

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**ANÁLISIS DEL EMPLEO DE BIODIESEL COMO ADITIVO
Y MATERIA PRIMA EN POLÍMEROS**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS

PRESENTA:

JULIO ALEJANDRO RIVERA HARO

CENTRO DE INFORMACIÓN

30 AGO 2012

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**ANÁLISIS DEL EMPLEO DE BIODIESEL COMO ADITIVO
Y MATERIA PRIMA EN POLÍMEROS**

CASO DE ESTUDIO


PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS**

PRESENTA:

JULIO ALEJANDRO RIVERA HARO

ASESOR:



Dra. Graciela Arias García

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**ANÁLISIS DEL EMPLEO DE BIODIESEL COMO ADITIVO
Y MATERIA PRIMA EN POLÍMEROS**

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE POLÍMEROS


PRESENTA:

JULIO ALEJANDRO RIVERA HARO

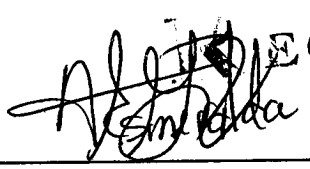

CENTRO DE INFORMACIÓN

30 AGO 2012

EVALUADORES:



Dra. María Lidia Berlanga



M.C Aida E. García Valdez

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA

AGOSTO 2012

ÍNDICE GENERAL

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO	3
3. ANTECEDENTES	4
3.1. Aditivos para polímeros.	4
3.2. Historia del biodiesel.	6
3.3. Aceites vegetales.	8
3.3.1. Composición química de los aceites vegetales.	8
3.3.2. Conversión del aceite vegetal a biodiesel.	11
3.4. Biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos).	12
3.4.1. Materias primas para la producción de biodiesel.	14
3.4.2. Síntesis del biodiesel.	16
3.4.2.1. Catalizadores empleados en la síntesis de biodiesel.	19
3.4.2.2. Variables a considerar en la síntesis de biodiesel.	21
3.5. Producción de biodiesel a escala industrial.	22
3.5.1. Proceso de separación de ésteres metílicos (FAME).	23
3.5.2. Glicerina.	24
3.6. Correlación entre la estructura química y las propiedades físicas de los ésteres metílicos derivados de aceites vegetales.	24
3.6.1. Efecto de tamaño de la cadena en la viscosidad de los FAME.	25
3.6.2. Efecto de la insaturación en la cadena de FAME en la viscosidad.	26
3.7. Modificación química de los ésteres metílicos (FAME).	26
3.8. Producción de biodiesel a nivel mundial.	28
4. ESTADO DEL ARTE DEL EMPLEO DE BODIESEL COMO ADITIVO EN EL ÁREA DE POLÍMEROS	30
4.1. Empleo de biodiesel como plastificante para PVC.	30
4.2. Empleo del biodiesel como co-aditivo en una mezcla con PS y concreto.	34
4.3. Modificación de los componentes del biodiesel para la producción de polímeros de elevado peso molecular.	36
5. ÁREAS DE OPORTUNIDAD	42
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	43
7. NOMENCLATURA	44
8. REFERENCIAS	46

ÍNDICE DE FIGURAS

	Título	Página
Figura 1.	Estructura molecular de un triglicérido.	9
Figura 2.	Aspecto físico del biodiesel.	14
Figura 3.	Estación de biodiesel.	14
Figura 4.	Planta de <i>Brassica napus</i> .	16
Figura 5.	Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.	17
Figura 6.	Formación de reactivos intermedios en la obtención de biodiesel con metanol y acetato de metilo.	18
Figura 7.	Reacción de transesterificación de triglicéridos por catálisis ácida.	19
Figura 8.	Esquema típico de una planta para llevar a cabo la transesterificación de aceites vegetales.	22
Figura 9.	Proceso de separación FAME-glicerina.	23
Figura 10.	Influencia de la cadena de alcohol sobre la viscosidad del FAME.	25
Figura 11.	Efecto de las insaturaciones sobre la viscosidad de los FAME.	26
Figura 12.	Productos de síntesis a partir del oleato de metilo.	27
Figura 13.	Producción mundial de biodiesel.	28
Figura 14.	Disolución del poliestireno en SME. (B) Mezcla PS-SME 20%.	35
Figura 15.	Medida de viscosidad de la mezcla PS-SME con un contenido variable de PS.	35
Figura 16.	Resultado de prueba de encharcamiento en placas de cemento.	36
Figura 17.	Espectro ^1H NMR del Oleato de metilo-Sililado con asignaciones correspondientes.	37
Figura 18.	Cinética de conversión del oleato de metilo-sililado mediante GC.	38
Figura 19.	Estructura molecular del oleato de metilo-epoxidado.	39
Figura 20.	Estructura molecular del monómero AMO.	39
Figura 21.	Éster etilenglicolado injertado con 2 mercaptoetanol.	40

ÍNDICE DE TABLAS

	Título	Página
Tabla 1.	Aditivos para plásticos y su función.	6
Tabla 2.	Ácidos grasos presentes en los aceites vegetales.	10
Tabla 3.	Porcentaje de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales.	11
Tabla 4.	Propiedades de combustible diesel de petróleo y biodiesel	12
Tabla 5.	Características físicas y químicas de biodiesel.	13
Tabla 6.	Fuentes naturales para la elaboración de biodiesel.	15
Tabla 7.	Registro del tiempo de fusión (min).	31

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la disminución en las reservas de petróleo en el mundo y el deterioro que ocasiona este combustible al medio ambiente por las emisiones de gases nocivos y de efecto invernadero en su combustión, se ha generado un gran interés por investigar el uso de combustibles que provengan de fuentes renovables y que sean amigables con el medio ambiente para sustituir el uso y la dependencia a los combustibles fósiles. En los últimos años se ha dado un gran auge en la producción de biocombustibles como el bioetanol, biogás y biodiesel; estos combustibles se han vuelto muy atractivos en cuanto a su utilización debido a que proceden de fuentes biológicas y presentan muchas ventajas sobre los combustibles no renovables que se consumen en el planeta¹.

Actualmente no solo se busca sustituir al petróleo como fuente energética sino también se pretenden encontrar síntesis para producir la amplia gama de productos y aditivos que se elaboran partiendo de este recurso.

El biodiesel parece ser la fuente energética alternativa que desplace el diesel derivado del petróleo pues reúne una serie de ventajas sobre este, como son la baja toxicidad, elevado punto de combustión, bajo contenido de emisiones contaminantes al medio ambiente y es biodegradable². Además este biorecurso puede desempeñar la función como aditivo y ser utilizado como materia prima en la industria del plástico para la producción de nuevos polímeros de ahí la importancia en su investigación.

El biodiesel se obtiene mediante una reacción química entre aceites vegetales, grasas animales o aceites domésticos reciclados y un alcohol (comúnmente metanol) en presencia de un catalizador. Las fuentes naturales útiles para elaborar biodiesel engloban desde los aceites comunes como el de girasol, soya y palma, hasta fuentes no convencionales como el aceite procedente de *Jatropha curcas* y *Ricinus communis*, más novedoso es el hecho de utilizar bacterias y algas para producir biodiesel que son las llamadas fuentes naturales de tercera generación^{3,4}.

Los ésteres metílicos de los ácidos grasos (FAME) producto de esta reacción es lo que comúnmente se conoce como biodiesel. Todos los elementos que forman parte de esta reacción (aceites, alcohol y catalizadores) han sido parte de investigaciones para alcanzar una mayor eficiencia en el proceso de obtención y mejora de los rendimientos de producción del biocombustible. Sin embargo, el biodiesel no ha sido estudiado únicamente con el propósito de ser utilizado como combustible en máquinas diesel, pues se conoce que las mezclas de ésteres metílicos presentes en el biodiesel pueden ser incorporadas directamente en el área de polímeros como plastificantes teniéndose este caso para el policloruro de vinilo (PVC)^{5,6}.

En algunos estudios se ha reportado que la estructura molecular que presentan los componentes del biodiesel (ésteres metílicos) pueden ser funcionalizados utilizando diversos compuestos químicos con lo que se han logrado sintetizar polímeros de elevado peso molecular que pueden ser utilizados como adhesivos, selladores y recubrimientos⁷.

El campo de la aplicación del biodiesel (ésteres metílicos) es una alternativa latente que puede reemplazar muchos de los productos que se obtienen del petróleo, teniendo a la industria del plástico como una de las más beneficiadas con el empleo de este recurso por la utilidad y aplicación que puede representarle.

2. OBJETIVO

Analizar las diferentes aplicaciones de los ésteres metílicos (biodiesel) o derivados de estos como aditivos y materia prima en polímeros.

3. ANTECEDENTES

El contenido que se presenta en este apartado es una recopilación de información divulgada en artículos de estudio científico en un periodo que comprende desde el año de 1942 a 2012, en el que se muestra la importancia del uso de aditivos en los materiales poliméricos y algunas de sus funciones, se hace mención de las características propias del biodiesel que incluyen su origen, las fuentes naturales de donde se extrae, los países productores de este recurso, así como un poco de la química de síntesis del biodiesel (catalizadores y condiciones de reacción), las modificaciones químicas que experimentan los ésteres metílicos y las diversas aplicaciones industriales en las que se involucra el uso del biodiesel (ésteres metílicos) como aditivo y materia prima en polímeros.

3.1. Aditivos para polímeros

Los aditivos son materiales que son incorporados físicamente dentro de monómeros, pre-polímeros o polímeros. La razón de incorporar aditivos en los polímeros es para mejorar los parámetros del procesado o la estabilidad del polímero cuando se encuentre expuesto a las condiciones medioambientales como producto terminado. Los aditivos mejoran diversas condiciones deseadas en los polímeros como la calidad, el tiempo de vida y la utilidad, Incluso los aditivos imparten a los polímeros propiedades especiales ampliando el potencial para su uso. La presencia de aditivos en la matriz polimérica no afecta de manera significativa su estructura molecular, el uso de aditivos en los polímeros representa costos. Sin embargo, esto puede compensarse por las propiedades impartidas al producto final, representando grandes beneficios para los diseñadores y procesadores de los materiales plásticos⁸.

El empleo de aditivos en los polímeros se encuentra ligado a condiciones de compatibilidad y comportamiento químico, por lo que, el uso de algún aditivo en materiales poliméricos debe ser muy específico tomando en cuenta estas consideraciones.

Uno de los requisitos más importantes para utilizar aditivos en las matrices poliméricas es que deben ser efectivos a niveles económicos adecuados. La manera en la que se pueden añadir los aditivos a una resina polimérica puede ser en forma líquida, sólida, aerosol o concentrados (masterbatch)⁸.

El uso de aditivos puede mejorar una propiedad pero otras se pueden deteriorar es por ello que el comportamiento del aditivo en la matriz polimérica no solo debe ser vigilado en el producto terminado si no también en el proceso de incorporación en la matriz polimérica.

Algunas de las razones del porque utilizar aditivos en los polímeros son las siguientes:

- Modificar los materiales poliméricos para prolongar su vida útil.
- Considerar la formulación como un todo, tomando la importancia del procesado, el uso de producto terminado, la vida útil del producto terminado y su recuperación o disposición.
- Considerar los aspectos ecológicos, principalmente no dañar el medio ambiente.

Existen diferentes tipos de aditivos que imparten diversas propiedades a los polímeros en los cuales son aplicados, la clasificación de los mismos se da normalmente de acuerdo a su función específica sobre las formulaciones plásticas, más que en su base química (véase Tabla 1).

En la actualidad se buscan aditivos para ser aplicados en la industria polimérica que procedan de fuentes naturales, con el objetivo de que sean amigables con el medio ambiente y desplacen el uso de aditivos más costosos. El biodiesel es un aditivo que se emplea como plastificante para PVC y reúne las condiciones ya mencionadas.

Tabla 1. Aditivos para plásticos y su función⁸.

Uso de aditivos	Función en polímero
Para proceso.	<ul style="list-style-type: none"> Estabilizadores térmicos. Lubricantes. Ayuda de proceso. Modificadores de viscosidad. Desmoldantes.
Modificadores de propiedades mecánicas.	<ul style="list-style-type: none"> Plastificantes. Cargas reforzantes. Modificadores de impacto.
Disminuidores del costo de la formulación.	<ul style="list-style-type: none"> Cargas (rellenos). Diluyentes y extendedores.
Modificadores de propiedades superficiales.	<ul style="list-style-type: none"> Agentes antiestáticos. Agentes de deslizamiento. Agente antibloqueo. Promotores de adhesión. Agentes antiniebla.
Modificadores de propiedades ópticas.	<ul style="list-style-type: none"> Pigmentos y colorantes. Agentes de nucleación.
Aditivos contra el envejecimiento.	<ul style="list-style-type: none"> Antioxidantes. Estabilizadores UV. Fungicidas. Bioestabilizadores.
Otros aditivos.	<ul style="list-style-type: none"> Agentes espumantes. Retardantes de la combustión. Promotores de la degradación. Barrera de radiación IR. Cromáticos. Compatibilizadores.

