



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Obtención de biodiesel utilizando aceites vegetales de reuso con radiación ultrasónica:
Identificación de las mejores condiciones en la reacción de transesterificación.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental

Presenta:

Q. María Luz Mateos Trigos

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

SINODALES

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Firma

Dra. Marieke Vanthoor- Koopmans

Secretario

Firma

Dr. Gabriel Siade Barquet

Vocal

Firma

Dr. Víctor Pérez Moreno

Suplente

Firma

Dr. Carlos Alberto Chávez García

Suplente

Firma

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

Dr. Inneo Torres Pacheco
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
México
Agosto de 2014

RESUMEN

Los biocombustibles surgieron como alternativas a los derivados del petróleo, siempre con el propósito de mantener los niveles de calidad que el diesel de petróleo ofrece y con la preocupación de reducir los niveles de contaminación ambiental. Los aceites vegetales constituyen la materia prima principal en la producción de biodiesel mediante procesos de transesterificación, donde los triglicéridos reaccionan con alcohol en presencia de un catalizador, originando ésteres alquílicos y glicerina. En el presente trabajo se estudió la obtención de biodiesel mediante la conversión de un aceite vegetal de reúso, utilizando la técnica, no convencional, de sonoquímica. Los aceites de reúso ocasionan serios daños ambientales si no se desechan correctamente, sin embargo son muy económicos como materia prima para la obtención de biodiesel. Se utilizó metanol en la presencia de un catalizador homogéneo y variadas condiciones experimentales en el proceso de transesterificación tales como: la cantidad de catalizador, la relación molar metanol: aceite y la amplitud de la sonda de ultrasonido. La radiación ultrasónica facilitó la transesterificación con un alto rendimiento (87- 93%) en un tiempo de reacción corto (3 minutos), debido al incremento en el fenómeno de transferencia de masa/calor y los efectos térmicos/atérmicos específicos a niveles moleculares. Se comprobó que la temperatura de reacción aumentó únicamente como resultado de la radiación ultrasónica sin necesidad de una fuente de calentamiento externa. Finalmente el biodiesel fue filtrado con arcilla tonsil para alcanzar un pH neutro, necesario para su uso en motores de combustión interna y sustituyendo así el proceso de lavado del biodiesel con agua. Algunos parámetros medidos en el aceite y el biodiesel tales como: densidad, viscosidad y acidez cumplieron con los criterios especificados por la Organización Europea de Normalización, en la Norma EN 14214 y la Norma de la American Society for Testing and Materials ASTM D 6751. De acuerdo a la experimentación realizada las mejores condiciones de reacción fueron: relación molar metanol: aceite de 3:1 y 1.5:1, carga de catalizador del 0.6% de aceite (en masa), 50% de amplitud de la sonda de ultrasonido, 3 minutos de reacción y temperatura de 60°C.

(Palabras clave: arcilla tonsil, análisis termogravimétrico, sonoquímica).

SUMMARY

Biofuels emerged as alternatives for petroleum products, always with the aim to maintain quality standards that petroleum diesel offers and the concern for reducing the environmental pollution levels. Vegetable oils are the main raw material in the production of biodiesel, using a transesterification process, where triglycerides react with an alcohol in the presence of a catalyst, resulting in alkyl esters and glycerol. In the present work, ultrasonics, a non-conventional process technique was applied to convert waste cooking oil into biodiesel using methanol as transesterification alcohol and an homogeneous catalyst. Waste cooking oils can cause environmental damage if not disposed properly; however, they are very cheap as raw material for making biodiesel. We studied the influence of different variables on the process of transesterification such as: amount of the homogeneous catalyst, methanol to oil molar ratio and amplitude of ultrasonic processor. Ultrasonic irradiation facilitated transesterification of wasted vegetable oil, with high yields (87- 93%) of biodiesel in a short reaction time (3 minutes). Ultrasonics transesterify waste cooking oils very efficiently due to increased mass/heat transfer phenomena and specific thermal/ athermal effects at molecular levels. It was also verified that the temperature of the reaction mixture increased only as a result of ultrasonic radiation, without any source of external heating. In order to be able to use biodiesel as fuel in internal combustion engines, biodiesel was filtered with tonsil clay to achieve a neutral pH, replacing with this, the washing process. Some parameters measured in the oil and biodiesel such as density, viscosity and acidity, met the criteria specified by the European Standards Organization for Standardization, EN 14214 and the American Society for Testing and Materials, ASTM D 6751. According to experiments, the best reaction conditions were: molar ratio 3:1 and 1.5:1 (methanol/oil), catalyst weight 0.6 % (wt /wt), amplitude of ultrasonic processor of 50 %, 3 minutes reaction time and 60°C reaction temperature.

(Key words: tonsil clay, thermogravimetric analysis, sonochemistry).

DEDICATORIA

A Poncho, mi compañero de toda la vida.

A mis hijos, Juan Carlos y María.

A mi papá, mi ejemplo de vida.

AGRADECIMIENTOS

- A mi director de Tesis el Dr. Rufino Nava Mendoza por todo su apoyo y valiosos consejos.
- Al Dr. Rodrigo Velázquez Castillo por su invaluable ayuda en la realización de las caracterizaciones de los materiales, presentadas en este trabajo.
- A todos los miembros de mi Comité.
- Al M. en C. Saúl López Hernández y al M. en C. Juan Manuel Vera Morales por el préstamo de los equipos para realizar algunas de las mediciones así como el otorgamiento de la materia prima para la realización del presente estudio.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.
- Al Proyecto de Investigación FOFI-UAQ-2012, por el financiamiento otorgado para la realización de esta tesis.

TABLA DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN	9
2	ANTECEDENTES	14
3	HIPÓTESIS	22
4	OBJETIVO GENERAL	22
4.1	Objetivos Particulares	22
5	METODOLOGÍA	23
5.1	Caracterización de la materia prima (aceite)	23
5.1.1	Contenido de humedad	23
5.1.2	Determinación del Índice de acidez	23
5.1.3	Determinación del Índice de peróxido	24
5.1.4	Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)	25
5.2	Caracterización del producto (biodiesel)	25
5.2.1	Determinación de la composición química del biodiesel	25
5.2.2	Determinación del Índice de acidez	25
5.2.3	Determinación de Viscosidad	26
5.2.4	Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)	27
5.2.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	27
5.2.6	Filtrado del biodiesel con arcilla	28
5.3	Evaluación de las condiciones de la reacción de transesterificación en la producción de biodiesel	29
5.3.1	Materiales	30
5.3.2	Unidad de radiación ultrasónica	30
5.3.3	Reacción de transesterificación	30
5.3.4	Nomenclatura utilizada en Cuadros y Figuras	32

6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
6.1	Caracterización del aceite vegetal	33
6.1.1	Humedad relativa, Viscosidad, Índices de peróxido y de acidez	33
6.2	Caracterización del Biodiesel	34
6.2.1	Valores del Índice de Acidez	34
6.2.2	Densidad y Viscosidad cinemática	35
6.2.3	Análisis termogravimétrico. Termogramas TGA	36
6.2.4	Termogramas DSC	47
6.3	Comparación con otros estudios similares de obtención de biodiesel.	58
6.4	Características relevantes del sistema de sonoquímica	59
6.5	Densidad aparente arcilla y Filtrado con arcilla	60
6.6	Rendimiento de la reacción transesterificación	61
7	CONCLUSIONES	62
8	REFERENCIAS	64

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Composición de la arcilla Perlita	28
2	Propiedades físicas del aceite vegetal de reuso	33
3	Índice de acidez de diversas muestras de biodiesel	34
4	Viscosidad a 40°C de muestras biodiesel	35
5	Valor máximo de temperatura de las especies	36
6	Variación de entalpia y temperatura de degradación de muestras de biodiesel	37
7	Comparación con otros estudios similares de obtención de biodiesel usando sonicación directa	58
8	Comparativo del consumo de Energía eléctrica	60
9	Cálculo de la densidad de la arcilla	60
10	Rendimiento obtenido en la reacción de transesterificación	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	DTG del aceite vegetal y del aceite de cocina de desecho	38
2	DTG del aceite vegetal de reúso, biodiesel y glicerol	39
3	DTG del Biodiesel hecho con sonotrodo y por método convencional con aceite limpio y con aceite de reúso	40
4	DTG del Biodiesel hecho con diferentes tiempos de exposición al sonotrodo condiciones $A_1C_1R_1$	41
5	Comparación de DTG de Biodiesel a diferentes amplitudes C_2R_2	43
6	Comparación de DTG de Biodiesel a diferentes amplitudes C_1R_1	44
7	TGA/DTG Biodiesel $A_2C_1R_2$	46
8	TGA/DTG Biodiesel $A_2C_2R_1$	46
9	DSC de Biodiesel convencional y con 3 minutos de sonotrodo en relación en masa 1 a 2.8 MeOH: aceite	48
10	DSC Biodiesel con sonotrodo 3 y 6 minutos	49
11	DSC Biodiesel aceite marca Cristal limpio	50
12	DSC del Diésel de petróleo	51
13	DSC biodiesel sonotrodo A 100% a distintas concentraciones de Catalizador y Relación en masa	52
14	DSC Biodiesel sonotrodo $A_2C_2R_2$	53
15	DSC Biodiesel $A_{25}C_2R_2$ filtrado con arcilla y sin filtrar	54
16	DSC Biodiesel $A_2C_2R_2$ con 1.5 min de sonotrodo	55
17	DSC Biodiesel Amplitud 50% distinta relación en masa de catalizador y metanol: aceite de reúso	57
18	Comparativo de consumo de Energía eléctrica	59

1. INTRODUCCIÓN

El uso masivo de las fuentes de combustibles fósiles, desde el inicio de la industrialización, ha conducido a una alteración significativa del clima global, cuyas consecuencias todavía no se pueden medir en su totalidad. Por otro lado, estudios cuidadosos de la producción de petróleo y gas natural en las diferentes regiones del mundo así como de los nuevos hallazgos de reservas indican que dentro de pocos años la producción de estos combustibles claves de la economía mundial pasará pronto por su máximo punto de producción, con consecuencias graves para la economía mundial. Nuevos análisis muestran que 23 de 44 naciones productoras de petróleo (que representan el 99 por ciento de la producción global) ya pasaron por su punto de máxima producción; se estima que la producción en los países no pertenecientes a la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) tendrá su máximo en 2030, mientras que el pico en los estados de la OPEP se espera para el año 2017 (www.brienergy.com; www.energy.gov).

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 próximos años. Dos características esenciales de estas nuevas fuentes y tecnologías son que deben tener un mínimo impacto ambiental y deben ser renovables.

Un sector energético que está teniendo mucha atención alrededor del mundo es aquel que usa los aceites vegetales para propósitos de producción de energía, principalmente para su uso como combustible, el biodiesel (Xie et al., 2006; Rashid y Anwar, 2008). En México se está buscando la manera de introducir los biocombustibles en la matriz energética, de una forma sustentable con productores nacionales y así poder impulsar el desarrollo rural. La Secretaría de Energía (SENER), por medio de diferentes programas de introducción de los diferentes tipos de biocombustibles, fomentará el desarrollo del mercado para 2030 (Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026).

El biodiesel 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 diesel de petróleo sin tener que hacer ningún cambio en los motores convencionales y se puede almacenar junto con el diesel de petróleo (Yusuf et al., 2011). El biodiesel 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 diesel de petróleo (Gaffney y Marley, 2009; Demirbas, 2009; Wu et al., 2008). El biodiesel es utilizado en sistemas de calentamiento y como aditivo en motores diesel en mezclas del 10% de biodiesel 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) (Fangrui y Hanna, 1999). De acuerdo con la Directiva de Energías Renovables en la propuesta de la Comisión Europea de enero de 2007, el biodiesel de aceites usados de origen vegetal o animal, permite una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero en un 83% (Federico Ganduglia et al., 2009 ARPEL- IICA).

El método más común para la preparación de biodiesel 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 biodiesel obtenido mediante la catálisis básica, podemos encontrar las mejores condiciones para la reacción de transesterificación del aceite vegetal para la producción de biodiesel de alta calidad y con alto rendimiento. El control de la calidad del biodiesel es muy importante para su comercialización (Monteiro et al., 2008).

En este sentido, este proyecto de investigación se enfocó en la producción de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación del aceite de reúso utilizando el catalizador homogéneo alcalino hidróxido de sodio mediante ondas ultrasónicas. Se investigaron las mejores condiciones de reacción, para lo cual se estudiaron tres factores: la relación molar de metanol y aceite vegetal, la carga de catalizador y la potencia ultrasónica. Para un mejor rendimiento de la reacción, tanto la materia prima (aceite vegetal) como el producto (biodiesel) fueron caracterizados mediante algunos métodos físico-químicos. Se realizaron además, pruebas de filtrado del biodiesel con arcillas para sustituir el agua de los lavados y poder obtener un biodiesel neutro para su posterior utilización en motores de combustión.

Planteamiento del problema

Es necesario encontrar formas de reducir el costo de la producción de biodiesel y el uso de los aceites de cocina de reúso nos ofrece una atractiva opción para ello (Zhang et al., 2003). Uno de los problemas del biodiesel es su precio, debido a los altos costos de las materias primas, 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 biodiesel con el objetivo 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.

Justificación

Como se mencionó anteriormente, la producción convencional de biodiesel 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 (biodiesel) y glicerina (Peterson y Scarrah, 1984; Abreu et al., 2004; Dmytryshyn et al., 2004). Sin embargo, para producir un biodiesel 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 (Peterson y Scarrah, 1984; Abreu et al., 2004; Dmytryshyn et al., 2004). Uno de los grandes inconvenientes de utilizar un catalizador homogéneo es que éste contamina el biodiesel obtenido (Peterson y Scarrah, 1984; Abreu et al., 2004) provocando un fuerte incremento en su pH, de hasta un valor de 12. Por lo que el biodiesel 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 biodiesel es superior al del diésel de petróleo (Peterson y 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 enfocó en la producción de biodiesel 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 (superior a 20 kHz).

