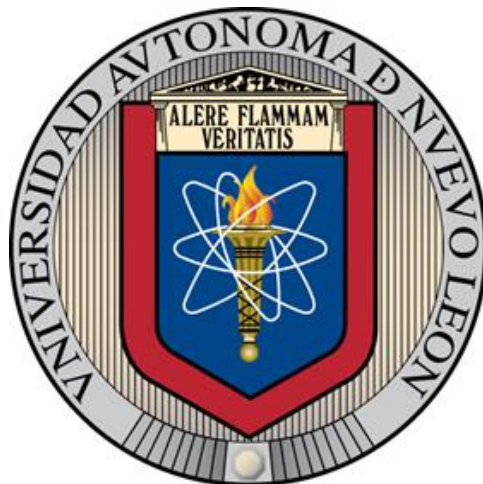


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**ANÁLISIS DEL EFECTO DE MEZCLA DE FRACCIONES MÁSICAS DE  
ÁCIDOS GRASOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON  
PROPIEDADES HOMOGÉNEAS Y LA EVALUACIÓN DE SUS  
PROPIEDADES**

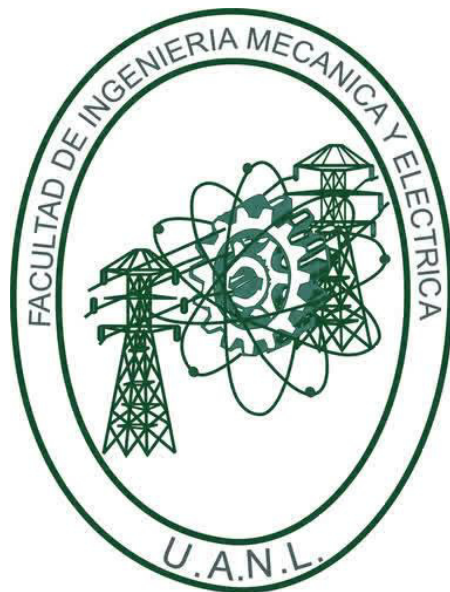
**POR**

**EDUARDO AZAREEL QUINTANAR ALVARADO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE**

**AGOSTO, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**ANÁLISIS DEL EFECTO DE MEZCLA DE FRACCIONES MÁNICAS DE  
ÁCIDOS GRASOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON  
PROPIEDADES HOMOGÉNEAS Y LA EVALUACIÓN DE SUS  
PROPIEDADES**

**POR**

**EDUARDO AZAREEL QUINTANAR ALVARADO**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN  
EN ENERGÍAS TÉRMICA Y RENOVABLE**

**AGOSTO, 2017**

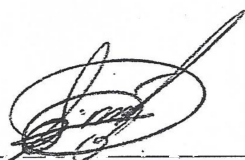
# Universidad Autónoma de Nuevo León

## Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica

### Subdirección de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis ANÁLISIS DEL EFECTO DE MEZCLA DE FRACCIONES MÁSCAS DE ÁCIDOS GRASOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON PROPIEDADES HOMOGÉNEAS Y LA EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES, realizada por el alumno Eduardo Azareel Quintanar Alvarado, con número de matrícula 1425407, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Energías Térmica y Renovable.

El Comité de Tesis



Dr. Simón Martínez Martínez

Director



M.C. Jaime Armendáriz Velázquez

Co-Director



Dr. Santos Méndez Díaz

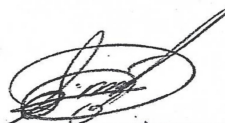
Revisor



Azael Jesús Cortes Capetillo

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, noviembre de 2017

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>Resumen</b>	<b>xv</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	2
1.2. Situación energética mundial . . . . .	3
1.3. Antecedentes . . . . .	5
1.4. Hipótesis . . . . .	7
1.5. Objetivo general . . . . .	7
1.6. Objetivos específicos . . . . .	7
<b>2. Marco teórico</b>	<b>9</b>
2.1. La biomasa como fuente de energía . . . . .	10
2.2. Tecnologías para la producción del biodiesel . . . . .	12
2.2.1. Transesterificación ácida . . . . .	12
2.2.2. Transesterificación alcalina . . . . .	12
2.2.3. Transesterificación enzimática . . . . .	13

---

2.2.4. Alcohol supercrítico (ausencia de catalizador) . . . . .	13
2.3. Calidad y Normalización del biodiesel . . . . .	15
2.3.1. Densidad . . . . .	15
2.3.2. Viscosidad . . . . .	16
2.3.3. Contenido de agua (humedad) . . . . .	16
2.3.4. Índice de Yodo . . . . .	16
2.3.5. Índice de acidez . . . . .	17
2.3.6. Punto de inflamación . . . . .	17
2.3.7. Numero de cetano . . . . .	18
2.3.8. Contenido en FAMES . . . . .	18
2.3.9. Corrosión de lámina de cobre . . . . .	19
2.3.10. Estabilidad a la oxidación . . . . .	19
2.3.11. Éster de metilo de ácido linoleico . . . . .	20
2.3.12. Ésteres de metilo poliinsaturados ( $\geq 4$ enlaces dobles) . . . . .	20
2.3.13. Contenido de metanol . . . . .	21
2.3.14. Contenido de monoglicéridos y diglicéridos . . . . .	21
2.3.15. Contenido de triglicéridos . . . . .	21
2.3.16. Glicerol libre . . . . .	22
2.3.17. Glicerol total . . . . .	22
2.3.18. Contaminación total . . . . .	23

---

2.3.19. Contenido de cenizas sulfatadas . . . . .	23
2.3.20. Contenido de azufre . . . . .	23
2.3.21. Metales dl grupo I (Na+K) . . . . .	24
2.3.22. Metales del grupo II (Ca+Mg) . . . . .	25
2.3.23. Contenido de fósforo . . . . .	25
2.4. Biodiesel . . . . .	26
2.4.1. Ventajas del biodiesel frente al diésel . . . . .	28
2.4.2. Materias primas de producción . . . . .	29
2.4.3. Oliva ( <i>Olea europaea</i> L.) . . . . .	32
2.4.3.1. Cártamo ( <i>Carthamus tinctorius</i> ) . . . . .	33
2.4.3.2. Soya ( <i>Glycine Max</i> ) (García Gutiérrez, 2006) . . . . .	35
2.4.3.3. <i>Jatropha</i> ( <i>Jatropha curcas</i> ) . . . . .	37
2.4.3.4. Cacahuete ( <i>Arachis hypogaea</i> . . . . .	39
2.4.3.5. Maíz ( <i>Zea mays</i> ) . . . . .	39
2.4.3.6. Uva ( <i>Vitis Vinifera</i> . . . . .	41
2.4.3.7. Aguacate ( <i>Persea americana</i> ) . . . . .	41
2.4.3.8. Higuera ( <i>Ricinus communis</i> L.) . . . . .	43
2.4.3.9. Cacahuete ( <i>Arachis hypogaea</i> L.) . . . . .	43
2.4.4. Producción de biodiesel . . . . .	44
2.4.4.1. Transesterificación . . . . .	44

---

2.4.5. Cromatografía de gases . . . . .	46
2.4.5.1. Columna cromatográfica . . . . .	47
2.4.5.2. Cromatograma . . . . .	47
2.4.6. Espectrometría de masas . . . . .	48
2.4.6.1. Espectro de masas . . . . .	49
<b>3. Metodología</b>	<b>51</b>
3.1. Obtención de materia prima . . . . .	52
3.2. Analisis de materia prima . . . . .	53
3.2.1. Determinación del % de acidez . . . . .	53
3.3. Transesterificación . . . . .	54
3.4. Preparación de muestras . . . . .	56
3.5. Determinación de la composición química . . . . .	56
3.5.1. Columna cromatografía . . . . .	57
3.5.2. Programa utilizado para cromatografía . . . . .	57
3.5.3. Preparación de muestras . . . . .	58
3.5.4. Cuantificación de compuestos . . . . .	59
3.6. Determinación de propiedades . . . . .	60
3.6.1. Propiedades químicas . . . . .	60
3.6.1.1. peso molecular del acido graso y biodiesel. . . . .	60
3.6.1.2. Fracción molar y numero de átomos . . . . .	60

---

3.6.1.3.	Peso molecular del aceite . . . . .	61
3.6.2.	Propiedades físicas . . . . .	61
3.6.2.1.	Densidad . . . . .	61
3.6.3.	Propiedades termodinámicas . . . . .	63
3.6.3.1.	Calor específico . . . . .	64
3.6.3.2.	Entalpía de formación estándar . . . . .	65
3.6.3.3.	Entalpía de formación respecto a la temperatura . . . . .	65
3.6.3.4.	Valores críticos . . . . .	66
3.6.3.5.	Factor acéntrico . . . . .	66
3.6.3.6.	Entalpia de vaporizacion . . . . .	67
3.6.3.7.	Poder calorífico . . . . .	68
3.6.3.8.	Poder calorífico inferior a presion constante . . . . .	68
3.6.3.9.	Poder calorífico inferior a volumen constante . . . . .	69
3.6.3.10.	Poder calorífico superior a volumen constante . . . . .	69
3.6.3.11.	ÍNDICE DE YODO . . . . .	69
3.6.3.12.	Número de cetano . . . . .	70
3.6.3.13.	Dosado estequiometrico . . . . .	70
3.7.	propiedades de caracterización API . . . . .	71
3.7.1.	Flash point . . . . .	71
3.7.2.	Pour point . . . . .	71



ÍNDICE GENERAL	X
3.7.3. Aniline point . . . . .	72
3.7.4. Smoke point . . . . .	73
3.7.5. Freezing point . . . . .	73
3.7.6. Cloud point . . . . .	74
<b>4. Resultados</b>	<b>75</b>
4.1. Cromatogramas y perfil de ácidos grasos . . . . .	76
<b>5. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>6. Trabajos Futuros</b>	<b>84</b>
<b>Referencias</b>	<b>85</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

1.1. Participación de los diversos tipos de energía en el consumo mundial en el año 2014, (REN21, 2016). . . . .	3
2.1. Estructura de triglicérido. . . . .	27
2.2. Ácido graso saturado. . . . .	27
2.3. Ácido graso insaturado. . . . .	28
2.4. Árbol de olivo. . . . .	32
2.5. Fruto de olivo. . . . .	33
2.6. Planta de Cártamo. . . . .	33
2.7. Semilla de Cártamo. . . . .	34
2.8. Planta Soya. . . . .	35
2.9. Semilla de Soya. . . . .	36
2.10. Planta de Jatropha. . . . .	37
2.11. Semilla de Jatropha Curcas. . . . .	38
2.12. Planta de Maíz. . . . .	39
2.13. Grano de Maíz. . . . .	40

---

2.14. Árbol de aguacate. . . . .	41
2.15. Fruto y semilla de aguacate. . . . .	42
2.16. Reacciones implicadas en la transesterificación, adaptado de García & Garcí (2006). . . . .	45
2.17. Reacción de saponificación adaptado de García & Garcí (2006). . . . .	46
2.18. Esquema de un cromatógrafo de gases. . . . .	47
2.19. Cromatograma esquemático. Adaptado de Harris (2007). . . . .	48
3.1. Plancha marca CORNING modelo PC620D. . . . .	55
3.2. Embudo de separación . . . . .	55
3.3. Espectrómetro de masas modelo CLARUS SQ 8 GC/MS. . . . .	56
4.1. Cromatograma obtenido de biodiesel de aceite de oliva. . . . .	76

# ÍNDICE DE TABLAS

---

2.1. Comparación entre parámetros para diésel (EN-590) y biodiesel (EN-14214) para siete parámetros. . . . .	26
2.2. Perfil de ácidos grasos de distintos aceites. . . . .	31
3.1. Nomenclatura y aceites de conversión . . . . .	52
3.2. Materiales y reactivos para determinación de acidez . . . . .	53
3.3. Características de la columna cromatográfica . . . . .	57
3.4. Parámetros de funcionamiento del cromatógrafo de gases . . . . .	58
3.5. Propiedades determinadas con método de Joback . . . . .	63
3.6. Contribución de grupos funcionales para la determinación del calor específico . . . . .	64
3.7. Contribución de grupos funcionales para la temperatura de ebullición, temperatura crítica y presión crítica . . . . .	67
4.1. Perfil de ácidos grasos de B-ajo . . . . .	77
4.2. Perfil de ácidos grasos de B-Cartamo . . . . .	77
4.3. Perfil de ácidos grasos de B-Aguacate . . . . .	77

---

4.4. Perfil de ácidos grasos de B-Canola . . . . .	78
4.5. Perfil de ácidos grasos de B-Uva . . . . .	78
4.6. Perfil de ácidos grasos de B-Mantecau . . . . .	78
4.7. Perfil de ácidos grasos de B-Oliva . . . . .	79
4.8. Perfil de ácidos grasos de B-Jatropha . . . . .	79
4.9. Perfil de ácidos grasos de B-Aceite usado . . . . .	79
4.10. Perfil de ácidos grasos de B-Higuerilla . . . . .	80
4.11. Perfil de ácidos grasos de B-Coco . . . . .	80
4.12. Perfil de ácidos grasos de B-Maiz . . . . .	80
4.13. Perfil de ácidos grasos de B-Cebo res . . . . .	81
4.14. Perfil de ácidos grasos de B-Manteca cerdo . . . . .	81
4.15. Perfil de ácidos grasos de B-Cacahuate . . . . .	82
4.16. Perfil de ácidos grasos de B-Linaza . . . . .	82

# RESUMEN

---

Eduardo Azareel Quintanar Alvarado.

