

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO
DIVISIÓN DE AGRONOMÍA
DEPARTAMENTO DE BOTÁNICA



Efecto del Tipo de Alcohol en la Producción de Biodiesel a Partir de Aceite Vegetal

Residual

Por:

MANUEL JESÚS CASTELLANOS VÁZQUEZ

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el título de:

INGENIERO EN AGROBIOLOGÍA

Saltillo, Coahuila, México
Junio 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE AGRONOMÍA

DEPARTAMENTO DE BOTÁNICA

Efecto del Tipo de Alcohol en la Producción de Biodiesel a Partir de Aceite Vegetal
Residual

Por:

MANUEL JESÚS CASTELLANOS VÁZQUEZ

TESIS

Presentada como requisito parcial para obtener el título de:

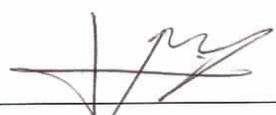
INGENIERO EN AGROBIOLOGÍA

APROBADA:



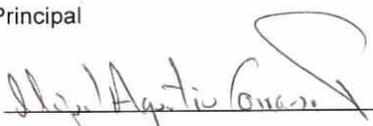
Dra. Silvia Yudith Martínez Amador

Asesor Principal



Dr. Leopoldo Javier Ríos González

Coasesor



Biol. Miguel Agustín Carranza Pérez

Coasesor

Saltillo, Coahuila, México

Junio del 2013

Agradecimientos

A Dios:

Por regalarme cada segundo de vida para compartirlo con mis seres queridos y por ser la mejor muestra de amor y esperanza.

A mis padres:

BersitaElsira Vázquez Domínguez y Juventino Castellanos Zunún

Gracias por darme el regalo más hermoso “la vida” gracias por todos sus consejos y todo el amor que me brindaron, le agradezco con todo mi corazón estar a mi lado en los momentos que más los he necesitado, no me resta más que decirles muchas gracias, los amo y siempre formaran parte de ser.

Dr. Silvia Judith Martínez Amador por su apoyo brindado no solo en la realización de este trabajo, si no durante toda mi carrera universitaria, por sus consejos y palabras que me alentaron a seguir siempre hacia delante y lograr mis objetivos, gracias por ser un ejemplo de vida.

Gracias a todos mis amigos y compañeros que compartieron conmigo este camino: Diana, Laura, Elizabeth, Goreti, Paola, Emilia, Coraquetzali, Boni, Brenda, Robinson, Alejandro, Rogelio, Gilberto, Mario, Lorenzo, Boanerges, y a todos los que me faltaron gracias por su apoyo, por cada experiencia que vivimos, me llevo lo mejor de ustedes y espero que no sea un adiós, si no un hasta luego.

Dedicatoria.

A mis padres:

BersitaElsira Vázquez Domínguez y Juventino Castellanos Zunún por darme su apoyo y sus consejos, pero en especial a ti madre por todo ese sacrificio que hiciste para que yo pudiera terminar mi carrera profesional, gracias madre por todo el cariño que me diste, por cuidarme y preocuparte por mí, te amo mamita y le agradezco infinitamente a dios por darme una madre como tú, te debo lo que soy y siempre estarás en mi corazón.

A mis hermanos:

Carlos, Isabel, Yuridia, y Gerardo por creer en mí, por sus consejos y su apoyo incondicional, gracias, los amo con todo mi corazón, y también a todos mis sobrinos que ahora forman parte de esta hermosa familia.

A ti mi estrellita que siempre fuiste la luz que ilumino mi camino durante estos 5 años, por estar conmigo en esos momentos tan difíciles, por alegrar mi vida, gracias mi amor.

Y a toda mi familia por las palabras de aliento y el apoyo brindado.

INDICE GENERAL

	<i>Página</i>
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL	4
OBJETIVOS PARTICULARES	4
HIPÓTESIS	4
REVISIÓN DE LITERATURA	5
1.1 Antecedentes	5
1.2 Naturaleza del biodiesel	7
1.3 Materias primas: aceites y grasas	8
1.3.1 Composición de los aceites y grasas	11
1.3.1.1 Proceso de obtención de biodiesel	13
1.3.1.2 Métodos de obtención de biodiesel	14
1.3.1.3 Transesterificación	17
1.3.2 Factores que afectan el proceso de transesterificación	18
1.3.2.1 Ventajas del uso de biodiesel	22
1.3.2.2 Glicerina en el proceso de obtención de biodiesel	27
1.3.2.3 Comercio de biocombustibles	28
1.3.3 METODOLOGÍA	30
1.3.3.4 Origen del aceite (materia prima)	30
1.3.3.5 Preparación del sustrato alcohólico y catalizador	30
1.4.1.1 Reacción de transesterificación para la producción debiodiesel	31
1.4.1.2 Separación de productos	32
1.4.1.3 Fase de caracterización y lavado de biodiesel	33

1.4.2.1Análisis	35
1.4.3.2RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
1.4.3.3CONCLUSIONES	42
1.4.3.4BIBLIOGRAFÍA	43

ÍNDECE DE SIGLAS

AIE.....	Agencia Internacional de Energía.
ASTM.....	American Standards for Materials.
B5.....	Mezcla 5% biodiesel y 95% diésel.
B20.....	Mezcla 20% biodiesel y 80 % diésel.
B100.....	Biodiesel 100%.
CO.....	Monóxido de carbono.
CO ₂	Dióxido de carbono.
COOH.....	Carboxilo
EPA.....	Environmental Protection Agency
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
KOH.....	Hidróxido de potasio
ME.....	Metil ésteres
NaOH.....	Hidróxido de sodio
OH.....	Hidroxilo
RPM.....	Revoluciones por Minuto
SO.....	Óxido de azufre
U. E.....	Unión Europea

ÍNDICE DE CUADROS

Página

Cuadro 1. Principales cultivos oleaginosos y sus características	8
Cuadro 2. Oleaginosas tropicales, fuentes más comunes de aceites y grasas para la producción biodiesel	10
Cuadro 3. Diferentes métodos de producción de biodiesel	15
Cuadro 4. Análisis de varianza para la variable rendimiento del efecto del tipo de alcohol en las producción de biodiesel a partir de aceite usado	37
Cuadro 5. Comparación de medias prueba de Tukey de la variable rendimiento del efecto tipo de alcohol en las producción de biodiesel a partir de aceite usado	37

ÍNDICE DE FIGURAS	<i>Páginas</i>
Figura 1. Esquema del proceso de transesterificación	17
Figura 2. Mezcla de metóxido	30
Figura 3. Vertido del aceite	31
Figura 4. Calentamiento del aceite	31
Figura 5. Ensayo con metóxido	31
Figura 6. Mezcla de etóxido	33
Figura 7. Ecuación para determinar rendimiento de biodiesel	33
Figura 8. Extracción de muestras para el lavado	34
Figura 9. Extracción de muestras para el lavado	34
Figura 10. Lavado de muestra de biodiesel	34
Figura 11. Centrifuga SOLBAT J 600	35
Figura 12. Centrifugación de muestras	35
Figura 13. Rendimiento del proceso de obtención de biodiesel	36
Figura 14. Contenido de metilésteres presentes en las muestra de cada dosis de metóxido aplicado	39
Figura 15. Gelificación presente en las muestras del ensayo con etóxido	40
Figura 16. Gelificación presente en las muestras del ensayo con metóxido	40

RESUMEN

El presente experimento se llevó a cabo en el Laboratorio de Biología perteneciente al departamento de Botánica de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, durante los meses 1 de septiembre de 2012 a 12 de diciembre de 2012, en este trabajo se comparó el efecto del tipo de alcohol en la producción de biodiesel a partir de aceite usado, el experimento se realizó haciendo reaccionar el aceite usado con metóxido y etóxido en diferentes dosis, y se caracterizó en primera instancia mediante la determinación del rendimiento, basándose en la ecuación 1 (figura 7) y análisis cromatográfico, se evaluó el rendimiento de la reacción y la cantidad de metilesteres obtenidos. Se encontró que el mayor rendimiento se obtuvieron con la dosis de 50 ml de metóxido con 93.68% seguido por la dosis de 75 ml con un rendimiento de 85 %, marcando una tendencia a descender, la dosis de 100 ml con un rendimiento de 82%, y finalmente y siguiendo la tendencia, la dosis a 125 ml con 73%. El contenido de metilesteres es muy similar para las cuatro dosis con una mayor proporción en el contenido de ME linoléico y linolénico. Por otra parte las muestras de los ensayos con etóxido sufrieron una gelificación por lo cual no fue posible analizarlas, en conclusión podemos decir que es posible obtener rendimientos similares a los reportados en literatura con menor cantidad de metóxido como agente reaccionante, sin embargo hay que tener especial cuidado con la humedad y el tiempo de reacción al utilizar etóxido ya que puede afectar el proceso de transesterificación y presentarse gelificación de la mezcla.

Palabras clave: biodiesel, aceite usado, metóxido, etóxido, transesterificación, rendimiento.