Se implementaron técnicas tendientes a reducir el costo del biodiesel tales como: i) se seleccionó la NaOH en lugar de KOH pues tiene menor costo (Gökhan y Selim, 2008; Talebian et al., 2013. Y ii) se utilizó aceite de reúso, ya que el costo del aceite de reúso 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 biodiesel (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; Kuramochi et al., 2008; Hanh et al., 2009; 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 biodiesel, mediante la utilización de arcillas, con las que se filtrará el biodiesel para llevarlo a un pH neutro adecuado para su posterior utilización en los motores de combustión interna.

2. ANTECEDENTES

Los sectores del transporte y la industria se han presentado con mayor dinamismo que en el pasado; a la vez que representan dos de las fuentes más importantes de la contaminación del aire, particularmente en los grandes centros urbanos, por ejemplo, en la zona metropolitana del Valle de México. 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. Diversas fuentes de energía alternativa han emergido alrededor del mundo en los últimos años, tales como la energía del viento (eólica), energía fotovoltaica (solar), energía atómica, las energías de la biomasa tales como biogas, etanol y biodiesel (Borgelt et al., 1994; Fangrui y Hanna, 1999; Pousa et al., 2007) y la energía de los aceites vegetales, el biodiesel (Wu et al., 2008; Gaffney y Marley, 2009; Demirbas, 2009).

El biodiesel o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) es un combustible renovable proveniente de aceites vegetales o grasas de origen animal, que puede ser usado total o parcialmente para reemplazar el combustible diesel de los motores de autoignición sin requerir una modificación sustancial de los mismos (Agarwal, 2007). El biodiesel se obtiene mediante la reacción de transesterificación de aceites o grasas, haciendo reaccionar un alcohol de cadena corta (usualmente metanol o etanol), en presencia de un catalizador, usualmente NaOH o KOH, aunque también se ha investigado el uso de metóxidos, ácidos inorgánicos y lipasas (Cardona et al., 2009). Existen problemas asociados con los dos tipos de catalizadores utilizados, los ácidos y los básicos: los catalizadores ácidos requieren más tiempo para la síntesis de biodiesel y son corrosivos por naturaleza. Por otro lado, los catalizadores alcalinos aunque toman menos tiempo para efectuar la reacción, incrementan el pH del biodiesel con la consecuente necesidad de lavado del mismo con agua para retirar el catalizador, lo que conlleva a una pérdida de los metil ésteres y en consecuencia a una pérdida en el rendimiento de la reacción (Sanli y Canakci, 2008).

Las materias primas más frecuentes para la producción de biodiesel son los aceites de las oleaginosas de producción mundial, tales como colza, girasol, soja y palma africana, así como especies exóticas características de cada región, como son: la *Jatropha*, la higuera y las microalgas, entre muchas otras. También se están experimentando fuentes alternativas como los aceites de fritura reciclados y las grasas animales (Martínez et al., 2011). Actualmente no sólo los aceites vegetales y grasas animales son fuentes de triglicéridos para la producción de biodiesel, además, los aceites que son desechados por la industria de los alimentos y que generan un problema ambiental, son materias primas utilizadas para ese propósito. Según Gude y Grant (2013) así como Agarwal (2007), el aceite residual de cocina puede ser aprovechado para producir biocombustibles.

En la actualidad el aceite de reúso es uno de los 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. Sólo un pequeño porcentaje de estos aceites se recoge como vertimiento controlado, ya sea para ser dispuesto por la empresa de aseo local o para ser utilizado en la elaboración de jabones. En México se ha comenzado a generar una cultura de recolección entre la ciudadanía, orientada a acopiar este tipo de desechos. En algunos países hay voluntarios que educan a la gente sobre el impacto ambiental negativo que tiene el desecho sin control de los aceites usados residuales, así como del peligro que implica para la salud humana el uso de estos aceites en la preparación de alimentos (Zahira, 2013).

Entre las fuentes de los aceites vegetales se identifican más de veinte especies oleaginosas, de las cuáles tan solo tres se han explorado para la producción a gran escala de este biocombustible, en Europa se trabaja a partir del aceite de colza; en los Estados Unidos y Argentina a partir del aceite de soja y en Malasia a partir del aceite de palma (Briggs y Palligarnai, 2008).

En México, existen cultivos de diferentes variedades de oleaginosas tales como ajonjolí, girasol, soja, coco, algodón, entre otras que podrían ser utilizados para la producción de biodiesel.

En gran número de regiones se prueban los diferentes aceites locales para evaluar su rendimiento en motores y su factibilidad económica. Lo que hace que cada una de las materias primas disponibles sea diferente de la otra, es que en su composición ellas tienen diferentes proporciones de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y polinsaturados. De acuerdo con Hingu et al. (2010) y Zahira (2013) el aceite vegetal de reúso tiene como sus dos componentes principales al ácido oleico C18:1 y al ácido linoléico C18:2. Aceites con mayor proporción de ácidos grasos insaturados en su composición (girasol, soja, oliva) dan como resultado un biodiesel de menor número de cetano, menor estabilidad y menor temperatura de congelación (mejores propiedades frías).

De la misma manera, aceites con mayor proporción de ácidos grasos saturados y monoinsaturados (palma, coco, grasa animal) dan como resultado un biodiesel con alto número de cetano, buena estabilidad y mayores temperaturas de congelación (Soriano et al., 2009). Algunos estudios exitosos realizados en otros países son: Brasil, que lleva la punta de lanza en Latinoamérica, se tienen proyectos que hacen parte del macroproyecto "Biodiesel Brasil" en los cuáles los comedores universitarios y colegiales recolectan el aceite usado el cual posteriormente es transformado en biodiesel para impulsar los vehículos de transporte público (Benjumea et al, 2003). En los Estados Unidos se formó en el 2005, un programa llamado 'Recycled cooking oil' o recolección de aceite de cocina, que consiste en una campaña de recolección del aceite usado en las cocinas de las casas. Este programa empezó en el condado de Pinellas Park en la Florida y rápidamente se propagó a estados como New Hampshire y Hawái donde se utiliza para producir biodiesel el cual es mezclado con el diesel normal para mover la mayoría de los buques de la armada y algunos vehículos oficiales (Portafolio, 2006 www.cco.gov.co/recortes).

Además del impacto ambiental positivo por el uso de éstos aceites, está el impacto económico, ya que este tipo de aceites pueden tener un costo hasta de un 60% menor que los aceites refinados dependiendo de la fuente y la disponibilidad (Predojevic, 2008).

En relación a los biocombustibles, los países han apoyado su utilización con el propósito de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsar la descarbonización de los combustibles de transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento y desarrollar alternativas al petróleo a largo plazo. Se espera también que el incremento de la producción de biodiesel ofrezca nuevas oportunidades a los países que los producen como fuente de ingresos así como de empleo en las zonas rurales o de bajos recursos. La producción a gran escala de biodiesel en México requiere de un esfuerzo importante en investigación y desarrollo. La introducción del biodiesel representaría para el país, ingresos por exportación de diesel como se declara en el documento: Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México (SENER, 2007). En este documento también se establece que las ventajas de un programa nacional de biodiesel son muy importantes desde el punto de vista ambiental ya que la sustitución de diesel de petróleo por biodiesel permitiría ahorrar alrededor de 7.5 millones de toneladas de CO₂ al año hacia el 2014. Se sugiere una estrategia gradual de introducción del biodiesel en México, la cual podría basarse sobre todo en el uso de materias primas de bajo costo como aceites y grasas recicladas (SENER, 2007).

Se conoce que el principal proceso en la producción de biodiesel es la etapa de transesterificación donde los triglicéridos se transforman en ésteres (biodiesel) gracias a la acción de un catalizador y de 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. El proceso de producción de biodiesel necesita de varias etapas para obtener un producto dentro de las especificaciones requeridas por el mercado, se inicia con el acondicionamiento de las materias primas, pasa a los reactores donde sucede la transesterificación del aceite vegetal para transformarse en biodiesel y luego va a la zona de separación donde se purifica el producto deseado (Cardona et al., 2009). Un gran porcentaje del biodiesel producido en el mundo utiliza metanol como materia prima, es un insumo fundamental. El metanol es el alcohol más utilizado debido en parte a su bajo costo (Demirbas, 2009).

En el presente trabajo se usará metanol de origen fósil, no renovable, por el momento queda fuera de las expectativas del presente proyecto el utilizar biometanol el cual se produce por combustión de biomasa ligno-celulósica (SENER, 2007).

Un adecuado conocimiento de las materias primas disponibles conducirá a una mejor comprensión del proceso, y por ende a un mejor desempeño y rendimiento (Cardona et al., 2009). Es por ello que el acondicionamiento de la materia prima es de especial importancia ya que permite encontrar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación (concentración de: aceite, metanol y catalizador) para la producción de biodiesel de alta calidad y con alto rendimiento (disminuir la producción de subproductos indeseables).

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 (Than 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 kiloHertz (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 interfase. 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 et al., 1999).

"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 $(OH)^{\cdot}$, $(H)^{\cdot}$, $(HO_2)^{\cdot}$ 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 interfase aumentando así el rendimiento de la reacción (Talebian 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 biodiesel, 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 Bofito 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.

A efecto de caracterizar la materia prima y los productos se efectuaron análisis térmicos como: Análisis Termogravimétrico (TGA) como en (Quirino, 2010 y Jain y Sharma, 2012) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

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, 2007). 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 biodiesel (ésteres) (Coats y Redfern, 1963 ; Goodrum y Siesel, 1996; Dunn, 1999), la cual es una propiedad importante del biodiesel y es un parámetro que se relaciona a la calidad del biodiesel, 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).

La técnica de análisis térmico DSC consiste en medir la temperatura y el flujo de calor asociado a una transformación físicoquímica 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 biodiesel (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 Ronghong et al. (2013), determinaron el valor de la entalpía estándar de descomposición para el biodiesel como: 80 kJ/mol.

En este trabajo de investigación se utilizaron aceites previamente usados en la fritura de papas, los cuales son recolectados por el Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro bajo la dirección del M. en C. Saúl López Hernández. El metanol y el catalizador (hidróxido de sodio) utilizados en este estudio fueron suministrados por Aldrich (ACS grado certificado). Para el proceso de filtrado del biodiesel se utilizó arcilla perlita proporcionada por el Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la U.A.Q. del proveedor Grupo Perlita de la Laguna SA de CV.

3. HIPÓTESIS

El control de las condiciones de potencia y del tiempo de exposición ultrasónica, así como el conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del aceite vegetal de reúso y del biodiesel, permitirán identificar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel de alta calidad.

4. OBJETIVO GENERAL

Encontrar las mejores condiciones de la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel de alta calidad (metil ésteres saturados con alto poder de combustión) y con un alto rendimiento (alto grado de conversión del aceite) de acuerdo a estándares internacionales, a partir del aceite vegetal de reúso.

4.1 Objetivos particulares

- 1) Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del aceite de reúso.
- 2) Encontrar las mejores condiciones de tiempo de exposición ultrasónica, cantidad de catalizador, relación molar metanol: aceite vegetal de reúso en la reacción de transesterificación.
- 3) Caracterizar las propiedades del biodiesel para que cumpla con los estándares internacionales.

5. METODOLOGÍA

5.1. Caracterización de la materia prima (aceite)

5.1.1. Contenido de humedad

Según el 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 utilizó un equipo Marca Hettich modelo Universal 320. En el procedimiento utilizado se centrifuga la muestra y el volumen de agua que se deposita en el fondo del tubo es tomado como porcentaje volumétrico de agua en el aceite. Se realizó la centrifugación de 5 muestras del aceite de reúso a 6 mil revoluciones por minuto (rpm) durante 10 minutos.

5.1.2 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. El 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 realiza mediante titulación, utilizando una solución de KOH y fenolftaleína como indicador. El método de la ASTM D 664 marca el límite máximo 0.5 mg KOH/g muestra.

Se prepara la solución a titular: a 10 ml de alcohol isopropílico se agrega 1 ml de aceite reúso previamente filtrado, añadir 2 gotas de fenolftaleína a cada uno de los 3 vasos y agitar. Se prepara un blanco.

Se prepara la disolución de referencia KOH 0.1%: disolver 0.1g de KOH en 100 ml de agua destilada y verter en la bureta para su posterior utilización.

A continuación realizar la valoración del aceite añadiendo lentamente la disolución de referencia a cada uno de los 3 vasos de precipitado que contienen la disolución a analizar siempre agitando el vaso y observando que la coloración rosada, típica de la fenolftaleína en medio básico, permanezca por lo menos 30 segundos. Anotar el volumen de KOH utilizado y realizar una 2ª y una 3ª valoración.

Anotar el volumen total utilizado y promediar. El resultado en ml de KOH será equivalente a los mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos presentes en el aceite.

5.1.3 Determinación del índice de peróxido

Este índice indica la capacidad de oxidación de los ácidos grasos con el oxígeno ambiental, éste interactúa con los dobles enlaces dando lugar a peróxidos. Su determinación se basa en la capacidad de los peróxidos generados en la oxidación de las grasas para liberar yodo del yoduro potásico en presencia de ácido acético y la posterior titulación del yodo con una solución de tiosulfato de sodio, 1Normal. Esta prueba determina el grado de deterioro oxidativo que ha sufrido una grasa.

El índice de peróxido (I_p) se determina mediante la ecuación 1:

$$I_p = \frac{N(V_m - V_B) \times 100}{m} \quad (1)$$

I_p = Índice de peróxido como miliequivalentes de O_2 / 1000 g muestra.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio (equivalentes molares /L).

V_m = Tiosulfato de sodio consumido en la titulación de la muestra (ml).

V_B = Tiosulfato de sodio consumido en la titulación del blanco (ml).

m = masa de la muestra (g).

5.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

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 obtuvieron 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 500°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Para cada análisis se utilizó 5 mg de muestra colocadas en charolitas de platino.

5.2. Caracterización del producto (biodiesel)

5.2.1. Determinación de la composición química del biodiesel.

La determinación cualitativa de la composición química del biodiesel se realiza mediante TGA para determinar la conversión del aceite vegetal, así como el biodiesel y glicerol.

5.2.2 Determinación del índice de acidez

El índice de acidez del biodiesel se mide con el método ASTM D 664 de la misma forma que el índice de acidez del aceite de reuso en la sección previa 5.1.2

5.2.3 Determinación de la viscosidad

La viscosidad del biodiesel 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, y 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 biodiesel son de 1.9 -6.0 mm²/s según la ASTM D 6751 y de 3.5 - 5.0 mm²/s según la norma europea EN14214.