Candidato para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Energías Térmica y Renovable.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

Título del estudio: **ANALISIS DEL EFECTO DE MEZCLA DE FRACCIONES MASICAS DE ACIDOS GRASOS PARA LA PRODUCCION DE BIODIESEL CON PROPIEDADES HOMOGENAS Y LA EVALUACION DE SUS PROÍEDADES..**

Número de páginas: 85.

**OBJETIVOS Y MÉTODO DE ESTUDIO:** Establecer las fracciones adecuadas de metil ester de ácidos grasos para la producción de biodiesel, el cual tendrá propiedades transferidas de los triglicéridos iniciales, obteniendo una mezcla que reporte propiedades homogéneas para la combustión en motor diésel, la determinación de las nuevas propiedades de la mezcla y su caracterización con base en la proporción utilizada, mediante destilaciones.

**CONTRIBUCIONES Y CONCLUSIONES:** Y aquí tus contribuciones y conclusiones.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

Dr. Simón Martínez Martínez

## CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

---

*En este capítulo se presentan, en primera instancia, la motivación para la realización de este estudio. A continuación, se detallan los antecedentes del campo de conocimiento en que se enmarca la investigación. Por último, se expone la hipótesis junto con los objetivos, tanto de carácter general como específico, planteados para la realización de la investigación.*



## 1.1 MOTIVACIÓN

En la actualidad existe una preocupación por las altas concentraciones y constantes emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, debido a la utilización de combustibles fósiles, principalmente para transporte y emisiones generadas por el sector industrial, aunado a esto el mercado internacional presenta una gran inestabilidad en relación al precio de productos petrolíferos en cortos periodos de tiempo, esto resalta la necesidad de plantear una reflexión sobre la matriz energética actual, los principales focos contaminantes por emisiones son los gases de tipo NOx y CO<sub>2</sub>, siendo este último un componente natural de la atmósfera y considerado contaminante cuando se encuentra en proporción apreciablemente mayor a lo que contendría la atmósfera en condiciones normales (Puigcerver, 2008), mientras que los gases de emisión tipo NOx son liberados a la atmósfera por las combustiones incompletas en los motores.

Los biocombustibles presentan una serie de ventajas sobre los combustibles convencionales, los cuales les confieren un atractivo para considerar su inserción en la matriz energética actual con una presencia mayor a la actual, tales ventajas van desde el punto de vista ambiental hasta el punto de vista económico, siendo este último el principal factor que afecta la implementación de nuevas tecnologías de producción, distribución y abastecimiento, debido a que gran parte de los países industrializados han decidido basar su desarrollo económico en torno al petróleo.

Este trabajo pretende realizar el diseño de biocombustible con propiedades homogéneas, las cuales podrán ser superiores al promedio y probar en este combustible de diseño la posibilidad de disminuir los gases contaminantes de efecto invernadero generados en la combustión realizada por motores de combustión por compresión (MEP).

## 1.2 SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL

Existen diversas formas de clasificar la energía, estas clasificaciones se basan atendiendo distintos aspectos, tales como su origen, su importancia, sus usos, los efectos e impactos, con frecuencia se habla de una clasificación que la denomina fuente de energía primaria, siendo estas las fuerzas naturales que intervienen en el universo y que son la fuente de la energía útil por ejemplo energía hidráulica, energía eólica, energía de las mareas, energía solar, etc. Una clasificación secundaria (fuentes de energía secundaria) se refiere estrictamente a fuentes de energía comerciales útil a la humanidad como el petróleo, carbón, gas natural, hidroelectricidad, etc. (Pinedo, 2005).

Como se muestra en la Figura 1.1, a nivel mundial los combustibles fósiles son la fuente de energía más utilizada, principalmente en el sector transporte, para el año 2014 su participación en el consumo mundial era del 78 %, el porcentaje restante lo cubren la energía nuclear y el conjunto de energías renovables.

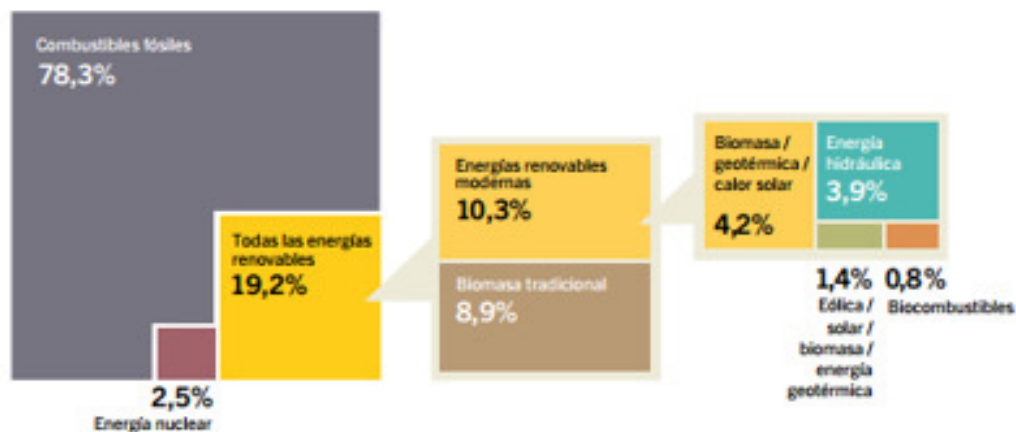


Figura 1.1: Participación de los diversos tipos de energía en el consumo mundial en el año 2014, (REN21, 2016).

El comportamiento del consumo, y el crecimiento de energía primaria han mostrado una variación muy baja respecto a lo observado durante décadas anteriores, el

consumo mundial de energía aumentó sólo el 1 % en 2015, siendo este valor similar a la media de crecimiento registrada en el año 2014 (1.1 %), siendo las economías emergentes quienes mostraron mayor maypr aumento en el consumo (97 %) del aumento mundial en el consumo, mientras que Rusia fue el país donde se registró la mayor disminución volumétrica en consumo de energía primaria, donde solo el petróleo y la energía nuclear crecieron a tasas superiores a la media (BP, 2016) . Durante este mismo año la energía renovable, debido a que contó con las mayores incorporaciones de capacidad mundial vistas hasta la fecha (REN21, 2016) alcanzando un valor de casi 3 % del consumo mundial de energía primaria (BP, 2016).

México es un país que enfrenta retos en el sector petrolero que deben ser atendidos de manera urgente. Por ese motivo, se han desarrollado metodologías y temas estratégicos englobados en la llamada Estrategia Nacional de Energía (ENE), para mejorar la situación del sector energético y atender retos en materia ambiental, tales como los efectos del cambio climático, lo cual se traduce en una transformación de los patrones de producción y uso de energía a modo de brindar viabilidad en el crecimiento económico y extender el acceso a servicios energéticos de calidad a toda la población, para alcanzar estos dos componentes, dicha estrategia utiliza los denominados “Objetivos estratégicos” los cuales incluyen “Medidas de Política” que corresponden a las tareas que deben llevarse a cabo para alcanzarlos, siendo una de ellas la de transición energética como parte de los esfuerzos para promover la eficiencia y la sustentabilidad energética y reducir la dependencia de hidrocarburos como fuente primaria de energía. (SENER, 2013).

### 1.3 ANTECEDENTES

Existen antecedentes del desde el año de 1900 cuando Rudolf Diésel trabajo utilizando aceite de cacahuete en el motor que presento en la Exposición de París de ese mismo año, siendo ese aceite el combustible para su funcionamiento (Angulo & Nevado , 2008).

En el año de 1985 la Unión Europea intento introducir en Europa la fabricación de biocombustibles con la intención de reducir en un 25 % el gasto de combustibles de origen fósil, objetivo que no fue logrado, posteriormente en el año 2007 Europa estableció el objetivo de incorporar el 10% de biocombustibles-biocarburantes al transporte por carretera (Roldán, 2013).

Determinación y comparación de las propiedades del biodiesel procedente de aceite de semillas de especies de plantas distintas, las especies de planta seleccionadas en este estudio son *Pongamia pinnata* (karanja), *Madhuca indica* (mahua) y *Sesamum indicum* (til), propiedades tales como densidad, viscosidad, poder calorífico, acidez, punto de nube, punto de inflamación, para el proceso previo a la transesterificación se realizó una pre-esterificación para disminuir la concentración de ácidos grasos libres, disminuyendo la acidez del aceite, comprobando este parámetro con una titulación clásica, la transesterificación se llevó a cabo con catalizadores básicos. En este ensayo se utilizaron mezclas B30 para la evaluación de los parámetros, encontrando que los tres aceites producen biodiesel de buena calidad y sus propiedades son adecuadas para su aplicación en motor (Gautam, Gupta, & Sharma, 2013).

Estudios realizados en 2007 exploran la factibilidad de aprovechar las propiedades de los componentes del biodiesel para compararlos entre ellos con la finalidad concentrar las proporciones adecuadas de cada componente cuyas características aportes propiedades benéficas al biocombustible final, propiedades tales como punto de nube o aportes en el poder calorífico, abordando la producción de etil esterres, evaluando su factibilidad desde el punto de vista económico, analiza también la po-

sibilidad de aplicar el “diseño” realizado en otras áreas, tales como la alimenticia ya que la mayoría de los aceites vegetales tienen interés nutricional. ( Knothe, 2008).

En el año 2005, se llevó a cabo un estudio, el cual revisa la relación entre el contenido de ácidos grasos contenidos en biodiesel y las propiedades globales del combustible, mencionando que las propiedades tanto fisicoquímicas como termodinámicas (calor de combustión, flujo en frío, estabilidad oxidativa, viscosidad y lubricidad ), están determinadas por las características estructurales del ácido graso (longitud de cadena, grado de insaturación y ramificaciones de cadena) y los restos alcohólicos que comprenden un éster graso ( Knothe, 2005).

Para el año 2009, se evaluó la influencia de la composición de la materia prima sobre la calidad del biodiesel, analizando diez muestras de aceites refinados, sometidos a una reacción de transesterificación utilizando metóxido de potasio como catalizador y bajo condiciones de reacción estándar (tiempo de reacción, 1h, peso de catalizador, 1 % en peso del peso de aceite inicial; Relación molar metanol / aceite, 6/1; Temperatura de reacción, 60°C). Se ensayó según la norma UNE-EN-14214, 2003, para parámetros como estabilidad a la oxidación, índice de cetano, valor de yodo, punto de obstrucción de filtro frío, correlacionándolos con la composición de metil ésteres de cada biodiesel y finalmente se realizó un gráfico triangular basado en la composición de mono-insaturados, poli-insaturados y saturados con la finalidad de predecir los parámetros críticos mencionados anteriormente (Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez, & Pérez, 2009).

