en un punto comparativo de los dos procesos (convencional y sonoquímico), donde si bien se obtiene biodiésel por los

dos métodos, en el de sonoquímica se implementa menor energía durante el proceso y mayor energía en el biocombustible. Sin embargo, por los dos procesos se obtienen buenos resultados, comparados con el diésel derivado del petróleo, pero si el objetivo es el ahorro energético, entonces, el proceso sonoquímico es energéticamente sustentable.

Las investigaciones en torno a estos biocombustibles y en especial en los procesos de producción del biodiésel continúan, los aceites de fritura o aceites vegetales reciclados usados son considerados como una de las alternativas más económicas para la producción de biodiésel y con su utilización se evitaría los gastos del tratamiento como residuo, además presentan un gran nivel de reutilización, y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible.

Otra manera de disminuir costos, es transformando el proceso. Actualmente en la mayoría de industrias se emplea una metanólisis básica para transesterificar el aceite utilizando reactores por lotes (batch), los cuales demandan grandes cantidades de energía y necesitan reactores de gran volumen. Utilizar reactores sonoquímicos que puedan trabajar en continuo o semicontinuo, simplificaría el proceso y podría abaratar los costos del mismo.

Finalmente, es importante enfatizar que el desarrollo de los biocombustibles constituye una opción sostenible para el crecimiento económico del sector transporte, garantizar y formar parte de la investigación, producción e innovación tecnológica en este ramo para facilitar el uso de las energías renovables en la matriz energética del país.

6. BIBLIOGRAFÍA

Abreu, F. R., D. G. Lima, E. H. Hamú, C. Wolf, and P. a Z. Suarez. 2004. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *J. Mol. Catal. A Chem.* 209:29–33.

Agarwal, A. K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog. Energy Combust. Sci.* 33:233–271.

Aransiola, E. F., T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe. 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* 61:276–297. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>

Astm. ASTM International - Standards Worldwide. Available from: <http://www.astm.org/>

Ballesteros, M. 2010. Introducción a los biocarburantes. *Energía la Biomasa*:395–415.

Boffito, D. C., F. Galli, C. Pirola, C. L. Bianchi, and G. S. Patience. 2014. Ultrasonic free fatty acids esterification in tobacco and canola oil. *Ultrason. Sonochem.* 21:1969–1975. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.026>

Bozbas, K. 2008. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12:542–552.

Canakci, M., y J. Van Gerpen. 2001. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. ASAE* 44:1429–1436.

Castaño Tostado, E., y J. Domínguez-Domínguez. 2010. *Diseño de experimentos: estrategias y análisis en ciencia y tecnología*. Primera. México.

Çayli, G., y S. Küsefoğlu. 2008. Increased yields in biodiesel production from used

cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Process. Technol.* 89:118–122.

Demirbas, A. 2007. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 35:4661–4670.

Demirbas, A. 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers. Manag.* 50:14–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>

Deng, X., Z. Fang, y Y. H. Liu. 2010. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Convers. Manag.* 51:2802–2807. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.017>

Deshmane, V. G., P. R. Gogate, and A. B. Pandit. 2009. Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48:7923–7927.

Dias, J. M., M. C. M. Alvim-Ferraz, y M. F. Almeida. 2008. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* 87:3572–3578.

Dmytryshyn, S. L., a. K. Dalai, S. T. Chaudhari, H. K. Mishra, y M. J. Reaney. 2004. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: Evaluation for their diesel additive properties. *Bioresour. Technol.* 92:55–64.

Dunn, R. O. 1999. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76:109–115.

Encinar, J. M., J. F. González, J. J. Rodríguez, y a. Tejedor. 2002. Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with ethanol. *Energy and Fuels* 16:443–450.

Encinar, J. M., J. F. González, E. Sabio, y M. J. Ramiro. 1999. Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. *Oil. Ind. Eng. Chem. Res.*

38:2927–2931.

Enweremadu, C. C., and M. M. Mbarawa. 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13:2205–2224.

Felizardo, P., M. J. Neiva Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier, y J. M. Bordado. 2006. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Manag.* 26:487–494. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X05001236>

Fogler Scott H. 2001. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.* 2:175–204.

Fuentes, S., and G. Díaz. 1997. *Catalizadores. ¿La Piedra Filosofal del Siglo XX?* Cuarta Edi. México, D.F.