La viscosidad dinámica se determinó utilizando un viscosímetro rotacional marca Brookfield, modelo MLTV 115 del Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la UAQ. Un viscosímetro de este tipo, mide la torsión necesaria para hacer girar un disco frente a un fluido (www.Brookfieldengineering.com). Se colocaron 15 ml del líquido en el recipiente diseñado para tal efecto en el viscosímetro calibrado a una temperatura de 40°C, se deja estabilizar por 30 segundos y se pone a rotar durante 20 segundos. Se detiene manualmente, se toma la lectura directamente de la pantalla y se multiplica por el factor 0.1 que corresponde a una velocidad de rotación de 60 rpm.

La viscosidad cinemática se calcula empleando la ecuación 2:

$$v = \mu/\rho \quad (2)$$

Donde v : Viscosidad cinemática (mm²/s).
 μ : viscosidad dinámica (cP).
 ρ : Densidad (g / cm³).

Se tomaron 5 muestras del biodiesel para medir su densidad, obteniendo una densidad promedio de 0.867 (g/ml), de la misma manera, a las muestras se les determinó su viscosidad dinámica a partir de lecturas directas del viscosímetro rotacional descrito con anterioridad. Con lo anterior se procedió a calcular la Viscosidad Cinemática usando la fórmula 2.

5.2.4. Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

La composición química del biodiesel obtenido se determinó mediante análisis termogravimétrico, a través de los puntos de ebullición de los diferentes componentes presentes en el biodiesel. Esta es una técnica muy apropiada para determinar la calidad del biodiesel 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 500°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Para cada análisis se utilizó 5 mg de muestra colocadas en charolitas de platino. Como referencia se analizaron muestras de biodiesel hecho con aceite limpio, de la misma marca del aceite vegetal de reúso, marca Cristal.

5.2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC determina el calor liberado de la reacción de combustión del material así como la variación en la entalpia 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 500°C, empleando una atmósfera dinámica de nitrógeno con un flujo de 60 ml/min. Para cada análisis se utilizó 7 mg promedio de muestra colocada en charolitas de aluminio. Como referencia se determinó la variación de entalpia del diesel de petróleo.

5.2.6 Filtrado del biodiesel con arcilla

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

La perlita es un vidrio volcánico que al ser sometido a temperaturas en el rango de 800°C, 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. Se puede usar en equipos de filtración a presión y en los de vacío (www.grupoperlita.com).

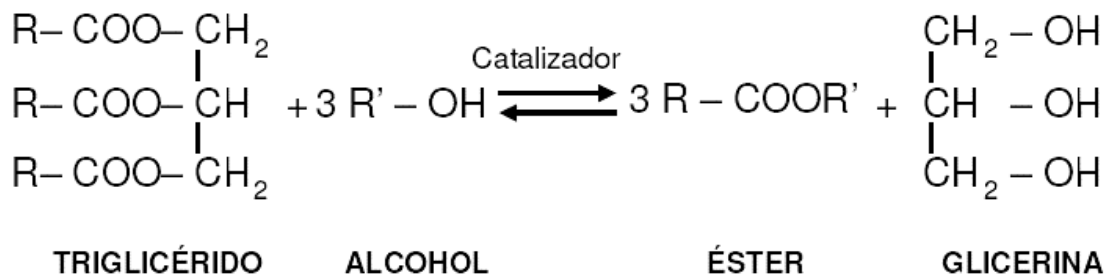
Cuadro 1 Composición de la arcilla Perlita.

74.8%	dióxido de silicio: SiO ₂
14.5%	óxido de aluminio: Al₂O₃
4.9%	óxido de potasio: K₂O
4.4%	óxido de sodio: Na₂O
0.6%	óxido de hierro: Fe₂O₃
0.4%	óxido de calcio: CaO
0.1%	óxido de magnesio: MgO
0.3%	otros

5.3 Evaluación de las condiciones de la reacción de transesterificación en la producción de biodiesel

La producción de biodiesel se realiza mediante la reacción de transesterificación del aceite vegetal de reúso con metanol en presencia de un catalizador homogéneo básico. En la reacción de transesterificación, un mol de triglicéridos reacciona con tres moles de metanol para formar un mol de glicerol y tres moles de los respectivos alquilésteres, en una secuencia de tres reacciones reversibles donde los triglicéridos se convierten a diglicéridos, a monoglicéridos y finalmente a glicerol.

Reacción de transesterificación.



El glicerol y los metilésteres son productos inmiscibles que se distribuyen en dos fases después de la reacción. Estas fases se pueden separar después de decantar. Para las reacciones de transesterificación se utilizará un equipo de vidrio en el cual será posible controlar la agitación provocada por el sonotrodo, evitando las pérdidas de metanol y observando la evolución de la reacción.

5.3.1 Materiales

Se recibió el aceite de cocina de desecho del Laboratorio de Bioenergéticos de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro, proveniente de comercios dedicados a la producción de papas fritas, ubicados en la Ciudad de Querétaro. El metanol y el catalizador (hidróxido de sodio) utilizados en este estudio fueron suministrados por Aldrich (ACS grado certificado).

5.3.2 Unidad de irradiación ultrasónica

La fuente de irradiación ultrasónica se obtuvo de un equipo de ultrasonido UP 200 Ht marca Hielscher. El sonicador 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.

5.3.3. Reacción de transesterificación

El proceso involucra la sonicación directa de la mezcla de reacción (una cantidad conocida del aceite de cocina de desecho mezclada con una solución previamente preparada de NaOH/metanol) para ser convertida en biodiesel y glicerol. Seguido por la etapa de separación, en un embudo de separación, para obtener el biodiesel. La composición del aceite cristal, según etiqueta fabricante, es: canola, soya, girasol, cártamo y TBHQ (terbutil hidroquinona como antioxidante). En cada experimento se utilizaron: 25 y 50 ml de aceite vegetal de reúso previamente filtrado con papel filtro, se le adiciona la mezcla del metanol con el catalizador, previamente disuelto como en Hingu (2010).

Se lleva a cabo la reacción con la radiación ultrasónica bajo diferentes condiciones:

- i) Tiempo de reacción o de exposición ultrasónica de 3 y 6 minutos.
- ii) Amplitudes ultrasónicas de 25, 50, 75 y 100% que se relacionan directamente con la potencia ultrasónica.
- iii) Relación en masa 1 a 2.8 y 1 a 5.5 metanol: aceite vegetal.
- iv) Carga de catalizador en 0.3 y 0.6% en masa.

Cálculo de la relación en masa, metanol: aceite de reuso:

Considerando la masa correspondiente a los 25 ml del aceite de reuso: 21.75 g

Relación en masa₁ = 9.8 ml MeOH x 0.79 g /1 ml = 7.74 g 21.75g /7.74 g = 2.8

Relación en masa₂ = 5 ml MeOH x 0.79 g /1 ml = 3.95 g 21.75g /3.95 g = 5.5

Cálculo de las cargas en masa del catalizador, en el porcentaje correspondiente a la masa calculada por estequiometría de la reacción:

Carga₁= Carga Catalizador = 0.14 g x 100 / 21.75 g = 0.6% NaOH

Carga₂= Carga Catalizador = 0.07 g x 100 / 21.75 g = 0.3% NaOH

Para todas las reacciones llevadas a cabo, la temperatura de reacción fue la alcanzada por la aplicación directa de la radiación ultrasónica, la cual se mantuvo constante a una temperatura entre los 55 y 60°C. En ningún caso, se utilizó calentamiento externo, salvo las reacciones con el método convencional, donde se utilizó una parrilla de calentamiento para alcanzar dicha temperatura ya que no se usó radiación ultrasónica. También se efectuó la reacción de transesterificación utilizando un aceite vegetal limpio de la misma marca del aceite de reuso, Cristal, para usarlo de referencia contra el aceite de reuso de la misma marca.

La mezcla de reacción se deja reposar en un embudo de separación y al día siguiente la glicerina se decanta y el biodiesel se pasa por un filtro de arcilla para ajustar el pH a 7. De esta manera, se obtiene un biodiesel con pH neutro, sin el uso de grandes volúmenes de agua que se requieren en los varios ciclos de lavado del biodiesel obtenido tradicionalmente sin el uso de filtros de arcillas. El biodiesel así obtenido, queda dispuesto para su caracterización.

5.3.4 Nomenclatura de las reacciones utilizada en los Cuadros y Figuras:

A₁ Amplitud ultrasónica: 100%

A₂ Amplitud ultrasónica: 50%

C₁ Carga del catalizador: 0.6% (w/w)

C₂ Carga del catalizador: 0.3% (w/w)

R₁ Relación en masa 1 a 2.8 metanol: aceite de reuso

R₂ Relación en masa 1 a 5.5 metanol: aceite de reuso

Se seleccionaron las variables mencionadas anteriormente para poder determinar aquellas que nos llevaron a tener un mayor rendimiento en la reacción de transesterificación.

Cálculos para la densidad aparente de la arcilla y filtrado con arcilla

Para obtener la densidad aparente se utilizó un tubo de vidrio de 25 cm altura x 2 cm diámetro. Se obtiene un volumen del tubo de 78.54 cm³.

La densidad aparente se calcula empleando la ecuación 3:

$$D_a = m/V \quad (3)$$

Donde D_a = densidad aparente de suelo seco (g / cm³).
 V = volumen total de suelo (cm³).
 m = masa de muestra (g).

Para calcular la Porosidad de la arcilla se utiliza la fórmula 4:

$$\emptyset = 1 - D_a / \rho_s \quad (4)$$

Donde \emptyset = porosidad
 D_a = densidad aparente de suelo seco (g / cm³).
 ρ_s = densidad de cuarzo, valor constante de 2.65 g / cm³

6. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización físico-química del aceite vegetal de reúso (materia prima) y del biodiesel (producto). Así como el efecto de las condiciones de reacción en la transesterificación del aceite para la producción del biodiesel.

6.1 Caracterización del aceite vegetal

6.1.1 Humedad relativa, viscosidad, índices de peróxido y de acidez

En el Cuadro 2 se observan los valores de % de humedad relativa, viscosidad cinemática, densidad, índice de peróxido así como los índices de acidez. El valor de humedad del aceite de reúso, determinado como menor a 1% nos indica su buena calidad para utilizarlo en la reacción de preparación de biodiesel. Su contenido de agua casi nulo, nos evita la reacción posterior de secado del biodiesel así como la reacción indeseable de saponificación. Los valores determinados de: viscosidad relativa, densidad, índice de acidez e índice de peróxido para nuestro aceite de reúso, nos indican que tenemos una materia prima que cumple con la norma ASTM D 6751 apropiada para la obtención de biodiesel.

Cuadro 2. Propiedades físicas del aceite vegetal de reúso.

Humedad relativa (%)	<1.00
Viscosidad Cinemática (mm ² /s) a 40°C	6.20
Densidad (g/ml)	0.87
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.95
Índice de peróxido (meq de O ₂ / 1000g) muestra	0.66

6.2 Caracterización del biodiesel

6.2.1 Valores del Índice de acidez

En el Cuadro 3 se muestran los valores promedio del índice de acidez de ocho muestras de biodiesel analizadas, cada muestra se analizó por triplicado. Para todos los casos, el biodiesel se preparó utilizando el aceite de reúso y con tres minutos de exposición ultrasónica. Se aprecia que todos ellos cumplen el valor requerido en la norma ASTM D 6751 para un B100 de 0.8 mg KOH. Para el caso de la norma EN 14214 que especifica un valor máximo de 0.5 mg KOH, se observa una sola muestra que sale del valor requerido por dicha norma.

Cuadro 3. Índice de acidez de diversas muestras de biodiesel (mg KOH).

A ₁ C ₁ R ₁ (aceite limpio)	0.30
A ₁ C ₁ R ₁	0.30
A ₁ C ₁ R ₂	0.50
A ₁ C ₂ R ₁	0.40
A ₁ C ₂ R ₂	0.30
A ₂ C ₁ R ₁	0.60
A ₂ C ₁ R ₂	0.50
A ₂ C ₂ R ₁	0.45
A ₂ C ₂ R ₂	0.40

6.2.2 Densidad y Viscosidad Cinemática

En el Cuadro 4 se muestran los valores obtenidos de viscosidad para algunas muestras de biodiesel medido a una temperatura de 40°C. Para la viscosidad cinemática la norma ASTM D 6751 marca un rango de 1.9 - 6.0 mm²/s y la norma EN 14214 especifica un rango de valores de 3.5 - 0.5 mm²/s. Se puede apreciar nuevamente que nuestro biodiesel en principio cumple principalmente con la norma ASTM.

Cuadro 4. Viscosidad a 40°C de muestras biodiesel.

MUESTRA de biodiesel	Viscosidad dinámica (Cp) (mPa s)	Viscosidad cinemática (mm²/s)
A ₂ C ₁ R ₂	4.1 ± 0.04	4.7
C ₁ R ₁ (convencional aceite reúso)	4.4 ± 0.04	5.1
A ₁ C ₁ R ₁ (aceite limpio)	4.5 ± 0.04	5.2
A ₂ C ₂ R ₁	6.2 ± 0.06	7.1
A ₂ C ₂ R ₂	7.7 ± 0.07	8.8

6.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En el Cuadro 5 se muestran los valores de temperatura máxima, o temperatura de degradación en (°C), para los compuestos involucrados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. Estos datos se utilizarán para identificar y cuantificar los diferentes componentes presentes tanto en la materia prima (aceite vegetal de reúso) como en el producto (biodiesel), lo que permitirá conocer la pureza de la materia prima y del biodiesel obtenido. En este Cuadro se puede observar que las diferentes especies se pueden identificar debido a los valores de sus distintas temperaturas de degradación. Se van degradando de acuerdo a su composición química de menor a mayor punto de ebullición.

Cuadro 5. Valor máximo de temperatura de las especies.