## 1.4 HIPÓTESIS

La combinación y proporciones adecuadas de ácidos grasos con propiedades químicas favorables en cuanto a saturaciones, insaturaciones, largo de cadena y configuración espacial proporcionaran propiedades que favorecerán la mezcla final, tales propiedades incluyen número de cetano (NC), poder calorífico, temperatura de nube, viscosidad cinemática, sensibilidad a la oxidación, lubricidad y la concentración estequiometrica de oxígeno, lo cual mejorará la eficiencia de combustión en motor y por consiguiente una reducción de las emisiones contaminantes, tales como CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

## 1.5 OBJETIVO GENERAL

Establecer las fracciones adecuadas de metil esteres de ácidos grasos para la producción de biodiesel, el cual tendrá propiedades transferidas de los triglicéridos iniciales, obteniendo una mezcla que reporte propiedades homogéneas para la producción a gran escala.

## 1.6 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Llevar a cabo el proceso de transesterificación a cada una de las muestras de aceite o grasa para obtención de biodiesel.
- Determinar el perfil de ácidos grasos utilizando la técnica de cromatografía de gases acoplada a masas
- Analizar el espectro de cada muestra.

- 
- Cálculo de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de cada muestra.
  
  - Una vez obtenido los resultados de proporciones y propiedades generar en base a cálculos estadísticos combinaciones factibles para obtener una mezcla “eficiente” y determinar las propiedades de la nueva muestra.
    - Evaluar comportamiento de la nueva mezcla frente, obteniendo su curva de destilación.

## CAPÍTULO 2

# MARCO TEÓRICO

---

*En este capítulo se realiza una revisión de los conceptos teóricos involucrados en el presente estudio. Se comienza explicando los usos de la biomasa y su clasificación. A continuación, se exponen los conceptos básicos acerca del proceso de transesterificación. Por último, se presentan lo concerniente a la normalización del biodiesel como biocombustible.*



## 2.1 LA BIOMASA COMO FUENTE DE ENERGÍA

La biomasa es toda aquella materia de orgánica excluyendo aquella que ha sufrido procesos de mineralización como el petróleo, gas natural y carbón, a partir de la cual se pueden obtener biocombustibles sólidos, líquidos o gaseosos como es el caso del biodiesel o el biogás. Cabe señalar que la combustión de la biomasa no contribuye al aumento del efecto invernadero, esto debido a que el carbono que se libera en el proceso forma parte de la atmósfera actual, ya a que es el mismo que absorben y liberan continuamente las plantas durante su crecimiento (Castells & Alsina, 2011).

El proceso por el cual se produce la biomasa es conocido como fotosíntesis, el cual permite la transformación de energía solar en química con la función de formar compuestos orgánicos para el aprovechamiento de la planta (Zeiger & Taiz, 2006)), este proceso incluye fenómenos como el transporte de electrones y el metabolismo fotosintético del carbono, aunado a otros factores como la disponibilidad de agua y nutrientes en el suelo.

En la naturaleza existen distintos tipos de biomasa, que de acuerdo a su composición química pueden ser utilizados para la producción de bioenergía, entre estos usos se encuentra la obtención de aceites para la producción de biodiesel. En la biomasa vegetal, los constituyentes de la misma se encuentran en proporciones distintas según el órgano o parte estructural en cuestión, es decir no es homogénea.

Según San Miguel & Gutiérrez F. (2015) la biomasa se clasifica según el constituyente más abundante dentro de la estructura vegetal, pudiendo ser: compuestos lignocelulosicos o amiláceos, lípidos, proteínas o carbohidratos, siendo esta clasificación se la siguiente:

- Biomasa lignocelulosica: tipo de biomasa en el que predominan las holocelulosas, siendo estas la celulosa y hemicelulosa, aunado además la presencia de

lignina.

- Biomasa amilácea: es el tipo de biomasa en la que predominan los hidratos de carbono en forma de reserva tales como almidón.
- Biomasa azucarada: tipo de biomasa cuyo principal componente hidrocarbonado está constituido por azúcares ya sean monosacáridos tales como la glucosa o fructosa y disacáridos tales como la sacarosa.
- Biomasa oleaginosa: biomasa con abundante contenido de aceite
- Biomasa proteica: este tipo cuenta con un alto contenido de proteínas.

Clasificación según el contenido de humedad.

- Biomasa seca: biomasa con un contenido de humedad menor al 13 %.
- Biomasa fresca: biomasa con contenido de humedad de entre 13 % y 90 %.

Se pueden mencionar una clasificación más general correspondiente a la Biomasa para utilización con fines energéticos.

- Biomasa natural (primaria): este tipo de biomasa se refiere a la producida en tierras no cultivadas, principalmente forestales, y que el hombre ha utilizado tradicionalmente para satisfacer las necesidades calóricas (leña)
- Biomasa residual (secundaria): este tipo de biomasa se genera como consecuencia de procesos en los que se consume la biomasa (subproducto), produciéndose habitualmente en eventos de explotación agrícola, forestal o ganadera, incluyendo también residuos de origen orgánico generado en industrias y núcleos urbanos.

## 2.2 TECNOLOGÍAS PARA LA PRODUCCIÓN DEL BIODIESEL

Las tecnologías para producción de biodiesel pueden ser clasificadas bajo diversos criterios, no excluyentes entre sí, los cuales van desde el sistema catalítico utilizado en la reacción de transesterificación (ácido, base, enzima), método de calentamiento y la materia prima de partida (Benjumea et al., 2009).

Las siguientes tecnologías corresponden a la transformación vía transesterificación (Demirbas, 2008).

### 2.2.1 TRANSESTERIFICACIÓN ÁCIDA

Son utilizados normalmente ácido sulfónico o sulfúrico (en mezcla con alcohol), dando como resultado una alta producción de esteres alquílicos, sin embargo, las reacciones son lentas comparadas con catalizadores alcalinos. La transesterificación con catalizador ácido suele ser más utilizada para grasas o aceites con alto contenido de ácidos grasos libres y humedad. Trabajo realizado por Hou et al. (2007) utilizando esta técnica de transesterificación reporta conversiones que oscilan entre 56.8% y 73.4% utilizando aceite de soya como materia prima, mientras que mezclas de aceite de soya y ácido palmítico con un contenido de ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés) de 20.3% representa una conversión a metil esteres de ácidos grasos (FAMES por sus siglas en inglés) del 67.3% a 83.4%.

### 2.2.2 TRANSESTERIFICACIÓN ALCALINA

Para este tipo de transesterificación se utilizan catalizadores de naturaleza básica, tales como en KOH o NaOH, estos son disueltos en alcohol para formar una

mezcla catalizadora/alcohol comúnmente llamada metoxido, al utilizar este tipo de catalizador se requiere tomar en cuenta de manera imperativa el porcentaje de acidez, una transesterificación exitosa generara dos fases liquidas: éster y glicerol (Demirbas, 2008).

### 2.2.3 TRANSESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA

Para esta de transesterificación se utilizan enzimas tipo lipasas, este tipo de reacción es indiferente al contenido de agua o AGL, sin embargo, tanto los rendimientos como los tiempos de reacción son desfavorables en comparación los sistemas de reacción catalizados por bases, aunado este tipo de catalizadores representan altos costos en su producción. Shah, et al. (2004), utilizaron estatécnica con tres distintas lipasas correspondientes a *Chromobacterium viscosum*, *Candida rugosa* y Porcine páncreas, encontrando que *Chromobacterium viscosum* brindan un rendimiento apreciable al ser inmovilizada sobre Celite-545 mejorando la conversión hasta 61 % contra 62 % obtenido durante la preparación de la libre en sintonía con un proceso de 8 horas a 113K.

### 2.2.4 ALCOHOL SUPERCRÍTICO (AUSENCIA DE CATALIZADOR)

Metodología en la cual los alcoholes, típicamente etílico y metílico son las sustancias empleadas, las cuales se encuentran en condiciones de operación respecto a presión y temperaturas superiores a su punto crítico, esto en ausencia de catalizadores. En el método de transesterificación con alcoholes supercríticos, los rendimientos de conversión se elevan del 50 % al 95 % durante los primeros diez minutos de la reacción. (Demirbas, 2008).

La selección del tipo de catalizador dependerá de la naturaleza del aceite usado, tomando en cuenta el contenido de AGL, la humedad y el costo del mismo. Si el

---

aceite contiene una altos niveles de los primeros dos parámetros antes mencionados es recomendado utilizar catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece la reacción de saponificación (Freedman, et al., 1984). Sin embargo los catalizadores básicos son los más utilizados a nivel industrial debido a que su utilización requiere menores temperaturas, bajas relaciones molares alcohol:aceite y tiempos de reacción cortos.

## 2.3 CALIDAD Y NORMALIZACIÓN DEL BIODIESEL

Existen especificaciones estándar de comercialización tanto para diésel como para biodiesel, estas se han implementado en diferentes países, tales como las normas ASTM D 6751 en EE.UU, EN 14214 en Europa y ANP N7/08 en Brasil. La normativa Europea especifica los parámetros con un nivel de exigencia mayor que la Estadounidense (Ganduglia et al., 2009), esto asociado principalmente a la utilización de biodiesel B100 puro en ciertos motores acondicionados para ese fin, mientras que en la normativa ASTM solo se considera el uso del biodiesel en mezcla con diésel. Este trabajo sigue los parámetros de las normas EN 14214 para la determinación de propiedades que los biocombustibles deben cumplir, a continuación, se describen las propiedades en cuestión.

### 2.3.1 DENSIDAD

La densidad es uno de los parámetros más importantes que concierne a la comercialización de biodiesel y diesel, debido a que los sistemas de bombeo e inyección deben entregar la cantidad de combustible necesaria para llevar a cabo una combustión adecuada dentro de la cámara (Dzida & Prusakiewicz, 2007). Cabe mencionar que la densidad en los biocombustibles está estrechamente relacionada con el contenido de metil esteres (la cual varía de una fuente a otra) y la cantidad remanente de metanol (Predojević, 2008).

Para este parámetro, la norma EN 14214 establece que los rangos permitidos van de 860 a 900  $Kg/m^3$  tomando como referencia una temperatura de 15°C, a través del ensayo descrito en la norma EN ISO 3675:1998 “Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad en laboratorio. Método del aerómetro” y EN ISO 12185:1996 “Determinación de la densidad. Método del tubo U oscilante”.

### 2.3.2 VISCOSIDAD

La viscosidad es la fricción interna de un fluido causada por la atracción molecular que lo hace resistirse a la tendencia de fluir, este parámetro es uno de los más importantes debido a que afecta la tasa de desgaste de los componentes del motor y afecta la atomización del combustible durante el proceso de inyección hacia la cámara de combustión (Peña et al., 2009).

Para la viscosidad la norma EN-14214 establece un rango de entre 3.5 y 55.0 mm<sup>2</sup>/s a 40°C, a través del ensayo contenido en la norma EN ISO 3104 “Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica”. Por otra parte la ASTM indica un rango de 0.2 a 300,000 mm<sup>2</sup>/s, haciendo uso de la metodología descrita en la norma D445-06 “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids”.

### 2.3.3 CONTENIDO DE AGUA (HUMEDAD)

El agua es utilizada en el proceso de transesterificación para llevar a cabo el lavado, debido a esto, es común que queden restos de agua ya que el biodiesel es altamente higroscópico, la cual debe ser eliminada. El rango de este parámetro en la norma EN 14214 establece un máximo de 500 mg/Kg (.05 %), a través del ensayo contenido en la norma EN ISO 12937:2000 “Productos petrolíferos. Determinación de agua. Método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica”.

### 2.3.4 ÍNDICE DE YODO

El índice de Yodo es una medida utilizada para determinar el grado de insaturación de los componentes de una grasa (Gennaro, 2003). Aceites con alto índice de

yodo tienen un punto de fusión más bajo y generalmente son menos resistentes a las reacciones de oxidación que los aceites con un índice bajo para este parámetro (Riera, 2004). La norma EN 14214 establece un límite máximo de 120 g de yodo/100g, a través del ensayo contenido en la norma EN ISO EN 14111:2003 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de yodo” y EN 16300:2012 “Combustibles de automoción. Determinación del índice de yodo en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Método de cálculo a partir de datos obtenidos por cromatografía de gaseosa”.