3.2. Historia del biodiesel

La historia del biodiesel surge a partir de la idea de utilizar combustibles provenientes de los aceites vegetales para ser aplicados en los motores diesel⁹.

Rudolph Diesel diseñó originalmente el motor que lleva su nombre utilizando como combustible aceites provenientes de fuentes naturales, en este caso empleó el aceite de cacahuete, esta innovación fue presentada en la exposición de París en 1900, este acto fue

patrocinado por el gobierno francés debido al interés que se tenía de que sus colonias ubicadas en el trópico tuvieran una fuente de abastecimiento energética local. En el año de 1913 Rudolph Diesel escribió lo siguiente¹⁰:

“El uso de aceites vegetales como combustibles puede parecer insignificante hoy, pero con el tiempo pueden convertirse en combustibles tan importantes como lo son el petróleo o el carbón en nuestros días”.

Para el año de 1920 ya se empleaba el aceite vegetal en motores diesel. Sin embargo, mucho antes de la invención del motor de Diesel, en el año de 1853 ya se había llevado a cabo la reacción de transesterificación de los aceites vegetales por los británicos E. Duffy y J. Patrick cuyo producto es el biodiesel. Sin embargo, el objetivo principal para llevar a cabo esta reacción química no era la obtención del biocombustible sino la producción de glicerina como materia prima para la fabricación de jabón¹¹. El primer reporte del uso de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos se publicó en una patente Belga concedida el 31 de agosto de 1937 a G. Chavanne, en esta patente se menciona la obtención y el empleo como combustible los ésteres etílicos de aceite de palma¹².

Uno de los primeros usos de los aceites vegetales transesterificados fue para poner en marcha vehículos en Sudáfrica antes de la segunda guerra mundial. Para el año de 1980 se registraron dos patentes más que involucraban la utilización del biodiesel, la primera de origen brasileño y la segunda alemana, en estas patentes se contempló la utilización de los ésteres metílicos provenientes de los aceites vegetales como sustitutos del combustible diesel derivado del petróleo. En el año de 1988 se utilizó por primera vez el término biodiesel en un artículo de divulgación científica chino¹³. La construcción de plantas para la producción de biodiesel comenzó en Europa desde 1980, uno de los países pioneros en la producción de biodiesel a nivel mundial fue Austria, ya que en el año de 1991 se construyó la primera planta productora de biodiesel a gran escala, siendo el aceite de colza la materia prima de partida, en este mismo año el Instituto Austriaco de Estandarización (ASI) publicó el primer estándar de calidad para los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Ya en los

últimos años compañías como Renault y Peugeot han aprobado el uso de biodiesel en algunos de sus motores.

3.3. Aceites vegetales

La producción de biodiesel se encuentra fuertemente relacionada con los aceites vegetales. Los aceites vegetales son la materia prima de partida para la producción del biodiesel. Los aceites vegetales son compuestos orgánicos que se obtienen principalmente de las semillas de las plantas como el girasol, maíz, soya y colza. También se pueden extraer de otras partes como el mesocarpio en el fruto, teniendo como ejemplo, el aceite de palma y oliva, la acumulación de estos aceites en las plantas se da con la finalidad de obtener energía. Diversos aceites vegetales son aptos para el consumo humano, sin embargo otros no, dependiendo de la composición química de cada aceite pues puede variar en función del tipo de biomasa de donde se extrae, aceites no comestibles como el obtenido de *Jatropha curcas* es una fuente natural para producción de biodiesel¹⁴.

Los aceites vegetales se pueden extraer por técnicas mecánicas y químicas, generalmente en la industria se utiliza una mezcla de ambas técnicas, el método mecánico involucra someter las semillas y los frutos a procesos de prensado mientras que los métodos químicos conllevan la utilización de solventes como el hexano; las ventajas que ofrece el método químico son la rapidez y el rendimiento obtenido.

3.3.1. Composición química de los aceites vegetales

Químicamente los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos en un 95 a 99% en peso, los triglicéridos son moléculas que se componen de una molécula de glicerol unida (enlace tipo éster) con tres moléculas de ácidos grasos (ver Figura 1).

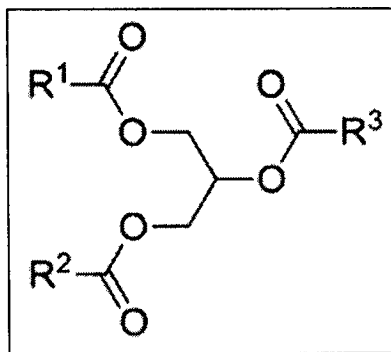



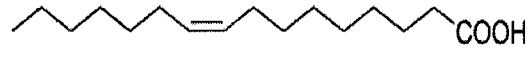

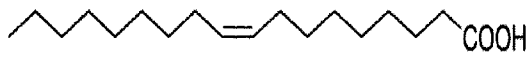
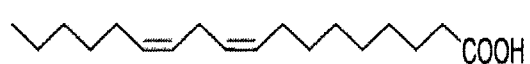
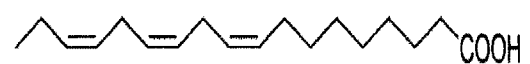

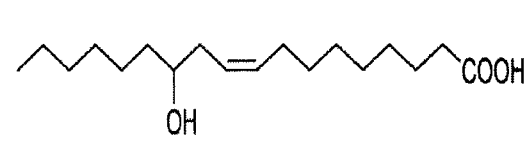
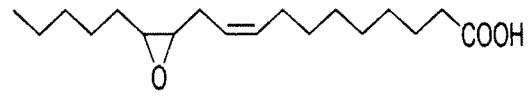
Figura 1. Estructura molecular de un triglicérido.

Los triglicéridos pueden mostrar una estructura simple o mixta dependiendo de los grupos sustituyentes que se encuentren unidos a la molécula de glicerina, los aceites vegetales suelen estar formados por una mezcla compleja de ambos tipos de triglicéridos.

La longitud de la cadena de ácidos grasos encontrada en los triglicéridos varía en un rango de 2 a 80 átomos de carbono siendo los más comunes en el aceite vegetal, los ácidos grasos que tienen entre 12 y 22 átomos de carbono en su molécula¹⁵.

Se conoce que existen más de 1000 tipos de aceites vegetales y muy pocos han sido estudiados (entre 20-50 tipos), de los cuales solo ocho de ellos ocupan el 97% de la producción comercial; dentro de los cuales se tiene por su contenido en ácido oleico un 34%, linoléico 34%, palmítico 11%, α -linolénico 5%, laúrico 4%, erúcico 3% y mirístico 2%. En la Tabla 2 se muestra la estructura de algunos de los ácidos grasos más importantes encontrados en los aceites vegetales. El ácido oleico y su isómero insaturado (ácido elaídico) son los ácidos grasos más abundantes en la naturaleza¹⁶.

Tabla 2. Ácidos grasos presentes en los aceites vegetales¹⁷.

Ácido graso	Fórmula química	Estructura molecular
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Estéarico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	
α -eleostearico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	
Vernólico	$C_{18}H_{32}O_3$	

Los ácidos grasos presentes en el aceite vegetal pueden ser saturados o insaturados, la mayoría de los ácidos grasos insaturados presentan configuración *cis*. En los ácidos grasos como el ricinoléico se tienen grupos funcionales hidroxilo en su cadena, el ácido vernólico presenta grupos epóxicos. El contenido de los aceites vegetales y el tipo presente de ácidos grasos depende de la planta que se utilice para extraerlos y también de las condiciones de crecimiento a las que estuvo expuesta¹⁸. En la Tabla 3 se muestra el contenido presente de ácidos grasos en distintos aceites vegetales.

Tabla 3. Porcentaje de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales¹⁹.

Aceite vegetal	% de ácidos grasos				
	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolénico
Palma.	42.8	4.2	40.5	10.1	-
Oliva.	13.7	2.5	71.1	10.0	0.6
Cacahuate.	11.4	2.4	48.3	31.9	-
Semilla de colza.	4.0	2.0	56.0	26.0	10.0
Sésamo	9.0	6.0	41.0	43.0	1.0
(ajonjolí).					
Semilla de algodón.	21.6	2.6	18.6	54.4	0.7
Maíz.	10.9	2.0	25.4	59.6	1.2
Soya.	11.0	4.0	23.4	53.5	7.8
Girasol.	5.2	2.7	37.2	53.8	1.0
Semilla de lino.	5.5	3.5	19.1	15.3	56.6

Para el año 2009 la producción de aceite vegetal en el mundo llegó a ser de 137 millones de toneladas métricas, siendo la mayor cantidad destinada para el campo de la alimentación²⁰.

Además de su aplicación en la industria de alimentos, los aceites vegetales han sido utilizados para la producción de recubrimientos, tintas, lubricantes y se investiga el efecto que tienen como aditivos en el campo de los polímeros²¹. Mientras que como recurso energético los aceites vegetales se utilizan para la elaboración de biodiesel²².

Las reacciones químicas que experimentan los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales son numerosas, el 90% de las modificaciones ocurren sobre el grupo carboxilo del ácido graso mientras que solamente el 10% involucra transformaciones en los grupos alquilo de la cadena²³. La investigación que se ha dado sobre las reacciones que experimentan estos compuestos han aumentado el número de materiales obtenidos partiendo de esta fuente.

3.3.2. Conversión del aceite vegetal a biodiesel

Es importante mencionar que cuando se aplicaron por primera vez los aceites vegetales como aditivos o como sustituyentes en el motor diesel; se tuvieron una serie de inconvenientes que vale la pena señalar, y es que, debido a las propiedades químicas

combustible procedente de fuentes naturales que puede sustituir al diesel derivado del petróleo en particular en este tipo de motores. El biodiesel es definido por la ASTM como el combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga (FAME), sintetizado partiendo de fuentes naturales renovables como los aceites vegetales y las grasas animales reuniendo las condiciones señaladas en la norma ASTM D6751²⁶. En la Tabla 5 se muestran algunas de las propiedades fisicoquímicas del diesel obtenido de fuentes naturales.

Tabla 5. Características físicas y químicas de biodiesel⁸⁰.

Nombre común	Biodiesel
Nombre químico común.	Ésteres (m) etílicos de ácidos.
Rango de fórmula química.	C ₁₄ -C ₂₄ Ésteres metílicos o C ₁₅ -C ₂₅ H ₂₈₋₄₈ O ₂ .
Rango de viscosidad cinemática (mm ² /s a 313 °K).	3.3-5.2.
Rango de densidad (Kg/m ³ a 288 °K).	860-894.
Rango de temperatura de ebullición (°K).	>475.
Rango de punto de flamabilidad (°K).	430-455.
Rango de destilación (°K).	470-600.
Presión de vapor (mm de Hg a 295 °K).	<5.
Solubilidad en el agua.	Insoluble en agua.
Apariencia física.	Líquido transparente a amarillo oscuro.
Olor.	Mohoso- jabonoso.
Biodegradabilidad.	Mucho más biodegradable que el petrodiesel.
Reactividad.	Estable pero hay que evitar agentes fuertes oxidantes.

El biodiesel es un compuesto líquido a temperatura ambiente, su coloración es variable desde un color dorado hasta un color marrón oscuro dependiendo de la materia prima de la que se obtiene (ver Figura 2), es insoluble en agua, tiene un punto de ebullición alto y una baja presión de vapor. Dentro de las ventajas que se tiene al producir biodiesel es que no presenta efectos tóxicos sobre los organismos vivos, tiene buenas propiedades como lubricante, es un recurso biodegradable y produce pocas emisiones contaminantes hacia la atmósfera y posee un contenido reducido de sulfuros²⁷. El biodiesel es seguro de transportar ya que posee un elevado punto de flamabilidad comparado con el registrado para el petrodiesel y la gasolina.



Figura 2. Aspecto físico del biodiesel.

3.4.1. Materias primas para la producción de biodiesel

El biodiesel se produce a partir de materias naturales como los aceites vegetales y las grasas animales, gran cantidad de aceites vegetales han sido investigados, probados e incluso usados para la producción comercial de biodiesel²⁸.

Los aceites evaluados para uso comercial, han sido aquellos que provienen de materias primas que abundan en los países donde se analiza su viabilidad. En los Estados Unidos de América (EUA) el aceite de soya es la principal fuente para la elaboración de biodiesel mientras que en Europa se utiliza el aceite de colza, en los países que poseen un clima tropical se investiga el uso del aceite de coco o de palma con este fin^{29,30}. En la Figura 3 se muestra una estación de biodiesel en Brasil.