Especies	Temperatura máxima (°C)
Solventes	<100
Glicerina	195
Metil esteres saturados	210-240
Metil esteres insaturados	300- 360
Metil esteres saturados C>20	360-385
Triglicéridos	390-440
Residuos de carbón	>450

(Fuente: Quirino A., 2010)

En el Cuadro 6 se muestran los valores obtenidos para la variación de entalpía y temperatura de degradación de muestras de biodiesel, se observa que el mayor valor obtenido de variación de entalpía (ΔH), corresponde a la muestra hecha en las siguientes condiciones: A_2 (50 % de amplitud), C_1 (0.6% en masa de catalizador) y R_2 (una relación en masa metanol: aceite de 1 a 5.5). Se observa que todas las muestras están dentro del rango que pertenecen a metil ésteres saturados de 210 -240°C, según reportado en el Cuadro 5.

Cuadro 6. Variación de entalpía y temperatura de degradación de muestras de biodiesel.

MUESTRA BIODIESEL aceite de reúso, 3 min sonotrodo	ΔH en J/g (de DSC)	T ($\pm 1.1^\circ\text{C}$) de degradación (pico máximo del DTG)
$A_1C_1R_1$	133.3	234
$A_1C_1R_2$	78.3	226
$A_1C_2R_1$	119.5	225
$A_1C_2R_2$	96.8	221
$A_2C_1R_1$	183.3	226
$A_2C_1R_2$	247.5	227
$A_2C_2R_1$	172.3	235
$A_2C_2R_2$	203.9	232

Las muestras de biodiesel ($A_2C_1R_2$ y $A_2C_2R_2$), que presentaron los más altos valores de variación de entalpía ΔH , aquellos con una mayor liberación de energía, se debió muy probablemente al alto contenido de metil ésteres con alto poder de combustión. Esta situación la analizaremos más adelante.

Termogramas (TGA)

Se presenta en esta sección el termograma de los aceites utilizados en este estudio.

En la Figura 1 se muestran las curvas de DTG, la 1ª derivada del termograma, es decir, la derivada del TGA, la curva de la pérdida de masa, para el aceite marca cristal limpio y para el aceite de cocina de desecho utilizado en este estudio como materia prima. En ella se observan picos muy intensos y bien definidos centrado en aproximadamente en 395°C y 420°C, respectivamente. Estos picos se atribuyen a los triglicéridos presentes en ambos aceites vegetales, con una pérdida de peso del 100 %. En este aceite de cocina de desecho 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. De estos resultados podemos afirmar que este aceite de cocina de desecho utilizado en este estudio como materia prima es de alta calidad.

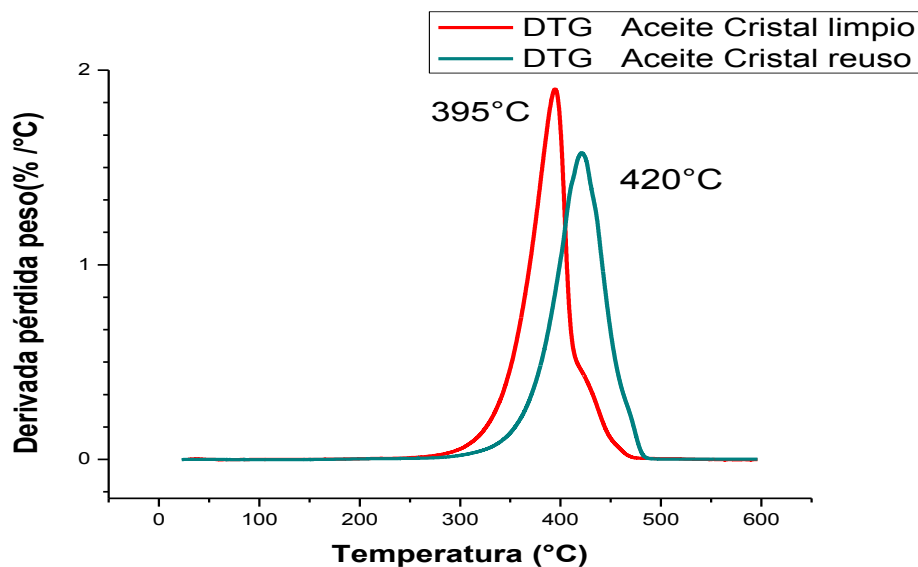


Figura 1. DTG del aceite vegetal y del aceite de cocina de desecho

Termograma del aceite vegetal de reúso, del biodiesel y glicerol.

En la Figura 2 se muestran las curvas de DTG, para el aceite de cocina de desecho utilizado en este estudio como materia prima y las curvas de los dos productos de la reacción de transesterificación: biodiesel y glicerina. En ella se observan picos únicos, intensos y bien definidos para cada uno de los compuestos, lo que nos permite identificar cada uno de ellos.

En el caso de la curva del biodiesel se observa un primer pico centrado en 230°C que corresponde a metil ésteres saturados y un segundo pico centrado en aproximadamente 390°C que corresponde a metil ésteres insaturados de cadena larga. Este biodiesel se preparó con una amplitud del sonotrodo del 50% de amplitud que corresponde aproximadamente a 40 W de potencia. En la curva del biodiesel, se puede observar que hay una gran conversión del aceite a metil ésteres saturados.

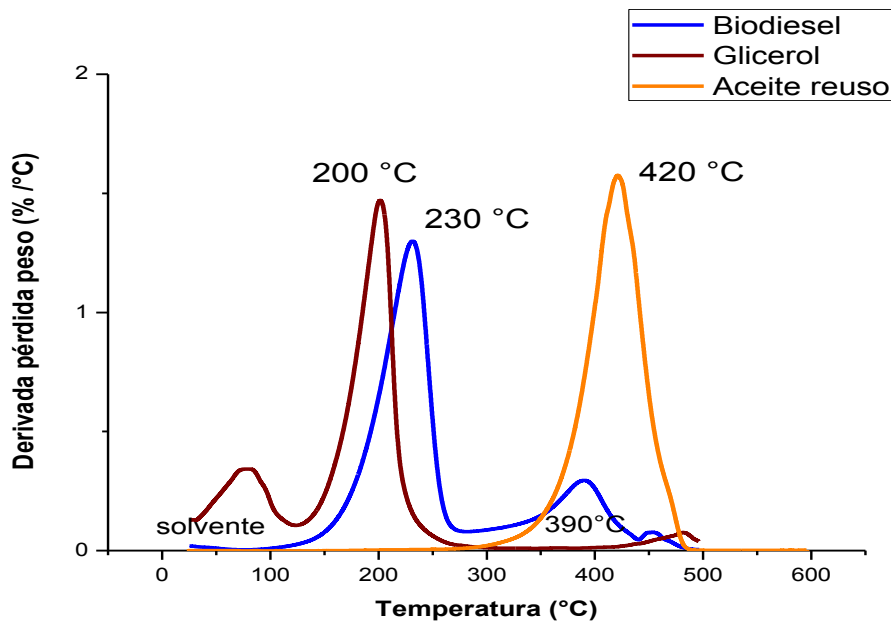


Figura 2. DTG del aceite vegetal de reúso, biodiesel y glicerol

Termogramas de biodiesel hecho con uso del sonotrodo y por el método convencional, con aceite limpio y con aceite de reúso

En la Figura 3 se presentan las curvas de DTG tanto para el biodiesel preparado por método convencional, es decir, con un tiempo de reacción de 2 horas, agitación y calentamiento en una parrilla hasta 60°C, así como del biodiesel preparado por sonoquímica con un tiempo de reacción de 3 minutos, ambos en una relación 1 a 2.8 en masa de metanol: aceite vegetal. También, a manera de comparación, se incluye la curva de DTG del biodiesel hecho con aceite limpio. En ella se observan picos únicos, intensos y bien definidos para cada uno de los compuestos, con temperatura en el rango entre 217 y 235°C lo cual corresponde a metil esterés saturados. No se observan picos más allá de esas temperaturas con lo que se puede afirmar que hubo una total conversión del aceite en todos los casos. Se puede ver claramente, que el biodiesel obtenido con aceite vegetal de reúso tiene prácticamente la misma calidad que el biodiesel obtenido con el método convencional y con el biodiesel obtenido utilizando un aceite vegetal limpio.

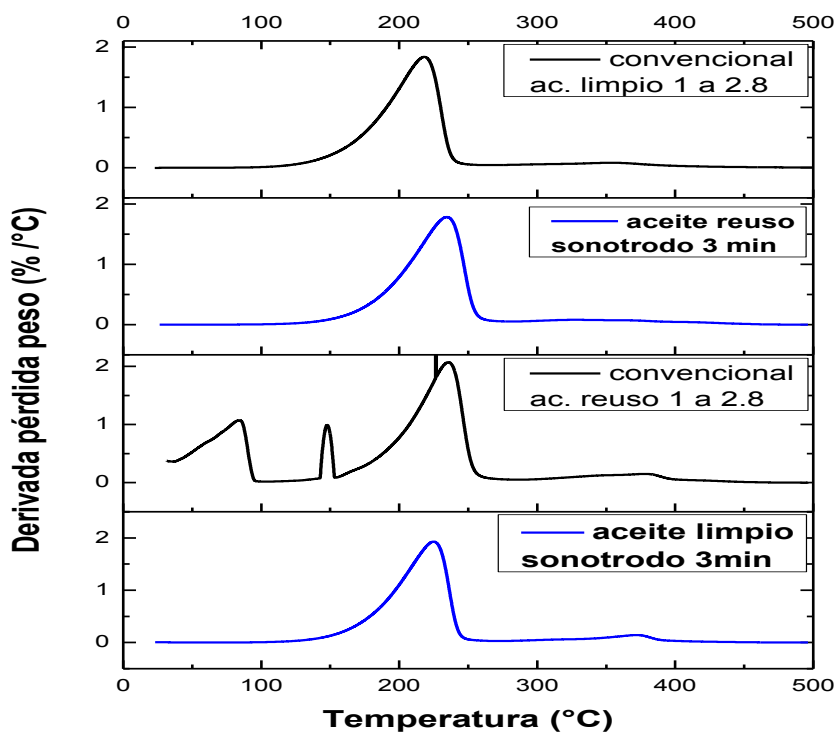


Figura 3. DTG del Biodiesel hecho con uso del sonotrodo y por el método convencional, con aceite limpio y con aceite de reúso

Termogramas de biodiesel hecho con diferentes tiempos de exposición al sonotrodo

En la Figura 4 se presentan los DTG para el biodiesel preparado con aceite de reúso con un tiempo de 3 y 6 minutos de exposición al sonotrodo, en ambos casos con una amplitud de 100% que corresponde a una potencia aproximada de 80W, con 0.6% de catalizador en masa y una relación 1 a 2.8 en masa metanol: aceite de reúso. Las curvas de DTG demuestran que la eficiencia de la reacción de transesterificación para la obtención del biodiesel es la misma ya sea para 3 o 6 minutos de reacción (exposición al sonotrodo), por lo que se seleccionó 3 minutos como el mejor tiempo de reacción.

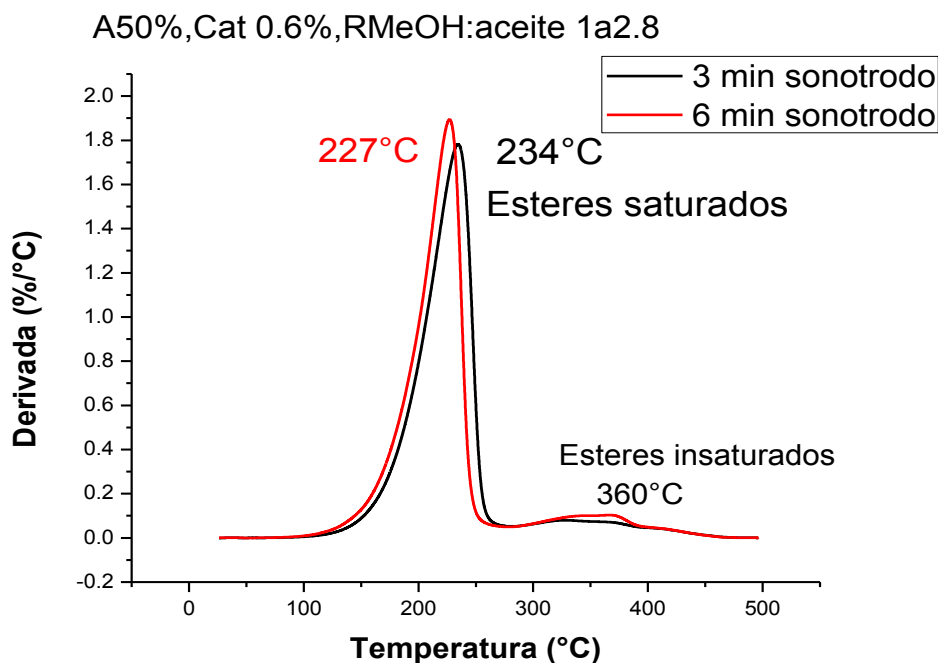


Figura 4. DTG del Biodiesel hecho con diferentes tiempos de exposición al sonotrodo en condiciones A₁C₁R₁

Termogramas de biodiesel a diferentes amplitudes, C₂R₂, 3 minutos

En la Figura 5 se muestra la comparación de los DTG de biodiesel a diferentes amplitudes de ondas sonoquímicas, 25, 50 y 100%. Todas ellas en las mismas condiciones: C₁ (carga de catalizador: 0.3% en masa) R₂ (relación 1 a 5.5 en masa de metanol: aceite de reúso), tiempo de 3 minutos de exposición al sonotrodo y temperatura de 60°C (sin calentamiento externo).

En ellas se observa claramente que a todas las amplitudes utilizadas, ocurre la conversión completa del aceite de reúso a biodiesel. Sin embargo, la calidad del biodiesel obtenido se ve afectada por la amplitud (potencia) aplicada. Por ejemplo, a la menor amplitud aplicada (25%), correspondiente aproximadamente a una potencia de 20W, el biodiesel obtenido presenta un 70% de los metil ésteres saturados y el restante 30% también de metil ésteres saturados pero de cadena larga (C>20) con un poder de combustión menor. Por otro lado, la aplicación de una amplitud del 50% (aproximadamente 40W de potencia), genera un biodiesel con un 78% de los metil ésteres saturados y un 22% de metil ésteres saturados de cadena larga. Finalmente, la aplicación de la máxima amplitud 100% (correspondiente a una potencia de aproximadamente 70W), produce un 80% de metil ésteres saturados y el resto de 20% de metil ésteres saturados de cadena larga.