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un biocarburante oxigenado, producto de la reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales con un alcohol en presencia de un catalizador para formar esteres grasos, biodiesel y glicerol (Montoya, 2006), técnicamente un Biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de biomasa (Aimarettiet *al.*2008), entre las materias primas alternativas, destacan los residuos grasos animales y vegetales, los cuales son una materia prima ideal a bajo costo, además se ha demostrado que existe una buena disponibilidad, por ejemplo en Estados Unidos se tiene una disponibilidad estimada de 450 millones de toneladas (Canakci, 2005), así también México es un país muy diverso, donde es posible encontrar especies vegetales endémicas e introducidas que pueden utilizarse en la producción de biocombustibles. Los aceites de cocina usados, son un residuo urbano con un grado muy alto de contaminación, especialmente al agua, teniendo en cuenta que por cada litro de aceite se pueden contaminar un millón de litros de agua, llegando a incrementar hasta un 25% los costos de producción en las estaciones depuradoras municipales, para lograr que el biodiesel se convierta en una alternativa energética real, se necesita que este producto no solo presente características equivalentes a las del petrodiesel, sino también que en el conjunto de procesos de obtención, se consigan balances energéticos positivos y llegue al mercado con un costo similar de petróleo (Ramírez *et al.*, 2012).

Estudios realizados por Recinos, (2005), en los cuales desarrollo una metodología para la fabricación de biodiesel a partir del aceite refinado y crudo de palma africana y adicionalmente del aceite de soya usado, donde evaluó 15 tratamientos con variables independientes de acuerdo al origen del aceite; y variables dependientes de acuerdo al tipo de alcohol y catalizador empleado en la reacción de síntesis, obteniendo dos metodologías: la primera empleando Metanol e Hidróxido de sodio (Metodología A) y la segunda utilizando Metanol, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio (Metodología B), el análisis de calidad de biodiesel cumple con el 70% de las normas exigidas por la ASTM para dicho combustible.

Se han reportado diferentes trabajos sobre la elaboración de este biocombustible. Rivera, (2009), elaboro biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática y obtuvo como resultados que la enzima N435 fue la más eficiente tanto en el sistema libre de solvente como en el sistema con terbutanol con una conversión de 80% en 48 horas, por otra parte. Zuleta *et al.* (2007), obtuvo biodiesel a partir de aceite crudo de palma africana mediante transesterificación básica con etanol, obteniendo que la concentración de catalizador tiene efectos principales sobre el rendimiento del biodiesel, mientras que la relación etanol/aceite no tiene efecto principal; existe interacción entre estas variables. Las mejores condiciones son 0.59% de catalizador y una relación molar de 6.0. Ríos *et al.*, (2009), comparo diferentes catalizadores heterogéneos y homogéneos en la producción de biodiesel de aceite de palma africana, quien encontró que la mayoría de los catalizadores heterogéneos sintetizados no presentan diferencia significativa en cuanto a rendimiento y pureza con respecto a los catalizadores homogéneos. Ortiz *et*

al.,(2011),investigo la producción de biodiesel usando un reactor intermitente, utilizo la metacaolinita como un catalizador solido acido que presento una alta actividad para la producción de biodiesel a partir de aceite de maíz usado en freidora, obteniendo un rendimiento de esteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) de 92.4 % para 2 h de reacción. Amado et al., (2005), evaluaron el proceso de producción de biodiesel a partir de grasas amarillas con altos contenidos de ácidos grasos libres, completando la reacción de transesterificación con un catalizador alcalino obtuvieron la mayor producción de biodiesel, corresponde al oleato de metilo, con un 4,985 kmol/hr, y para el butirato de metilo se obtiene una producción de 4,658 kmol/hr.

Es posible que el mundo deba afrontar una crisis energética en los próximos 30 o 50 años debido a diversos factores, entre los que se incluyen el incremento de la población global, la creciente demanda de energía para las diferentes actividades humanas y al uso continuo de los combustibles derivados del petróleo que paulatinamente se va transformando en una actividad no sustentable por la disminución de las reservas de crudo y la contribución de estos combustibles en la acumulación de dióxido de carbono en el ambiente. Esto último pone en riesgo la calidad del medio ambiente con el consecuente impacto negativo en la salud de la población. Por lo anterior el objetivo de este trabajo es valorar el efecto de la concentración del alcoholóido en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado en la elaboración de elotes fritos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto de la concentración de alcoholóxido como catalizador para la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto de la concentración de metóxido utilizado en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.
- Evaluar el efecto de la concentración de etóxido utilizado en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado.

HIPÓTESIS

La optimización de la concentración del alcoholóxido en el proceso de producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado incrementara la eficiencia de producción de biodiesel.

REVISIÓN DE LITERATURA

Antecedentes

El biodiesel es un combustible líquido producido a partir de materias renovables, como los aceites y grasas que paulatinamente sustituye parcial o totalmente al diesel de petróleo en los motores diesel. De acuerdo con algunas empresas en Estados Unidos, Francia, Alemania, al incorporarlo a un motor convencional se reducen las emisiones de monóxido de carbono, óxidos de azufre, hidrocarburos aromáticos, y partículas sólidas (Conde, 2005). Puede funcionar en cualquier motor diesel, y se presume que duplica la vida útil de los vehículos, no obstante, algunas de sus propiedades (alta viscosidad, baja volatilidad, menor poder calórico, estabilidad a oxidación, etc.) deben ser mejoradas para poder lograr reemplazar a 100% el uso de combustibles fósiles. Para lograr que el biodiesel se convierta en una alternativa energética real, se necesita que este producto no solo presente características equivalentes a las del petrodiesel, sino también que en el conjunto de procesos de obtención, se consigan balances energéticos positivos y llegue al mercado con un costo similar de petróleo (Ramírez et al., 2012).

La utilización de biocombustibles líquidos como combustibles de sustitución no es una idea nueva. En 1936 ya se consumían biocombustibles en Francia. El programa Proalcohol como alternativa a la crisis energética, fue lanzado en Brasil en 1975 con la mezcla Gasohol (10 % de etanol y 90 % gasolina). La producción de biocombustibles en Europa ha aumentado considerablemente después de los años 90; miles de estaciones de servicio suministran biodiesel en Alemania, donde la

producción de aceite de colzacarburante se ha incrementado dramáticamente en los últimos años (Cardona, 2009), en el año 2002 por ejemplo, se consumieron 8034 millones de toneladas de petróleo, cifra que representó un aumento del consumo de 1,3%, con respecto al 0,3% del año anterior. Nada parece indicar que ese crecimiento se detenga (actualmente se consume 10,000 millones por año), pues no solo los países desarrollados consumen más, si no que los menos desarrollados requieren incrementos aún mayores para su propio desarrollo, como es el caso de China, India o Brasil. La elaboración y uso de estos combustibles en el 2002 genero 6,44 billones de toneladas de carbón que ascendieron a la atmosfera en forma de óxido de carbono (CO₂), lo que contribuyó a la ocurrencia de lluvias acidas, contaminación de todo tipo, cambios climáticos impredecibles, y un aumento en la temperatura global media hasta los 14,52° C (Collymore *et al.*, 2008).

México es un país muy diverso, donde es posible encontrar especies vegetales endémicas e introducidas que pueden utilizarse en la producción de biocombustibles. En la actualidad varias especies ruderales, arvenses, ornamentales y cultivadas son sub-utilizadas debido al desconocimiento de los componentes químicos de sus órganos. El uso integral y sustentable de las plantas puede incrementar los ingresos obtenidos por los agricultores en áreas marginales del Altiplano Semiárido de México. Varias especies de plantas arvenses y ruderales como el chicalote (*Argemone spp.*), lampote (*Tithonia spp.*), calabacilla loca (*Cucurbita foetidissima*) y cuernitos (*Proboscidea louisianica*) producen semillas y tubérculos (calabacilla loca) que pueden utilizarse en la industria de los biocombustibles (Reveles *et al.*, 2007).

Naturaleza del Biodiesel

El biodiesel está constituido generalmente de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos de cadena larga; se obtiene a partir de la reacción (denominada Transesterificación) entre un tipo de aceite vegetal u otro cuerpo graso y un alcohol en presencia de un catalizador, para ser utilizados tanto en fuentes fijas (hornos, calderas, motores diesel estacionarios) como móviles (motores de ignición por compresión - motores diesel) Chirinos *et al.*, (2007). La ASTM (American StandardsforTesting and Materials) lo define como “Ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplean en los motores de ignición de compresión o en calderas de calefacción”. Los aceites vegetales y las grasas animales están constituidos por moléculas de ácidos grasos y glicerol. A éste último, los aceites y grasas le deben su elevada viscosidad Encinar (2005). El proceso de Transesterificación, en sencillo, consiste en reemplazar el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente («más ligero») usualmente Metanol o Etanol, formando moléculas más pequeñas (ésteres mono alquílicos, comúnmente denominado biodiesel), con una viscosidad similar a la del combustible diesel derivado del petróleo. Asimismo se produce Glicerina, sustancia que tiene numerosos usos en diversas industrias químicas, cosméticas y farmacéutica (Stratta, 2000).

Materias primas: aceites y grasas

Las dos fuentes más comunes de aceites y grasas para producir biodiesel son:

- Cultivos oleaginosos.
- Tejidos adiposos (grasas) de animales beneficiados.