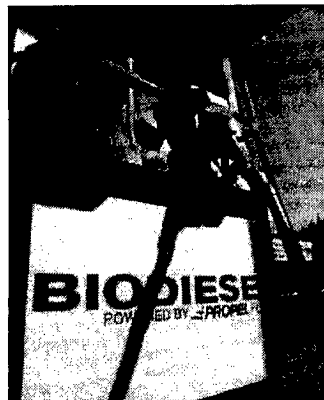


Figura 3. Estación de biodiesel en Brasil.

Las grasas animales por el contrario no han sido tan estudiadas como los aceites vegetales para la producción de FAME. Actualmente existe investigación que involucra la producción de aceites procedentes de fuentes no convencionales como las algas, bacterias y hongos para la producción de biodiesel^{31,32}. Otras fuentes examinadas para la producción de este biocombustible son los terpenos y el látex³³. Recientemente se tiene un gran interés en la obtención de ésteres metílicos provenientes de los aceites quemados de los desechos industriales o gastronómicos³⁴. En la Tabla 6 se indican algunas de las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel (fuentes convencionales y no convencionales).

Tabla 6. Fuentes naturales para la elaboración de biodiesel¹⁶.

Materia prima	Fuente	Ejemplos	
		Nombre común	Nombre científico
Origen vegetal	Aceites convencionales	Soya. Colza. Girasol. Palma.	<i>Glycine max</i> <i>Brassica napus</i> <i>Helianthus annuus</i> <i>Elais guineensis</i>
	Aceites alternativos	Cardo. Piñón. Mostaza etíope. Camelina. Caucho. Coco. Higuerilla. Cártamo. Linaza. Aceites de fritura usados. Subproductos de la industria de aceites comestibles. Subproductos de la industria papelera. Aceite de microalgas.	<i>Cynara cardunculus</i> <i>Jatropha curcas</i> <i>Brassica carinata</i> <i>Camelina Sativa</i> <i>Hevea brasiliensis</i> <i>Cocos nucifera</i> <i>Ricinus communis</i> <i>Carthamus tinctorius</i> <i>Linum usitatissimum</i>
Origen animal		Cebo de res, manteca de cerdo, aceite de pescado y subproductos de la industria avícola.	

Actualmente la producción de biodiesel se ha incrementado en los Estados Unidos de América, en el año 2006 se produjeron en este país 200 millones de galones de FAME a partir del aceite de soya, una cifra menor a los 10 millones de galones de biodiesel a partir de otros aceites vegetales y una cifra semejante a la anterior utilizando las grasas recicladas como materia prima³⁵.

Se considera al biodiesel sintetizado a partir del aceite de colza como el más prometedor en cuanto a su aplicación como combustible, esto debido, a las propiedades similares que posee comparadas con el diesel derivado del petróleo³⁶. En la Figura 4 se muestra la planta de *Brassica napus* de cuyas semillas se extrae el aceite de colza para la elaboración de biodiesel.



Figura 4. Planta de *Brassica napus*.

3.4.2. Síntesis del biodiesel

La síntesis del biodiesel involucra dos tipos de sustratos: triglicéridos y acil-receptores (alcoholes o acetatos). Para la obtención del biodiesel se lleva a cabo una reacción química entre un aceite vegetal o una grasa animal con metanol o etanol en presencia de un catalizador ácido, básico o enzimático³⁷. Como resultado se obtienen los ésteres metílicos o etílicos correspondientes (biodiesel) y glicerina como productos. Para la producción de biodiesel se prefiere el uso de metanol para realizar la reacción de transesterificación debido a que es más económico que el etanol³⁸. El acetato de metilo también puede ser empleado en la reacción de transesterificación, incluso se puede llevar a cabo la síntesis con

otros alcoholes como el 2-propanol y el butanol. El uso de metanol tiene la ventaja de formar con el catalizador un anión más polar y reactivo que el anión formado al emplear butanol, por lo que se facilita la reacción de transesterificación; la elección del alcohol empleado se da en base en las propiedades del producto que se desea obtener³⁹. En la Figura 5 se muestra la reacción de transesterificación para la síntesis del biodiesel utilizando metanol.

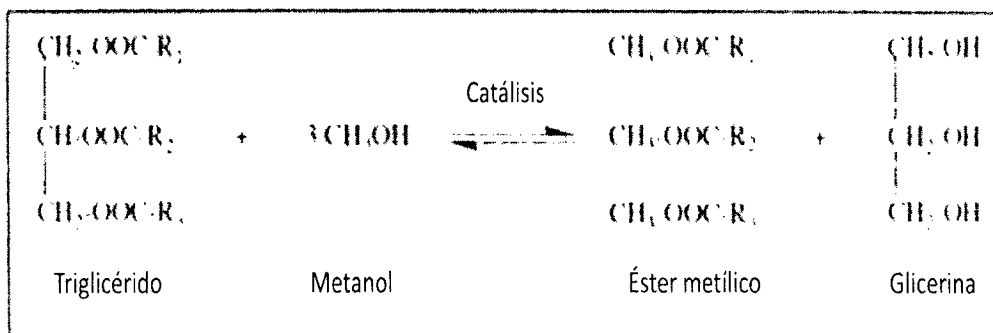


Figura 5. Reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol.

En la reacción de transesterificación un mol de triglicérido reacciona con tres moles de metanol para obtener tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina. Nuevas investigaciones demuestran que durante esta reacción reversible se generan intermediarios reactivos como son los diglicéridos y monoglicéridos utilizando NaOH y KOH como catalizadores.

La cinética de la reacción de transesterificación se muestra en la Figura 6. Es importante señalar que los aceites vegetales y el catalizador empleado para la producción de biodiesel debe tener nula presencia de agua y para el caso de los aceites no deben tener ácidos grasos libres pues de lo contrario se promueve la reacción de saponificación.

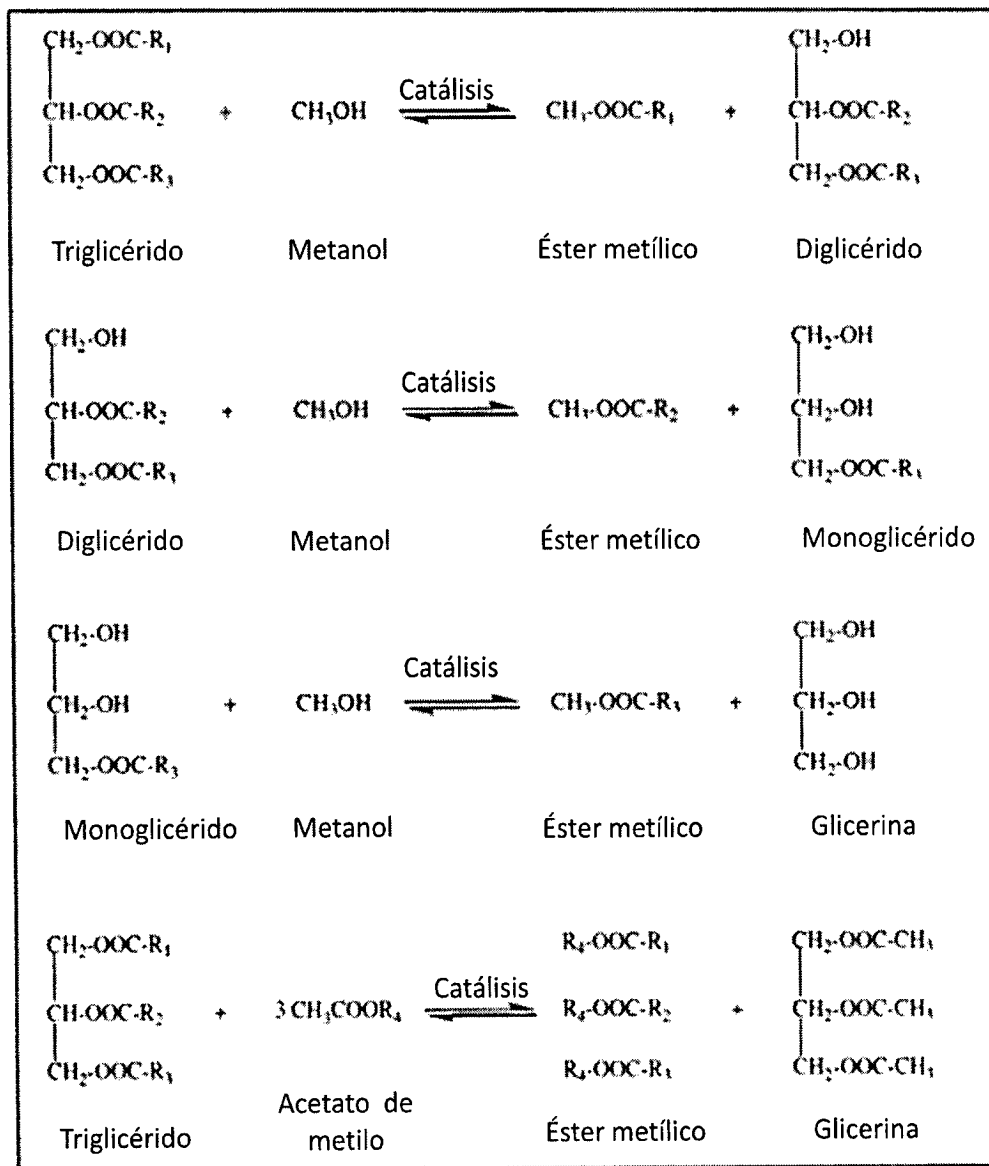


Figura 6. Formación de reactivos intermedios en la obtención de biodiesel con metanol y acetato de metilo.

Los ésteres metílicos son preparados en grandes cantidades mediante la reacción de transesterificación o alcoholísis en presencia de un catalizador, la dirección del equilibrio de reacción conlleva a la separación de los ésteres metílicos y la glicerina en dos fases, empleando un exceso de alcohol se tienen mejores rendimientos⁴⁰.

3.4.2.1. Catalizadores empleados en la síntesis de biodiesel

La reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel puede ser asistida mediante diferentes tipos de catálisis dentro de las que se tienen⁴¹:

- Catálisis ácida.
- Catálisis alcalina.
- Catálisis enzimática.
- Catálisis supercrítica.

En la reacción de transesterificación de aceites vegetales se utilizan catalizadores homogéneos ácidos, básicos y heterogéneos. Dentro del grupo de los catalizadores ácidos se encuentran el ácido sulfúrico y ácidos de Brønsted lo que propicia un elevado rendimiento en la obtención de FAME, pero la reacción es lenta y se requiere de condiciones de temperatura y presión elevadas⁴². Otros ácidos utilizados como catalizadores son el ácido fosfórico, clorhídrico y orgánicos sulfonados. La catálisis ácida es recomendada cuando se tienen triglicéridos con altos contenidos de agua y ácidos grasos libres. En la Figura 7 se indica la reacción química para obtención de FAME empleando ácido sulfúrico como catalizador.

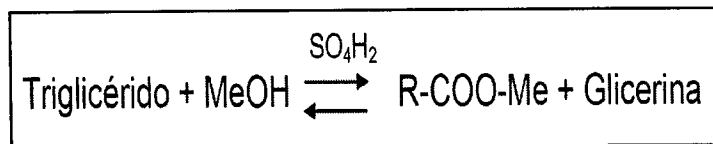


Figura 7. Reacción de transesterificación de triglicéridos por catálisis ácida.

Los catalizadores básicos como el hidróxido de sodio o de potasio favorecen una reacción más rápida que los catalizadores ácidos y requiere de condiciones más suaves en la reacción además que los catalizadores básicos no son tan corrosivos como los ácidos, es por ello que en los procesos industriales se utilizan mayormente. Sin embargo, pese a las ventajas mencionadas, Schuchardt y colaboradores reportan que estos catalizadores conllevan a que se forme jabón durante la reacción de transesterificación debido a la neutralización de los ácidos grasos libres o por la saponificación de los triglicéridos⁴³. La formación de jabón

consume el catalizador por lo que disminuye el rendimiento de la reacción y se tienen dificultades al momento de la separación y purificación del producto⁴⁴.

Los catalizadores heterogéneos involucran la utilización de enzimas, resinas de intercambio iónico, guanidinas alquílicas soportadas y óxidos metálicos. Se tiene un gran número de investigaciones en las que se reporta el uso de enzimas para llevar a cabo la transesterificación de los ácidos grasos, dentro de las más utilizadas está la lipasa para la producción de ésteres de metanol, etanol y butanol.

Schuchardt y colaboradores emplearon guanidinas montadas sobre diferentes polímeros como catalizador para obtener ésteres metílicos del aceite de soya, encontrando que las guanidinas soportadas en polidivinilbencenoestireno tipo gel, poseen una menor actividad catalítica que la encontrada en los catalizadores alcalinos, pero a una exposición por un tiempo más prolongado se tiene el mismo rendimiento. Utilizando otras bases encontraron un porcentaje de conversión inferior al 66%⁴⁵.