Por lo tanto, la aplicación de una amplitud del 50%, en la reacción de transesterificación del aceite vegetal de reúso, genera un biodiesel con alto rendimiento y con alta calidad utilizando una menor potencia.

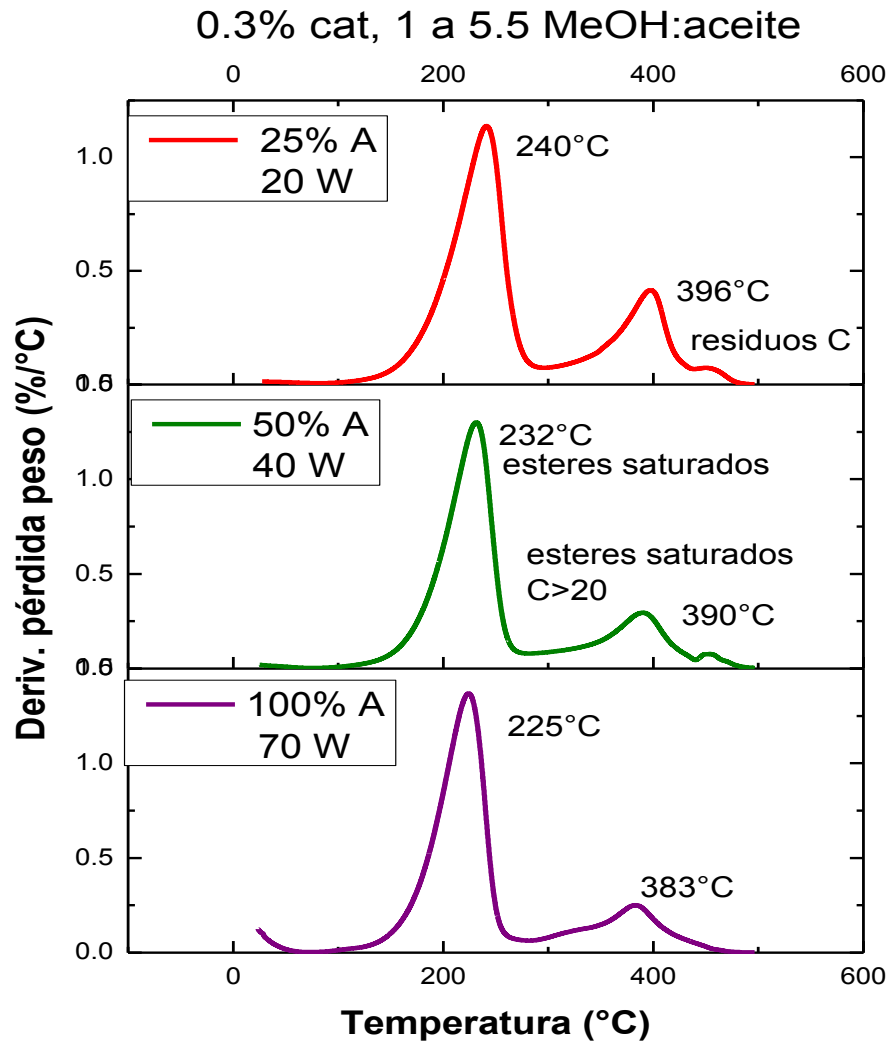


Figura 5. Comparación de DTG de Biodiesel a diferentes amplitudes, C₂R₂

Termogramas de biodiesel a diferentes amplitudes, C₁R₁, 3 minutos

En la Figura 6 se muestra la comparación de los DTG de biodiesel a diferentes amplitudes de ondas sonoquímicas, 50, 75 y 100%. Todas ellas en las mismas condiciones de carga de catalizador: 0.6 % en masa una relación 1 a 2.8 en masa de metanol: aceite de reúso, tiempo de 3 minutos de exposición al sonotrodo y temperatura de 60°C.

En ellas se observa una situación muy interesante: el uso de la carga completa del catalizador, así como de la relación molar estequiométrica de aceite a metanol, genera la conversión completa del aceite vegetal de reúso a un biodiesel con la misma calidad, resultando independiente de la amplitud aplicada. Es suficiente con la energía aplicada con el 50% amplitud como se demostró también en la Figura 5.

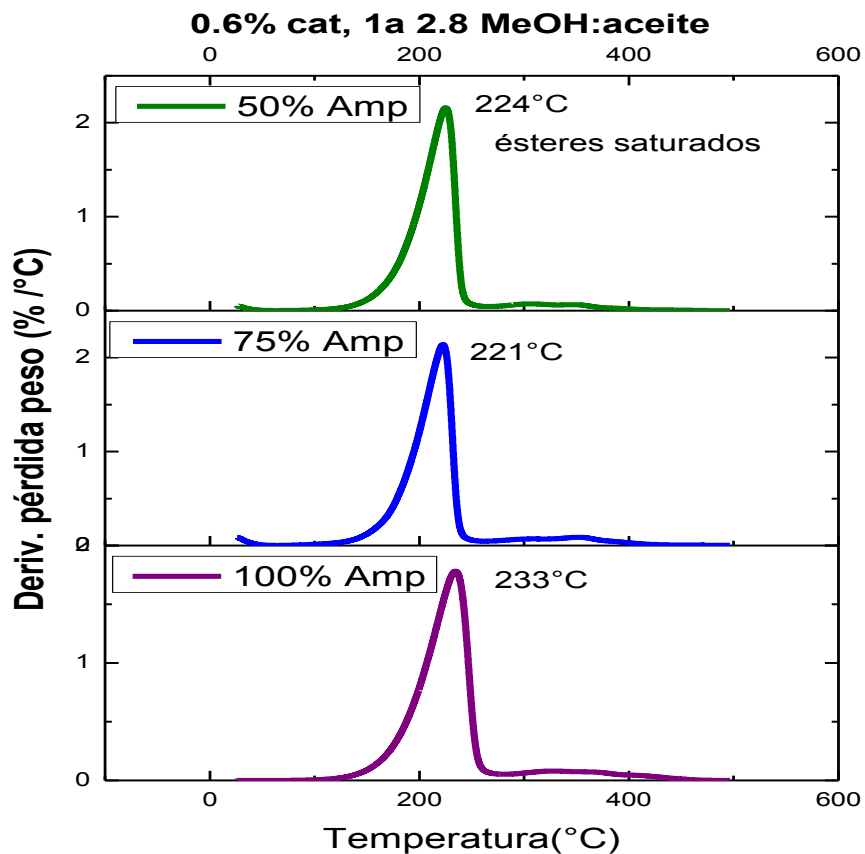


Figura 6. Comparación de DTG de Biodiesel a diferentes amplitudes, C₁R₁

Termogramas de biodiesel A_2C1R_2 y $A_2C_2R_1$, 3 minutos sonotrodo

En las Figuras 7 y 8 se muestran las curvas de TGA y DTG de dos biodieseles obtenidos a una amplitud de 50%, que corresponde a una potencia aproximada de 40W, con 3 minutos de exposición al sonotrodo y variando la cantidad de metanol y la carga de catalizador.

En la Figura 7 se tiene el TGA/DTG del biodiesel hecho con la relación en masa de metanol: aceite de 1 a 5.5, y la carga completa de catalizador de 0.6% en masa. Cuando se utilizan estas condiciones se obtiene una conversión completa a biodiesel, con un 90% de metil ésteres saturados y un 10% de metil ésteres saturados de cadena larga. Por otro lado, cuando se utiliza la mitad de la carga de catalizador y la relación en masa de 1 a 2.8 metanol: aceite (Figura 8), también se lleva a cabo la conversión completa del aceite de reúso a biodiesel, pero con un 75% de metil ésteres saturados y un 25% de metil ésteres saturados de cadena larga. Por lo tanto, se puede concluir que la carga del catalizador es una variable que tiene mayor influencia en la conversión del biodiesel de alta calidad para las reacciones realizadas con un 50% de amplitud de las ondas del sonotrodo.

En conclusión, la muestra de biodiesel obtenida con 50% de amplitud, 0.6% en masa de catalizador y con una relación 1 a 5.5 en masa metanol: aceite de reúso, al presentar un alto contenido de metil esterés saturados, genera un biodiesel con alto poder de combustión (alto valor de ΔH , ver Cuadro 6).

De la misma manera, Santos et al. (2009) reportan que a una baja relación molar metanol: aceite, la cantidad de catalizador juega un papel muy importante.

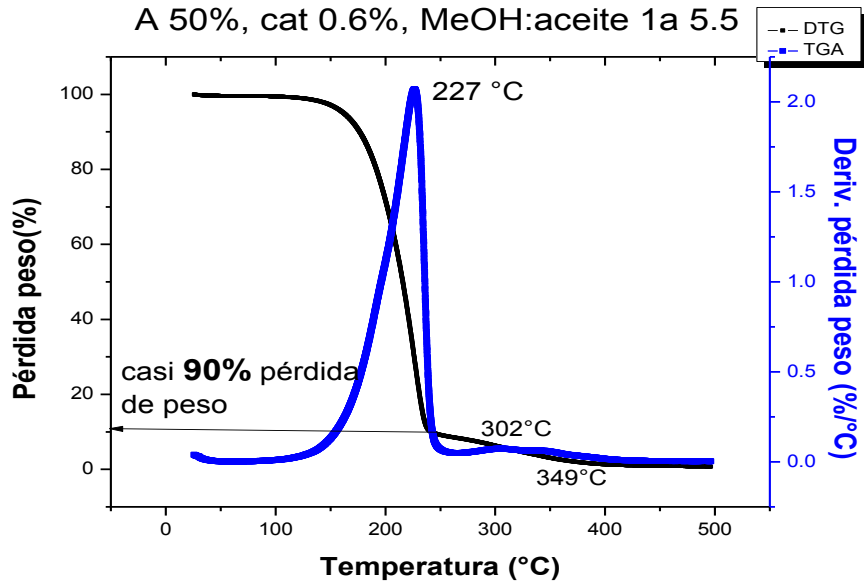


Figura 7. TGA/ DTG de Biodiesel $A_2C_1R_2$

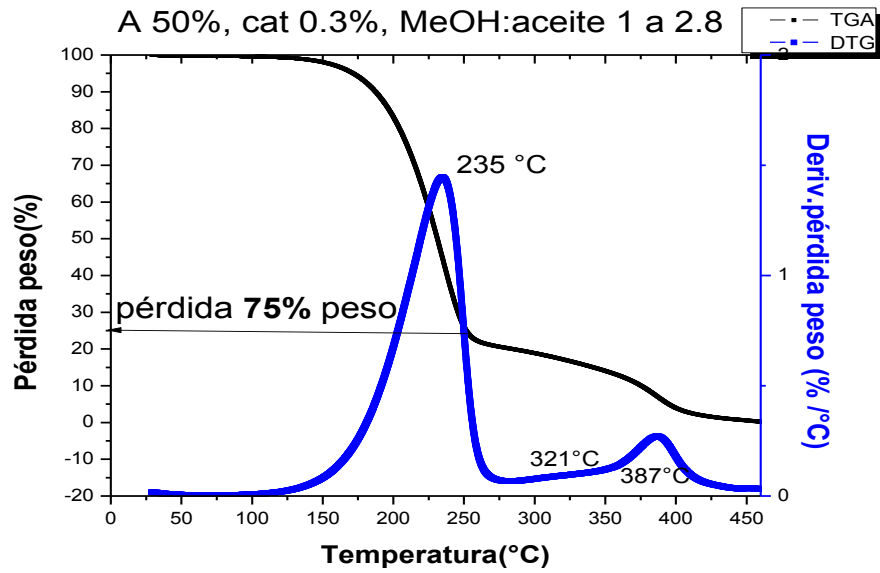


Figura 8. TGA/ DTG de Biodiesel $A_2C_2R_1$

6.2.4 Análisis diferencial de barrido (DSC)

En esta sección se muestran 8 gráficas para las curvas del DSC de distintas muestras de biodiesel así como para el diésel de petróleo.

DSC Biodiesel convencional 1 a 2.8 en masa y Biodiesel sonotrodo 3 minutos

En la Figura 9 se muestra la comparación de las curvas de DSC, las curvas de liberación de energía, que corresponde a la combustión de dos muestras biodiesel obtenidos en este estudio. Una de ellas (en la parte superior de la Figura 9), corresponde a un biodiesel obtenido por el proceso convencional, la otra corresponde a un biodiesel obtenido con sonotrodo.

El biodiesel convencional se obtuvo a una temperatura de 60°C, con una relación en masa de metanol: aceite de reúso de 1 a 2.8, una carga de catalizador de 0.6% en masa y un tiempo de reacción de 2 horas.

El biodiesel obtenido con sonotrodo se preparó aplicando una amplitud del 100 % (aproximadamente 80 W de potencia) durante 3 minutos, alcanzando una temperatura de 60°C (sin calentamiento externo). En ambas muestras se utilizaron las mismas relaciones en masa de metanol a aceite y carga de catalizador. El biodiesel obtenido con sonotrodo presentó una mayor variación de entalpía, es decir, un mayor flujo de calor, que el biodiesel convencional.

Este resultado pone en evidencia que, la aplicación de las ondas de alta frecuencia del sonotrodo de manera directa en el medio de reacción y por apenas 3 minutos, favorece una alta interacción entre los reactivos y el catalizador, promoviendo la producción de un biodiesel con alto rendimiento y de alta calidad al presentar un alto poder de combustión.