Además, se está experimentando en diversos lugares para obtener biodiesel a partir de:

- Algas productoras de aceites.
- Aceites residuales de cocina.
- Grasas residuales.
- Cultivos oleaginosos

A continuación se muestran en la cuadro 1. Los principales cultivos oleaginosos conocidos y sus características.

Cuadro 1. Principales cultivos oleaginosos y sus características.

Nombre común y científico	Parte oleaginosa	Cont. de aceite (%)	Rendimiento promedio Kg/ha/año	Requerimientos agronómicos generales	Principales usos	Principales productores
Palma aceitera <i>Elaeis guineensis</i>	Pulpa del fruto (aceite de palma) Semilla (aceite de palmiste)	Pulpa: 45-55 Semilla: 44-57	Pulpa: 5mil Semilla: 800	Palmera de climas tropicales, requiere mínimo 1 600 mm de lluvia anual y 2 a 4 meses secos. Soporta inundaciones temporales y requiere bastante luz y humedad del suelo adecuada. Se desarrolla mejor en áreas bajas. Temperaturas máximas medias 30-32°C y mínimas 21-24°C. Demora 4-5 años en empezar a dar fruto, y alcanza su mayor productividad poco antes de los 20 años.	Palma: Margarina, grasas para cocinar, productos alimentarios, jabones, velas, cosméticos, lubricantes, jebes. Palmiste: Grasas alimentarias, helados, mayonesa, repostería, jabones, detergentes, biodiesel.	Malasia Indonesia Nigeria Tailandia Brasil Colombia.

Ricino o higuierilla (<i>Ricinus Communis</i>)	Semilla	45-55	1 200	Árbol o arbusto perenne de zonas tropicales, pero se puede comportar como anual en regiones templadas. Es bastante tolerante a las sequías. Se desempeña mejor en suelos fértiles y bien drenados, no alcalinos ni salinos. Limo arenoso y arcilloso es mejor.	En coberturas protectoras, lubricantes, tintas, tintes textiles, preservación de cueros, fibras sintéticas, pinturas, ceras, velas, crayones.	China India Brasil
Piñón (<i>Jatropha curcas</i>)		24-34 (conteniendo cáscara)	159	Arbusto o árbol de hasta 6m de altura, esta planta es originaria de zonas tropicales. Tolera precipitaciones anuales entre 480 y 2 380mm y temperaturas entre 18 y 28.5°C.	Iluminación, Jabón, velas.	
Soya (<i>Glycine max</i>)	Semilla	18-20	280-580	Herbácea anual adaptada a los climas desde los trópicos hasta los subtropicales húmedos. No resiste calor excesivo o inviernos severos, su temperatura óptima es 24-25°C, pero resiste temperaturas medias anuales entre 5.9 y 27°C. Crece mejor en suelos fértiles y bien drenados.	Aceite para ensaladas, margarinas, productos alimenticios jabones, pinturas, insecticidas, desinfectantes, biodiesel.	Estados Unidos Brasil Argentina China India Paraguay Canadá.
Colza y Cannola (<i>Brassica napus y Brassica rapa</i>)				Planta anual o bianual de flores amarillas, adaptadas a climas fríos. Requiere suelos fértiles y bien drenados.		India China Canadá Alemania Francia.
Algodón (<i>Gossypium hirsutum</i>)	Semilla	18-25	300	Arbustiva anual adaptada a regiones tropicales a templadas. Tolera precipitaciones anuales entre 290 y 2 780mm y temperaturas entre 7 y 27.8°C.	Aceite para ensaladas y para cocinar, margarina y para coberturas protectoras.	India China Estados Unidos Pakistán Uzbekistán Brasil.

Cuadro 2. Oleaginosas tropicales fuentes más comunes de aceites y grasas para la producción de biodiesel.

Nombre común	Nombre científico	Parte oleaginosa	Rendimiento estimado de aceite en plantaciones (Kg/ha/año)	Contenido de aceite del fruto o semilla (%)
Aguaje	<i>Mautia flexuosa</i>	Pulpa	2 400	21.1
Almendo	<i>Caryocar villosum</i>	Pulpa y semilla	270	
Almendo Colorado	<i>Caryocar glabrum</i>	Semilla		37
Babasu	<i>Orbignia phalerata</i>	Semilla	90-150	72
Bacuri	<i>Platonia insignis</i>	Semilla		46
Castaña	<i>Bertholletia excelsa</i>	Semilla	1 575	69.3
Chopé	<i>Gustavia longifolia</i>	Pulpa		30
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Endocarpio	610-732	66
Copoasu	<i>Theobroma grandiforum</i>	Semilla	482-808	
Hamaca Huayo	<i>Couepia dolycopoda</i>	Semilla	70-80	
Huasi	<i>Euterpe precatoria</i>	Pulpa y semilla		
Inchi	<i>Caryodendron orinocense</i>	Semilla		41-59
Marañón	<i>Anarcadium occidentale</i>	Nuez		46.3
Olla de Mono	<i>Lecytis pisonis</i>	Almendra		
Pijuayo	<i>Bactris gasipaes</i>	Pulpa y semilla	2 000	23
Polonta	<i>Elaeis oleifera</i>	Pulpa y semilla	1 800	16.2
Sacha Inchi	<i>Plukenetia volubilis</i>	Almendra	51.4	
Sacha Mangua	<i>Grias neuberthii</i>	Pulpa	165	
Tucuma	<i>Astrocaryum vulgare</i>	Pulpa y semilla		43.7
Umari	<i>Poraqueiba sericea</i>	Pulpa	530	21.2
Ungurahui	<i>Oenacarpus bataua</i>	Pulpa	240-525	19

Fuente: Castro, Paula; Coello, Javier; Castillo, Liliana -ITDG. (2007). Opciones para la producción y uso de biodiesel en el Perú. 1º ed. Lima: Editorial Forma e Imagen.

Composición de los aceites y grasas

Los aceites y grasas vegetales o animales están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos, que son ésteres de tres ácidos grasos unidos a un glicerol, se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares (Pereda, 2003). Un éster es una sustancia química resultante de la unión de un alcohol y un ácido graso, en el caso de los triglicéridos, puede decirse que ellos son ésteres triples (un alcohol triple unido a tres ácidos grasos) para el caso del biodiesel, este es un éster simple (un alcohol simple unido a un ácido graso) el proceso de producción de biodiesel se denomina transesterificación: porque consiste en la conversión de un éster en otro tipo de éster (Martínez *et al.*, (2007).

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales (terminan con un radical carboxilo – COOH) de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud. Pueden ser saturados (cuando no contienen dobles ni triples enlaces entre los átomos de carbono) o insaturados (cuando contienen uno o más dobles o triples enlaces entre los átomos de carbono) el glicerol (propanotriol o glicerina) (C₃H₈O₃) es un alcohol con tres grupos hidroxilos–OH, Benjumea, (2004).

Las grasas suelen clasificarse en aceites y mantecas, los aceites son líquidos a temperatura ambiente y contienen una mayor proporción de ácidos grasos insaturados, mientras que las mantecas son sólidas a temperatura ambiente y contienen mayor proporción de ácidos grasos saturados. Los aceites o grasas recién extraídos de los animales o semillas oleaginosas se denominan brutos o crudos.

Además de los triglicéridos, contienen cantidades variables de otras sustancias presentes naturalmente, como ácidos grasos libres, proteína, fosfolípidos, fosfátidos, ceras, resinas y pigmentos, aunque estén presentes en cantidades relativamente pequeñas, estas sustancias aportan colores, olores y sabores extraños, inestabilidad y formación de espuma y humo durante la fritura de alimentos (Wang, 2006).

Proceso de obtención de biodiesel

El combustible alternativo es producido a partir de los aceites vegetales convirtiendo a los triglicéridos en ésteres de metilo o etilo, a través de un proceso denominado transesterificación (Stratta 2006). En el citado proceso se produce la reacción de las tres cadenas de ácidos grasos (cadenas ésteres) de cada molécula de triglicéridos, con un alcohol, produciéndose la separación de estas cadenas de la molécula de glicerina (Liu, 2008). Esta separación necesita temperatura y un potente catalizador básico, como un hidróxido, para que la reacción sea completa. Finalmente las cadenas ésteres se convertirán en biodiesel, reteniendo moléculas de oxígeno en su constitución, lo que le otorga interesantes propiedades en la combustión. Además esta cadena no contiene azufre, el cual es considerado un potente contaminante medioambiental. (Freedman, 1984) por otro lado, la glicerina, luego de su purificación puede ser utilizada, en múltiples usos, en la industria farmacéutica y cosmética, donde cuenta con una gran demanda.

Métodos de obtención de biodiesel

Los métodos disponibles para transformar los aceites vegetales en carburantes. (Cuadro 2) Realmente, solo en el último caso (transesterificación) se obtiene un verdadero biodiesel. Hay cuatro formas principales de transformación: el uso directo aceites y mezcla de las mismas con gasóleo mineral, micro emulsiones, craqueo térmico y transesterificación. Como se ha indicado, el método más comúnmente utilizado para la obtención de biodiesel es a través de la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales (Lifka, 2004).