Gaffney, J. S., y N. a. Marley. 2009. The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond. *Atmos. Environ.* 43:23–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.016>

Ganduglia, F. 2009. *Manual de biocombustibles.*

Girard, P., y A. Fallot. 2006. Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries. *Energy Sustain. Dev.* 10:92–108. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826\(08\)60535-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0973-0826(08)60535-9)

Goodrum, J. ., D. . Geller, y S. . Lee. 1998. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA method. *Thermochim. Acta* 311:71–79.

Goodrum, J. W., y E. M. Siesel. 1996. THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS FOR BOILING POINTS AND VAPOUR PRESSURE. 46:1251–1258.

Grupo Perlita de la Laguna.

Gude, V. G., yand G. E. Grant. 2013. Biodiesel from waste cooking oils via direct

sonication. *Appl. Energy* 109:135–144. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.002>

Haas, M. J., A. J. McAloon, W. C. Yee, y T. a. Foglia. 2006. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresour. Technol.* 97:671–678.

Haas, M. J. 2005. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: Vegetable oil soapstock. *Fuel Process. Technol.* 86:1087–1096.

Helwani, Z., M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, y W. J. N. Fernando. 2009. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Appl. Catal. A Gen.* 363:1–10.

Van Den Hende, S., H. Vervaeren, y N. Boon. 2012. Flue gas compounds and microalgae: (Bio-)chemical interactions leading to biotechnological opportunities. *Biotechnol. Adv.* 30:1405–1424.

Hernández-Sampieri, R., C. Fernández-Collado, y P. Baptista-Lucio. 2006. Analisis de los datos cuantitativos.

Hingu, S. M., P. R. Gogate, and V. K. Rathod. 2010. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrason. Sonochem.* 17:827–832. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.010>

iea. 2013. *Energy Technology Initiatives 2013*. :114.

International Energy Agency. 2014. *2014 Key World Energy STATISTICS*. Available from: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>

Ji, J., J. Wang, Y. Li, Y. Yu, and Z. Xu. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics* 44.

Knothe, G., J. H. Van Gerpen, y J. Krahl. 2005. *The Biodiesel Handbook*. Available

from:

http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=a051QEoxZVYC&oi=fnd&pg=PR3&dq=The+Biodiesel+Handbook&ots=Nvg50QxyZZ&sig=4dh3x65XEcqiln1j1yy0j_awWa0

Kulkarni, M. G., y A. K. Dalai. 2006. Waste cooking oil - an economic source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45:2901–2913.

Lee, J. S., y S. Saka. 2010. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresour. Technol.* 101:7191–7200. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.071>

Leung, D. Y. C., X. Wu, y M. K. H. Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy* 87:1083–1095. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>

Lin, R., Y. Zhu, y L. L. Tavlarides. 2013. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. *Fuel* 106:593–604.

Liu, X., X. Piao, Y. Wang, y S. Zhu. 2008. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. *Energy and Fuels* 22:1313–1317.

Ma, F., y M. a Hanna. 1999. Biodiesel production: a review1 *Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.*1. *Bioresour. Technol.* 70:1–15.

Marchetti, J. M., V. U. Miguel, y a. F. Errazu. 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11:1300–1311.

Marchetti, J. M., V. U. Miguel, y A. F. Errazu. 2008. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.* 89:740–748.

Mason, T. J., y J. P. Lorimer. 2002. *Applied Sonochemistry: The Uses Of Power Ultrasound in Chemistry and Processing.*

Mateos, L. 2014. Obtención de Biodiésel utilizando aceites vegetales de reúso con radiación ultrasónica: Identificación de las mejores condiciones de Reacción de Transesterificación.

May, C. Y. 2004. Transesterification of Palm Oil : Effect of Reaction Parameters. *J. Oil Palm Res.* 16:1–11.

Meher, L. C., D. Vidya Sagar, y S. N. Naik. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10:248–268.

Merouani, S., O. Hamdaoui, Y. Rezgui, y M. Guemini. 2014. Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles. *Ultrason. Sonochem.* 21:53–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.05.008>

Miao, X., y Q. Wu. 2006. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresour. Technol.* 97:841–846.