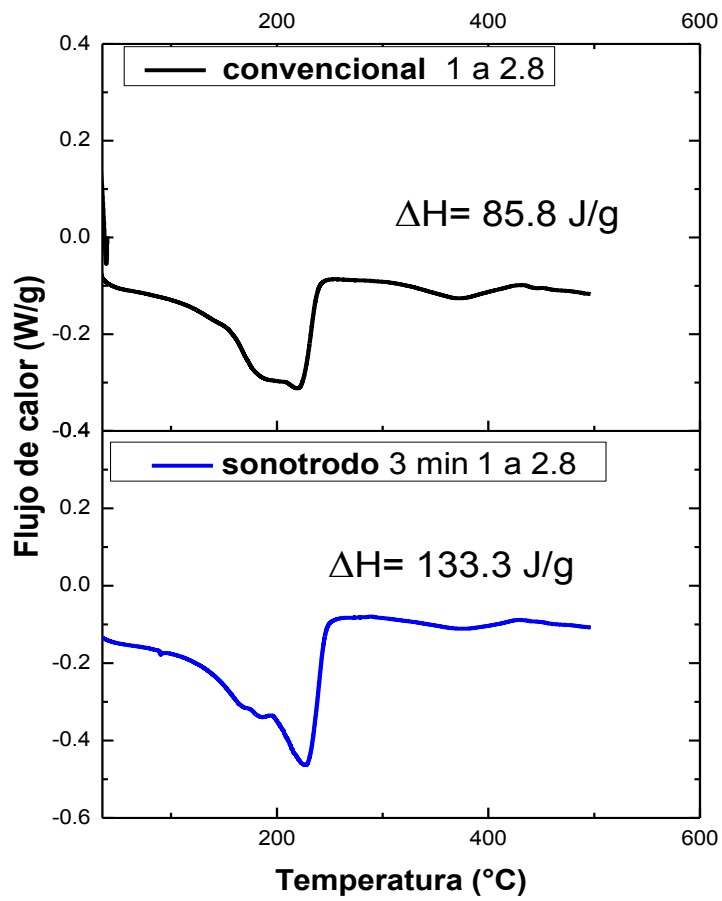


Figura 9. DSC Biodiesel convencional y con 3 minutos de sonotrodo en la misma relación en masa 1 a 2.8 metanol: aceite de reúso

DSC Biodiesel con sonotrodo 3 y 6 minutos

En la Figura 10 se muestra la comparación de las curvas del DSC, para dos muestras de biodiesel preparados a dos tiempos de reacción (3 y 6 minutos). Ambas muestras de biodiesel se prepararon a una temperatura de 55-60°C y con las siguientes condiciones: amplitud 100% (potencia aproximada de 80W), Relación 1 a 2.8 en masa metanol: aceite de reúso y carga de catalizador de 0.6%. El biodiesel obtenido con el menor tiempo de exposición de sonotrodo (3 minutos), genera un biodiesel con un poder de combustión ligeramente superior ($\Delta H=133.3$ J/g) al biodiesel obtenido con 6 minutos de exposición ($\Delta H=128.5$ J/g).

Se concluye que, con el valor de ΔH obtenido para el biodiesel con 3 minutos de exposición al sonotrodo, es suficiente para realizar la conversión completa del aceite de reúso en biodiesel con alta calidad como combustible. Es por eso y por el resultado del TGA de la Figura 4, que el tiempo de reacción que se seleccionó para todo el estudio fue el de 3 minutos de exposición al sonotrodo.

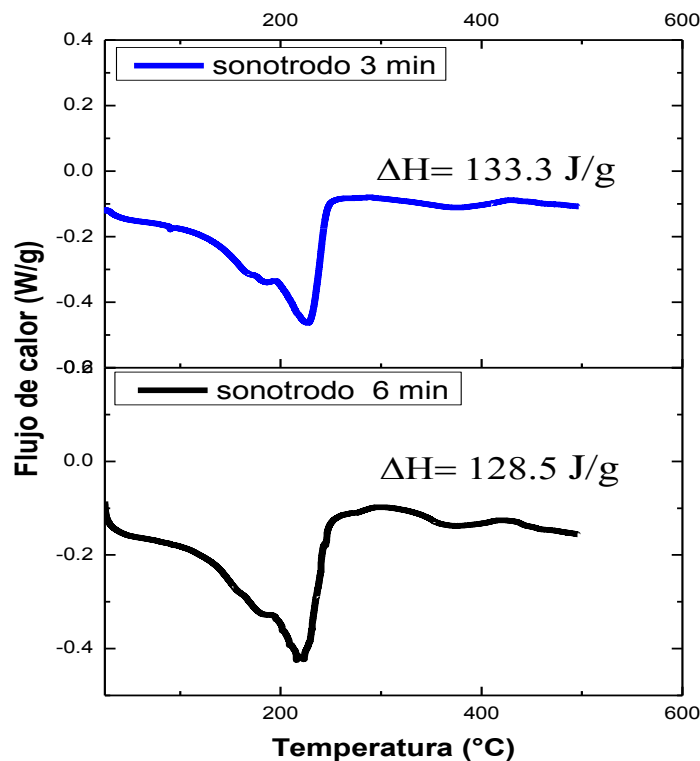


Figura 10. DSC Biodiesel con sonotrodo 3 y 6 minutos

DSC Biodiesel aceite vegetal marca Cristal limpio

En la Figura 11 se muestra el DSC de un Biodiesel aceite vegetal marca Cristal, limpio sin usar, con exposición al sonotrodo por 3 minutos, Amplitud de 100%, Relación en masa de 1 a 2.8 y carga completa de catalizador 0.6% en masa. Este DSC lo vamos a comparar con el del biodiesel obtenido a partir del aceite de reúso de 3 minutos de exposición (Figura 10).

En estos termogramas se aprecia la conversión completa de los aceites al biodiesel, sin embargo, la energía liberada por el biodiesel obtenido a partir del aceite limpio, $\Delta H=69.91$ J/g, es menor que la energía liberada por el biodiesel obtenido a partir del aceite de reúso, $\Delta H=133.3$ J/g.

Estos resultados indican que la calidad del biodiesel obtenido a partir del aceite de reúso es mayor que la del biodiesel obtenido a partir del aceite limpio. Como se puede apreciar de las curvas de DSC, el biodiesel obtenido a partir del aceite limpio contiene una proporción mayor de metil ésteres saturados de cadena larga que el biodiesel obtenido a partir de aceite de reúso.

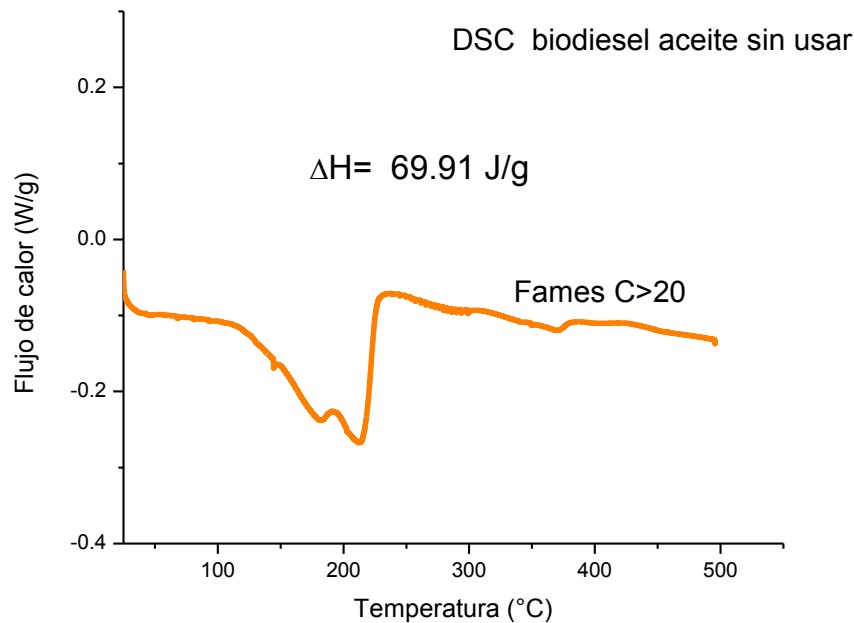


Figura 11. DSC Biodiesel aceite vegetal marca Cristal limpio

DSC del Diésel de petróleo

En la Figura 12 se muestra el DSC del Diésel de petróleo, usado como referencia en éste estudio con el propósito de comparar el valor obtenido de ΔH en nuestras muestras de biodiesel. En ésta se aprecia que por cada gramo de muestra, se obtiene una energía de 63.46 joules la cual es menor que la de los biodieseles preparados en este estudio. La temperatura en la que se observa la mayor liberación de energía es de 150°C aproximadamente, la cual es menor que la obtenida para la combustión de las muestras de biodiesel que ronda por los 200°C. Esto debido a que el diésel de petróleo está formado por hidrocarburos ligeros que se transforman a menor temperatura.

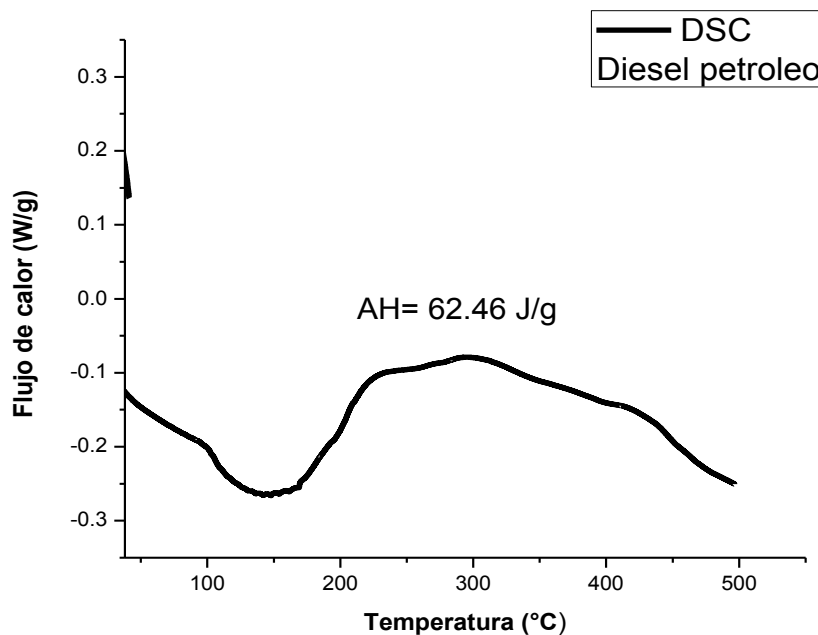


Figura 12. DSC del Diésel de petróleo

DSC Biodiesel Amplitud 100%

En la Figura 13 se muestra la comparación del DSC, la curva de liberación de energía que corresponde a la combustión, de dos muestras de biodiesel. Ambas reacciones se efectuaron a una amplitud del 100%, que corresponde a una potencia aproximada de 80W. En la parte inferior de la Figura 13 tenemos la muestra que se obtuvo cuando se utilizó una relación en masa de 1 a 2.8, metanol: aceite de reúso y una carga de catalizador de 0.3%, a diferencia de la curva de DSC de la parte superior de la misma Figura 13, en la que se utilizó una relación 1 a 5.5 en masa, metanol: aceite de reúso y una carga de catalizador de 0.6%. Se puede concluir que la relación metanol: aceite de reúso, es una variable que tiene mayor influencia en la conversión del biodiesel para las reacciones realizadas con un 100% de amplitud de las ondas del sonotrodo que la carga del catalizador misma.

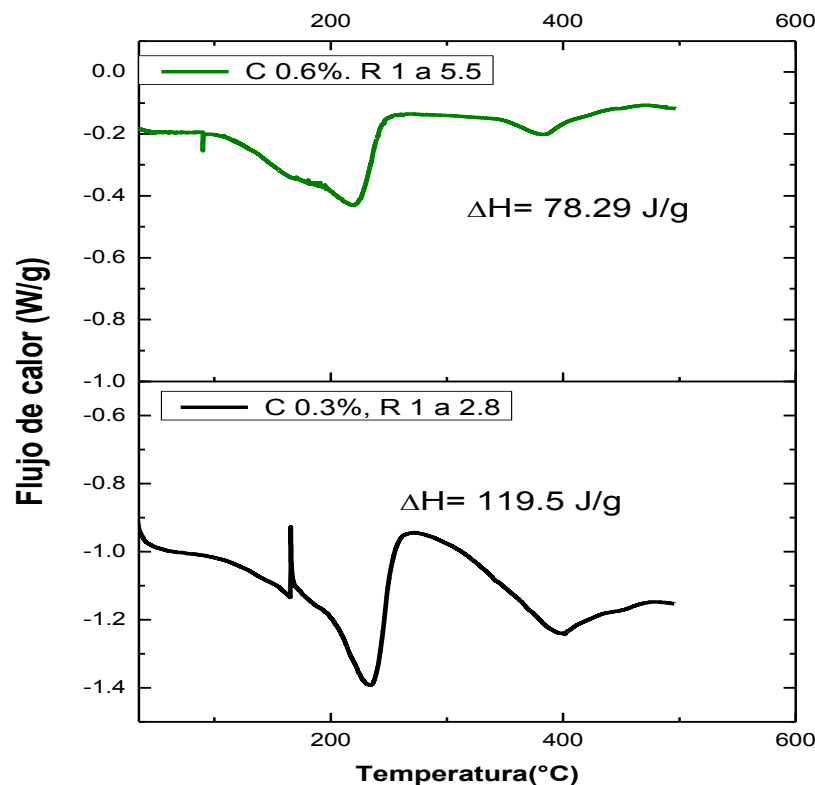


Figura 13. DSC Biodiesel A 100% a distintas concentraciones de catalizador y Relaciones en masa Metanol: aceite de reúso

Resultados aplicando la mitad de la potencia, es decir, Amplitud al 50%

DSC Biodiesel A₁ 50%, R₂ 1 a 5.5 en masa, C₂ 0.3%

En la Figura 14 se muestra la comparación de los DSC, la curva de liberación de energía que corresponde a la combustión, de dos muestras de biodiesel, a una amplitud del 50%, que corresponde a una potencia aproximada de 40W.

Ambas reacciones se efectuaron en idénticas condiciones para observar la repetibilidad del resultado de un valor alto de diferencia de entalpia (ΔH). En ambos DSC se observan valores altos de ΔH para 2 muestras de biodiesel en las mismas condiciones: 3 minutos de exposición al sonotrodo, A₂ (50% amplitud) (40W), C₂ (0.3% catalizador en masa) y R₂ (relación 1 a 5.5 en masa metanol: aceite de reúso). Por cada gramo de muestra de biodiesel se obtienen 200 Joules en promedio significativamente mayor que el valor de diesel de petróleo (Figura 12 con un ΔH de 62.46 J/g). Se puede decir, que éstas son unas excelentes condiciones de reacción, para la obtención del biodiesel.