Las principales ventajas de los aceites vegetales como combustibles diesel, como ya ha sido referido, es la disponibilidad, ser renovables, tener menor contenido de azufre y contenido de aromáticos y ser biodegradables. Las principales desventajas de aceites vegetales como combustible diesel son una mayor viscosidad, menor volatilidad y la reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados. Los problemas encontrados en las pruebas de motor a largo plazo, de acuerdo con diversos investigadores, pueden ser: formación de coque en los inyectores, más depósitos de carbón y el engrosamiento y la gelificación del aceite lubricante del motor (Zapata *et al.*, 2003). La dilución de los aceites vegetales con solventes disminuye la viscosidad y resuelve algunos problemas de rendimiento del motor como la formación de coque de inyección y depósitos de carbón. La viscosidad del aceite se puede reducir mediante la mezcla con etanol puro. Alcoholes de cadena corta, como etanol y metanol, fueran empleados para formar microemulsiones, reduciendo la alta viscosidad de los aceites vegetales (Agudelo, 2004).

Cuadro 3. - Diferentes métodos de producción de biodiesel.

Métodos	
Uso directo y mezcla con gasóleo	
Definición	Uso directo como combustible diesel o mezcla con gasóleo
Ventajas	Naturaleza líquida-portabilidad Contenido de calor (80% del combustible diesel) Fácilmente disponibles. Renovable
Desventajas	Mayor viscosidad Baja volatilidad Reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas
Problemas de utilización en motores	Formación de coque Depósitos de carbono Formación de un anillo de lubricación adherente en el cilindro de los motores Espesantes y gelificantes del aceite lubricante
Microemulsiones	
Definición	Microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diesel nº 2 ¹ Microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150 nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles
Ventajas	Buena pulverización durante la combustión Viscosidades de combustible más bajas
Desventajas	Menor número de cetano Bajo contenido de energía
Problemas de utilización en motores	Combustión incompleta Formación de depósitos de carbón pesados Aumento de la lubricación del aceite
Craqueo térmico (Pirólisis)	
Definición	Conversión de cadenas largas y sustancias saturadas (base de la biomasa) en biodiesel por medio de calor
Ventajas	Químicamente similar a los derivados de petróleo, gasolina y diesel
Desventajas	Uso intensivo de energía durante el craqueo, por lo tanto mayores costes
Transesterificación	
Definición	Reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerina
Ventajas	Renovable Mayor número de cetano Menos emisiones Alta eficiencia de combustión
Desventajas	Eliminación de subproductos (glicerina y aguas residuales)

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de una sustancia en otra u otras, en presencia o no de un catalizador. La pirólisis y craqueo catalítico de aceites y grasas origina, alcanos, alquenos, alcadienos, cicloalcanos, alquilbencenos, ácidos

carboxílicos, aromáticos y pequeñas cantidades de productos gaseosos.(Karaosmanoglu, 1996) El proceso implica el calentamiento en ausencia de aire u oxígeno y la rotura de enlaces químicos para producir moléculas más pequeñas. Materias primas adecuadas para la pirolisis pueden ser aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos, el craqueo catalítico de aceites vegetales para producir biocombustibles ha sido estudiado, el aceite de copra y el aceite de palma fueran craqueados para producir gases, líquidos y sólidos con menores pesos moleculares, la fase orgánica condensada fue fraccionada para producir combustibles (bio-gasolina y biodiesel), el combustible líquido producido a partir de la pirolisis tiene componentes químicos similares a los combustibles diesel convencionales(Tiwary *et al.*, 2007).

Factores que afectan el proceso de transesterificación

La transesterificación de aceites vegetales depende de las condiciones de reacción utilizadas en el proceso, tales como: temperatura y tiempo de reacción, concentración molar alcohol: aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo y concentración de catalizador, intensidad del mezclado, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres y humedad (Marchettiet *al.*, 2007).

a).-Temperatura de reacción.

La alcoholólisis ocurre a variadas temperaturas dependiendo del aceite y alcohol empleado. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfaces alcohol/aceite/biodiesel, para el aceite de ricino la metanólisis con NaOH (0,35% en peso de aceite) procede eficientemente entre 20 y 35°C para el aceite de soya entre 45 y 60 °C (NaOH 1%, 1h) (Meher *et al.*, 2006a), y para el aceite de fritura usado, a 95 °C en catálisis ácido (sulfato férrico 2%, 4h)/base (KOH 1%).

b).-Relación molar alcohol: aceite vegetal

En la alcoholólisis química se utilizan relaciones molares mayores a la estequiometría (> 3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción la relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (Tomasevic y Soler-Marinkovic, 2003), rendimientos > 93% en la metanólisis de aceite de soya, girasol, maní y algodón. En la alcoholólisis en dos etapas del aceite de tabaco se

utilizó una relación molar de 18:1 en la 1.ª etapa, y 6:1 en la 2.ª (Veljkovic, 2006), y para aceite de Jatrofa (piñón) se empleó una relación volumétrica de 0.28:1 en la 1.ª etapa, y de 0.16:1 en la 2.ª. Esto indica que la catálisis ácida requiere mayor relación molar que la catálisis básica

c).-Tipo de alcohol

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado, aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol (Lang, 2001). La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación, y que provenga de fuentes renovables. Se ha encontrado que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases. Esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Se ha reportado que la etanolisis mejora cuando se utiliza NaOH, debido a que se incrementa la solubilidad del alcohol en el aceite (Sharma, 2008).

d).-Tipo de catalizador

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado (contenido de AGL y agua) y de su precio (Sharma, 2008). Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y agua se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación, sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol: aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroen menos los equipos

y tuberías, los catalizadores básicos más eficientes son los alcoholóxido de sodio, pero por su elevado costo son industrialmente menos utilizados (Chalita *et al.*, 2007).

e).- Concentración de catalizador

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales (Meher *et al.*, 2006a), la emulsificación de la mezcla (Barnwal, 2005), y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado (Tomasevic, 2003) que los mayores rendimientos en la metanólisis de aceite de soya con KOH se obtienen a una concentración de 1% (rel molar de 6:1, 20 °C, 0,5 h); mientras que con Ca(OCH₃) al 4% se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 h, sin embargo, empleando un solo paso con H₂SO₄ 4% para el rendimiento fue del 90% rel-molar 20:1, 10 h (Wang, 2006).

f).-Tiempo de reacción

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción transesterificación AFU (H₂SO₄ 4% para, relación molar metanol: aceite 16:1, a 95 °C) y encontraron que a tiempos de reacción de 1, 6 y 10 h el rendimiento fue de 27, 80 y 93%, respectivamente. Se ha reportado (Chalita *et al.*, 2007) que la conversión aumenta de 87,81 a 88,90%, con tiempos de reacción de 5 y 90 minutos, respectivamente, cuando se transesterifica aceite de ricino (catalizador al 0,5%, rel. molar 3:1, a 63 °C). También se ha encontrado que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento (Meneghetti, 2006).

g).- Intensidad del mezclado

La intensidad del mezclado es importante al comienzo de la reacción, dado que al alimentar los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles entre el aceite y la solución alcohol/catalizador (Barnwal, 2005). Una vez mezcladas las fases e iniciada la reacción, no se requiere de agitación fuerte y sostenida, aunque en la catálisis heterogénea es importante la agitación. Se han encontrado (Meher *et al.*, 2006b) altos rendimientos con velocidades de agitación de 360 y 600 rpm, esto se debe a que a velocidades superiores a 360 rpm se supera el valor mínimo del número de Reynold de 10.000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción (Albis, 2005). La forma de realizar la agitación también afecta el rendimiento de la reacción, como lo indica Sharma, (2008), donde el rendimiento pasó de 85% a 89,5% cuando se cambia de agitación magnética de 1.000 rpm a una agitación mecánica de 1.100 rpm.

Ventajas del uso de Biodiesel

-Reducción de la mayoría de emisiones contaminantes.

El biodiesel reduce las emisiones de partículas sólidas menores a 10 micrones entre las que se encuentran: monóxido de carbono (CO) y óxidos de azufre (SO), peligrosos agentes contaminantes. La “Environmental Protection Agency” (EPA), en un estudio compilatorio de diversas investigaciones sobre emisiones vehiculares con biodiesel, concluyó que las emisiones vehiculares a nivel general se reducían en un 47% cuando se utiliza biodiesel como combustible. En una de las investigaciones sobre emisiones vehiculares analizadas por la EPA se obtuvo que utilizando biodiesel de soya en buses de transporte urbano, durante la combustión, las reducciones en la contaminación en comparación con el diesel tradicional fueron: 46% para el CO y 100% en los SO, ya que el biodiesel no contiene azufre.

-Baja toxicidad y alta biodegradabilidad.

El biodiesel no es tóxico en caso de ingestión, tanto para los peces como para los mamíferos. La concentración de biodiesel para que llegue a ser letal por ingestión oral debe ser muy elevada, alrededor de 17.4 g/kg de peso corporal, lo cual significa que una persona de 80 kg tendría que tomar alrededor de 1.6 litros de biodiesel para que tenga efectos mortales. A manera de comparación, se puede afirmar que la sal común es aproximadamente diez veces más tóxica. El impacto en la salud humana es un aspecto importante cuando se considera la idoneidad de un combustible para aplicaciones comerciales.