### 2.3.5 ÍNDICE DE ACIDEZ

Es una medida del grado de descomposición del triglicérido por diversas razones, desde lipasas hasta exposición a la luz o a altas temperaturas, con lo cual se acelera la generación de ácidos grasos libres. Según la EN 14214, el índice de acidez no debe superar los 0.50 mg KOH/ g de muestra, Esto es determinado a través del ensayo contenido en la norma EN ISO EN 14104:2003 “Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de acidez”. Para la ASTM los valores para el índice de acidez van desde 0.1 mg/g KOH a 150 mg/g KOH, usando la metodología de la norma D664-06A “Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration”.

### 2.3.6 PUNTO DE INFLAMACIÓN

Parámetro conocido en la terminología inglesa como flash point, hace referencia a la temperatura mínima a la que una sustancia combustible, en contacto con aire desprende suficiente vapor para que la mezcla vapor-aire alcance el límite inferior de inflamabilidad y generar ignición (Martos et al., 2004). La norma exige que la temperatura mínima para la inflamación sea de 101C, a través del ensayo contenido



en la norma EN ISO 2719:2002 “Determinacion del punto de inflamación. Método Pensky-Martens en vaso cerrado” y EN ISO 3679:2004 “Determinación del punto de inflamación. Método del equilibrio rápido en vaso cerrado”

### 2.3.7 NUMERO DE CETANO

Expresa la calidad de la ignición de los combustibles diesel, a mayor número de cetano, mayor es la tendencia de los combustibles a la auto ignición. El número de cetano 100 se asigna a n-hexa-decano (cetano) que enciende fácilmente, mientras que al metil-naftaleno se le asigna un numero de cetano 0 por su ignición lenta (Reif, 2014). Para este parámetro se establece un mínimo de 51.0, a través del ensayo contenido en la norma EN ISO 5165:1998 “Productos petrolíferos. Determinación de la calidad de ignición de los combustibles diésel. Método del motor de cetano” En la tabla 2.1 se exponen los parámetros del diésel establecidos por la norma EN-590, comparados con los establecidos para biodiesel por en la norma EN-14214. Para la ASTM típicamente se toman valores de entre 30 como mínimo y 65 como máximo, lo cual es evaluado según la metodología contenida en la norma D613-05 “Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil1”

### 2.3.8 CONTENIDO EN FAMES

Se refiere al contenido de Ester metílico de ácidos grasos presentes después de la transesterificación, los cuales son común mente llamados “biodiesel”, el proceso por el cual son transformados se lleva cabo con la finalidad de disminuir la viscosidad del aceite utilizado (Demirbas, 2008). Según lo estableciendo en la norma EN 14214 debe existir un mínimo de 96,5 % (m/m) de FAMES, determinado través del método de ensayo contenido en la norma EN 14103:2011 “Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos

de éster y de éster metílico del ácido linoleico”.

### 2.3.9 CORROSIÓN DE LÁMINA DE COBRE

Este parámetro indica la capacidad de corrosión ante materiales como cobre, altos valores provocan problemas de corrosión durante el almacenamiento y en motor. La norma establece los límites de clase 1 a través del método de ensayo contenido en la norma EN ISO 2160:1998 “Productos petrolíferos. Acción corrosiva sobre el cobre. Ensayo de la lámina de cobre. Ensayo de la lámina de cobre”.

### 2.3.10 ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN

La importancia de este parámetro radica en asegurar que, al almacenar el combustible en cierto periodo de tiempo en condiciones normales, este mantenga sus adecuadas características. El valor de este depende de la materia prima y el proceso de producción, un valor bajo indica aceite de partida degradado o degradación del biodiesel en el proceso (Ganduglia, 2009).

Este parámetro establece un límite mínimo de 8 horas a una temperatura de 110C a través del ensayo contenido en la norma EN 14112:2003 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de la estabilidad frente a la oxidación (ensayo de oxidación acelerada) ”, incluyendo una norma utilizada en caso de disputa respecto a la estabilidad a la oxidación, siendo la prEN15751:2012 “Combustibles para automoción. Éster metílico de ácidos grasos (FAME) y mezclas con diésel. Determinación de la estabilidad de oxidación según el método de la oxidación acelerada.”

### 2.3.11 ÉSTER DE METILO DE ÁCIDO LINOLEICO

Este parámetro es dependiente de la materia prima de partida, hace referencia al contenido de C18:3. Altos valores de este compuesto provocan un bajo valor del punto de obstrucción del filro frío (POFF), bajo número de cetano y alto número de iodo (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 12.0%(m/m), a través del ensayo contenido en la norma EN 14103:2011 “Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y éster metílico del ácido linolénico”.

### 2.3.12 ÉSTERES DE METILO POLIINSATURADOS ( $\geq 4$ ENLACES DOBLES)

Este parámetro depende de la materia prima de partida, hace referencia a la cantidad presente de metil éster con 4 o más enlaces dobles, tales como el ácido araquidónico y el ácido eicosapentanoico, altos valores de este parámetro favorecen la polimerización, con lo cual se generan depósitos y deterioran el producto final (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 1.0%(m/m), a través del ensayo contenido en la norma EN 15779:2009 “Productos petrolíferos y derivados de grasa y aceites. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Determinación de ésteres metílicos de ácidos grasos poliinsaturados ( $\geq 4$  enlaces dobles) (PUFA) por cromatografía de gases.”

### 2.3.13 CONTENIDO DE METANOL

Este parámetro está directamente relacionado con el método de producción, la importancia de su presencia radica en que provoca baja temperatura de inflamación, viscosidad y densidad, al igual que corrosión en piezas de aluminio y zinc. (Ganduglia, 2009). Se establece un máximo de 0.20 % (m/m), a través del ensayo contenido en la norma EN 14110:2010 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de metanol”.

### 2.3.14 CONTENIDO DE MONOGLICÉRIDOS Y DIGLICÉRIDOS

Este parámetro es un indicador de reacción incompleta, altos valores provocan depósitos (inyectores y cilindros) y cristalización (mayor punto de fusión y baja solubilidad del biodiesel) (Ganduglia, 2009).

Para monoglicéridos se establece un máximo de 0.70 % (m/m), a través del ensayo establecido en la norma EN 14105:2011 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos”, mientras que para diglicéridos Se establece un máximo de 0.20 % (m/m), a través del ensayo contenido en la misma norma.

### 2.3.15 CONTENIDO DE TRIGLICÉRIDOS

Este parámetro indica el grado de aceite o grasa sin reaccionar, presencia de esta molécula ocasiona elevada viscosidad del biodiesel al igual que depósitos en cilindros y válvulas (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 0.20 % (m/m), a través del ensayo contenido en la norma EN 14105:2011 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos

grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos”.

### 2.3.16 GLICEROL LIBRE

Este parámetro indica la presencia de glicerol después de la reacción de transesterificación, su presencia ocasiona elevada viscosidad del biodiesel al igual que depósitos en cilindros y válvulas, su concentración depende del proceso de producción utilizado (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 0.20 %(m/m), a través del ensayo contenido en la norma EN 14105:2011 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos”.

### 2.3.17 GLICEROL TOTAL

Este parámetro comprende el glicerol libre y la porción de glicerol de aceite y grasa sin reaccionar o que ha reaccionado parcialmente, niveles bajos en este parámetro indican una alta conversión de aceite o grasa hacia sus mono-alquil-ésteres. (Ganduglia, 2009).

La norma establece un máximo de 0.25 %(m/m) a través del ensayo contenido en la norma EN 14105: :2011 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono-, di- y triglicéridos”.

### 2.3.18 CONTAMINACIÓN TOTAL

Este parámetro hace referencia a la presencia de agua y sedimentos contenidos en el biodiesel (Ganduglia, 2009). Se establece un máximo de 24 mg/kg, a través del ensayo contenido en la norma EN 12662:2013 “Productos petrolíferos líquidos”. Determinación de la contaminación en destilados medios, combustibles diésel y ésteres etílicos de ácidos grasos”.

### 2.3.19 CONTENIDO DE CENIZAS SULFATADAS

La presencia de materiales que forman cenizas pueden estar presentes en el biodiesel de tres formas, como sólidos abrasivos, jabones metálicos solubles y catalizadores no removidos. Los sólidos abrasivos y los catalizadores no removidos pueden afectar los inyectores, filtros y bomba de inyección, pueden también provocar desgaste en pistones y anillos, al igual que formar depósitos en el motor. Los jabones metálicos solubles tienen contribuyen poco en el desgaste, sin embargo, pueden afectar los empaques, formar tapones en filtros y generar depósitos en el motor (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 0.02 % (m/m), a través del ensayo contenido en la norma ISO 3987:2010 “Productos petrolíferos. Determinación de las cenizas sulfatadas en aceites lubricantes y aditivos”.

### 2.3.20 CONTENIDO DE AZUFRE

Valores elevados de este compuesto indican contaminación del biodiesel y provocan mayores emisiones de  $SO_2$  (Ganduglia, 2009). Se establece un máximo de 10.0 mg/kg, a través del ensayo contenido en la norma EN ISO 20846:2011 “productos petrolíferos. Determinación del contenido total de azufre en combustibles de auto-

moción. Método por fluorescencia de ultravioleta”, EN ISO 20884:2011 “Productos petrolíferos y relacionados. Determinación de la estabilidad a la cizalla de los aceites que contienen polímeros por medio de una boquilla de inyección de motor diésel” y EN ISO 13032:2012 “Productos petrolíferos. Determinación del contenido de azufre en bajas concentraciones en los combustibles de automoción. Método espectrométrico por fluorescencia de rayos X de energía dispersiva”. Para la ASTM se establece un rango de 1.0 to 8000 mg/kg, siguiendo el metodo descrito en la norma D5453-06 “Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence1”.

### 2.3.21 METALES DL GRUPO I (NA+K)

La presencia de estos metales depende del método de proceso de producción, estos provocan depósitos y catalizan reacciones de polimerización , altos valores de altos de estos indican restos de catalizador (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 5.0 mg/kg, a través del ensayo contenido en la norma EN 14108:2003 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), Determinación del contenido de sodio mediante espectrometría de absorción atómica” EN 14109:2003 “Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), Determinación del contenido de potasio mediante espectrometría de absorción atómica” y EN 14538:2006 “Productos derivados de grasas y aceites. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de Ca, K, Mg y Na por análisis espectral de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente”.

### 2.3.22 METALES DEL GRUPO II (CA+MG)

Al igual que los metales del grupo I, la presencia de estos depende del tipo de proceso de producción, provocando los mismos contratiempos, estos indican presencia de jabones insolubles (Ganduglia, 2009).

Se establece un máximo de 5.5 mg/kg, a través del ensayo contenido en la norma EN 14538:2006 “Productos derivados de grasa y aceites. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de C, K, Mg y Na por análisis espectral de emisión óptica con plasma plasma acoplado inductivamente ”.

### 2.3.23 CONTENIDO DE FÓSFORO

El propósito de la determinación de este parámetro es evitar daños en convertidor catalítico, debido a que la presencia de fosforo puede deteriorar los sistemas de control de emisiones y tratamiento de gases del escape. Contenidos elevados de este indican mal proceso de blanqueado del aceite de partida y presencia de insaponificables.

Se establece un máximo de 4.0 mg/kg, a través de la norma EN 14107:2003 “Productos derivados de grasa y aceites. Ésteres de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de fosforo mediante espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivo (ICP).” y EN16294:2012 “Productos petrolíferos y productos derivados de ácidos grasos. Determinación del contenido de fosforo en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Análisis espectrométrico de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente .”

Las propiedades anteriormente mencionadas corresponden a las del biodiesel puro (EN-14214), para poder ser utilizados en mezcla con diésel en motores de combustión por compresión deben tener parámetros que cumplan con la EN 590. En la siguiente tabla se exponen los principales parámetros del diésel establecidos por



la norma EN-590, comparados con los establecidos para biodiesel por en la norma EN-14214.

Tabla 2.1: Comparación entre parámetros para diésel (EN-590) y biodiesel (EN-14214) para siete parametros.