Peterson y colaboradores reportaron la utilización de diversos catalizadores heterogéneos entre los que se tienen: CaO, K₂CO₃, Na₂CO₃, Fe₂O₃, NaOMe, Cu, Sn, Pb y ZnO para la producción de biodiesel (FAME)⁴⁶. Mientras que Leclercq y colaboradores indicaron en sus estudios haber ocupado zeolitas del tipo NaCsXa, hidrocalcitas, MgO y Ba(OH)₂ con esta misma finalidad⁴⁷.

Saka y Kusdiana realizaron estudios de transesterificación empleando el aceite de canola y metanol supercrítico como catalizador, ellos encontraron que en un tiempo de contacto de 240 s, con una relación 42:1 de metanol:aceite a una temperatura de 350 °C y a 35 MPa de presión se da la conversión del aceite de canola a ésteres metílicos con un rendimiento superior al obtenido al utilizar catalizadores alcalinos homogéneos⁴⁸.

Recientemente se tiene interés en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para ser utilizados en la síntesis de biodiesel debido a que facilitan las etapas de separación y purificación ya que no presentan el inconveniente de formación de jabones^{49,50}. J.K. Lu y

colaboradores en un estudio que involucraba la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos FAME reportaron que se obtuvieron altos rendimientos en la reacción al utilizar como materia prima manteca de cerdo y metanol en la que se utilizó como catalizador *Candida sp*⁵¹.

3.4.2.2. Variables a considerar en la síntesis de biodiesel

Las variables presentadas a continuación son las que más influyen en la reacción de transesterificación de ácidos grasos:

- La presencia de agua y ácidos grasos libres afectan negativamente la reacción de transesterificación ya que se genera la emulsificación de la glicerina sobre la fase orgánica y también se favorece la hidrólisis de los triglicéridos así como la formación de jabones en el medio, por lo que dificulta la separación. Se recomienda que las materias primas utilizadas para la síntesis de biodiesel estén libres de agua y tengan un valor ácido menor 1 mg KOH/g. J. Cvengros y F. Povazanec encontraron que si se utiliza NaOH como catalizador se reduce la acidez pero se tiene un incremento en la viscosidad⁴⁴.
- La relación alcohol/aceite influye de manera importante en la formación de los esteres metílicos, estequiométricamente es 3:1 a medida que aumenta se tiene una disminución en la producción de mono, diglicéridos y triglicéridos favoreciendo la producción de FAME. Resultados documentados por B. Freedman y colaboradores indican que en una relación 6:1 se obtienen los máximos rendimientos en la reacción, mientras que, con relaciones superiores a la anterior ya no se incrementa la producción de FAME y por el contrario se produce dificultad en la separación y en el proceso de purificación⁵².
- La temperatura de reacción es un factor que influye de manera favorable en la velocidad de reacción, aunque en periodos de reacción prolongados la cantidad de FAME sintetizados es la misma sin importar la temperatura, generalmente se utiliza

inherentes a los aceites vegetales como la alta viscosidad y su baja volatilidad al momento de ser aplicados directamente en los motores diesel dificulta el proceso de atomización de chorro, dándose también la formación de partículas y residuos carbonosos, otra consecuencia del uso directo de los aceites vegetales en estos motores, es la elevada temperatura que se alcanza en las cámaras de combustión ya que el aceite puede entonces experimentar descomposición térmica previo a su combustión, resultando en la depositación de residuos sobre los inyectores, cámaras y pistones. Por lo que, para solucionar estos problemas se han propuesto alternativas que modifican el aceite vegetal que incluyen: el precalentamiento del aceite, uso de mezclas de aceite en bajas proporciones en conjunto con el petrodiesel, la modificación de los motores convencionales y finalmente la transformación química del aceite que es la opción más recomendada. La transesterificación (vía química) de los aceites vegetales producen un compuesto (biodiesel) con una viscosidad menor y propiedades muy similares al combustible diesel convencional²⁴. En la Tabla 4 se comparan las propiedades físicas y químicas de algunos ésteres metílicos y etílicos (biodiesel) con las del diesel proveniente del petróleo.

Tabla 4. Propiedades de combustible diesel de petróleo y biodiesel²⁵.

Propiedades	Petrodiesel	Ésteres metílicos de semilla de colza	Ésteres etílicos de aceite de colza	Ésteres etílicos de aceite de soya
Número de cetano.	46	61.2	59.7	61
Punto de inflamación (°C).	67	180	185	144
Punto nube (°C).	-5	-2	-2	7
Punto de ebullición (°C).	191	347	273	142
Viscosidad (40°C).	2.98	5.65	6.1	5.78
Sulfuros (wt. %).	0.036	0.05	0.05	0.023
Gravedad específica.	0.8495	0.8802	0.876	0.872
Calor de combustión (Btu/lb).	19,500	17,500	17,500	17,113

3.4. Biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos)

La palabra biodiesel deriva de la unión de prefijo griego (BIO) que significa vida y la palabra (DIESEL) en honor a Rudolph Diesel, biodiesel es la denominación que se le da al

la temperatura del punto de ebullición del alcohol para llevar a cabo la síntesis del biodiesel.

- La velocidad de agitación es otra variable crítica para la síntesis ya que según estudios llevados a cabo por Nouredini y Zhu debe llevarse a un número superior a 10,000 Reynolds para la obtención de buenos rendimientos en el producto⁵³.

3.5. Producción de biodiesel a escala industrial

La producción de biodiesel (ésteres metílicos) a escala industrial involucra colocar metanol, un catalizador y aceite vegetal refinado en un contenedor con agitación permitiendo con ello su reacción, luego, esta mezcla heterogénea se bombea a un tanque de asentamiento donde la fases inmiscibles de ésteres metílicos y glicerina puedan ser separadas. La glicerina es procesada para alcanzar una mejor calidad y el metanol es recuperado y reciclado. Los ésteres metílicos pasan a través de una columna con agua a contracorriente con la finalidad de remover residuos de metanol, glicerina y catalizador, después del secado los ésteres metílicos son fraccionados para luego ser empleados en diversas áreas, este esquema de producción también puede ser utilizado para la producción de ésteres propílicos que tienen aplicaciones en la industria farmacéutica y del plástico⁵⁴. En la Figura 8 se muestra el proceso a escala industrial para la producción de ésteres metílicos provenientes de aceites vegetales o grasas animales.

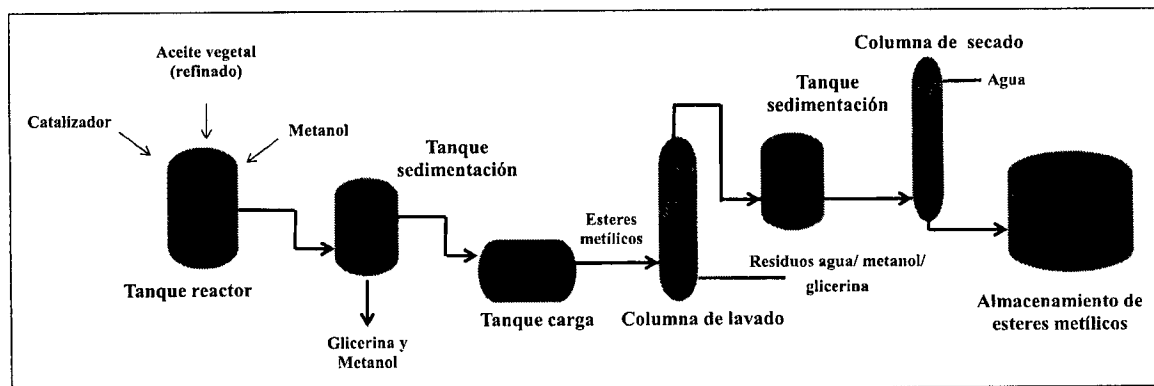


Figura 8. Esquema típico de una planta para llevar a cabo la transesterificación de aceites vegetales.

3.5.1. Proceso de separación de ésteres metílicos

Después de incorporar todos los elementos y realizada la reacción de transesterificación se obtiene una mezcla de ésteres, glicerina, catalizador y excedente de alcohol que debe tratarse, el objetivo de la separación es retirar los componentes polares de la mezcla empleando un agente de extracción, en algunas ocasiones este proceso es sencillo, debido a la formación de dos fases (polar-no polar). Sin embargo, no sucede este caso, cuando se utiliza etanol en la reacción por lo que este proceso se dificulta. En la Figura 9 se muestra la formación de 2 fases en la reacción de transesterificación.

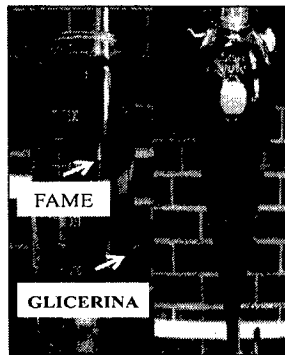


Figura 9. Proceso de separación FAME-glicerina.

El proceso de extracción de FAME se realiza con agua y se le denomina lavado, el método involucra adicionar el líquido extractor por aspersión en la mezcla, con lo que se favorece la formación de gotas finas que generan grandes áreas de transferencia de masa, evitándose con ello la agitación que resulta en la formación de una emulsión que provoca que la mezcla se vuelva difícil de separar⁵⁵.

Existen otros métodos de lavado que ofrecen menores tiempos de operación pero que pueden afectar al producto final, en el método de burbujeo, el agua utilizada ocasiona mezclado y oxidación de los ésteres metílicos. Para evitar el problema de la emulsificación de componentes se utilizan mezclas de agua con ácidos, el ácido neutraliza el catalizador empleado en caso de ser básico. La operación de lavado involucra también problemas de transferencia de masa, por lo que debe realizarse en varias etapas para de esta manera asegurar un grado óptimo de pureza de los ésteres de ácidos grasos. Por último la

purificación de los FAME se realiza mediante evaporación del alcohol y el agua realizando una destilación a vacío⁵⁶.

3.5.2. Glicerina

Uno de los productos de la reacción de transesterificación de aceites vegetales es la glicerina, un líquido viscoso, incoloro de sabor dulce. La glicerina debe ser separada del biodiesel (ésteres metílicos) debido a que si se encuentra libre en el biocombustible puede causar daños a los filtros de almacenaje y con ello causar problemas en la combustión dentro de los motores. Debido a la pobre solubilidad de los FAME en la glicerina la separación es fácil empleándose decantación o centrifugación⁵⁷.

Cuando la glicerina es purificada puede ser utilizada en diferentes áreas y darle distintos usos como: materia prima para elaborar resinas alquílicas, productos de limpieza, medicamentos, explosivos, y lubricantes. En la industria del plástico, la glicerina puede ser utilizada como plastificante, estudios recientes involucran la elaboración de plastificantes utilizando la glicerina y ésteres metílicos de ácidos grasos⁵⁸.

3.6. Correlación entre la estructura química y las propiedades físicas de los ésteres metílicos derivados de aceites vegetales

Los ésteres metílicos (FAME) generalmente poseen un comportamiento newtoniano a temperatura ambiente y presión normal. Sin embargo, resultados recientes reportan que los ésteres metílicos procedentes del aceite de soya presentan un comportamiento pseudoplástico cuando se tienen temperaturas inferiores a los 5 °C, presentando una alta viscosidad a bajas velocidades de corte y una baja viscosidad cuando la velocidad de corte es alta⁶⁸. La alta viscosidad a bajas temperaturas puede resultar en la formación de microcristales lo que provocaría serios problemas en la línea de combustión y en los filtros del motor. Esta es una propiedad importante que debe tomarse en consideración cuando se requiera utilizar este tipo de compuestos en otros usos. La temperatura de cristalización es por tanto un factor importante a considerar. Se ha estudiado la producción de ésteres con

distintos tipos de alcoholes, las ramificaciones presentes en los ésteres sintetizados con alcoholes ramificados y no ramificados reduce la temperatura de cristalización. Las insaturaciones presentes en los ésteres sintetizados también influyen en la temperatura de cristalización, debido a que la configuración espacial de la molécula puede interferir con la eficiencia de la cristalización y el empaquetamiento. Estas moléculas presentan un arreglo espacial que dificulta la cristalización cuando se tienen bajas temperaturas. Ha sido reportado en la literatura que más de una insaturación presente en la molécula de éster (FAME) baja la viscosidad y disminuye la temperatura de cristalización debido a que dificulta el empaquetamiento molecular⁶⁹. En estudios realizados por Kawahara y colaboradores se encontró que la velocidad de cristalización del 1,4-poliisopreno se incrementa al agregar ésteres metílicos de ácido esteárico en la formulación de este hule⁷⁹.