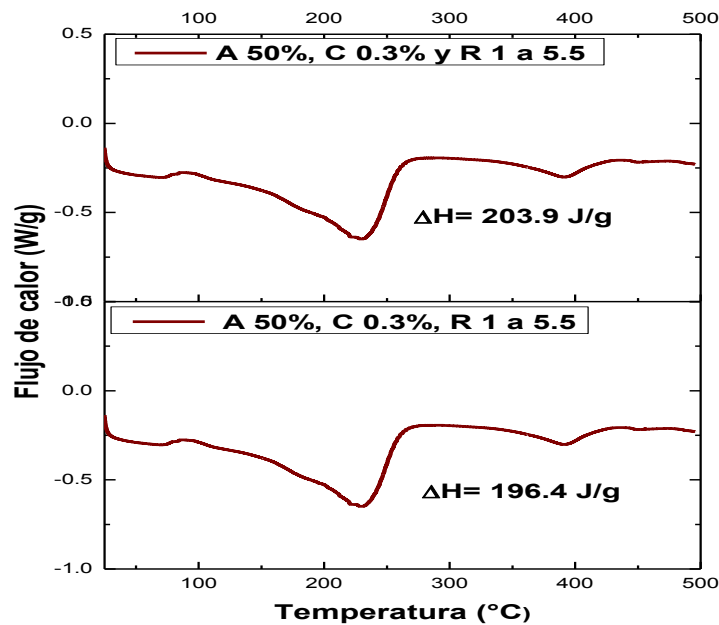


Figura 14. DSC Biodiesel A₂C₂R₂

Resultados aplicando un cuarto de la potencia, es decir, Amplitud al 25%

DSC Biodiesel Filtrado y sin filtrar con arcilla

En el DSC de la Figura 15 tenemos la misma muestra de biodiesel en las mismas condiciones: 25% amplitud (30W), 0.3% catalizador en masa y relación 1 a 5.5 en masa metanol: aceite, antes y después de someterla al proceso de filtrado con la arcilla perlita neutra de tipo tonsil.

Se observa la conversión completa del aceite, aún con una potencia mínima de 30 W en promedio. Además, se puede ver claramente, que el proceso de filtrado no interfiere con el proceso de liberación de energía, lo que indica que la calidad del biodiesel no se ve afectada por la naturaleza de la arcilla utilizada en el proceso de filtrado. Se aprecia un buen flujo de calor y un valor de variación de entalpía un poco mayor al de la muestra sin filtrar. El haber obtenido un valor más alto de ΔH en el biodiesel filtrado, muy probablemente se puede deber a la presencia de partículas de la arcilla en el biodiesel.

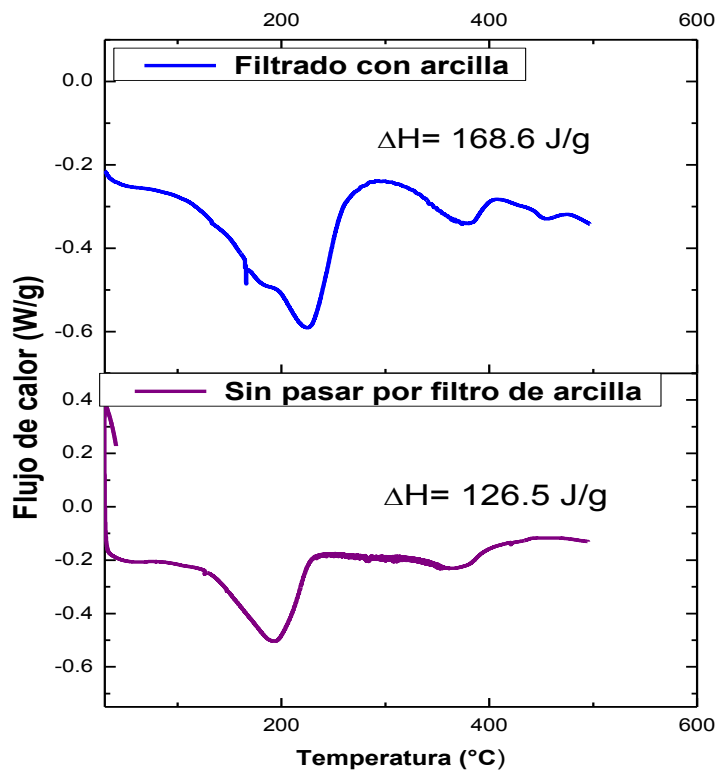


Figura 15. DSC Biodiesel A _{25%} C₂R₂ Filtrado con arcilla y sin filtrar

DSC Biodiesel con 1.5 min de sonotrodo

En la Figura 16 se muestra la curva de DSC de un biodiesel obtenido con un tiempo de exposición al sonotrodo de 1.5 minutos, A_2 (amplitud del 50 %), C_2 (0.3 % en masa de catalizador) y R_2 (relación 1 a 5.5 en masa de metanol: aceite).

El $\Delta H=116$ J/g de este biodiesel es menor que el $\Delta H=196.4$ J/g del biodiesel obtenido con 3 minutos de exposición al sonotrodo y bajo las mismas concentraciones de catalizador y de metanol. En el biodiesel obtenido con 1.5 minutos de exposición al sonotrodo, la conversión del aceite no fue completa, contrario al caso del biodiesel obtenido con 3 minutos de exposición al sonotrodo. Lo que nos reitera que el tiempo de exposición al sonotrodo de 3 minutos es el más apropiado.

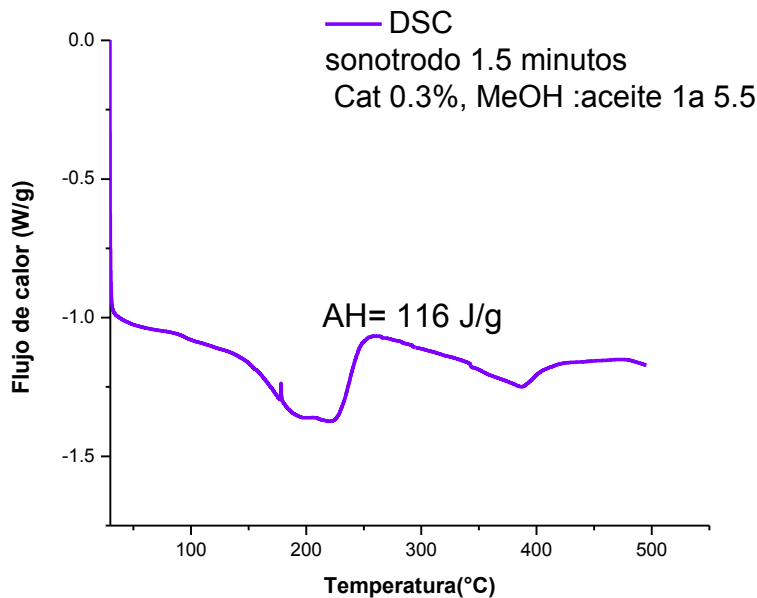


Figura 16. DSC Biodiesel $A_2C_2R_2$, 1.5 minutos de sonotrodo

DSC Biodiesel Amplitud 50%

En el DSC de la Figura 17 se observan muestras de biodiesel realizados a una amplitud de 50% (potencia de 40 W), con 3 minutos de exposición al sonotrodo. En la parte inferior se observa el DSC del biodiesel hecho con la mitad de la cantidad estequiométrica de metanol y la carga completa de catalizador (0.6% en masa), obteniéndose el valor de ΔH más alto de este estudio (247.5 J/g). Además se tiene el DSC del biodiesel hecho con la mitad de la carga del catalizador (0.3% en masa) y la relación metanol: aceite de reuso de 1 a 2.8 en masa.

Igual que para las mismas muestras estudiadas por TGA, se puede concluir que la carga del catalizador es una variable que tiene mayor influencia en la conversión del biodiesel para las reacciones realizadas con un 50% de amplitud de las ondas del sonotrodo.

En la parte superior de la Figura 17 se observa el DSC de la reacción con las cargas completas de catalizador y de metanol y habiéndose obtenido un valor de ΔH similar al obtenido con una amplitud de 50%, se decidió que ésta era nuestro valor de amplitud óptimo para las condiciones del presente estudio.

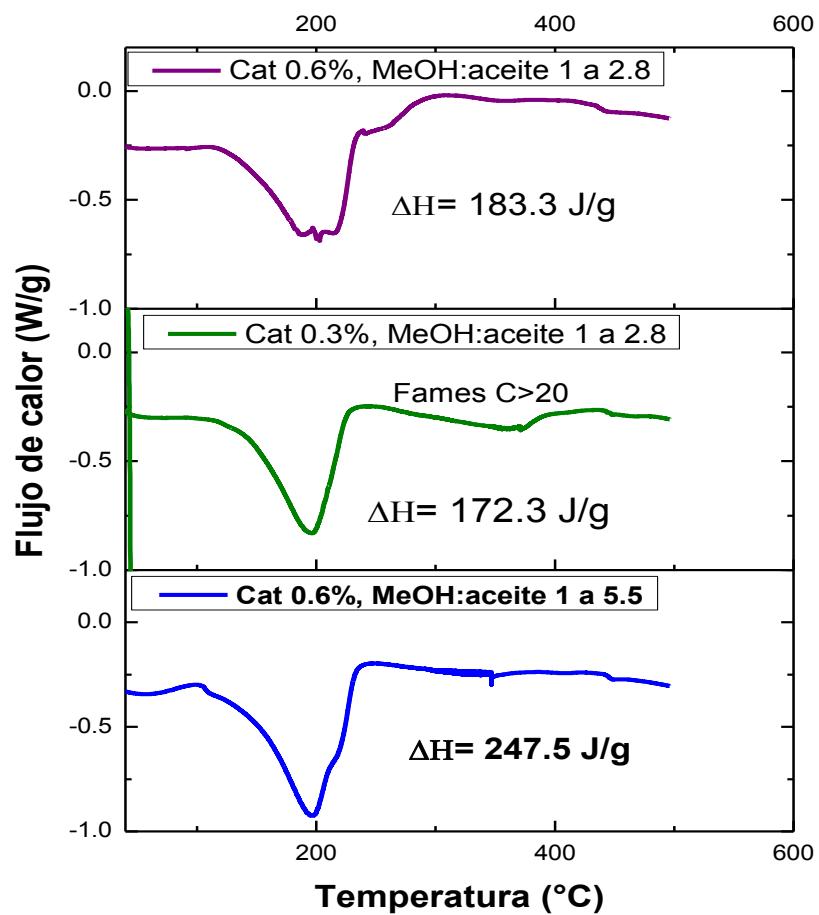


Figura 17. DSC Biodiesel Amplitud 50% distintas relaciones en masa de catalizador y de metanol: aceite de reúso

6.3 Comparación con otros estudios similares de obtención de biodiesel usando sonicación directa

Cuadro 7. Comparación con otros estudios similares de obtención de biodiesel usando sonicación directa.

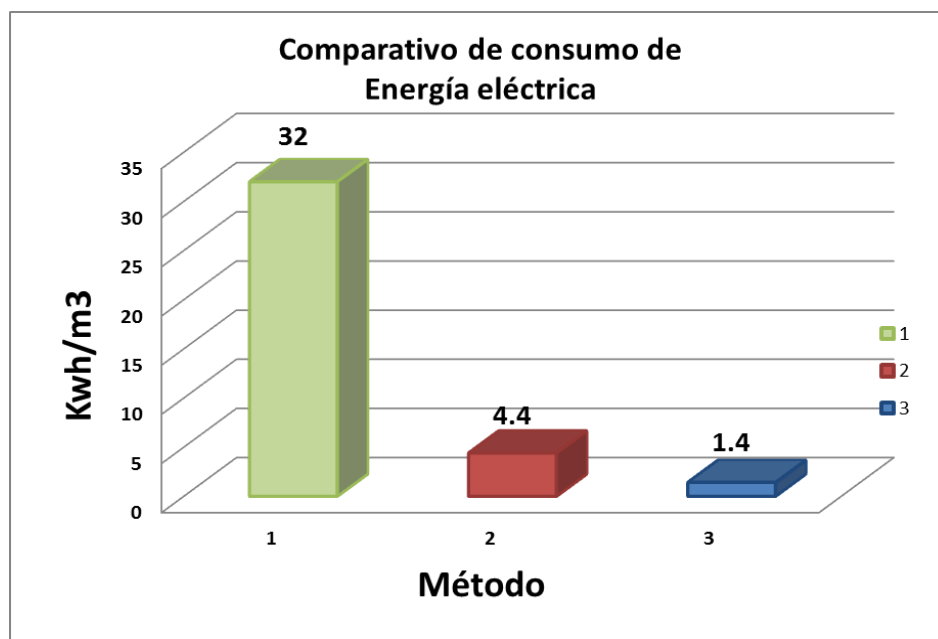
Materia Prima	Condiciones de reacción	Condiciones óptimas	Rendimiento (%) tiempo (min)	Ref.
1) WCO	26 KHz, 40 W	WCO:MeOH,3:1, 0.6% NaOH, amplitud 50%	87-93%, 3min	Este estudio
2) WCO	20KHz, 500 W	WCO:MeOH,9:1, 0.5% NaOH, amplitud 100%	88-90%, 1-2 min	Gude, 2013
3) WCO	19.7 kHz, 200W	WCO:MeOH, 6:1	10-20 min	Ji, 2006
4) WCO	20 KHz,200 W	6:1, 1% KOH 200W	46-89.5%, 40min	Hingu, 2010
5) Aceite de soya	20 KHz, 2200 W	Aceite:MeOH,5:1 1% NaOH	87-96%, 2.5 min	Chand, 2010

En el Cuadro 7 se muestran los resultados obtenidos por otros estudios, en la producción de biodiesel utilizando diferentes fuentes de aceites vegetales, principalmente el aceite de cocina reusado (WCO) y sonicación directa y se comparan con el mejor biodiesel obtenido en este estudio.

Estos datos indican que el biodiesel obtenido es un biodiesel con alto rendimiento y con alta calidad, y que requiere de menor consumo de energía, menor consumo de metanol y menor cantidad de catalizador, en comparación con los reportados en la literatura. Por lo que el proceso empleado en este estudio es altamente eficiente.

6.4 Características relevantes del sistema de sonoquímica utilizado en este estudio

Los equipos de ultrasonido pueden procesar 85 litros de biodiesel usando 0.1kwh de electricidad, equivalente a operar un foco de 100 watts x 1 hora. Esto es equivalente a 0.001kwh/L biodiesel (www. hielscher.com).