Propiedad	Unidades	Limites Diesel		Limites Biodiesel	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Densidad (15C)	$\text{Kg}/m^3$	820	845	860	900
Viscosidad (40C)	$mm^2/s$	2.00	4.50	3.50	5.00
Contenido de agua	mg/kg	—	200	—	500
Índice de Yodo	G yodo/100 g	—	—	—	120
Índice de acidez	mg KOH/g	—	—	—	0.50
Punto de inflamación	C	superior a 55.0	—	101	—
Numero de cetano		51.0	—	51.0	—

## 2.4 BIODIESEL

El biodiesel es un biocarburante líquido compuesto por esteres monoalquílicos de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales o grasas animales, cuyo proceso de conversión es la transesterificación, los componentes de los aceites o grasas que intervienen en la formación del biodiesel son moléculas llamadas triglicéridos (Figura 2.1), cuya estructura química se basa en la unión de tres ácidos grasos ( $\text{RCOOH}$ ,  $\text{RCOOH}$  y  $\text{RCOOH}$ ) y una estructura carbonosa formada por tres átomos de carbono (1,2,3-propanotriol o glicerol), proceso conocido como esterificación, de la cual se puede deducir el peso molecular. Los triglicéridos de cada una de las fuentes contienen una amplia variedad de ácidos grasos y cada uno de ellos comprenden lo que se denomina como perfil de ácidos grasos (Knothe et al., 2010).

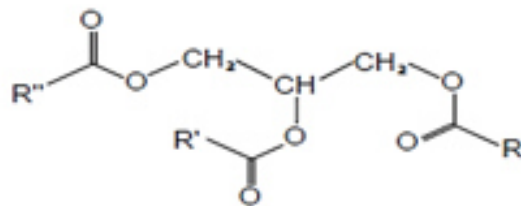


Figura 2.1: Estructura de triglicérido.

Los componentes moleculares del triglicérido con mayor relevancia en la producción de biodiesel son los ácidos grasos. Este tipo de moléculas son ácidos orgánicos cuya estructura consta de una cadena alquílica (hidrocarbonada) apolar, generalmente sin ramificar y un grupo carboxilo (-COOH) terminal ionizable (-COO- + H+) (Garrido et al. 2006), debido a esto las moléculas lipídicas son anfipáticas y habitualmente presentan números pares de átomos de carbono, sin embargo, es posible encontrarlas con número de carbonos impares, a lo que habitualmente se le conoce como ácidos grasos saturados e insaturados.

- Ácidos grasos Saturados

Este tipo de ácidos grasos (Figura 2.2) se caracterizan por estar “llenos” con hidrogeno, la mayoría de esas moléculas son cadenas hidrocarbonadas lineales, que van comúnmente entre 12 y 22 átomos de carbono (Rustan & Drevon, 2005).



Figura 2.2: Ácido graso saturado.

- Ácidos grasos Insaturados

Este tipo de moléculas (Figura 2.3) contienen doble enlace carbón-carbón, los cuales pueden aparecer en distintas posiciones, los más comunes en este tipo presentan un tamaño de cadena de entre 16 a 22 átomos de carbono, conteniendo un doble enlace con configuración cis. La configuración cis hace referencia a la orientación de los átomos de hidrogeno, los cuales se encuentran orientados en la misma dirección. Existen isómeros llamados trans, producidos durante procesos industriales (hidrogenación) en los cuales se han utilizado ácidos grasos saturados, la presencia de dobles enlaces genera restricción en la movilidad de la cadena (Rustan & Drevon, 2005).



Figura 2.3: Ácido graso insaturado.

#### 2.4.1 VENTAJAS DEL BIODIESEL FRENTE AL DIÉSEL

El biodiesel presenta ventajas frente al diesel más allá de las propiedades descritas previamente, las cuales están también se encuentran estrechamente relacionadas a la composición química. Uno de los principales beneficios que presenta este combustible radica en que su mezcla con diésel funciona en motores de combustión por compresión sin requerir modificación alguno de sus componentes. La mezcla más común entre estos dos combustibles es la mezcla B20, debido a que este volumen de biodiesel asegura poder utilizar la mezcla bajo un correcto funcionamiento del motor, mientras que mezclas superiores requieren adaptaciones en motor para uso.

El riesgo de manejo, transporte y almacenamiento es menor que el del diésel respecto a transportación debido a su carácter no tóxico y biodegradable lo cual representa una ventaja en caso de derrames accidentales, ya que este se degrada 4 veces más rápido que el diésel, respecto a su almacenamiento y manejo también cuenta con ventajas debido a que presenta un flash point más alto que el del diésel (Demirbas, 2008). La reducción de las emisiones por parte del biodiésel son una característica de elevada relevancia, la combustión de este como B100 resulta en la reducción de un 90 % en el total de hidrocarburos no quemados y reducción de entre 75 % a 90 % de hidrocarburos aromáticos poli cíclicos, este combustible produce un ligero aumento o disminución de las emisiones de óxidos de nitrógeno dependiendo la familia del motor y los procedimientos de prueba (Demirbas 2008). Tanto el diésel como el biodiésel, a lo largo de la totalidad de su ciclo de vida correspondiente producen cantidades similares de CO<sub>2</sub>. La gran diferencia entre ambos radica en que la mayoría del CO<sub>2</sub> que es emitido por el biodiésel fue previamente fijado por las plantas oleaginosas utilizadas para la producción de este, las cuales a lo largo de su vida consumen mayor cantidad de CO<sub>2</sub> del que se emitirán una vez obtenido el biodiésel, debido a esto es posible afirmar que la sustitución o complementación con este combustible puede ayudar a combatir los efectos de la utilización de combustibles fósiles (Acosta et al., 2008).

#### 2.4.2 MATERIAS PRIMAS DE PRODUCCIÓN

El biodiésel se puede obtener de grasas animales y aceites vegetales, siendo estos últimos la materia prima más abundante (Gnduglia, 2009), también deben tomarse en cuenta grasas recicladas, como ya se ha mencionado las especies vegetales productoras de aceite son conocidas como oleaginosas, las cuales difieren entre ellas por sus características agronómicas, relación con el contenido de aceite en la composición del grano y perfil de ácidos grasos.

El contenido de aceite es una característica que puede influir en la selección de la ma-

---

teria prima y el uso de la misma para la producción a partir de ella. Entre los aceites que son más utiliza para la producción de biocombustibles se encuentran: Aceite de soya, palma, colza, girasol, jatropha, algodón, canola, palma, cacahuete, ricino.

Tabla 2.2: Perfil de ácidos grasos de distintos aceites.

Oleaginosas	Ácidos grasos %									aceite % m
	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:1OH	18:2	18:3	Otros	
Soya	-	11.0	-	4.0	24.02	-	54.0	7	-	15-25
Palma	1.1	39.7	0.3	4.5	43.5	-	10.9	-	-	22
Girasol	-	6.5	-	2.9	17.7	-	72.9	-	-	40
Colza	-	4.9	-	1.6	33.0	-	20.4	7.9	29.3	40
Jatropha	-	16.4	0.9	5.4	40.3	-	32.0	0.9	4.0	40-50
Ricino	-	0.7	-	0.9	2.8	90.2	4.4	-	1	47-49
Algodón	-	28.7	-	0.9	13.0	-	57.4	-	-	20
Cacahuete	-	11.4	-	2.4	48.3	-	32	0.9	4.0	40-50

Para considerar un biodiesel de buena calidad, este debe cubrir ciertos rangos (explicados posteriormente) y esto puede limitar el uso de grasas y aceites par su utilización en la producción de biodiesel. Por ejemplo, es deseable evitar un contenido demasiado alto de esteres saturados debido a que estos pueden solidificarse a temperatura ambiente, al igual que altos niveles de poliinsaturados, especialmente aquellos con más de dos dobles enlaces, debido a que esto conduce a la rápida oxidación, causando problemas durante el almacenamiento del combustible o en el momento de su utilización (Gunstone, et al., 2007). La variación de las configuraciones moleculares influye también en otros parámetros por ejemplo la viscosidad, densidad, las cuales a su vez están relacionadas con las emisiones de gases tipo NOX (altos niveles de instauración generan bajas viscosidades y densidades)(Ghanashya, et al., 20015).

Existen muchas diferencias entre las materias primas y el perfil de ácidos grasos, cada una tiene propiedades deseables para la calidad del biodiesel, los aceites utilizados en este ensayo son obtenidos de las siguientes fuentes

### 2.4.3 OLIVA (*OLEA EUROPAEA* L.)



Figura 2.4: Árbol de olivo.

Árbol subtropical perenne, en vida libre adopta formas espesas, mientras que el cultivo está constituido por un solo tronco, sus características varían por las condiciones ambientales llegando a medir de 2m a más de 20m con troncos que pueden llegar a medir más de 2 metros de diámetro. Las flores de este árbol son de color amarillo o blanco (Muzzalup & Micali, 2015).

Los frutos de olivo son drupas con formas que varían desde esféricas a ovaladas, de color verde, el cual cambia dependiendo de la madurez a blanquecino, púrpura, rojo y negro en la total madurez, el fruto contiene la semilla, la cual está recubierta por una estructura protectora conocida como endocarpio (Muzzalup & Micali, 2015). El contenido de ácidos grasos del aceite de este ejemplar incluye un 16.3 % de saturados, 77.5 % de insaturados y 6.4 % de poliinsaturados (Fernández Gutiérrez Segura, 2009).



Figura 2.5: Fruto de olivo.

#### 2.4.3.1 CÁRTAMO (*CARTHAMUS TINCTORIUS*)



Figura 2.6: Planta de Cártamo.

El cártamo es un miembro de la familia Compositae, planta anual herbácea, erecta y altamente ramificada con abundantes espinas, llega a medir entre 30cm y 150 cm. Cada ramificación produce de 1 a 5 cabezas florales y cada una genera entre



15 y 30 semillas. Las flores que generalmente son de color amarillo brillante, anaranjadas o rojas (Dajue & Mündel, 1996).

El fruto de esta planta es la semilla, la cual cuenta con una cubierta fibrosa y dura cuya función es proteger al grano, su color generalmente va de cremoso a blanco, llegando a presentar en ocasiones tonalidades de grises y cafés, la semilla de esta planta se presta para largos periodos de almacenamiento.



Figura 2.7: Semilla de Cártamo.

Las semillas de las variedades de cártamo utilizadas a nivel mundial presentan un porcentaje de 60 % de “almendra” y 40 % de cascara en promedio, lo cual varía entre germoplasmas.

La semilla contiene de entre 35 % a 40 % de aceite, presentando un contenido rico en ácidos grasos monoinsaturados, principalmente oleico de entre 74 % y 80 % (Montoya, 2010).

#### 2.4.3.2 SOYA (GLYCINE MAX) (GARCÍA GUTIÉRREZ, 2006)



Figura 2.8: Planta Soya.

La soya es una planta anual, herbácea, alcanza entre 0.25 y 1.8 metros de altura, pertenece a la familia de las Papilionáceas (Fabáceas), presenta brotes axiales sobre el tallo principal, los cuales dependen de la variedad, las flores pueden ser de dos colores; blancas y purpuras, aunque también pueden presentarse ambas en la misma planta.

El desarrollo de la semilla después de la fecundación se da de manera rápida, estas se encuentran desarrollan dentro de vainas, variando de entre 1 y 5. El color

de las semillas va desde amarillas, verdes, negras hasta marrones.



Figura 2.9: Semilla de Soya.

El aceite proveniente de la semilla de soya es rico en ácidos grasos insaturados, destacando por su elevado contenido linoleico (entre 51 %-52 %), esta propiedad, aunada a su contenido proteico lo hacen un alimento de elevado valor nutricional (Ridneretal, 2006). La soya contiene menos aceite que otras especies, sin embargo, al tratarse de una fijadora de nitrógeno puede cultivarse con una mínima aplicación del mismo y resulta con ventaja en la producción de biodiesel ya que los fertilizantes nitrogenados representan una de las entradas más elevadas en los cultivos (Pimentel, 2005).los principales países productores de soya son Estados Unidos, Brasil y Argentina (Islas & Higuera, 2002).

### 2.4.3.3 JATROPHA (JATROPHA CURCAS)



Figura 2.10: Planta de Jatropha.

*Jatropha curcas* es un pequeño árbol perenne con una altura que oscila entre los 5m y 7m, con una expectativa de vida de 50 años. Pertenecce a la familia de las Euphorbiaceae. Con una distribución natural que se extiende por países americanos tales como México, Centroamérica, Brasil, Bolivia, Perú, Argentina y Paraguay (Achten et al., 2008). La *Jatropha* se encuentra en zonas tropicales y subtropicales y aunque esta mejor adaptada para zonas cálidas, también puede resistir temperaturas bajas y ligeras heladas (Kumar & Sharma, 2008).