-El biodiesel es altamente biodegradable en el agua.

En estudios de la Universidad de Idaho, se encontró que el biodiesel se degrada a un ritmo muy superior al del diesel convencional e incluso tan rápido como la dextrosa (azúcar). La mezcla de biodiesel con diesel incrementa la biodegradabilidad del combustible. Así, el tiempo necesario para alcanzar un 50% de biodegradación se reduce de 28 a 22 días en el caso del B5 (mezcla de 5% de biodiesel y 95% de diesel) y de 28 a 16 días en el caso del B20.

Estos efectos son ventajosos por dos razones:

El biodiesel se comercializa actualmente de manera principal mezclado con diesel, y los riesgos de derrame son los mismos que para el diesel puro.

El biodiesel podría ser utilizado como un «acelerador» de la biodegradación en caso de derrames de hidrocarburos en medios acuáticos.

Estas ventajas convierten al biodiesel en el combustible ideal para embarcaciones fluviales, especialmente en zonas acuáticas sensibles y/o protegidas. Los combustibles fósiles están muy relacionados con el tema de la contaminación del agua; desde los derrames petroleros en océanos, pasando por la contaminación del agua del subsuelo debido a los tanques subterráneos hasta llegar a la contaminación de los lagos y ríos debido a las fugas de combustible de los motores de las embarcaciones.

Asimismo, el biodiesel es menos tóxico y más biodegradable que el diesel en el suelo. En estudios realizados recientemente, se encontró que el combustible diesel

es tóxico a una concentración de 3% en peso en el suelo, mientras que el biodiesel no muestra toxicidad hasta concentraciones de 12% en peso (máxima concentración probada en el estudio). Igualmente, se observó que el biodiesel es más fácilmente degradado por la microbiota del suelo: mientras que 80% del biodiesel fue completamente biodegradado, sólo 61% del diesel lo fue. Estas características también señalan al biodiesel como combustible apropiado en zonas agrícolas o rurales donde la contaminación del suelo por derrames es más frecuente.

Por lo tanto se afirma que el biodiesel es fácilmente biodegradable, y en caso de derrame y/o accidente, no pone en peligro el suelo ni las aguas.

- Es un combustible que no daña el medio ambiente.

El biodiesel no daña el medio ambiente por ser un combustible de origen vegetal en su estado 100% puro (B100), en este estado sería completamente inocuo con nuestro medio.

-Se produce a partir de materias primas renovables.

El biodiesel se produce a partir de aceites vegetales, vírgenes y reciclados: Con los aceites vegetales, se contribuye de manera significativa al suministro energético sostenible, lo que permite reducir la dependencia del petróleo, incrementando la seguridad y diversidad en los suministros, así como el desarrollo socioeconómico del área rural (producción de oleaginosas con fines energéticos), y la conservación de nuestro medio ambiente.

Los aceites reciclados proceden de la recolección de los mismos en determinados sectores como: la hotelería, industria alimentaria, cocinas domésticas, etc. Con el reciclaje de los aceites usados, se evita su vertido, salvaguardando la contaminación de las aguas subterráneas, fluviales y marinas, así como la vida que en ellas habita.

- No contiene azufre (evitando las emisiones de SO).

El biodiesel no contiene azufre, agente que se encuentra en el diesel por su poder de lubricación. En la actualidad los combustibles fósiles bajos en azufre, por su proceso de desulfuración, pierden el poder de lubricación, incrementando el ruido y desgaste de los motores. Las compañías petroleras deben por este motivo aditivar el gasóleo con aditivos químicos y sintéticos para paliar esa anomalía.

- Mejora la combustión, reduciendo las emisiones de hollín.

Dado que la molécula de biodiesel aporta, por unidad de volumen, más átomos de oxígeno que lo que aporta el mismo volumen de diesel convencional, la presencia de in-quemados es menor utilizando biodiesel dado que hay menos moléculas de carbono elemental (hollín) y menos de monóxido de carbono (CO).

- Crea un ciclo cerrado de CO₂.

El dióxido de carbono CO₂ que emite a la atmósfera el biodiesel durante la combustión es neutro, ya que es el mismo que captó la planta oleaginosa utilizada para extraer el aceite durante su etapa de crecimiento. Con lo que se tiene que la combustión de biodiesel no contribuye al efecto invernadero, es neutra y ayuda a cumplir el protocolo de Kyoto.

-No contiene ni benceno, ni otras sustancias aromáticas cancerígenas.

El biodiesel, como combustible vegetal no contiene ninguna sustancia nociva, ni perjudicial para la salud, a diferencia de los hidrocarburos (diesel), que tienen componentes aromáticos y bencenos (cancerígenos). La no emisión de estas sustancias contaminantes disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias.

-No es una mercancía peligrosa.

El biodiesel tiene su punto de inflamación por encima de los 110°C., por eso no está clasificado como mercancía peligrosa, siendo su almacenamiento y manipulación de bajo riesgo.

- Posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento.

El biodiesel tiene un alto poder de lubricación, alargando la vida de los motores, reduciendo el ruido en los mismos, así como notablemente abaratando los costos de mantenimiento. Así mismo tiene un alto poder detergente, que mantiene limpios los sistemas de conducción e inyección del circuito de combustible de los motores (Díaz, 2009).

La glicerina en la producción de Biodiesel

Después de la reacción de transesterificación que se observa en la glicerina debe ser removida de los metilésteres debido a que si se encuentra libre en el combustible en cantidades superiores a las exigidas por norma, podría causar inconvenientes en los filtros de combustible y en la combustión. Debido a la baja solubilidad de la glicerina en los metilésteres, la separación en general ocurre rápidamente y puede llevarse a cabo por diferentes métodos, como ser: decantación en el tanque o centrifugación. Luego de la separación, la mayor parte de la glicerina se encuentra en la fase inferior, pudiendo alcanzar una concentración de 50 – 70%. Los demás componentes de esta misma fase son: metanol no reaccionado, la mayor parte del catalizador utilizado y los jabones formados por la reacción entre los ácidos grasos libres y el hidróxido de sodio. Por tal motivo, el valor comercial de la glicerina en este estado es bajo y la eliminación de sus contaminantes es dificultosa. Además, el contenido de metanol hace que esta glicerina sea considerada como desecho peligroso. El primer paso para purificar la glicerina es la eliminación de los jabones utilizados un ácido mineral obteniendo ácidos grasos libre y sus sales, luego se remueve el metanol mediante un proceso de destilación flash al vacío u otro tipo de evaporación. De esta forma se obtiene glicerina con una pureza aproximada de 85% que puede ser vendida a refinerías (Aimarettiet *al.*, 2008).

Comercio de biocombustibles

No obstante que el comercio de biocombustibles es predominantemente nacional o regional, el comercio internacional comienza a ganar terreno dados el incremento del transporte terrestre, las reducidas alternativas al uso de petróleo y gas en este sector y, muy fuertemente, debido a las metas de política energética impuestas por los países.(IICA, 2006). Por lo tanto, a pesar de que en la actualidad los biocombustibles representan poco más del 1 por ciento de la demanda total de combustible para transporte (y entre el 4 y el 7 por ciento según las proyecciones de la AIE para el 2030 dependiendo del escenario),²² los biocombustibles parecen una buena oportunidad frente a los elevados precios del crudo internacional. Comparando entre los tipos de biocombustible, el rasgo más sobresaliente es que mientras el etanol ha experimentado una fuerte expansión desde el 2000 a la fecha, ha habido muy poco comercio internacional de biodiesel en el mismo período. (WEO 2006). En efecto, del total de biocombustible comercializado internacionalmente el etanol alcanza el 93 por ciento y el biodiesel lo que resta. Sin embargo, en cuanto a las materias primas o inputs de uno y otro, la situación es la inversa: mientras existe bastante comercio internacional de las materias primas del biodiesel, hay poco comercio internacional de las de etanol. Esto se explica fundamentalmente porque los países productores de etanol son a la vez grandes productores de las materias primas utilizadas para su elaboración. Por su parte, los instrumentos de política comercial o de medidas que repercute en el comercio de biocombustibles exhiben agudas diferencias dependiendo del país del tipo de biocombustible y de las materias primas con que está hecho. En conclusión, parece claro que la demanda internacional continuará

aumentando de forma sostenida y, por consiguiente, tanto Estados Unidos como la UE requerirán importar todo aquello que no sean capaces de producir localmente, lo que representa una oportunidad para los países en desarrollo productores ya sea de biocombustibles como de las materias primas con las que se producen. Sin embargo, los elevados aranceles, los fuertes subsidios así como las medidas técnicas y las eventuales exigencias de certificación desafían el sistema multilateral de comercio en cuanto a que pueden entenderse como barreras comerciales que impiden o retrasan la creación del sector en los países que cuentan con ventajas comparativas (Aristegui, 2009).

METODOLOGÍA

Origen del aceite (materia prima)

El presente experimento se llevó a cabo en el Laboratorio de Biología perteneciente al departamento de Botánica de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, durante los meses 1 de septiembre de 2012 a 12 de diciembre de 2012.