3.6.1. Efecto de tamaño de la cadena en la viscosidad de los FAME

La longitud de cadena de ácido graso y el tamaño de cadena del alcohol utilizado influye directamente sobre la viscosidad de los ésteres metílicos formados. Existe una tendencia hacia el incremento de la viscosidad en los FAME con el incremento en la longitud de la cadena de ácido graso empleado, ocurriendo el mismo caso al emplear alcoholes de mayor peso molecular, en la Figura 10 se muestra el valor de viscosidad de los ésteres derivados de: (a) ácido láurico (b) ácido palmítico (c) ácido esteárico utilizando metanol, butanol y octanol en su síntesis.

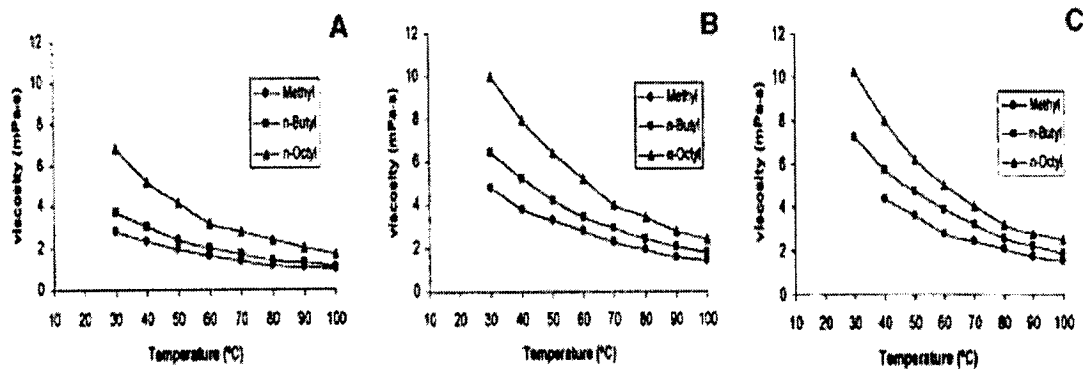


Figura 10. Influencia de la cadena de alcohol sobre la viscosidad del FAME.

3.6.2. Efecto de la insaturación en la cadena de FAME en la viscosidad

La Figura 11 muestra como varía la viscosidad en función de la temperatura para 4 ésteres metílicos dependiendo además de su grado de insaturación. El éster metílico del ácido oleico tiene la mayor viscosidad debido al doble enlace que presenta su estructura molecular mientras que el estearato de metilo que no presenta dobles enlace (éster saturado) tiene una viscosidad menor. En este gráfico se destaca que al presentarse más de dos insaturaciones en la molécula de FAME disminuye la viscosidad por debajo del FAME saturado.

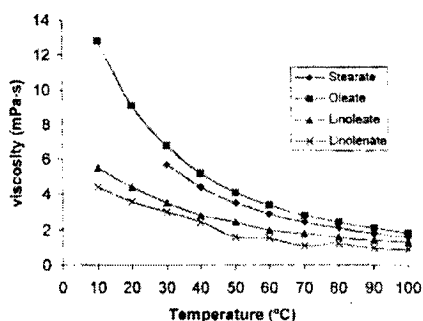


Figura 11. Efecto de las insaturaciones sobre la viscosidad de los FAME.

3.7. Modificación química de los ésteres metílicos (FAME)

En el año 2005 se otorgó el premio nobel de química a Chauvin, Grubbs y Schrock por desarrollar las reacciones de metátesis de olefinas, esta reacción involucra la conversión de los aceites vegetales y otros compuestos como los ésteres metílicos en materia base para su aplicación en diferentes áreas de la industria y la incorporación de nuevos productos gracias a las sustituciones y modificaciones químicas a las que pueden ser sometidos. Los sitios que pueden ser potencialmente modificados como una función polimerizable en el oleato de metilo un FAME incluyen los dobles enlaces, los carbonos alílicos, el grupo éster y el carbono alfa del grupo éster.

El oleato de metilo experimenta reacciones de homometatesis por lo que puede formar productos como el 9 octadeceno, dimetil 9-deceno-1,18-dioato y metil-9-decenoato este último mediante etenolisis puede ser transformado en un alcano en forma de estrella (10,11-dioctileicosano). El 9-octadeceno sintetizado a partir del FAME se dimeriza e hidrogena obteniendo un compuesto con propiedades lubricantes que pueden ser empleadas en el área automotriz⁵⁹. El oleato de metilo puede ser hidrogenado y ser convertido en el alcohol oleico, que es un compuesto importante en la fabricación de detergentes líquidos, cosméticos, productos farmacéuticos y agentes antiespumantes. Los compuestos anhídrido alquenil succínicos pueden prepararse a partir del oleato de metilo y anhídrido maléico en un medio con 50% de xileno, los (ASA) son utilizados como aditivos en lubricantes, compuestos intermedios en química orgánica y agentes para preservar lana. Shana B. y colaboradores reportan que la epoxidación del doble enlace presente en la molécula del oleato de metilo y su posterior apertura de anillo utilizando ácido acrílico produce el oleato de metilo acrilado el cual ha sido exitosamente empleado como adhesivo para presiones reducidas⁶⁰. En la Figura 12 se muestra las rutas de síntesis y modificación química del oleato de metilo y los productos que pueden obtenerse.

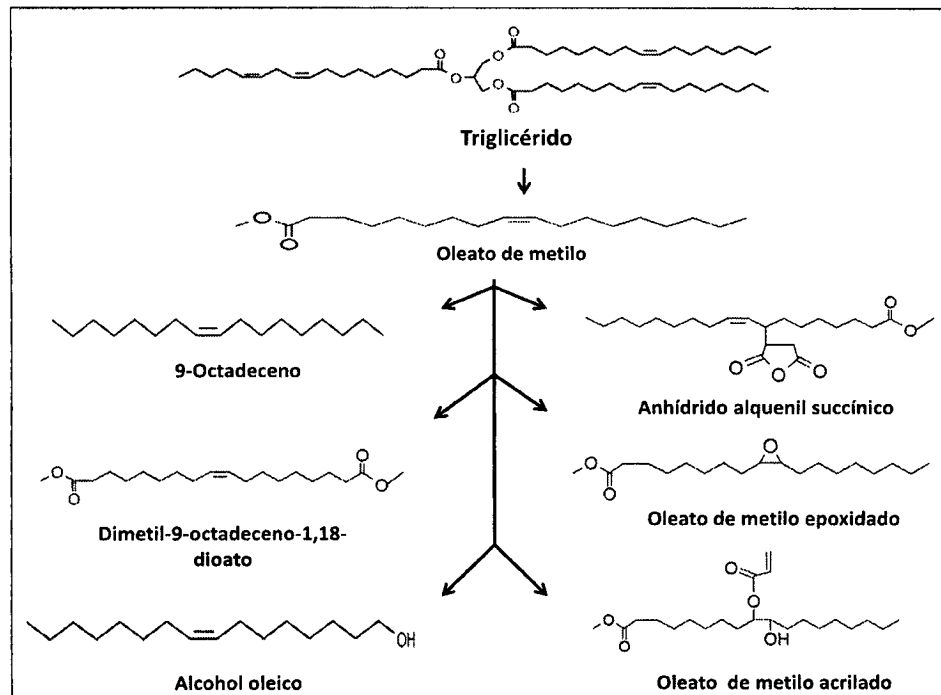


Figura 12. Productos de síntesis a partir del oleato de metilo.

La epoxidación de los ésteres metílicos (FAME) derivados del aceite de soya con llevan a la obtención de un producto que se emplea como solvente de grasas y removedor de pinturas patentado por Frenkel y colaboradores⁷².

3.8. Producción de biodiesel a nivel mundial

En el año 2007 la producción mundial de biodiesel (ésteres metílicos) alcanzó aproximadamente las 9 378 millones de toneladas, la unión europea (EU) ocupó el primer lugar en producción ocupando un 61% de la producción total. El segundo lugar en producción de este biocombustible lo ocupó en esta fecha EUA con una producción estimada de alrededor de 1 510 millones de toneladas, en Asia los países que alcanzaron una gran producción de biodiesel son Malaysia, Indonesia y China con un total de 1 108 millones de toneladas. Mientras que en América Latina, Brasil y Argentina produjeron cerca de 808 millones de toneladas de biodiesel⁶¹. En la Figura 13 se indican los principales países productores.

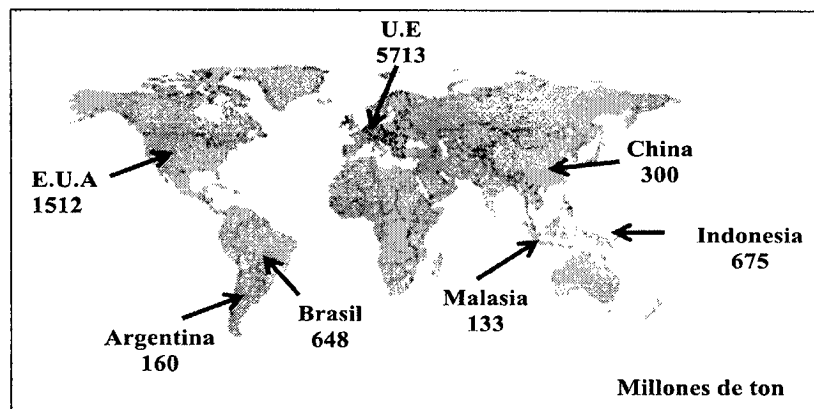


Figura 13. Producción mundial de biodiesel.

La importancia de producir este biocombustible en el mundo se debe a la creciente carencia de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas) y a la búsqueda de reducir la emisión de contaminantes fósiles hacia la atmósfera, aún más en el camino a esta meta se han

encontrado una serie de aplicaciones a este biocombustible ya sea modificado químicamente o sin modificar en diversos campos industriales⁶².

4. ESTADO DEL ARTE DEL EMPLEO DE BIODIESEL COMO ADITIVO EN EL ÁREA DE POLÍMEROS

El presente apartado se encuentra dividido en tres partes donde se mencionan las aplicaciones más recientes del biodiesel como aditivo en polímeros. En la primera parte se describe el efecto plastificante que tiene el biodiesel al ser incorporado al policloruro de vinilo (PVC), se detallan las condiciones experimentales que fueron utilizadas así como los resultados del efecto plastificante que se obtuvo, además se mencionan diversos productos patentados que involucran a los ésteres metílicos en su formulación. En una segunda parte se muestra el estudio que tiene el uso de biodiesel como co-aditivo en una mezcla con poliestireno (PS) para darle mayor estabilidad al concreto ante la humedad. En la tercera parte se presentan los casos de modificación química que se realizó al biodiesel con el objetivo de obtener nuevos productos con aplicación industrial y en la vida diaria.

4.1. Empleo de biodiesel como plastificante para PVC

Riser y colaboradores realizaron una investigación en la que se estudió la compatibilidad del oleato de butilo, estearato de butilo, ricinoleato de butilo y el linoleato de metilo con PVC y el efecto plastificante que poseen sobre las propiedades físicas de este material. Los monoésteres fueron evaluados individualmente y en conjunto con DOP, Los primeros presentaron una limitada compatibilidad con el PVC en porcentajes menores al 10%, mientras que la mezcla de los monoésteres con DOP mejoraron la eficiencia de este plastificante así como la estabilidad de color del material. Se encontró que la incorporación de los ésteres de ácidos grasos proporcionó una mayor flexibilidad a menor temperatura y mayor estabilidad al calor que la observada en el PVC al que únicamente se añadió el DOP. Para llevar a cabo el estudio se utilizaron dos formulaciones, en la primera el contenido de plastificante varió entre 4-34% (únicamente DOP) con respecto a la resina y la segunda que se utilizó una concentración variable de los ésteres de ácidos grasos con un porcentaje de 4.5-29.5% combinada con una cantidad necesaria de DOP para alcanzar un 34% con respecto al total de la resina⁵. Los estudios evaluados fueron la compatibilidad, presencia de exudados, propiedades físicas, estabilidad al calor y a la luz.

Compatibilidad: la determinación de la compatibilidad del PVC en las formulaciones plastificantes se realizó tomando el tiempo de fusión durante la molienda y el tiempo de aparición de exudado después del moldeo. Los resultados de la prueba de fusión se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Registro del tiempo de fusión (min).

%	Estearato de butilo	Oleato de butilo	Ricinoleato de butilo	Linoleato de metilo	DOP
Formulación					
A					
4	3	2	2	2	1.5
9	5	3	2.5	2.5	1.5
14	-	7	2.5	2	0.5
19	-	-	5	2	0.5
24	-	-	5.5	2	0.5
29	-	-	--	2.5	0.5
34	-	-	-	3	0.5
Formulación (Total de plastificante 34%)					
B					
4.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
9.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
14.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-
19.5	2	1.5	1	0.5	-
24.5	3.5	12	3	1	-
29.5	-	-	7	2	-

La incompatibilidad total se indicó cuando no se registró tiempo de fusión entre la resina y el plastificante, todos los monoésteres evaluados registraron miscibilidad en alguna proporción con la resina.