Dependiendo de la variedad, las semillas una vez decorticadas contienen desde 40 a 60 % de aceite en promedio, de este porcentaje de aceite 25 % está compuesto de proteína cruda, 47 % de aceite crudo y 5.5 % de humedad. Las semillas de *jatropha* son una buena fuente de aceite, y por lo tanto una buena posibilidad para la producción de biodiesel, sin embargo, las semillas son tóxicas para humanos y animales



Figura 2.11: Semilla de *Jatropha Curcas*.

por lo que su utilización como alimento no es uno de sus principales usos (Kumar & Sharma, 2008).

#### 2.4.3.4 CACAHUATE (*ARACHIS HYPOGAEA*)

Pertenece a la familia Leguminosae, se trata de una planta anual, la cual está constituida por una raíz principal pivotante, la cual puede alcanzar hasta 1.30m de profundidad, de la que a su vez se originan numerosas raíces secundarias y terciarias. El tallo puede ser erecto o rastroso dependiendo de la variedad. La inflorescencia está constituida por pequeños racimos de tres a cinco flores(SAGARPA, 2002).

El fruto es una vaina indehisciente de forma cilíndrica irregular, la cual puede contener de dos a cuatro semillas según la variedad y su tamaño esta entre los dos centímetros de longitud por un centímetro de ancho (SAGARPA, 2002).

El contenido de aceite de la “almendra” es de 46.3 %, encontrando ácido mirístico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido gadoleico, ácido linoleico, ácido oleico (Lim, 2012).

#### 2.4.3.5 MAÍZ (*ZEA MAYS*)



Figura 2.12: Planta de Maíz.

El maíz es una planta anual perteneciente a la familia de las Poáceas (germíneas), con tallo simple y erecto de elevada longitud, el cual alcanza longitudes de

entre 2m a 6m con pocas ramificaciones. Las inflorescencia puede generar alrededor de 400 a 1000 granos arreglados en promedio de 8 a 24 hileras por mazorca. (Kato., et al, 2009).



Figura 2.13: Grano de Maíz.

El grano de maíz está conformado por cuatro zonas bien definidas, en las cuales se hayan constituyentes distintos del mismo, tales como “fécula” o “endospermo” el cual es el constituyente más abundante, rico en hidratos de carbono a partir del cual se obtienen las harinas y los endulzantes. El “gluten” donde se encuentra la mayor parte de la proteína. La “cascara” o “salvado”, que es la piel fina que recubre la estructura del grano y por último el “germen”, fuente de aceite el cual contiene un 45 % de este.

El germen corresponde normalmente al 11.5 % del peso del grano, el aceite en el presenta un tiempo de vida mayor al de otras fuentes tales como canola y soya, tiene un alto porcentaje de ácidos grasos poli-insaturados como el ácido linoleico (Gonzáles & Aramburo, 2011).

#### 2.4.3.6 UVA (VITIS VINIFERA)

Nativa de Asia Menor, pertenece a la familia Vitaceae (Mckenna, et al., 2011), se trata de un arbusto trepador, las flores se agrupan en racimos compuestos, opuestos a una hoja, cada brazo de estos racimos se ramifica hasta desarrollar una flor terminal y dos más en su base, también conocido como dicasio (Lúquez Formento, 2002).

La semilla posee forma ovoide que se va adelgazando gradualmente hacia el pico. Presenta una depresión circular y un lomo, esta es albuminada por lo que el embrión maduro ocupa una pequeña parte de la semilla junto al pico (Lúquez Formento, 2002). Entre su contenido se encuentran ácidos grasos esenciales, tocoferoles, oligo-estilbenos y otros polifenoles (Preedy, Watson, Patel, 2011).

#### 2.4.3.7 AGUACATE (PERSEA AMERICANA)



Figura 2.14: Árbol de aguacate.

Árbol perenne con tronco potente con alturas que van desde los 15 hasta los 30 metros, pertenece a la familia de las Lauráceas (Scora et al., 2002).



Las hojas del aguacate pueden tener diversas formas, desde ovalada, redondeada, oblonga, con dimensiones de 8 a 40 cm de longitud y 3 a 10cm de ancho. Su color es verde rojizo cuando son jóvenes, al madurar se tornan verdes poco brillantes con 4 a 10 nervaduras muy prominentes por el envés, las hojas se encuentran dispuestas en espiral y botan en racimos (Tamayo et al., 2008).



Figura 2.15: Fruto y semilla de aguacate.

El fruto es una baya que varía de forma según la raza, teniendo oblata, esferoide, esferoide alto, elipsoide, claviforme, romboide, ovoide, globoso, etc. El color de la cascara cuando este está maduro puede ser verde, verde claro, rojo, purpura, negro y una mezcla de los anteriores, con cascara dese lisas hasta rugosas, cuyo peso se encuentra entre 100 y 3,000 gramos. La semilla es grande y al igual que el fruto puede tener varias formas (Tamayo et al., 2008).

El aceite de aguacate es obtenido a partir de la pulpa , aproximadamente el 60 % corresponde a ácidos grasos monoinsaturados, 20 % poliinsaturados y a medida que el fruto se desarrolla, la concentración de ácido palmítico (saturado) disminuye y aumenta la concentración de ácido oleico (monoinsaturado) (Duster, 2000).

#### 2.4.3.8 HIGUERILLA (*RICINUS COMMUNIS* L.)

El Ricino es un arbusto de la familia de las Euforbiaceas, el genero riciuns posee almenos por lo menos ocho subespecies conocidas, variando desde enanas de ciclo anual hasta arboles perenes. *Ricinus communis* L. es un arbusto pequeño de ciclo anual de entre 6-6 metros de alto en climas tempado, pudiendo llegar hasta los 12m de altura en climas tropicales o subtropicales, de tallo erecto, herbaceo y sin latex (Lobato, 2007).

El fruto es una capsula ovoide de 1-2 cm de diametro, con su superficie cubierta de espinas poco rigidas y de color rojizo el cual contiene tres semillas. Las semillas son de forma elipsoide de colores brillantes que van del pardo- rojizo al negro, con o si manchas (Lobato, 2007). El contenido de aceite de la semilla es de alrededor del 50 % del total de su composicion, presentando una ata cantidad de ácido ricinoleico, tambien con presencia de oleico, linoleico, plamitico y esteárico (Gautam, et al. 2013).

#### 2.4.3.9 CACAHUATE (*ARACHIS HYPOGAEA* L.)

El cacahuate es miembro del genero *Arachis*, perteneciente a la familia Leguminosae, se trata de un arbusto de crecimiento anual, el cual ha sido dividido en dos subespecies, *hypogaea* y *fastigiata*, cada uno con variedades botánicas, cuyas diferencias están marcadas por la posición de las flores en la planta, patrones y nodos en las ramas.

Las vainas son esferas alargadas que tienen diferentes cantidades de reticulación en la superficie y / o constricción entre las semillas. Contienen de dos a cinco semillas, aunque miembros de subsp, *hypogaea* y subsp, *fastigiata* var. *vulgaris* siempre produce twoseeded vainas Las semillas pueden ser redondas o elípticas, tienen extremos puntiagudos o aplanados, varían en el color del pelo de la semilla de blanco

pálido a morado oscuro y puede ser sólido o moteado. Tamaños de semillas de aproximadamente 0.15 a más de 1,3 g / semilla en *A. hypogaea* (Singh y Simpson, 1994), pero semillas tan pequeñas como 0,047 g / semilla son producido por las especies silvestres de *Arachis*.

## 2.4.4 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

### 2.4.4.1 TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación o alcoholisis es el proceso utilizado para la producción de biodiesel a partir de moléculas de triglicéridos, siendo estos componentes de los aceites vegetales y grasas animales, esta técnica se basa en la reacción de dichos triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol), para conseguir ésteres y glicerol. Esta reacción se desarrolla en relación molar 3 a 1 debido a que reaccionan tres moles de alcohol y un mol de triglicérido, se adiciona una cantidad extra de alcohol para asegurar que la reacción se lleve a cabo en su máxima capacidad, aumentando la posibilidad de colisión entre las moléculas, la conversión de la materia en cuestión puede llegar a alcanzar una producción del 100 % en condiciones estrictamente controladas. Esta reacción de conversión se lleva a cabo en presencia de catalizadores para asegurar y mejorar la velocidad de la reacción, lo cual influye en el rendimiento final. Distintos tipos de catalizadores pueden ser empleados para llevar la reacción, siendo los utilizados con más frecuencia los llamados catalizadores básicos homogéneos (NaOH, KOH), esto debido a que reaccionan con mayor velocidad que el resto de los catalizadores. (García & García, 2006).

En la siguiente figura (2.16) se representan las reacciones que tienen lugar en el proceso de transesterificación, siendo estas reacciones reversibles y consecutivas, transformando el triglicérido en tres distintas moléculas, siendo la primera un diglicérido, posteriormente un monoglicérido y finalmente una molécula de glicerol, en

cada reacción un mol de éster metílico es liberado.

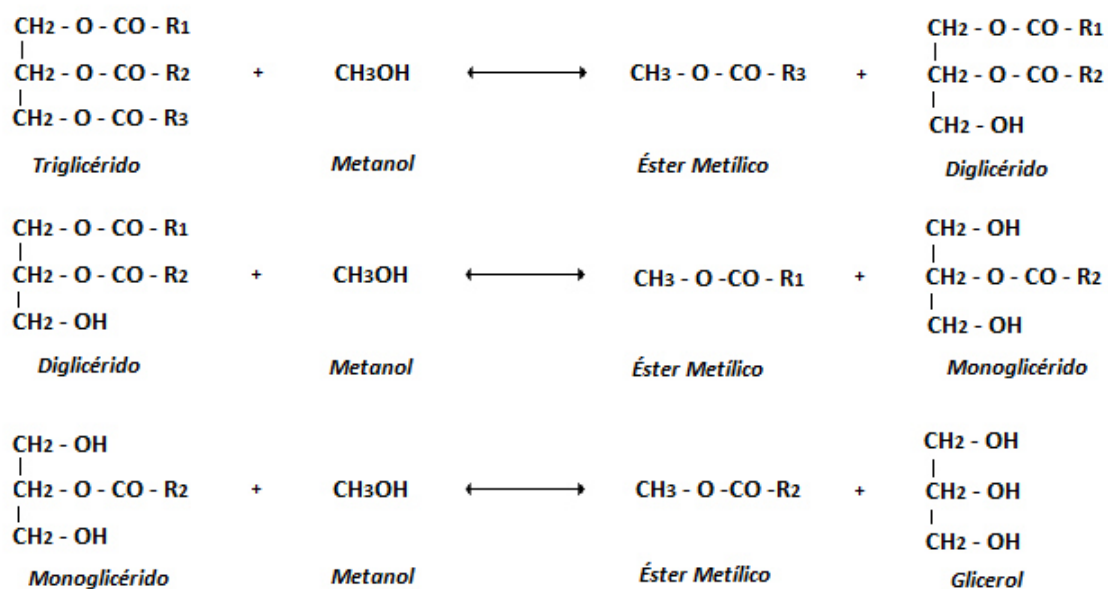


Figura 2.16: Reacciones implicadas en la transesterificación, adaptado de García & Garcí (2006).

Una vez que la reacción se lleva a cabo se procede a la separación de los productos, obteniendo dos fases, las cuales corresponden a una fase ligera de metil ésteres, otra más densa y viscosa rica en glicerol, la fase superior que contiene los metil ésteres puede contener adicionalmente moléculas del catalizador, glicerina libre, concentraciones variables de triglicéridos (TG), diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG) (dependiendo de la conversión lograda), jabones ( en proporción a la acidez del aceite) y parte del metanol usado en exceso. La fase más densa y por tanto más pesada rica en glicerol contiene la mayor parte del catalizador usado en la reacción, el resto de metanol, moléculas de jabón y agua. (Ma & Hanna, 1999 ; Benjumea et al., 2009).