Preparación del sustrato alcohólico y catalizador.

El aceite vegetal usado fue recolectado de un puesto ambulante de elotes que se encontraba en el interior de la universidad, este puesto utilizaba aceite vegetal de cocina para freír dichos productos, lo cual genera una gran cantidad de aceite quemado.

El experimento se realizó haciendo reaccionar el aceite usado con metóxido y etóxido en diferentes dosis, el metóxido se obtuvo mezclando en un matraz Erlenmeyer de 1 L de capacidad, 26 g. de hidróxido de sodio en 1 L. de metanol, los compuestos se utilizaron con grado reactivo al menos de 96% de pureza.



Figura 2. Mezcla de metóxido.

Una vez obtenido el metóxido, posteriormente en una plancha de calentamiento con agitación, se colocó un matraz Kitasato de 1L de capacidad, al cual se le instaló en la parte superior un termómetro de mercurio para monitorear la temperatura durante el proceso, se añadió 250 ml de aceite usado el cual se calentó hasta una temperatura de 60° C.



Figura 3. Vertido del aceite.



Figura 4. Calentamiento del aceite.

Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

una vez alcanzada la temperatura deseada y manteniendo la agitación operando, (velocidad 6 parrilla CIMAREC) se agregaron 50 ml de metóxido, se colocó el tapón con el termómetro al reactor y se mantuvo por 60 minutos a 60° C, de acuerdo al tiempo y temperatura recomendada según la literatura (Knothe *et al.*, 2005).



Figura 5. Ensayo con metóxido

Este procedimiento se repitió para las diferentes concentraciones del alcoholóxidos que se adicionaron de 50, 75, 100 y 125 ml, que representan una concentración molar de aceite -metóxido 1:3, 1:5, 1:7, 1:9 respectivamente.

Transcurrido el tiempo de reacción, se detuvo la agitación y se suspendió el calentamiento, cuando el contenido del reactor se enfrió hasta 50° C o menos, se vertió el contenido del reactor a una probeta para su separación, la cuales fueron selladas con papel para finado para evitar la exposición de la mezcla (biodiesel con glicerina) a contaminantes externos. Por último se dejó reposar la mezcla durante 24 horas hasta la separación completa de las fases.

Separación de productos

Después utilizando una pipeta se retiró de la mezcla la parte superior que de acuerdo a la literatura Ordóñez (2009), corresponde a la fase del biodiesel (fase ligera). Se determinó el volumen resultante de la fase ligera que contiene principalmente los metilésteres formados durante la reacción y que componen el biodiesel, y subsecuentemente la fase pesada (esta fase contiene principalmente la glicerina formada y el exceso de metanol-metóxido).

Ya obtenidas todas las repeticiones correspondientes de cada dosis, se almacenaron para su posterior análisis cromatográfico y La glicerina fue depositada en vasos de precipitado para su almacenamiento.

El siguiente paso fue elaborar la mezcla de etóxido la cual se obtuvo mezclando en un matraz Erlenmeyer de 1 L de capacidad, 26 g. de hidróxido de sodio en 1 L. de etanol, los compuestos se utilizaron con grado reactivo al menos de 96% de pureza.



Figura 6. Mezcla de etóxido.

Posteriormente de obtenido el etóxido se repitió el procedimiento antes mencionado.

Fase de caracterización y lavado de biodiesel

Una vez obtenidas la muestras de biodiesel, fueron caracterizadas en primera instancia mediante la determinación del rendimiento, basándose en la ecuación 1 (Charoenchaitrakool y Thienmethangkoon, 2011).

$$\frac{\text{Volumen de Biodiesel}}{\text{Volumen de aceite} + \text{Volumen de alcohol reaccionado}} \times 100$$

Figura 7. Ecuación para determinar rendimiento de biodiesel.

El siguiente paso de la caracterización de las muestras de biodiesel fue lavar dichas muestras, para lo cual con una pipeta automática se extrajo 5 ml. de la fase ligera a cada muestra

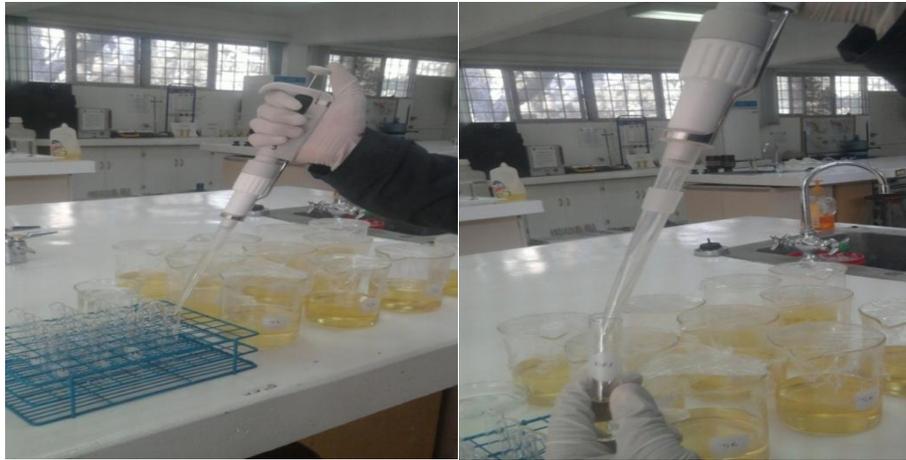


Figura. 8 y 9. Extracción de muestras para el lavado

Después se adiciono un volumen equivalente de agua destilada en los tubos de ensayo que contenían las muestras, se sellaron y agitados manualmente.



Figura 10. Lavado de la muestra de biodiesel.

Después los tubos fueron centrifugados (centrifuga SOLBAT J 600) durante 15 minutos a 4000 rpm, con la finalidad de remover cualquier residuo de la fase pesada que pudiera quedar en el biodiesel (Holcapek *et al.*, 2001).



Figura 11. Centrifuga SOLBAT J 600



Figura 12. Centrifugación de muestras.

Análisis

Siguiendo el proceso para la caracterización del biodiesel, de las mezclas centrifugadas se tomaron 2 ml. de la fase superior, y se depositó en viales para su almacenamiento y posterior análisis de cromatografía, posteriormente las muestras fueron llevadas a la facultad de ciencias químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila para el análisis, para ello se utilizó un Cromatógrafo de Gases Varian 3300, con detector de ionización de flama (FID). Columna: CP WAX 52 CB, Varian, USA (30 m x 0.25mm). Temperatura de columna: La temperatura de la columna inició a 75 °C mantenida por 1 minuto y posteriormente fue incrementada hasta 250°C a una velocidad de 20 °C/min. La temperatura del inyector y detector: 230 °C y 280 °C, respectivamente. Helio como fase móvil fue a un flujo de 30 ml/min. Para el análisis estadístico se utilizó un diseño experimental de bloques completamente al azar con 5 repeticiones por dosis de cada tratamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de varianza (cuadro 4) y comparación de medias prueba de Tukey (cuadro 5) para la variable rendimiento mostraron que existe diferencia significativa entre dosis del tratamiento con metóxido. Siendo la dosis de 50 ml la que obtuvo el mayor porcentaje de rendimiento con 93.68% seguido por la dosis de 75 ml con un rendimiento de 85 %, marcando una tendencia a descender, la dosis de 100 ml obtuvo un rendimiento de 82%, y finalmente y siguiendo la tendencia, la dosis a 125 ml obtuvo un rendimiento de 73% (figura 13).

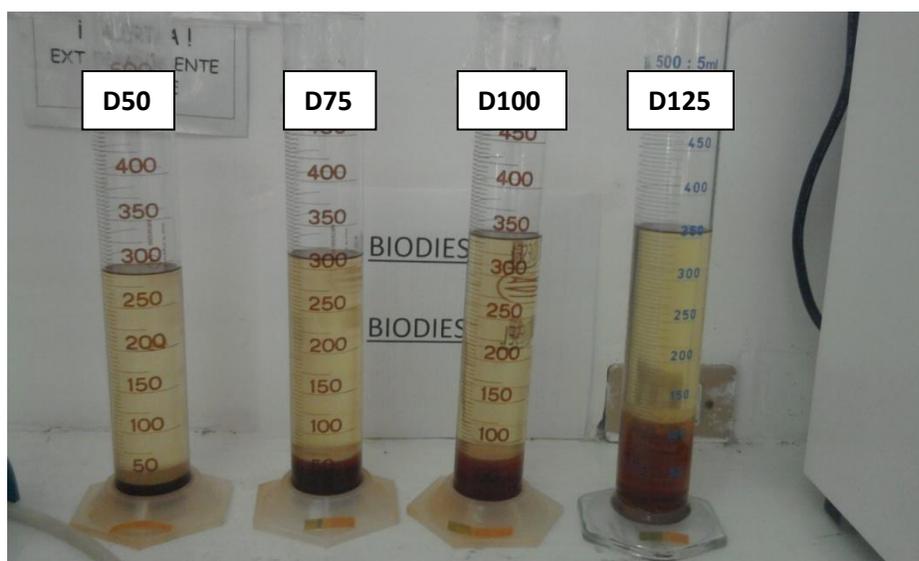


Figura 13. Rendimiento del proceso de obtención de biodiesel.