Evaluación de exudados: se realizó mediante la inspección de las láminas (PVC-plastificantes) durante 14 meses y se encontró que ninguna de las láminas con una mezcla de monoésteres al 9% presentó exudados, continuando esta situación hasta por 12 meses.

Propiedades físicas: los datos obtenidos en los análisis de fuerza de tensión y porcentaje de elongación a la ruptura indicaron que se encontró un efecto muy similar en las dos formulaciones estudiadas (DOP únicamente y DOP-monoésteres). Se hace notar que en la formulación monoésteres-DOP con 4.5% se tuvo una ligera disminución en la fuerza de

tensión y un incremento en el porcentaje de elongación comparado con la formulación en la que únicamente se utilizó DOP por lo que existe una mejora en el efecto del plastificante.

Estabilidad al calor: los resultados de estabilidad a 160°C demostraron que en la formulación que incluyó la adición de los monoésteres se incrementó la estabilidad del material sobre la formulación que incluyó el DOP únicamente, dándose la mayor estabilidad del PVC en la formulación que incluyó el ricinoleato de butilo.

Estabilidad a la luz: en este estudio el material fue expuesto a luz UV considerando como efecto sobre el material un cambio de color. En la formulación que contenía un 4.5% de monoésteres se determinó que se igualó la estabilidad a la formulación que contenía solo DOP. Todas las muestras mostraron una coloración negra a las 20 horas de exposición. Estos resultados demuestran que los monoésteres provenientes de aceites vegetales mejoraron diversas propiedades en el PVC⁵.

R.A. Awl y colaboradores llevaron a cabo la síntesis y describieron las propiedades que tiene como plastificante del etil-acetal (EA) y di-metil acetal (DMA) como productos de la hidroformilación de FAME insaturados⁶³.

Los resultados reportados indican la fácil obtención de FAME hidroformilados procedentes de aceite de cártamo, lino y soya para luego ser transformados en mezclas de ésteres de acetal polifuncionales útiles como plastificantes para PVC. El tri-DMA y el tri-EA fueron utilizados como plastificantes agregando un contenido menor al 9% de monoacetales sobre la formulación de la resina pues de lo contrario estos investigadores reportaron la presencia de exudados. La investigación concluyó que la hidroformilación selectiva del oleato de metilo y su posterior acetilización mejora las propiedades del PVC a bajas temperaturas (mayor flexibilidad) sin embargo la mezcla de los EA y DMA no es lo suficientemente compatible con este polímero sintético para ser considerados como plastificantes primarios⁶³.

Chaudhary y colaboradores patentaron la formulación de un producto que se utiliza como plastificante para PVC y cuya base son los ésteres de ácidos grasos (FAME) acetilados, la relación sobre por ciento en peso del total de resina empleado es del 23%⁷¹.

Karl W. Waldbrunn reportó el uso de los metil o etil ésteres procedentes de fuentes naturales renovables como aceites vegetales, y grasas animales como plastificantes secundarios. Con estos compuestos elaboró los plastisoles que se utilizan preferiblemente como adhesivos, selladores o materiales para recubrimiento en la industria automotriz. Los plastisoles están formados por dispersiones de polímeros orgánicos con plastificantes. En este caso los etil y metil ésteres son calentados a altas temperaturas y son curados por enfriamiento para obtener finalmente el plastigel. Los plastisoles más utilizados son los que se dispersan en PVC. Sin embargo, también se tiene el uso en copolímeros de estireno y metacrilato, como selladores, recubrimientos, impregnado en materiales textiles y como aislantes en cables. Para estas formulaciones se reporta el uso de ésteres metílicos a partir del aceite de colza⁶⁶.

Wanderson B Almeida propuso el uso de una mezcla de 40 pcr de ésteres metílicos de ácidos grasos, 60 pcr de isobutil epoxi estearato, 90 pcr de carbonato de calcio como relleno, 1 pcr de estabilizador y 100 pcr de PVC. El avance de esta invención es que se evita el uso de plastificantes ftálicos que tienen consecuencia hacia la salud del ser humano y se logra un efecto similar en propiedades fisicomecánicas sobre el PVC⁶⁷.

Liu Ying y colaboradores patentaron un método para la síntesis de ésteres epoxi-metil clorados, los cuales tienen aplicación como plastificantes para compuestos orgánicos. Este tipo de plastificante tiene una buena compatibilidad con polímeros polares; además el método de obtención es de bajo costo y simple de realizar⁷⁴.

Andrés Cohen y colaboradores patentaron una fórmula que otorga al PVC una mayor estabilidad térmica y mayor duración de la resina y laminillas expuestas a la luz UV, la formulación incluye el uso de aceites vegetales como el de girasol, linaza, soya y *Jatropha curcas* que fueron transesterificados con alcohol metílico, empleando metóxido e hidróxido

de sodio como catalizador para posteriormente obtener un FAME epoxidado. La presencia del anillo epoxiránico presente en este bioplastificante neutraliza el HCl que puede formarse en el PVC provocado por la temperatura y la exposición a la luz UV⁷⁵.

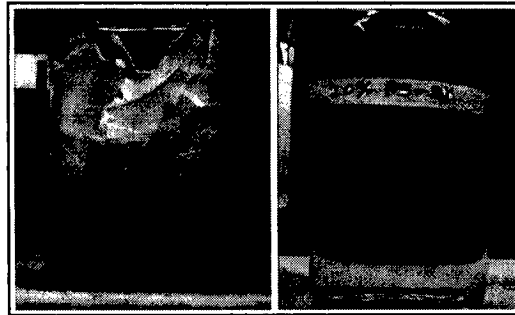
4.2. Empleo del biodiesel como co-aditivo en una mezcla con PS y concreto.

K C Coates realizó una evaluación del efecto que tienen las mezclas de ésteres metílicos procedentes del aceite de soya y poliestireno para su uso en concretos. Los ésteres metílicos procedentes del aceite de soya han sido utilizados como una alternativa renovable para la producción de biodiesel. Sin embargo, estos compuestos han demostrado tener aplicaciones promisorias como aditivo sobre el concreto. Las causas que ocasionan el deterioro del concreto son varias entre ellas se tiene la humedad y el transporte de fluido por los poros del concreto, el ingreso de iones cloruro y los daños provocados por los procesos de congelación-descongelación.

Actualmente diversos métodos han sido probados para reducir la presencia de fluidos en el concreto y lograr su preservación. En estos métodos se involucra el uso de técnicas de curado, membranas de recubrimiento y selladores de fisuras. Se conoce que el uso de aceite de lino (elemento hidrofóbico) en los pavimentos y sobre elementos de infraestructura (concreto) reduce la entrada de humedad⁶⁴.

En los estudios realizados por Coates se examinó una mezcla de PS con ésteres metílicos de soya (SME) teniéndose una buena solubilidad del PS en la mezcla (ver figura 14), y se comparó el efecto que tienen en las propiedades al ser agregadas al cemento como el esfuerzo compresivo, encogimiento, el ajuste y tiempo de hidratación, contenido de aire, velocidad de evaporación, la penetración de SME, absorción de agua y la penetración de cloruros. Se encontró que la mezcla PS-SME al ser incorporada en el concreto redujo el transporte de fluido en los poros y se obtuvo una disminución en la absorción de agua de un 85-93% comparado con la reducción de absorción empleando compuestos típicos (74-94%), para la prueba de cloruros se encontró una reducción del 77% en la penetración. Estos resultados tienen implicaciones directas sobre la durabilidad del concreto, por último

se reportó una reducción en el transporte del concreto en los sistemas de conducción, sin tener un impacto negativo en sus propiedades mecánicas⁶⁴.



(A)

(B)

Figura 14. (A)Disolución del poliestireno en SME. (B) Mezcla PS-SME 20%.

En base a la experimentación realizada se aprecia que el PS se disuelve fácilmente en SME aplicando calentamiento, las propiedades de esta disolución incrementaron la viscosidad y densidad original del SME (ver Figura 15).

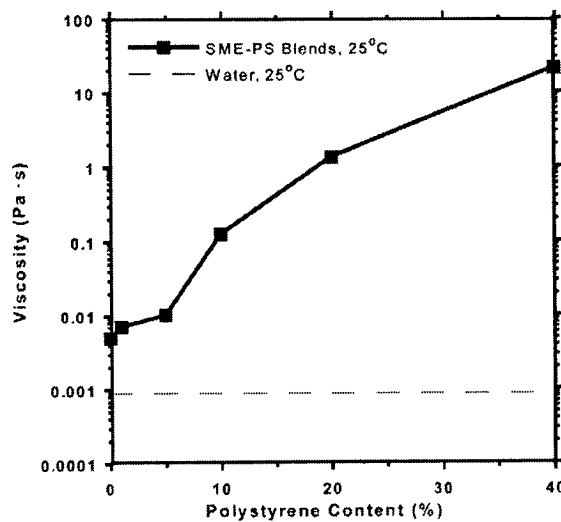


Figura 15. Medida de viscosidad de la mezcla PS-SME con un contenido variable de PS.

En la Figura 16 se muestra el resultado de absorción de humedad al añadir la mezcla PS-SME al 20% a placas de concreto.

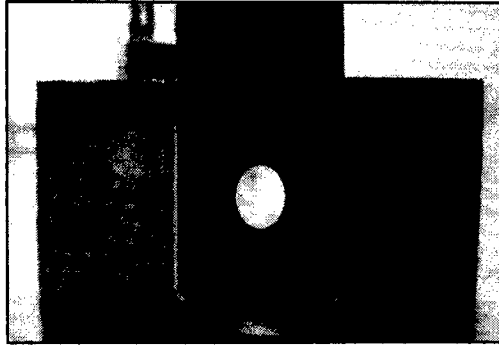


Figura 16. Resultado de prueba de encharcamiento en placas de cemento.

En bloque de la derecha se muestra el avance de humedad sobre toda la placa de cemento con 0% de mezcla de PS-SME mientras que en la placa de la izquierda solo se aprecia un reducido avance de la humedad, demostrándose con ello la potencial aplicación de los SME como aditivo en el cemento⁶⁴. La mezcla biodiesel-poliestireno para su uso en concreto ha sido patentada por Bernard Y. y colaboradores, el producto consiste en una mezcla no acuosa para el relleno de poros que comprende los ésteres metílicos de soya (palmitato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo, linoleato de metilo, linolenato de metilo) y el poliestireno en una proporción del 1-40% del total de la mezcla de la solución de ésteres metílicos. Una vez realizada la mezcla no acuosa se incorpora al concreto alcanzando en el mismo una proporción del 1.25-2.5%. Esto asegura que el concreto queda libre de agua y ayuda en su preservación⁷⁰.

4.3. Modificación de los componentes del biodiesel para la producción de polímeros de elevado peso molecular

S Madhusudhan reportó la síntesis y las propiedades que posee un aducto de FAME (Oleato de metilo)-Vinil trimetoxisilano con propiedades de uso en la industria de selladores. Los ésteres metílicos empleados en este estudio procedían del aceite de soya (oleato de metilo al 70% de pureza). Para la síntesis de los aductos se utilizó como iniciador un peróxido orgánico y elevada presión en el reactor. Las temperaturas empleadas en las diferentes reacciones comprendieron un rango de 180-260°C. Además se sintetizó un aducto (estearato de metilo-viniltrimetoxisilano) empleando una temperatura de 260°C con el mismo iniciador con el objetivo de determinar la eficiencia de injerto en los FAME

saturados. La cinética de adición del grupo silano fue determinada mediante cromatografía de gases (GC). Para determinar las conversiones se utilizó el método gravimétrico (iodométrico) y ^1H RMN en el destilado del producto de reacción. En la Figura 17 se muestra el espectro RMN del aducto estearato de metilo-viniltrimetoxisilano⁵⁹.

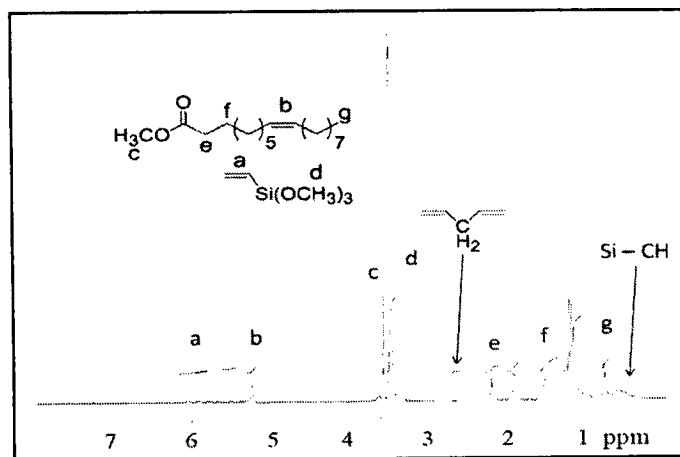


Figura 17. Espectro ^1H RMN del Oleato de metilo-Sililado con asignaciones correspondientes.