Existen reacciones secundarias en el proceso de transesterificación que pueden llegar a suceder o no durante el procesado del aceite. La reacción de saponificación (Figura 2.17) es una de ellas y se ve favorecida cuando se utiliza catalizadores básicos (KOH y NaOH), principalmente cuando se encuentran en exceso, ya que sus moléculas contienen grupos OH, en combinación con factores como ácidos grasos libres (lo cual está relacionado directamente con la acidez) y presencia de humedad, provoca que el fenómeno se lleve a cabo con mayor frecuencia.

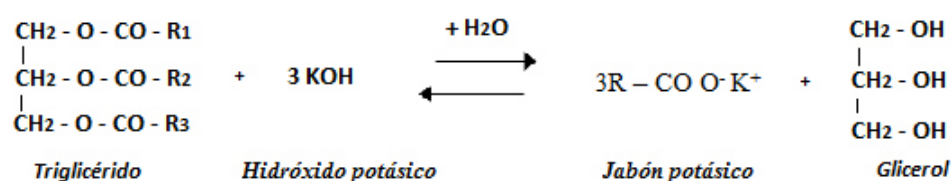


Figura 2.17: Reacción de saponificación adaptado de García & Garcí (2006).

#### 2.4.5 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases es un método de separación físico, en el cual se hace pasar un analito (en su forma gaseosa o líquida volátil) a través de una columna, dicho analito es arrastrado por una fase móvil gaseosa llamada gas portador, lo que se conoce como fase estacionaria, es un líquido no volátil que recubre el interior de una columna o un soporte sólido. La muestra de líquido volátil o gas se inyecta a través de un septo (diafragma de silicona) en un inyector caliente, en cuyo interior se evapora de manera rápida. El vapor generado es arrastrado a través de la columna por el llamado gas portador, que generalmente se trata de gas  $He$ ,  $N_2$  o  $H_2$ , posteriormente los analitos después de ser separados llegan a un detector, generando datos

que son representados en la pantalla de un ordenador o en un registrador (Harris, 2007).

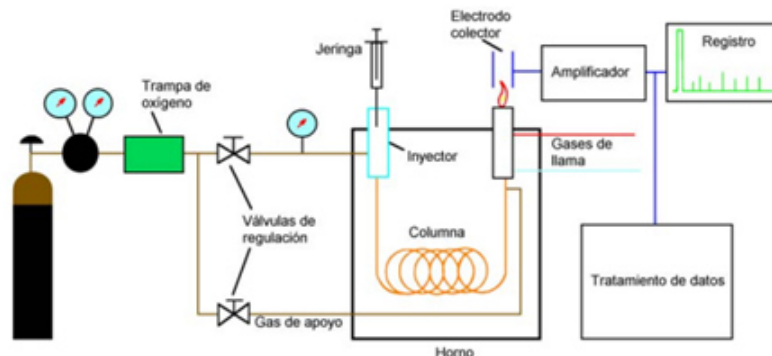


Figura 2.18: Esquema de un cromatógrafo de gases.

#### 2.4.5.1 COLUMNA CROMATOGRÁFICA

#### 2.4.5.2 CROMATOGRAMA

Un cromatograma es la representación de la respuesta que arroja el detector en función del tiempo de elusión. La siguiente figura muestra los aspectos que se deben evaluar en el análisis de un cromatograma.

El tiempo de retención ( $t_r$ ) es el tiempo que transcurre desde que la muestra es inyectada en la columna, hasta que dicho componente entra en contacto con el detector. La cantidad correspondiente a este parámetro, el volumen de retención ( $V_r$ ), es el volumen de la fase móvil necesario para eluir un soluto determinado de la columna. La fase móvil no retenida atraviesa la columna en el menor tiempo posible, se designa como  $t_m$ . Mientras que el tiempo de retención ajustado de un soluto hace referencia a la diferencia entre el tiempo que tarda un soluto en atravesar toda la columna y el que emplea un disolvente no retenido. Respecto al factor de retención,

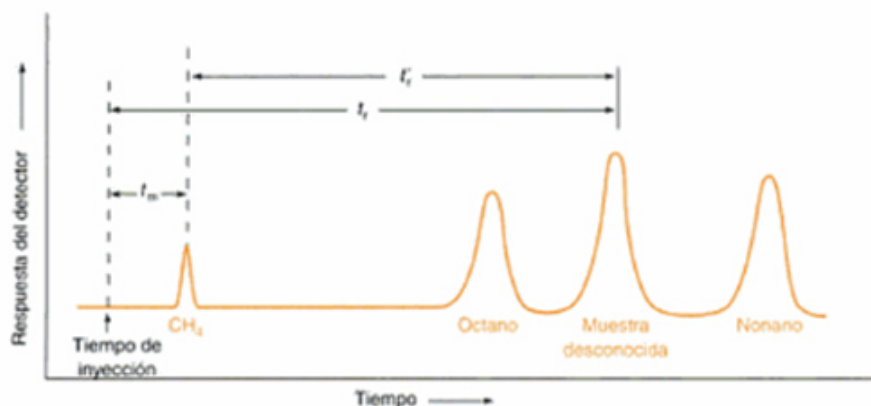


Figura 2.19: Cromatograma esquemático. Adaptado de Harris (2007).

se refiere al tiempo que permanece un componente en la columna, a mayor tiempo se considera mayor su factor de retención (Harris 2007).

#### 2.4.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Técnica en la cual se requiere una pequeña cantidad de muestra para analizar en un instrumento llamado espectrómetro de masas. Para llevar a cabo el proceso de análisis, la muestra es vaporizada y posteriormente ionizada, comúnmente este último proceso se realiza mediante bombardeo con un haz de electrones de alta energía, habitualmente energía del orden de los 70 eV. Esto provoca la expulsión de uno de los electrones de la molécula generando lo que se conoce como ion molecular (catión radical) y un electrón no apareado como se muestra en la siguiente representación.

- ionización



El bombardeo de electrones que se aplica a la muestra, aporta tal cantidad de energía cinética a los iones moleculares que gran parte de ellos se rompen en

cationes más pequeños, en radicales, moléculas neutras y en otros cationes radicales. Los fragmentos que se generan con carga positiva deben pasar entre dos placas con carga negativa, cuya función es acelerar y dirigir hacia el tubo analizador, el cual está rodeado de un electroimán cuyo campo magnético desvía los fragmentos con carga positiva haciendo que tomen una trayectoria curva. El grado con el que se desvían la trayectoria a determinada intensidad del campo magnético depende de la relación de masa entre carga ( $m/z$ ) del fragmento, saliendo por una rendija de salida de iones y finalmente un detector registra la cantidad relativa de fragmentos con determinada relación de  $m/z$  que pasan por la rendija.

#### 2.4.6.1 ESPECTRO DE MASAS

El resultado del análisis en la utilización del espectrómetro de masas da como resultado un patrón de picos de iones de fragmentos, los cuales son únicos para cada compuesto, cada uno de los patrones registrados en valores de  $m/z$  es la masa molecular nominal de alguno de los fragmentos, es importante señalar la importancia del pico con el valor máximo de  $m/z$ , ya que este es el fragmento que resulta cuando se expulsa un electrón de una molécula de la muestra inyectada y se denomina ion molecular  $[M+]$  que representa la molécula en cuestión con la ausencia de un electrón, debido a que no es posible saber que enlace es el que pierde un electrón, el ion molecular se escribe entre corchetes y se le asigna una carga positiva a toda la molécula y el electrón no apareado. El valor  $m/z$  del ion molecular indica la masa de la molecular del compuesto. Existen más picos en el espectro de masas, los picos con menor valor de  $m/z$  son conocidos como picos de fragmento de ion y representan fragmentos de la molécula con carga positiva. El pico más alto del espectro es conocido como pico base, el cual denota la máxima abundancia, se le asigna la abundancia relativa de 100 % y la abundancia relativa de los demás picos aparece en porcentaje respecto a este último (Yurkanis, 2008).

Por tanto, el espectro de masas ofrece información estructural acerca del compuesto



---

ya que los valores de  $m/z$  y la abundancia relativa de los fragmentos dependen de la fuerza de los enlaces del ion molecular y de la estabilidad de los fragmentos.

## CAPÍTULO 3

# METODOLOGÍA

---

*En este capítulo se expone la metodología utilizada para la realización de este estudio.*

### 3.1 OBTENCIÓN DE MATERIA PRIMA

La selección de aceites se basó en la facilidad de obtención para la producción de biodiesel y a su carácter comercial, se utilizaron 15 aceites distintos para el ensayo, se optó por una fuente purificada para facilitar su manejo, centrando las actividades directamente en el análisis y conversión, los cuales se enumeran y describen en la siguiente tabla.

Tabla 3.1: Nomenclatura y aceites de conversión

Nomenclatura asignada	Descripción de la fuente
B-oliva	Aceite de oliva
B-ajo	Aceite de ajo
B-cartamo	Aceite cártamo
B-jatropha	Aceite de jatropha
B-mantecau	Manteca usada
B-canola	Aceite canola
B-aceite usado de cocina	Aceite usado de cocina
B-maíz	Aceite de maíz
B-coco	Aceite de coco
B-manteca cerdo	Manteca de cerdo
B-cebo res	Cebo de res
B-uva	Aceite de uva
B-higuerilla	Aceite de higuerilla
B-soya	Aceite de soya
B-aguacate	Aceite de aguacate
B-cacahuate	Aceite de cacahuate
B-linaza	Aceite de linaza

## 3.2 ANALISIS DE MATERIA PRIMA

### 3.2.1 DETERMINACIÓN DEL % DE ACIDEZ

Este método cubre procedimientos para la determinación de constituyentes ácidos en los productos de petróleo, los cuales también pueden ser utilizados para la determinación del mismo parámetro tratándose de biodiesel. Este parámetro determina la calidad que se puede esperar del proceso de producción de biodiesel llamado transesterificación, a medida que el valor de acidez aumenta la calidad resultante del biodiesel será peor.

Tabla 3.2: Materiales y reactivos para determinacion de acidez

Material	Reactivo
Bureta graduada	Etanol 96 %
Soporte para bureta	NaOH .1N
Matraz para titulación	Fenofaleína
Espátula	
Balanza analitica	

El principio de esta prueba consiste en disolver una porción de la muestra en alcohol etílico y titular con una solución de NaOH .1N, utilizando fenolftaleína para detectar el punto final de la reacción. Los reactivos que se utilizan para esta prueba son de grado analítico.

Para realizar esta prueba se coloca el reactivo NaOH 0.1N en la probeta, asegurando que la bureta se encontrara a su máxima capacidad, se tomaron 5 ml de cada uno de los aceites y se les adiciona 75 ml de etanol, una vez lista la muestra se procede a añadir fenolftaleína con el fin de utilizarla como revelador de la reacción, las muestra se mantienen constante agitación, para la medición de la prueba, se toman los datos de volumen inicial y final de reactivo gastado en la titulación

con los cuales se llevan a cabo los cálculos para determinar el valor de acidez. Una vez obtenidos los resultados la muestra, el resultado se expresa en mg de NaOH por gramo de muestra.

$$\%Acidez = \frac{(A - B) + M + PM}{gm\ muestra} \quad (3.1)$$

Donde:

A= gasto de solución en la muestra

B= gasto blanco

M= molaridad de la solución

pM= peso Molecular de NaOH

### 3.3 TRANSESTERIFICACIÓN

Para este proceso, se optó por la transesterificación básica, utilizando un catalizador de hidróxido de potasio (KOH), el cual debe ser disuelto en alcohol, este caso metanol, dando como resultado metoxido que se debe añadir al aceite, previamente, para esta reacción la materia prima (aceite) debe ser calentada, la reacción de transesterificación puede llevarse a cabo a distintas temperaturas, dependiendo del tipo de aceite, en este caso se ha seleccionado una temperatura de 55 °C y un tiempo de 45 minutos, utilizando para esto una plancha marca CORNING modelo PC620D.

Una vez que la reacción se lleva a cabo se procede a la separación de los productos, para esto se utiliza un embudo de separación, obteniendo dos fases, las cuales corresponden a una fase ligera de metil ésteres, otra más densa y viscosa rica en glicerol (Figura 13), la fase superior que contiene los metil ésteres puede contener adicionalmente moléculas del catalizador, glicerina libre, concentraciones variables



Figura 3.1: Plancha marca CORNING modelo PC620D.

de TG, DG y MG (dependiendo de la conversión lograda), jabones ( en proporción a la acidez del aceite) y parte del metanol usado en exceso. La fase más densa y por tanto más pesada rica en glicerol contiene la mayor parte del catalizador usado en la reacción, el resto de metanol, moléculas de jabón y agua. (Ma & Hanna, 1999; Benjumea Nel et al., 2009).