Monteiro, M. R., a. R. P. Ambrozin, L. M. Lião, y A. G. Ferreira. 2008. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta* 77:593–605.

Moser, B. R. 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant* 45:229–266.

Murugesan, a., C. Umarani, R. Subramanian, y N. Nedunchezian. 2009. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13:653–662.

Neto da Silva, F., A. S. Prata, y J. R. Teixeira. 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Convers. Manag.* 44:2857–2878.

Peterson, G. R., y W. P. Scarrah. 1984. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61:1593–1597.

Phan, A. N., y T. M. Phan. 2008. Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* 87:3490–3496.

Pinzi, S., I. L. Garcia, F. J. Lopez-Gimenez, M. D. L. DeCastro, G. Dorado, y M. P. Dorado. 2009. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and technical implications. *Energy and Fuels* 23:2325–2341.

Predojevi, Z. J. 2008. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* 87:3522–3528.

Redfern, J. P. *Thermogravimetric Analysis*. 1.

Sanli, H., y M. Canakci. 2008. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy and Fuels* 22:2713–2719.

Saraf, S., y B. Thomas. 2007. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. *Process Saf. Environ. Prot.* 85:360–364.

Sarve, A., S. S. Sonawane, y M. N. Varma. 2015. Ultrasound assisted biodiesel production from sesame (*Sesamum indicum* L.) oil using barium hydroxide as a heterogeneous catalyst: Comparative assessment of prediction abilities between response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN). *Ultrason. Sonochem.* Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417715000255>

Sharma, Y. C., y B. Singh. 2009. Development of biodiesel: Current scenario. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13:1646–1651.

Simoneit, B. R. T., W. F. Rogge, Q. Lang, y R. Ja. 2000. Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus elliotii*). 2.

Suslick, K. S. 1998. Sonochemistry. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*:516–541.

Talebian-Kiakalaieh, A., N. A. S. Amin, y H. Mazaheri. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy* 104:683–

710. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>

Thanh, L. T., K. Okitsu, Y. Sadanaga, N. Takenaka, Y. Maeda, y H. Bandow. 2010. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresour. Technol.* 101:5394–5401. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.060>

Tojo, S., T. Hirasawa, T. Chosa, T. Matsumoto, y M. Iwaoka. 2014. *Research Approaches to Sustainable Biomass Systems*. Elsevier.

Veljković, V. B., J. M. Avramović, and O. S. Stamenković. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:1193–1209.

Yaakob, Z., M. Mohammad, M. Alherbawi, Z. Alam, y K. Sopian. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 18:184–193. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>

Yu, Y., J. Bartle, and H. Wu. PRODUCTION OF MALLEE BIOMASS IN WESTERN AUSTRALIA : LIFE CYCLE GREENHOUSE GAS EMISSIONS.

Yusuf, N. N. a N., S. K. Kamarudin, y Z. Yaakub. 2011. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Convers. Manag.* 52:2741–2751. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.004>

Zhou W., B. G. B. 2006. Phase behavior of the base catalyzed transesterification of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83:1041–1045.

5. ANEXOS





UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO



FACULTAD DE
INGENIERÍA



DIPEI
POSGRADO
INGENIERÍA

Otorgan la presente CONSTANCIA a:

José Manuel RODRIGUEZ MEDINA
Rufino NAVA MENDOZA

Por su ponencia:

"Obtención de biodiésel energéticamente sustentable a partir de aceite
reciclado por medio de radiación ultrasónica de alta frecuencia"



26 de noviembre de 2015

Dr. Aurelio Domínguez González
DIRECTOR
FACULTAD DE INGENIERÍA

Dr. Manuel Toledano Ayala
JEFE DE LA DIVISIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA

Anexos



La UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
a través de la
FACULTAD DE INGENIERÍA,
otorga la presente

CONSTANCIA

a

J.M. Rodríguez, Rufino Nava

Por haber participado en la sesión de posters
*Obtaining energetically sustainable biodiesel:
From oils reuse and high frequency ultrasonic
radiation*

en el Congreso Internacional de Ingeniería
en su undécima edición
realizado del 11 al 15 de Mayo del 2015
en la ciudad de Santiago de Querétaro, México.

Dr. Aurelio Domínguez González
Director



UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE
QUERÉTARO

creando **conciencia**