En el espectro RMN obtenido se detecta la presencia de grupos vinilo residual procedentes del grupo silano. Se determinó que el proceso de sililación de los FAME es muy similar al que se da empleando el aceite de soya sin esterificar. Sin embargo, el porcentaje de conversión es más alto empleando los FAME. En la Figura 18 se muestra la cinética de adición del grupo silano al FAME.

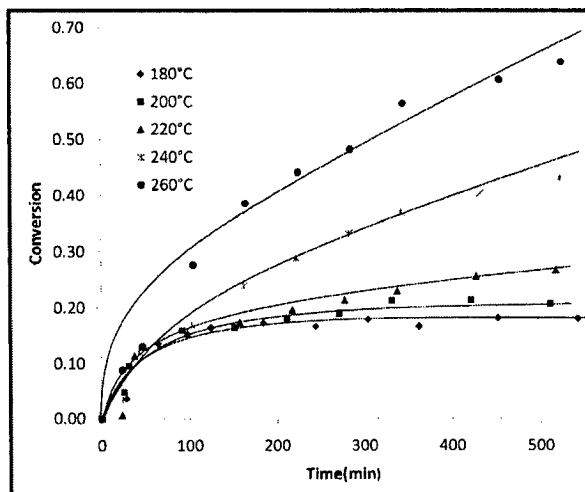


Figura 18. Cinética de conversión del oleato de metilo-silano mediante GC.

Posterior a la obtención de los FAME-sililados se realizó un proceso de curado vía húmeda con hidrólisis y su posterior condensación por lo que se obtuvo un contenido de gel de 72% al emplear el oleato de metilo mientras que para el estearato de metilo se obtuvo un contenido de gel de 64%. Los métodos reportados en este estudio ofrecen eficiencia y simplicidad para la síntesis y el curado de compuestos FAME-sililados para obtener productos útiles como recubrimientos y selladores⁶⁵.

P Shana y colaboradores sintetizaron por su parte un monómero procedente de los FAME capaz de formar un polímero de alto peso molecular, que puede ser empleado como adhesivo de presión sensitiva (PSA). Los PSA son indispensables en muchas de las actividades de nuestra vida diaria como ejemplo de ello están la cinta manejada por oficinistas, masking tape y post-it o notas, la mayoría de estos adhesivos proceden de monómeros de acrílico procedentes del petróleo (2-etilhexil acrilato, *n*- butil acrilato e isoctil acrilato). Para reducir la dependencia a los derivados poliméricos procedentes del petróleo es necesario investigar nuevas vías de síntesis para elaborar estos adhesivos a partir de fuentes renovables⁷.

En esta investigación se utilizó oleato de metilo el cual fue modificado químicamente en dos pasos, primeramente la insaturación presente en este monoéster facilitó la epoxidación

con peróxido de hidrógeno y ácido fórmico, de esta manera se obtuvo el FAME-epoxidado que tiene luego la facilidad de reaccionar con ácido acrílico, la monoinsaturación presente en este monómero (FAME-acrilado) facilita la formación de polímeros lineales que son componentes necesarios en las formulaciones para adhesivos. En la Figura 19 se muestra la epoxidación del FAME.

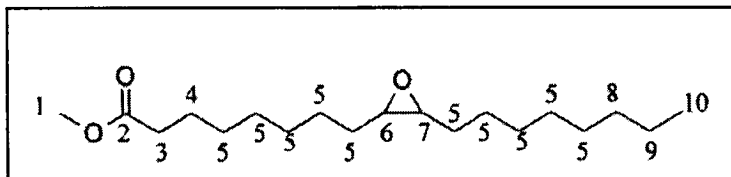


Figura 19. Estructura molecular del oleato de metilo-epoxidado.

Una vez obtenido el oleato de metilo acrilado (AMO), Se realizó un estudio que involucró la determinación de la temperatura de transición vítrea (Tg) dando como resultado un valor de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acuerdo a mediciones hechas en un equipo de DSC. Este valor de Tg registrado es muy similar al que poseen los PSA derivados del petróleo, ejemplo de ello es la Tg para el n-butil acrilato y el 2-etil-hexilacrilato de -52 y $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Se requieren temperaturas de transición vítrea menores a la ambiente para que los polímeros utilizados como PSA formen rápidamente un enlace adhesivo con el sustrato. En la Figura 20 se observa el monómero AMO sintetizado⁷.

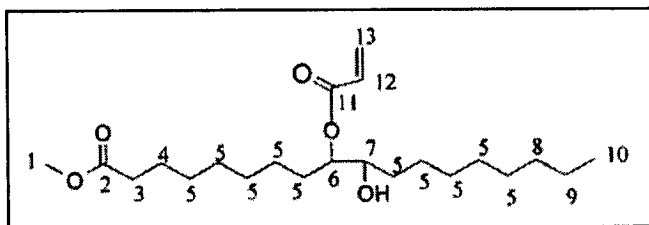


Figura 20. Estructura molecular del monómero AMO.

Otros estudios incluyen la utilización de FAME como materia prima para la obtención de polímeros. M Desroches y colaboradores reportaron la modificación química de FAME en la que se contempla la reacción de ésteres metílicos de aceite de colza con etilenglicol resultando en la formación del FAME hidroxilado, para después ser injertado con 2-

mercaptoetanol iniciando el acomplamiento tiol-ene con luz UV. En condiciones leves de reacción conduce finalmente a un poliol con doble funcionalidad el cual se polimeriza con el metilendifenil-4,4'-diisocianato (MDI) produciendo un material polimérico semejante en propiedades térmicas al poliuretano. En la Figura 21 se muestra la estructura molecular del diol obtenido de la reacción del FAME con etilenglicol y su posterior injerto con 2-mercaptoetanol⁷³.

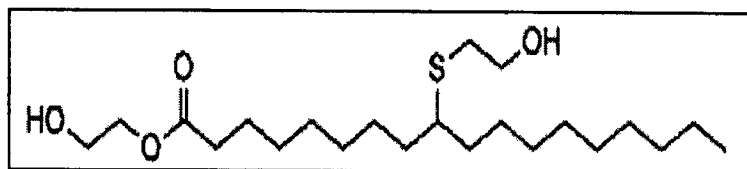


Figura 21. Éster etilenglicolado injertado con 2-mercaptoetanol.

Se encontraron en artículos recientes más estudios sobre la obtención de polímeros de alto peso molecular como los reportados por Liu Yun y colaboradores que sintetizaron poliamidas partiendo de la modificación química de dímeros de ésteres metílicos procedentes del biodiesel. Para la síntesis de los dímeros FAME emplearon bentonita como catalizador y LiCl 0.08%, la reacción se llevó a cabo una temperatura controlada de 220 °C obteniendo un rendimiento del 75.2%. La resina de poliamida obtenida se agregó a una resina epóxica de curado, encontrando una mejora en la resistencia al impacto, mayor estabilidad térmica y mejores propiedades para el procesado de la resina epóxica⁷⁶.

Jiang Zhu y colaboradores señalan como una potencial alternativa de bajo costo la utilización de resinas provenientes de los ésteres metílicos de ácidos grasos de aceite de soya. La estructura de estos compuestos puede ser entrecruzada, obteniéndose un polímero con buenas propiedades de flexibilidad y de elongación⁷⁷.

La utilización de los ésteres metílicos (biodiesel) se ha aplicado incluso para la obtención de nuevos biomateriales. Abdelkrim Kadib y colaboradores sintetizaron un material híbrido (orgánico-inorgánico) funcionalizando los FAME con sílica. Las unidades repetitivas de

este material se basan en la unión por enlaces covalentes del éster-10-undeceno metil éster con unidades cíclicas y acíclicas de metilsiloxano por el método de polimerización sol-gel. Estos investigadores reportaron la formación de nanocompuestos anfifílicos observados por medio de TEM y DLS. Este material presenta una incomparable flexibilidad e hidrofobicidad que incrementan su estabilidad a la hidrólisis y a temperaturas altas. La aplicación de estos nuevos estudios que involucran el uso de ésteres metílicos (biodiesel) ampliará aun más las aplicaciones de estos compuestos en la nanoquímica y el área de biomateriales⁷⁸.

5. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

La utilización del biodiesel como recurso energético sustituto del diesel derivado del petróleo es muy atractiva tomando en cuenta, las diversas ventajas ecológicas que posee. Sin embargo, el estudio de la funcionalidad de estos compuestos amplía aun más el panorama para otras aplicaciones de estos componentes en muy diversas áreas como la polimérica. En polímeros se ha utilizado como plastificante, lubricante, adhesivo, recubrimientos y aditivo sellador en formulaciones poliméricas para concreto. Recientemente las modificaciones químicas que se han realizado a los ésteres metílicos (biodiesel) como la epoxidación, hidroxilación, sulfonación, sililación y la funcionalización han tenido como resultado nuevos polímeros y la creación de nuevos productos que sustituyen y reducen la dependencia de materias primas que proceden del petróleo.

Por tanto cabe la posibilidad que con las diferentes rutas de modificación y síntesis que a la fecha están siendo investigadas se tenga una amplia gama de nuevos materiales así como aditivos en los cuales el biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos) forme parte constitutiva.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La utilización del biodiesel como aditivo o sustituto del diesel proveniente del petróleo se ha vuelto muy atractiva en los últimos años debido al costo, la escasez y las emisiones contaminantes que éste genera. Sin embargo las investigaciones que se pueden realizar a este biocombustible y en particular a los compuestos que lo conforman (ésteres metílicos) aún se encuentran en desarrollo. Este recurso procedente de fuentes renovables puede ser aplicado como éster metílico o modificado químicamente para ayudar a mejorar algunas propiedades de los materiales poliméricos como la plastificación en el caso del PVC, además con la modificación química del biodiesel pueden formarse polímeros de alto peso molecular con propiedades adhesivas, selladoras o como recubrimientos.

Es por tanto que se recomienda seguir la investigación tanto de las propiedades químicas que poseen cada uno de los aceites que son transesterificados así como las posibles vías de síntesis para generar nuevos polímeros que dentro de sus propiedades pueden ser biodegradables, de menor costo y con mejores propiedades que los que se obtienen del petróleo.

7. NOMENCLATURA

AMO	Oleato de metilo acrilado.
ASA	Compuestos anhídridos alquenil succínicos.
ASI	Instituto Austriaco de Estandarización.
ASTM	American Society for Testing and Material Standar.
BTU/lb	Unidades térmicas Británicas por libra.
Ba(OH)₂	Hidróxido de barrio.
C	Carbono.
°C	Grado Celsius.
CaO	Óxido de calcio.
CH₃OH	Metanol.
CH₃COOCH₃	Acetato de metilo.
Cu	Cobre.
DLS	Análisis dinámico de dispersión de luz.
DMA	di-Metil acetal.
DOP	di-Octiftalato.
EA	Etil acetal.
EU	Unión Europea.
EUA	Estados Unidos de América.
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos.
Fe₂O₃	Óxido de fierro (III).
gr	Gramo.
GC	Cromatografía de gases.
H	Hidrógeno.
HCl	Ácido clorhídrico.
Hg	Mercurio.
¹H RMN	Resonancia magnética nuclear de protón.
°K	Grado Kelvin.
Kg	Kilogramo.
K₂CO₃	Carbonato de potasio.
KOH	Hidróxido de potasio.
m³	Metro cúbico.
Mg	Miligramo.
ml	Mililitro.
Mm	Milímetro.
mm²	Milímetro cuadrado.
MgO	Óxido de magnesio.
MPa	Mega Pascal.
Na	Sodio.
Na₂CO₃	Carbonato de sodio.
NaOH	Hidróxido de sodio.
NaOMe	Metóxido de sodio.
O	Oxígeno.
pcr	Partes por cien de resina.
Pb	Plomo.

PS	Poliestireno.
PSA	Adhesivo de presión sensitiva.
%	Por ciento.
PVC	Policloruro de vinilo.
S	Segundo.
SME	Ésteres metílicos de soya.
Sn	Estaño.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
wt %	Por ciento en peso.
ZnO	Óxido de zinc.