- Método
- ✓ 1.- Parrilla de calentamiento con agitación.
 - ✓ 2.- Ultra agitador (6000 rpm).
 - ✓ 3.- Sonotrodo ultrasónico Hielscher.

Figura 18. Comparativo de consumo de Energía eléctrica (www.hielscher.com)

En la Figura 18 se muestra un comparativo realizado por la empresa proveedora del equipo de ultrasonido utilizado en éste estudio. En ella se aprecia la enorme diferencia de consumo de energía entre los métodos convencionales de agitación y el utilizado en el presente estudio para la reacción de transesterificación, de 32 Kwh/m³ a 1.4 Kwh/m³ (23 veces menos energía utilizada con el proceso de sonoquímica comparado con los métodos convencionales).

Por otra parte, Ji et al. (2006) comparan el consumo de energía eléctrica para la reacción de transesterificación de 1 Kg de aceite de soya, los resultados se muestran en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Comparativo de consumo de energía eléctrica.

Consumo energía En Wh /Kg	Agitación mecánica	Agitación ultrasónica	Sonotrodo
	500	250	183

6.5 Densidad aparente de la arcilla y filtrado

En el Cuadro 9 se muestran los resultados de las tres mediciones de porosidad de la arcilla con distintas densidades aparentes, a fin de calcular aquella que nos permitió obtener el pH cercano a 7 en un menor número de filtrados para cada una de las muestras como se muestra en el siguiente cuadro:

Cuadro 9. Densidad aparente de la arcilla y filtrado.

	Arcilla sin compactar	Arcilla compactada	Arcilla más compactada
Masa arcilla (g)	19.14	20	20.42
Densidad aparente (ρ_a) en (g / cm³)	0.2437	0.3537	0.4333
Porosidad \emptyset	0.9080	0.8665	0.8365
Cambio de pH	9.46 a 7.56 con 3 filtrados	1er filtrado 9.88 a 8.45 2° filtrado 8.45 a 7.33	1 solo filtrado 9.77 a pH 7.22

6.6 Cálculos del rendimiento de la reacción de transesterificación

Con respecto al Volumen total de 60 ml = 50 ml aceite + 10 ml MeOH.

Rango del Rendimiento de la reacción de transesterificación = 87- 93 %

Cuadro 10. Rendimiento promedio obtenido en la reacción de transesterificación.

Volumen biodiesel (ml)	Rendimiento promedio (%)	Amplitud utilizada (%)
a) 52.3	87.2	25
b) 54.6	91.0	50
c) 55.8	93.0	100

7. CONCLUSIONES

El trabajo es muy importante en el contexto actual ya que se enfocó en una de las rutas de producción de biodiesel más económica y sustentable:

- i) en el uso de aceites de reúso, que disminuye daños ambientales,
- ii) en la sonoquímica, que requiere de menor consumo energético y menor tiempo, y iii) en el filtrado con arcillas, que evita los grandes volúmenes de agua en los procesos de lavado del biodiesel.

En este estudio se investigaron los efectos térmicos de la sonicación directa sobre la conversión de un aceite de reúso en biodiesel sin la necesidad de calentamiento externo.

El estudio mostró que la reacción de transesterificación prácticamente se efectúa de manera completa en un muy corto tiempo de reacción (3 min), aun sin ningún control de temperatura. La aplicación de diferentes amplitudes manifestó tener un efecto significativo en la eficiencia de la reacción aunque no muy drástico. La variación del tiempo de reacción (3 y 6 min) no alteró la eficiencia de la reacción. La concentración de catalizador y la relación metanol: aceite, afectó de manera significativa la eficiencia de la reacción.

Las mejores condiciones en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel con alta calidad y alto rendimiento, bajo los parámetros del presente estudio, fueron las siguientes combinaciones de variables:

I) $A_2C_1R_2$

Amplitud₂ = 50 %, Carga de catalizador₁ = 0.6 % y Relación en masa metanol: aceite₂ = 1 a 5.5, tiempo de exposición = 3 minutos y Temperatura de reacción = 60°C. Las reacciones efectuadas en esas condiciones tuvieron: valores de Índice de acidez (Cuadro 3) y viscosidad (Cuadro 4) que cumplen con ambas Normas ASTM D 6751 y EN 14214, además, el mayor valor de ΔH en J/g (Cuadro 6 y Fig. 17) derivado de su DSC, así como, el TGA (Fig. 7) mostró un 90% de conversión a biodiesel con un valor promedio de rendimiento de la reacción de 91%.

II) A₂C₁R₁

Amplitud₂ = 50 %, Carga de catalizador₁ = 0.6 % y Relación en masa metanol: aceite₁ = 1 a 2.8, tiempo de exposición = 3 minutos y Temperatura de reacción = 60°C. Esto se puede concluir, ya que las reacciones efectuadas en esas condiciones tuvieron: valores de Índice de acidez (Cuadro 3) y viscosidad (Cuadro 4) que cumplen con una de las Normas, ASTM D 6751 así como el mayor valor de ΔH en J/g (Cuadro 6 y Fig. 17) derivado de su DSC, así como el TGA (Fig. 6) mostró casi un 100% de conversión a biodiesel con un valor promedio de rendimiento de la reacción de 91%.

Las mejores condiciones de filtrado con arcilla encontradas fueron:

Densidad de empaquetamiento de la arcilla de 0.433 g/cm³, en la que con un solo proceso de filtrado, un solo paso por el tubo empacado con arcilla, se logra un pH de 7 en el biodiesel.

En resumen, este estudio confirma que el uso de la sonicación directa incrementa la rapidez de la reacción de transesterificación y disminuye significativamente el consumo de energía, en comparación con el proceso convencional.

Por otro lado el filtrado del biodiesel con arcillas del tipo aquí utilizadas, logran un biodiesel con pH neutro con grandes ahorros de agua ya que evita el proceso de lavado, disminuyendo además de manera importante la contaminación de agua utilizada en el lavado.

8. REFERENCIAS

- Abreu, F. R., Lima, D. G., Hamú, E. H., Wolf, C., and Suarez, P. A. Z. 2004. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 209(1-2):29-33.
- Agarwal, A.K. 2007. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 33 (3): 233-271.
- Benjumea, P.N. et al 2003. Biodiesel. Una revisión del proceso de obtención mediante la transesterificación de aceites vegetales. *Energética*.29: 9-18.
- Bioengineering Resource Inc. [www.brienergy.com], consultado: 12de agosto de 2010.
- Boffito ,D.C. et al 2014 (in press). Ultrasonic free fatty acids esterification in tobacco and canola oil. *Ultrason. Sonochem.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.01.026>
- Borgelt, S. C. Kolb, T. S., and Schumacher, L. G. 1994. Biodiesel: world status. *Liq. Fuels, lubr. Energy conference*. American Society of Agricultural Engineers. MI. ASAE Publ. 67–76.
- Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). Resolution N °7, 03-19-2008.
- Briggs, M. and Palligarnai, V. 2008. Biodiesel production-current state of the art and challenges. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 35:421-430.
- Brookfield. [Online] available : [http:// www.Brookfieldengineering.com](http://www.Brookfieldengineering.com)
- Cardona,C.A., Orrego,C.E. y Gutiérrez, L F. 2009. Biodiesel. Manizales, Caldas Colombia.
- Coats, A. W., and Redfern, J. P. Thermogravimetric analysis. *Analyst*. 1963 (88) 906–924.
- Chand, P., Chintareddy V.R., Verkade, J.G., and Grewell D. 2010.Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy Fuels*. 24:2010–5.
- Deng, X., Fang, Z., and Liu, Y. 2010. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*. 51(12): 2802-2807.
- Demirbas, A. 2007. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* 35: 4661–70.

- Demirbas, A. 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 50: 14–34.
- Deshmane, V. G., Gogate, P. R., and Pandit, A. B. 2009. Ultrasound-Assisted Synthesis of Biodiesel from Palm Fatty Acid Distillate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48(17): 7923-7927.
- Dmytryshyn, S. L., Dalai, A. K., Chaudhari, S. T., Mishra, H. K., and Reaney, M. J. 2004. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Bioresource Technology*. 92 (1):55-64.
- Dunn, R. O. 1999. Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76(1): 109–115.
- Energy Department website. [Online] available: <http://www.energy.gov>. consultado: 12de agosto de 2010.
- Fangrui, Ma. and Hanna, M. A. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresour. Technol.* 70: 1–15.
- Gaffney, J. S., and Marley, N. A. 2009. The impacts of combustion emissions on air quality and climate. From coal to biofuels and beyond. *Atmos. Environ.* 43 (1): 23–36.
- Gökhan Ç., and Selim, K. 2008. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two-step process: comparison with one step process by using TGA. 8 9: 1 1 8 – 1 2 2.
- Goodrum, J. W., and Siesel, E. M. 1996. Thermogravimetric analysis for boiling points and vapour pressure *J. Therm. Anal. Calorim.* 46 (5): 1251–1258.
- Goodrum, J.W., Geller, D.P. and Lee, S.A. 1998. Rapid measurement of boiling points and vapor pressure of binary mixtures of short-chain triglycerides by TGA method. *Thermoch Acta.* 311: 71–79
- Grupo Perlita de la Laguna S.A. de C.V. [Online] available: <http://www.grupoperlita.com>. Accesado 25 mayo 2014.
- Gude, V.G. and Grant, G.E. 2013. Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication. *Applied Energy.* 109 :135–144.
- Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., and Maeda, Y. 2009. Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy.* 34(3): 766-768.
- Hielscher. 2014. Hielscher Ultrasound Technology. Biodiesel Processing. [Online] available : http://www.hielscher.com/energy_efficiency_01.htm

- Hingu, S. M., Gogate, P.R., and Rathod, V.K. 2010. Synthesis of biodiesel from WCO using sonochemical reactors. *Ultrasonics sonochemistry* 17: 827-32.
- Jain, S., and Sharma, M.P. 2012. Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of *Jatropha curcas* biodiesel. *Fuel* 93: 252-257.
- Ji, J., Wang, Y., Li, Y., Yu, Z. and Xu. 2006. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*. 44: e411–e414.
- Knothe, G. 2007. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* 88: 669–677.
- Kuramochi, H., Maeda, K., Osako, M., Nakamura, K., and Sakai, S. 2008. Superfast Transesterification of Triolein Using Dimethyl Ether and a Method for High-Yield Transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47(24):10076-10079.
- Federico Ganduglia et al. 2009. Manual de Biocombustibles. ARPEL-IICA # 6 Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA) Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural de América Latina y el Caribe (ARPEL). ISBN13: 978-92-9248-121-6.
- Masera, C.O. Secretaría de Energía. Potenciales y viabilidad del uso de bioetanol y biodiesel para el transporte en México. SENER / BID/ GTZ (Edit.): México, D.F., México, 2007. ISBN 970-9983-14-8
- Mason, T.J., and Lorimer, J. 2002. The Use of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. *Applied Sonochemistry*. P.25. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim.
- Martínez-Valencia, B.B., Zamarripa-Colmenero, A., Solís-Bonilla, J.L., López-Ángel, L.J. 2011. Calidad fisicoquímica de insumos bioenergéticos para la producción de biodiesel en México. Folleto Técnico(24). Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Campo Experimental Rosario Izapa, Tuxtla Chico, Chiapas. México. 63 p.
- Merouani, S. et al. 2014. Theoretical estimation of the temperature and pressure within collapsing acoustical bubbles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 21:53-59.
- Monteiro, R.M. et al. 2008. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*. 77:593-605.
- Neto da Silva, F., Salgado Prata, A., and Rocha Teixeira, J. 2003. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilisation in Diesel bus engines. *Energy Conversion and Management*. 44(18):2857-2878.
- Peterson, G., and Scarrah, W. 1984. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61:1593-1597.

- Phan, A.N., and PhanT.M. 2008. Biodiesel production from wastecooking oils. *Fuel*. 87:3490–6.
- Pousa, G., Santos A., and Suarez, P. 2007 History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*. 35(11): 5393-5398.
- Portafolio. Agosto 18 de 2006. Aceite de cocina moverá buques [en línea].[http://www.cco.gov.co/recortes Prensa 20agos 2006.doc](http://www.cco.gov.co/recortes_Prensa_20agos_2006.doc)
- Predojevic, Z.J. 2008. The production of biodiesel from waste frying oil: a comparison of different purification steps. *Fuel*. 87: 3522.
- Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026. www.energía.gob.mx, accesado en marzo de 2014. Secretaría de Energía SENER. México 2012.
- Quirino, A. 2010. Synthesis and Characterization of Beef Tallow Biodiesel. *Energy Fuels*. 24: 4476–4480.
- Rashid, U., and Anwar, F. 2008. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel* 87:265-273.
- Ronghong, L., Yiyang, Z., and Lawrence L. 2013. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. *Fuel* 106: 593–604.
- Sanli, H., and Canakci, M. 2008. Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy Fuels*. 22: 2713–2719.
- Santos, F.P., Rodrigues, S., and Fernandez, F. 2009. Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*. 90(2): 312–316.
- Soriano Jr, N. U., et al. 2009. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel*. 88(3): 560-565.
- Suslick, K.S. *Enciclopedia Kirk-Othmer de tecnología química*; 4ª ed., N.Y. 1998. vol. 26, 517-541.
- Suslick, K.S., et al . 1999. Acoustic cavitation and its chemical consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 357: 335–353.
- Talebian, K. A. et al. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*. 104: 683-710.
- Than, L.T., et al. 2010. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from WCO: a practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel. *Bioresource Technology*. 101: 5394–5401.

- Veljković, V. B., Avramović, J. M., and Stamenković, O. S. 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16(2):1193-1209.
- Wu, H., Fu, Q., Giles, R., and Bartle, J. 2008. Production of Mallee Biomass in Western Australia: Energy Balance Analysis. *Energy Fuels*. 22: 190–198.
- Xie, W., Peng, H., and Chien, L. 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 300: 67–74.
- Yusuf, N., Kamarudin, S.K., and Yaakub, Z. 2011. Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management* 52 : 2741–2751.
- Zahira, Y. 2013. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18: 184–193.
- Zhang, Y., Dubee, M., Mclean, D., and Kates, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 89: 1–16.