Torossi (2006), menciona que la relación molar entre el alcohol y el aceite es una de las variables más influyentes en el rendimiento de la reacción y la velocidad final del biodiesel. El alcohol más utilizado es el metanol debido a su polaridad y a su estructura de cadena corta, si bien la estequiometría para la reacción de transesterificación requiere tres moles de alcohol por mol de aceite (3:1), en la práctica se incrementa a 6:1 para desplazar el equilibrio hacia una proporción mayor

de esteres metílicos, una proporción mayor de alcohol dificultaría la posterior separación del glicerol debido a un aumento de su solubilidad.

Cuadro 4. Análisis de varianza, para la variable de rendimiento, del efecto del tipo de alcohol en la producción de biodiesel a partir de aceite usado.

Rendimiento						
	df	Suma Sq	Medio Sq	Valor F	Pr (>F)	
DOSIS	3	1079.73	359.73	23.689	2.50E-05	***
REP	4	706.45	176.61	11.624	0.0004299	***
Residuals	12	182.32	15.19			

Signif. codes: 0 "****" 0.001 "****" 0.01 "*" 0.05 "." 0.1

> shapiro.test(g.1m\$residual)

** =altamente significativo cv= coeficiente de variación.

Cuadro 5. Comparación de medias prueba de Tukey $P \leq 0.01$ del efecto del tipo de alcohol en la producción de biodiesel a partir de aceite usado.

Rendimiento			
	Grupos	Tratamiento	Medias
a		D50	93.68
	b*	D75	85.36
	b	D100	82.8
	c	D125	73.08

+ = valores medios con la misma letra son estadísticamente iguales Tukey $P \leq 0.001$.

Meheret *al.*, (2006a), menciona que la concentración de catalizador es un parámetro que afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla y por lo que se disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción. Jainet *al.*, (2011), menciona que en el caso

correspondiente a 3% de catalizador y a una temperatura de 160 °C pero para una relación molar aceite/metanol de 1:23 transcurridas 2 h de reacción, se alcanzó una conversión de 67 % y con una hora más de reacción la conversión aumentó a 77 % hasta alcanzar un valor máximo de 94.5 % en 4 h. Después se observó una caída en la conversión hasta 68 %. Por otra parte, la separación de glicerol se vuelve difícil debido a la emulsión del glicerol con el metanol, por consiguiente decreciendo el rendimiento. Benavides, (2007), pudo constatar que el factores que tiene mayor influencia sobre el rendimiento del proceso de transesterificaciones la cantidad de catalizador, encontró que el punto óptimo que permite el máximo rendimiento de la reacción corresponde a los niveles inferiores considerados, para valores de CC inferiores a 9 y 0.8%, respectivamente, la reacción no transcurre. Valores altos de CC promueven la formación de geles. Los contenidos de ácidos grasos y de humedad son los parámetros determinantes en la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Oswaldo., et al (2009), la reacción completa se necesita un valor de ácidos grasos libres (AGL), menor al 3%, hace referencia que cuanto más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión. Además, tanto el exceso como la deficiencia de catalizador pueden producir la formación de jabón, que como se ha comentado, la presencia de humedad disminuye el rendimiento de la reacción, pues se incrementa la tendencia a la formación de jabones.

En la figura 14. Se puede observar el contenido de metilésteres presentes en las muestras de biodiesel del proceso de transesterificación con metóxido, para la dosis con 50 ml los metilésteres presentes son linolénico y linoléico, para la dosis con 75 ml. Se aprecia que el contenido de ME aumenta ya que contiene los ME palmico,

esteárico, oleico, linolénico y linoléico en mayor cantidad, por otra parte para la dosis de 100 ml. Se observa que contiene los ME oleico, linolénico y linoléico en mayor proporción y finalmente para la dosis de 125 ml se aprecia que contiene los ME palmítico, esteárico y en mayor cantidad linoléico, lo que indica una clara tendencia en todas las dosis aplicadas a aumentar el contenido de ME conforme se aumenta la dosis, sin embargo en la dosis más alta se aprecia un descenso en el contenido de ME. Lo cual puede explicarse por la relación molar alcohol-triglicéridos ya que es una de las variables más importantes que afecta los rendimientos de los ésteres, la proporción estequiometría requerida es de tres moles de alcohol por cada mole de triglicérido para producir tres moles del éster del ácido graso y un mole de glicerol. Sin embargo, debido a la reversibilidad del proceso, se requiere un exceso de alcohol (Tomasevic y Marinkovic, 2002).

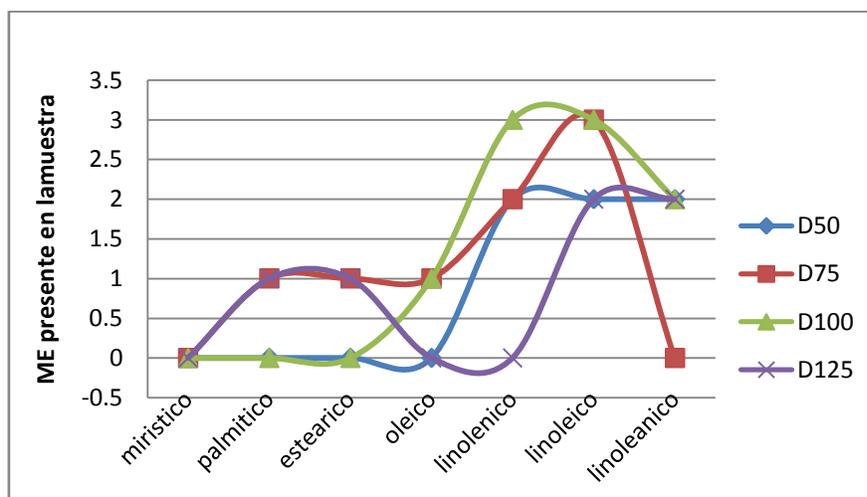


Figura 14. Contenido de metilésteres presentes en las muestra de cada dosis de metóxido aplicado.

La transesterificación es una *reacción* reversible, es decir, se necesita un gran exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la formación de los productos buscados, biodiesel y glicerol. Por esto, en la práctica, cuando se trabaja con metanol se recomienda una razón molar de 6:1 para asegurar una conversión máxima de los triglicéridos a ésteres (Freedman *et al.*, 1984). Se realizaron estudios de la transesterificación del aceite de cynara con etanol con una relación molar entre 3:1 y 15:1, obteniéndose que por debajo de 12:1 el rendimiento de los ésteres sea mayor. Los mejores resultados se obtienen con relaciones entre 9:1 y 12:1, mientras que para 6:1, la reacción no se completa. Para la relación molar 15:1 la separación de la glicerina es difícil y los rendimientos disminuyen debido a que parte de la glicerina pasa a la fase del biodiesel. Relaciones molares por encima de 9:1 no incrementan el rendimiento de los ésteres, de ahí que no son recomendables. Un incremento de alcohol complica la separación de la glicerina dado su solubilidad parcial. Con una relación 12:1 no son compensado los rendimientos, de ahí que la relación más apropiada sea de 9:1 (Encinar *et al.*, 2002). En el estudio de producción de biodiesel a partir de aceites utilizados en cocinas, encontraron que la mejor relación alcohol-aceite es de 7:1-8:1 en un intervalo de tiempo entre 80 y 90 minutos y 30 y 50 ° C de temperatura con una conversión alrededor del 90%. Martínez (2007), hace mención que relación alcohol/aceite influye de manera importante en la formación de los ésteres, pues a medida que crece, la cantidad de intermedios (mono y diglicéridos) disminuye, alcanzando la mejor conversión cuando la relación es 6/1 molar; por encima de este valor no hay cambios notables.

Las muestras obtenidas después de la reacción con metóxido, sufrieron una gelificación (figuras 15Y 16) en un tiempo no mayor a los 10 minutos de detenido el calentamiento y agitación de la mezcla.



Figuras15 y 16.Gelificación presente en las muestras del ensayo con etóxido.

Lo que podría explicar Knothe (2005), quien hace referencia que al usar alcoholes diferentes al metanol se necesitan temperaturas más elevadas para que la reacción se lleve a cabo de manera exitosa, por ejemplo el etanol y butanol requieren temperaturas de 75 y 114° C respectivamente. Ojeda *et al* .,(2010), realizaron un estudio comparativo del proceso de producción de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de micro algassintético y de palma y caracterización del biodiesel producto, cuyos resultados arrojaron que las pruebas obtenidas con ASM no tuvieron inconvenientes con metanol; con etanol la prueba fallo puesto que al trabajar con dicho alcohol se debe tener especial cuidado con el contenido de agua, ya que la presencia de esta impide la reacción. Meheret *al* .,(2006a), menciona que

durante la reacción de transesterificación se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases, esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Martínez et al., (2007), La presencia de agua y ácidos grasos libres, que afectan negativamente la reacción pues generan emulsificación de la glicerina sobre la fase orgánica. También generan hidrólisis de los triglicéridos y formación de jabones en el medio, dificultando la separación. Se recomienda que las materias primas estén libres de agua y tengan un valor ácido menor a 1 mg KOH/g.