8. REFERENCIAS

1. Mittelbach M, Remschmidt C Biodiesel—the comprehensive handbook (2004), M Mittelbach, Graz, Austria.
2. Bryan R. Moser. Biodiesel production, properties, and feedstocks. In *Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant* (2009), 45, 229–266.
3. Chisti Y Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Adv* (2007), 25, 294–306.
4. Foidl N, Foidl G, Sanchez M, Mittelbach M, Hackel S *Jatropha Curcas L. As a source for the production of biofuel in Nicaragua. Bioresour Technol* (1996), 58, 77–82.
5. G. R. Rieser, F. W. Bloom and L. P. Witnauer, R. Evaluation of Butyl Stearate, Butyl and Methyl Linoleate as Poly(vinyl Chloride) Plasticizers. (1963), 41. *The Journal of The American Oil Chemist Society*.
6. M. Singh, J. Milano, E. S. Stevens, R. D. Ashby, D. K. Y. Solaiman Gelatin films plasticized with a simulated biodiesel coproduct stream. *Express Polymer Letters*. (2009), Vol.3, No.4, 201–206.
7. Shana P. Bunker, Richard P. Wool. (2001), *Synthesis and Characterization of Monomers and Polymers for Adhesives from Methyl Oleate*.
8. D.A.TA., “Additives for plastics”, edition 1 (1987), 2-5.
9. Pedro Nel Benjumea Hernández. John Ramiro Agudelo Santamaria. Luis Alberto Rios .Biodiesel: producción, calidad y caracterización. 1 Edición (2009), 1-2. Universidad de Antioquia.
10. Haga N. Vegetable Oils as fuels in diesel generating sets (2004). 10a Conferencia Internacional Ambiental. Estambul.
11. Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* (2008), 49, 2106–2116.
12. Chavanne G. Sur un mode d’utilisation possible de l’huile de palme a` la fabrication d’un carburant lourd. (A method of possible utilization of palm oil for the manufacture of a heavy fuel) *Bull Soc Chem*. (1942), 19, 52–58.
13. Bruwer JJ, van d Boshoff B, Hugo FJC, Fuls J, Hawkins C, van der Walt AN, Engelbrecht A, du Plessis LM (1980) The utilization of sunflower seed oil as a

- renewable fuel for diesel engines. Nat Energy Symp, ASAE, Kansas City, MO.
14. Angel Gil Hernandez. Maria Dolores Ruiz López. Tratado de nutrición. Tomo II. Composición y calidad nutritiva de los alimentos. 2 edición Panamericana (2010), 18-19.
 15. Gunstone, F., Fatty Acid and Lipid Chemistry (1996), Glasgow: Blackie Academic & Professional.
 16. Biodisel, producción, calidad y caracterización. Pedro Nel Benjumea Hernandez. John Ramiro Agudelo Santa Maria. Luis Alberto Rios. Editorial universidad de antioquia. Colombia (2009), 1-10.
 17. Gunstone, F., Fatty Acid and Lipid Chemistry (1996) Glasgow: Blackie Academic & Professional.
 18. Ying Xia. Biorenewable polymeric materials from vegetable oils (2011), Iowa State University, 1-2.
 19. M. N. Belgacem and A. Gandini, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, eds. M. N. Belgacem and A. Gandini, Elsevier, Amsterdam (2008), 39-66.
 20. Oil seeds: World Market and Trade; United States Department of Agriculture (2009), 35.
 21. Richard P. Wool and Shrikant N. Khot, Bio-Based Resins and Natural Fibers University of Delaware (2001), Vol 21, 184-193.
 22. A. Demirbas. Energy Sources, Part A: Recovery Util Environ Eff (2010), 32, 628-636.
 23. Baumann, H., et al., Angewandte Chemie-International Edition in English, (1988), 27, 41-62.
 24. Ma, F., and M.A. Hanna, Biodiesel Production: A Review, Bioresource. *Technol.* (1999), 70, 1-15.
 25. Pacific Biodiesel Inc. (2007). www.pacificbiodiesel.com
 26. ASTM Standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels. In: Annual Book of ASTM Standards, ASTM International (2008). West Conshohocken, Method D6751-08.
 27. Zhang, Y., Dub, M.A., McLean, D.D., Kates, M. Biodiesel production from waste

- cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour Technol* (2003), 90, 229–240.
28. Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* (1987), 66, 372-1378.
 29. Allegan, T.L., McCormick, R.L. Analysis of coconut-derived biodiesel and conventional diesel fuel samples from the Philippines. Milestone Report *NREL/MP-540-38643* (2006). National Renewable Energy Laboratory U.S. Department of Energy. Washington, DC. EEUU.
 30. Canoira, L., Alcántara, R., García-Martínez, M.J., Carrasco J. Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel. *Biomass and Bioenergy* (2006), 30, 76-81.
 31. Kalscheuer, R., Stölting, T., Steinbüchel, A. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production. *Microbiol* (2006), 152, 2529-2536.
 32. Stöveken, T., Steinbüchel, A. Bacterial acyltransferases as an alternative for lipase-catalyzed acylation for the production of oleochemicals and fuels. *Angewandte Chemie (Intl. Edition)* (2008), 47, 3688-3694.
 33. Ben-Amotz, A., Tornabene, T.G., Thomas, W.H. Chemical profiles of selected species of microalgae with emphasis on lipids. *J. Phycol.* (1985), 21, 72-81.
 34. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresour. Technol.* (2003), 90, 229-240.
 35. Congress, 110th United States. (2007), "Energy Independence and Security Act of 2007." House Bill H.R.6.
 36. Cardone, M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Seggiani, M., Vitolo, S. *Brassica carinata* as an alternative crop for the production of biodiesel in Italy: Agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. *Biomass Bioenergy* (2003), 25, 623-636.
 37. Basu, H.N., Norris, M.E. Process for the production of esters for use as a diesel fuel substitute using non-alkaline catalyst. U.S. Patent 5,525,126 (1996), Washington, DC. EEUU.
 38. Graboski, M.S., McCormick, R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels

in diesel engines. *Prog Energy Combust Sci* (1998), 24, 125-164.

39. Freedman, B., Butterfield, R.O. & Pryde, E.H., Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc* (1986), 63, 1375-1380.
40. Stirton, A.J., in "Bailey's Industrial Oil and Fat Products," 3rd Edition, Edited by D. Swern, John Wiley & Sons, New York.
41. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., "biodiesel fuel production by transesterification of oils", *Journal of Bioengineering*, (2001), 92, 5, 405-416.
42. Freedman, B., Pryde, E.H. & Mounts, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J.Am. Oil Chem. Soc* (1984), 61, 1638-1643.
43. Schuchardt U., Sercheli, R. & Matheus, R., Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.* (1998) 9, 199-210.
44. C Vengroš, J & Považanec, F. Production and treatment of a rapeseed oil methyl esters as an alternative fuels for biodiesel engines. *Biosource Technology*. (1995), 145-152.
45. Schuchardt, U.; Vargas, M.; Gelbard, G., "Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes", *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* (1996), 109, 37-44.
46. Leclercq, E.; Finiels, A, M.; Moreau, C., "transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalyst" *Journal of American Oil Chemist Society* (2001), 78, 1161-1165.
47. Peterson, C.; Sacarra W., "Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalyst" *Journal of American Oil Chemist Society* (1996), 61, 1462-1597.
48. Saka, S.; Kusdiana, D., "Biodiesel fuel from rapeseed oil prepared in supercritical methanol" *Fuel* (2001), 80, 225-231.
49. Sercheli, R., Vargas, R.M. & Schuchardt, U. Alkyl guanidine catalyzed heterogeneous transesterification of soybean oil. *J.Am. Oil Chem. Soc* (1999) 76, 1207-1210.
50. Mittelbach M. Lipase catalysed alcoholysis of sunflower oil. *J Am. Oil Chem. Soc* 67, 3, 168-170.
51. Lu, J.K., Nie, K.L., Xie, F., Wang, F., Tan, T.W.: Enzymatic synthesis of fatty acid

- methyl esters from lard with immobilized *Candida* sp. *Process Biochem* (2007). 42, 1367–1370.
52. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T.L.; “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetables oils”, *Journal of American Oil Chemist Society* (1984), Vol 61, 1638-1643.
 53. Noureddini, H.; Zhu, D., “Kinetics of transesterification of soybean oil”, *Journal of American Oil Chemist Society* (1997), 74, 1457-1462.
 54. Leyes, C.E., in "Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," Volume 8, 2nd Edition, Edited by A. Standen, John Wiley & Sons, New York (1965), 313-356.
 55. Ocampo. Transesterificación de aceite de palma con metanol. Trabajo de grado (ingeniero químico) (2001). Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Bogotá.
 56. Bouaid, A., Díaz, Y., Martínez, M., Aracil, J. and Froment, G.F., Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material. En: *Catalysis today* (2005), 106, 193-196.
 57. Negi, D., Sobotka, F., Kimmel, T., Wozny, G., Schomocker, R (2006), *Journal of American Oil Chemists Society*.
 58. Bastioli C., Bellotti V., Cella G. D., Del Giudice L., Montino S., Perego G.: Biodegradable polymeric compositions comprising starch and a thermoplastic polymer. U.S. Patent (2007) 7176251, USA.
 59. Madhusudhan Srinivasan. “Synthesis properties and applications of bio-based materials”. *Materials Science and Engineering*. Number: 3433727 (2010), 163-189.
 60. Bunker, S.P. and R.P. Wool, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* (2002), 40, 451-458.
 61. Biofuels Platform Production of biodiesel in the EU. (2008). [http:// www.biofuels-platform.ch/en/infos/eu-biodiesel.php](http://www.biofuels-platform.ch/en/infos/eu-biodiesel.php). Accessed 22 Nov 2008
 62. J.-H. Ng. Hoon Kiat. S. Gan. Recent trends in policies, socioeconomy and future directions of the biodiesel industry. *Clean Techn Environ Policy* (2010), 12, 213–238.
 63. R.A. Awl, E.N. Frankel, and E.H. Pryde (1963). Ethylene and Dimethyl Acetals from Hydroformylated Linseed, Soybean, and Safflower Methyl Esters as Plasticizers for

Polyvinyl Chloride.

64. Kevin Christopher Coates .Evaluation of Soy Methyl Ester Polystyrene Blends for Use in Concrete. Purdue University (2008) West Lafayette, Indiana.
65. Madhusudhan Srinivasan. “Synthesis properties and applications of bio-based materials”. Materials Science and Engineering. Number: 3433727 (2010), 170-189.
66. United States Patent. Application Publication. Karl Wesch Waldbrunn (DE) (2001), US/ 0044486A1.
67. United States Patent. Application Publication. Wanderson Bueno de Almeida. (BR). (2006), US 2006/0135666A1.
68. Srivastava, A., and R. Prasad, Rheological Behaviour of Fatty Acid Methyl Esters, Indian J. Chem. Technol (2001), 8, 473–481.
69. Lowitz, D., and J. Spencer, Temperature–Pressure Effects on the Viscosity of Several Higher Hydrocarbons, J. Chem. Phys (1959), 30, 73–83.
70. United States Patent. Application Publication. Bernard Y. Tao et al. (US) (2012), US 2012/0108705 A1.
71. United States Patent. Application Publication. Chaudhary et al. (US). (2011), 154:435780 AN 2011:436949.
72. United States Patent. Application Publication. Frenkel et al. U.S. (2011), CODEN: USXXAM US 7951766 B1 20110531.
73. Myriam Desroches, Sylvain Caillol, Re´mi Auvergne and Bernard Boutevin. Synthesis of pseudo-telechelic diols by transesterification and thiol-ene coupling. European Journal of Lipid Science and technology (2012), 114, 84–91.
74. Liu, Ying; Wang, Zhengping; Wang, Tingting; Chen, Tailong.(Guangzhou University.Rep. China). Faming Zhuanli Shenqing.(2011), CODEN: CNXXEV CN 101948449 A 20110119 Patent. Application: CN 2010-10283862 20100915. Priority: CN 2010-10283862 20100915. CAN 154:183668. AN 2011:92639.
75. United States Patent Application. Andres cohen Barki. Nicolas Ramirez de Arellano Aburto. Aldimir Torres Arenas. Patent Number 20100010127 (2010). Issued A1.
76. Liu Yun; Xin Hong Ling; Yan Yunjun; Xu Li. Preparation of dimeric fatty acid methyl esters and their polyamides from biodiesel. College of Life Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

- 430074, China. (2010), 37, 106-112.
77. Jiang Zhu. K. Chandrashekhara. Virgil Flanigan. Shubhender Kapila. Curing and mechanical characterization of a soy-based epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science* (2004), 91, 3513–3518.
 78. Abdelkrim El Kadib , Nadia Katir , Nathalie Marcotte , Karine Molvinger , Annie Castel , Pierre Rivière and Daniel Brunel. Nanocomposites from natural templates based on fatty compound-functionalised siloxanes. *J. Mater. Chem* (2009), 19, 6004-6014.
 79. Seiichi Kawahara, Naoyuki Nishiyama, Takashi Kakubo, Yasuyuki Tanaka. Origin of Characteristic Properties of Natural Rubber—Synergistic Effect of Fatty Acids on Crystallization of cis-1,4-Polyisoprene: I, Saturated and Unsaturated Fatty Acids. *Rubber Chemistry and Technology*: September (1996), 69, 600-607.
 80. Dunn, R. O. Alternative jet fuels from vegetable-oils (2001), *Trans ASAE* 44, 1151-757.