CONCLUSIONES

En conclusión podemos decir que es posible obtener rendimientos similares a los reportados en literatura con menor cantidad de metóxido como agente reaccionante, sin embargo hay que tener especial cuidado con la humedad y el tiempo de reacción al utilizar etóxido ya que puede afectar el proceso de transesterificación y presentarse gelificación de la mezcla.

BIBLIOGRAFÍA

- Aimaretti, N., I.Intilangelo, A.Clementz, y J.Ansaldi.2008.Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. Rosario, Argentina. INVENIO 11(20): 137-144.
- Agudelo, J. R., P. Benjumea. 2004. Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: Aspectos de su obtención y utilización. Universidad de Antioquia.
- Amado, G. E., A. Villamiza, A.Gfaro.2005. Evaluación del proceso de producción de biodiesel a partir de grasas amarillas con altos contenidos de ácidos grasos libres. Revista de Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Pamplona Colombia. Vol. 3, num. 1, pp. 54-60.
- Aristegui, J. P. 2009. Los Biocombustibles desde la perspectiva del Comercio Internacional del derecho de la Organización Mundial del Comercio. Revista de Derecho.
- Barriga, M. A. E. 2011. Diseño del módulo de transesterificación de una planta piloto para producción de biodiesel a partir de aceites usados de cocina. Tesis para optar el Título de Ingeniero Mecánico. Pontificia universidad católica del Perú, Facultad de ciencias e ingeniería. Lima, Peru. Pp.109
- Barnwal, B. K., M. P. Sharma. 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.Renewable and SustainableEnergyReviews, Vol. 9, 2005, pp. 363–378.

- Benjumea, P., J. Agudelo, y G. Cano. 2004. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceitecrudo de palma para la producción de biodiesel. *Scientia et Técnica*, Año X, No. 24, pp.169-174.
- Canakci, M., J. Gerpen. 1999. Biodiesel ProductionviaAcidCatalysisTrans. *ASAE*, **42** (5), 1203-1210.
- Cardona, C. 2009. Perspectivas de la producción de biocombustibles en Colombia: contextos latinoamericano y mundial. Universidad de los Andes. *Revista de Ingeniería*. Colombia. núm. 29, pp. 109-120.
- Cervero, J., J. Coca, S. Luque.2008. Production of biodiesel from vegetable oils. *Revista Grasas y Aceites*, Vol. 59, pp. 76-83.
- Chalita, R., O. Casalins, M. Harold, y M. Jiménez. 2007. Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de ricino., I Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe.
- Chirinos, A., A. Guarenas, D. Morel. 2007. Evaluación del rendimiento del biodiesel a partir de aceites vegetales usados de los comedores universitarios., 1er Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe.
- Collymore, A., J. Arencibia, A. Blanco, y J. Araujo. 2008. Producción científica mundial sobre biodiesel. Dirección de Organización y Control de la Actividad Científica. Centro Nacional de Investigación Científica. Habana. Cuba. P. 13.

- Conde, A., L. Wendel. 2005. Cinética de la transesterificación del aceite de higuera. Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y química aplicada, p.p. 125-141.
- Díaz, V. L. 2009. Análisis técnico y económico sobre producción, almacenamiento y transporte de biodiesel en Perú. Tesis para optar el Título de Ingeniero Mecánico. Universidad de Piura, Facultad de Ingeniería. p. 18-19.
- Encinar, J. M., J.F. González, A. Rodríguez. 2002. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 4, pp. 5491-5499.
- Freedman, B., E. Pryde, T.L. Mounts. 1984. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils. Journal of American Oil Chem. Soc., Vol. 10, 1638-1643.
- Guerrero E, A., P. P. Paredes. 2009. Diseño y construcción de un reactor batch para la obtención por transesterificación de biodiesel a partir de aceite de cocina reciclado. Tesis de grado previa de la obtención del título de: ingeniero químico. Escuela de Ingeniería Química.
- Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 2006. Estrategias para construir una plataforma de cooperación horizontal sobre agro-energía y biocombustibles (IICA), pp. 30 y ss. 22
- International Energy Agency World Energy Outlook. 2006. Los escenarios se refieren a la nomenclatura utilizada por la Agencia Internacional de energía que distingue entre escenario de referencia y escenario político alternativo.

- Jain S., M. P. Sharma y S. Rajvanshi. 2011. Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. *Fuel Process Technol.* 92 32-38.
- Karaosmanoglu, F., K. B. Cigizoglu, M. Tuter, S. Ertekin. 1996. Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp. 890-895.
- Knothe, G., Gerpen, J. V. Krahl, J. 2005. *The biodiesel handbook* AOCS Press. Champaign. Illinois, EEUU.
- Lang, X. 2001. Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils. *Bioresource Technology*, Vol. 80, , pp. 53-62.
- Lifka, G., B. Ondruschka. 2004. Influence of mass transfer on the production of biodiesel, *Chem. Eng. Technol.* 27 (11): 1156-1159.
- Liu, X., Y. Wang. 2008. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, Vol. 87, pp. 1076-1082.
- Marchetti, J. M., V. U. Miguel, A. F. Errazu. 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, pp. 1300–1311.
- Martínez, O., F. Sánchez, O. Suárez. 2005. Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD., *Revista Ingeniería e Investigación*, Vol. 27, No. 2, pp. 34-43.
- Meher, L. C., S. Vidya, S. N. Naik. 2006a. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 10, pp. 248–268.

- Montoya, M. R., C. A. Cardona, C. A. Arregoy L.M. Gutiérrez. 2006. Obtención de biodiesel por reacción extractiva. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Colombia. 14(2): 49-57.
- Ortiz, R. J., J. Valtierra, y J. Rosales. 2011. Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador. Universidad de Guanajuato México. Red de revistas de América Latina y el Caribe. Vol. 21:pp. 19-26.
- Oswaldo, Y. V., R. C. Cornejo, y Z. C. Cortes. 2009. Microprocesos aplicados a la producción de biodiesel. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de química, p. 23.
- Pereda, J., F. Barriga, P. Álvarez. 2003. Aprovechamiento de las oleínas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel. Grasa y Aceites, Vol. 54, No. 2, pp. 130-137.
- Ramírez, M., I. Ernestina, N. Angélica y Juan, R. 2012. Biodiesel un combustible renovable. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Revistas científicas de América Latina. 55,62-70: 2012.
- Recinos, G., A. Rodríguez, C. Hernández, y J. Yeomans. 2005. Metodología para la fabricación de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elais guineensis*) y aceite de soya usado., Revista Tierra Tropical, Vol. 1: pp. 51-59.
- Reveles, F., R. Rosales, C. Nava, y E. Lincon. 2007. Identificación de especies vegetales con potencial para la producción de biocombustibles líquidos en

- Durango, México. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas. Instituto de Investigación Forestal Agrícola y Pecuaria. México.(1):pp 45-54.
- Riobamba, E. Charoenchaitrakool, M. y J. Thienmethangkoon.2011. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process, Fuel Processing Technology Vol. 92, 112-118.P. 78.
- Ríos, L. A., F. Cotillón, y E. Suarez. 2009. Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. Red de Revistas de América latina. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. Pp. 45-52.
- Rivera, I., V. Gerardo, y G. Sandoval. 2009. Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática. Centro de Investigación Y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de México. Guadalajara Jalisco México. 60 (5): 468-474.
- Sharma, Y. C., B. Singh, S.N. Upadhyay.2008b. Advancements indevelopment and characterization of biodiesel: A review. Fuel, Vol. 87, pp. 2355-2373.
- Stratta, J. 2000. Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales de biodiesel. Departamento de capacitación y desarrollo de mercado. Red de revistas de América Latina y el Caribe. pp.15.
- Tomasevic, A. V., S.S. Marinkovic. 2003. Methanolysis of used frying oil.Fuel ProcessingTechnology. Vol. 81, p 1-6.
- Torossi, D. F. 2006. La transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceites usados. Cátedra de química orgánica. Universidad Nacional de Entre Ríos, Argentina. 102(3): 43-49.

- Tiwary, A. K., A. Kumar, H. Raheman. 2007. Biodiesel production from Jatropha oil (*Jatropha curcas*) with free fatty acids: an optimized process. *Biomass Bioenergy*, Vol. 31, pp. 569-575.
- Denis, V. A. C. 2012. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales. Facultad de Ciencias. Memoria que presenta Ana Cristina Denis Vicente Pardal, para optar al grado de Doctor.
- Xiangmei, M. G., W. Yonghong. 2008. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology*. 89, 9, 851-857.
- Zapata, P. A., R. E. Mendoza. 2003. Caracterización del comportamiento mecánico y ambiental de éster metílico de aceite de palma, utilizado como combustible para motores diesel. Trabajo dirigido de grado. Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.
- Zuleta, E., J. Borner, L. Díaz, y M. Bastida. 2007. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite crudo de palma africana (*Elaeis guineensis*) con etanol. Universidad Nacional de Colombia. Grupo de Energías Alternativas y Biomasa GEAB. Colombia. *Energética*, núm. 38, pp. 47-53.