Figura 3.2: Embudo de separación

Cuando el producto deseado (éster) ha sido separado de la fase que contiene glicerol por medio de un proceso físico, se procede a la purificación. Utilizando una plancha marca CORNING, modelo PC620D (Figura 3), se calienta hasta los 70°C con

el fin de evaporar el metanol contenido, posteriormente se procede a filtrar la muestra en resina de intercambio iónico con lo cual se eliminan constituyentes indeseables tales como jabones y residuos de agua debido a la afinidad entre la resina y ambas sustancias.

### 3.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

### 3.5 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Para la determinación de la composición química se utiliza un cromatógrafo de gases acoplado a un espectro de masas PerkinElmer modelo CLARUS SQ 8 GC/MS (Figura 3.3), los cuales trabajan en conjunto utilizando el sistema del cromatógrafo para adquirir la información, ya que ese equipo es el que genera la fase gaseosa y realiza la separación de los diversos componentes de la mezcla (iones).

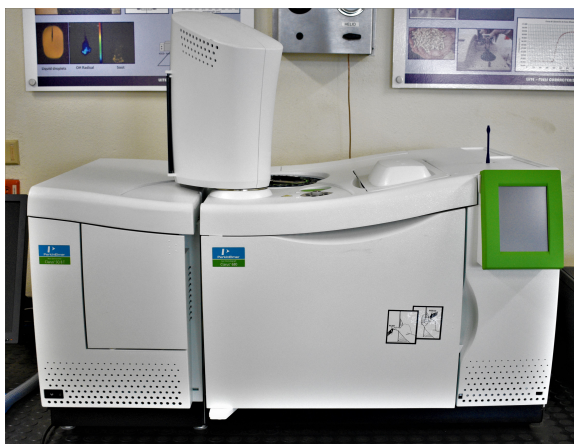


Figura 3.3: Espectrómetro de masas modelo CLARUS SQ 8 GC/MS.

### 3.5.1 COLUMNA CROMATOGRAFÍA

La columna cromatográfica utilizada es marca PerkinElmer, modelo Elite-5MS cuyas características se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.3: Características de la columna cromatografica

Parametro	Dimensión
Espesor de película	0.25m
Diametro interno	0.3mm
Fase	1,4-bis(dimethylsiloxy)phenylene dimethyl polysiloxane
Límite de temperatura inferior	-60°C
Límite de temperatura máximo	325/350°C

### 3.5.2 PROGRAMA UTILIZADO PARA CROMATOGRAFÍA

El programa realizado para la cromatografía se ajustó a lo establecido por la norma UNE-EN 14103, cuyo propósito es la descripción de un procedimiento para determinar el contenido de éster de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), para tal procedimiento se utilizan reactivos grado analítico, tales como tolueno, nonadecanoato metílico (FAME C19), pureza mínima de 99.5% (m/m) y como gas portador hidrogeno o helio, en este caso se utilizó helio. Los parámetros de funcionamiento se describen en la siguiente tabla.



Tabla 3.4: Parámetros de funcionamiento del cromatógrafo de gases

Parametro	Dimension	Unidad
Columna capilar		
Longitud	30	m
Diámetro interno	0.25	mm
Espesor de la película	0.25	m
Gas de transporte He		
Presión	desde 30 a 100	k-Pa
Velocidad de flujo	1 hasta 2	ml·min <sup>-1</sup>
Detector de ionización de llama		
Temperatura	250	°C

Para el horno se utilizo la siguiente rampa de temperatura siguiendo la norma UNE-EN 14103.

60°C durante dos minutos, programada a 10°C min<sup>-1</sup> hasta 200°C, programada a 5°C min<sup>-1</sup> hasta los 240°C y conservando la temperatura final durante 7 min.

### 3.5.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras se prepararon utilizando 10 mg de biodiesel y diluyéndolas en 1000 microlitros de Tolueno a 99.5 %. Antes de comenzar las pruebas con las muestras preparadas se llevo a cabo una prueba blanco, la cual contenía únicamente tolueno, una vez realizada esta se llevó a cabo la cromatografía para cada una de las muestras preparadas.

La importancia en este paso en el análisis de las muestras radica en que los datos obtenidos son utilizados para el calculo de diversos parámetros concernientes al estudio.

### 3.5.4 CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Se preparó una serie de disoluciones de concentraciones crecientes del patrón correspondiente al compuesto a cuantificar, en este caso ácidos grasos. El intervalo de concentraciones se seleccionó similar a la concentración del analito en la muestra problema.

Se añadió a cada uno de los patrones y a la muestra la misma concentración de patrón interno.

Se insertó en mismo volumen en el cromatógrafo para cada una de las disoluciones patrón que contienen el patrón interno, así como del extracto de la muestra que también contiene el patrón interno. De esta forma se obtuvieron los distintos cromatogramas de los patrones (uno por cada disolución patrón) y el cromatograma de las muestra.

Para el paso posterior se utilizó una tabla como apollo para el manejo de la información obtenida previamente durante el proceso de la cromatografía, la cual contenía los siguientes datos:

- concentración del analito
- concentración del patrón interno
- área del pico del analito
- área del pico del patrón interno

Con esta información se realizó la recta de calibrado, mediante la representación del "área del analito/concentración del p.i. y el área del p.i." frente a concentración del analito/ concentración del p.i.". Pudiendo calcular con esto la concentración del analito/ concentración del p.i.

## 3.6 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES

### 3.6.1 PROPIEDADES QUIMICAS

#### 3.6.1.1 PESO MOLECULAR DEL ACIDO GRASO Y BIODIESEL.

Para la determinación del peso molecular se utilizo la información de composición, fracción másica arrojada por el cromatografo para cada ácido graso mediante la siguiente ecuación:

$$PM_b = \frac{\sum m_p}{\sum n_p} = \frac{1}{\sum \frac{Y_p}{PM_p}} \quad (3.2)$$

Donde

P: Subíndice que define al éster

B: Subíndice que define al biodiesel

M: Masa N: moles

Y: fracción másica

#### 3.6.1.2 FRACCIÓN MOLAR Y NUMERO DE ÁTOMOS

Se calculó la fracción molar (X) de cada ester, este se llevó a cabo utilizando la siguiente ecuación:

$$X_p = \frac{n_p}{n_b} = Y_p \frac{PM_b}{PM_p} \quad (3.3)$$

Una vez que se obtuvo la fracción molar de cada ester, es posible calcular el número de átomos de carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) mediante las siguientes ecuaciones:

$$C_cH_hO_o \left\{ \begin{array}{l} c = \sum_p^n = 1 * c_p X_p \\ h = \sum_p^n = 1 * h_p X_p \\ o = \sum_p^n = 1 * o_p X_p \end{array} \right\} \quad (3.4)$$

### 3.6.1.3 PESO MOLECULAR DEL ACEITE

La estructura química de un triglicérido se basa en la unión de tres ácidos grasos (RCOOH, RCOOH y RCOOH) y una estructura carbonosa formada por tres átomos de carbono; de esta estructura dada se puede deducir el PM del aceite

$$PM_{ACEITE} = 3(PM_{ACIDO}) + 3(PM_C) + 2(PM_H) \quad (3.5)$$

## 3.6.2 PROPIEDADES FISICAS

### 3.6.2.1 DENSIDAD

La determinación teórica de la densidad se realizó con base en la ecuación 3.6, la cual está en función del número de átomos de carbono y oxígeno, además de el número de dobles enlaces presentes en la molécula del ácido graso original: INCLUIR BIBLIOGRAFIA DE LAPUERTA 200

$$\rho_{15C} = 847.712 + \frac{274.883(de) + 950(o - 2) + 312.149}{1.307 + c} \quad (3.6)$$

Donde

c: Numero de átomos de carbono del ácido.

de: Numero de dobles enlaces del ácido.

o: Numero de átomos de oxígeno del ácido.

### 3.6.3 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Tomando en cuenta la composición química del biodiesel (perfil de ácidos grasos) es posible estimar sus propiedades físicas y termodinámicas basándose en la estructura molecular. Dichas propiedades están determinadas por los grupos moleculares presentes en biocombustible, esta técnica es conocida como método de contribuciones de grupos funcionales (Poling, Prausnitz, & Oconnell, 2001)

La composición del biodiesel como ya se ha mencionado anteriormente está en función de la materia prima, por tanto, la composición es altamente variable, ya que cada uno consta de una mezcla de diversos ácidos grasos.

El método seleccionado para hacer la estimación de estas propiedades necesarias para la determinación de la factibilidad de producción de biodiesel a partir de determinada fuente es el método de Joback. Este permite la determinación de propiedades, las cuales son enunciadas en la siguiente tabla.

Tabla 3.5: Propiedades determinadas con método de Joback

propiedades estudiadas
Calor específico a presión constante
Entalpia de formación estándar
Entalpia de formación respecto a la temperatura
Entalpia de vaporización
Valores críticos ( $T_e, T_c, P_c$ )
Factor acéntrico crítico
Entalpia de formación
Poder calorífico

## 3.6.3.1 CALOR ESPECIFICO

Este parámetro se refiere a la cantidad de calor que se tiene que añadir a una sustancia (unidad de masa) para incrementar su temperatura en un grado centígrado (Sienko, 2005).

$$Cp = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 \quad (3.7)$$

Para la determinación de los coeficientes necesarios para el cálculo del calor específico, se debe calcular cada coeficiente correspondiente a cada ester, considerando la cantidad de grupos funcionales presentes en la molécula de cada uno de ellos, dichos valores se encuentran en la siguiente tabla (Tabla 3.6)

$$\begin{aligned} A_i &= \sum N_j \cdot A_j - 37,93 \\ B_i &= \sum N_j \cdot B_j + 0,21 \\ C_i &= \sum N_j \cdot C_j - 3,91 \cdot 10^{-4} \\ D_i &= \sum N_j \cdot D_j - 2,06 \cdot 10^{-7} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Tabla 3.6: Contribución de grupos funcionales para la determinación del calor específico

Grupo funcional	$A_j \left[ \frac{J}{molK} \right]$	$B_j \left[ \frac{J}{molK^2} \right]$	$C_j \left[ \frac{J}{molK^3} \right]$	$D_j \left[ \frac{J}{molK^4} \right]$	$\Delta_{hf} \left[ \frac{KJ}{mol} \right]$
$\succ CH-$	-23,000	$2,04 \cdot 10^{-1}$	$-2,65 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-7}$	29,89
$-OH$	25,700	$-6,91 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$-9,88 \cdot 10^{-8}$	-208,04
$-CH_3$	19,500	$-8,08 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$-9,67 \cdot 10^{-8}$	-76,45
$-CH_2-$	-0,909	$9,50 \cdot 10^{-2}$	$-5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-8}$	-20,64
$=CH-$	-8,000	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$-9,63 \cdot 10^{-5}$	$3,56 \cdot 10^{-8}$	37,97
$-COO-$	24,500	$4,02 \cdot 10^{-2}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$-4,52 \cdot 10^{-8}$	-337,92

Donde

j: Subíndice que define al grupo químico

i: Subíndice que define al éster o hidrocarburo

N<sub>j</sub>: Número de cada grupo químico j presente en cada éster

### 3.6.3.2 ENTALPÍA DE FORMACIÓN ESTÁNDAR

La entalpía de formación de un compuesto ( $h_f$ ) se define como el cambio de entalpía que lleva asociado el proceso de formación de dicho compuesto a partir de sus elementos básicos. Si este proceso se lleva a cabo bajo condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 298,15K) entonces se obtiene la entalpía de formación estándar del compuesto.

$$h_{f_i} = \sum N_j \cdot h_{f_j} + 68,29 \quad (3.9)$$

### 3.6.3.3 ENTALPÍA DE FORMACIÓN RESPECTO A LA TEMPERATURA

Una vez que la entalpía de formación estándar ha sido calculada es posible calcular la entalpía de formación respecto a la temperatura, tomando en cuenta la relación intrínseca que existe entre este parámetro y el calor específico, mediante la siguiente ecuación:

$$h_f(T) = h_{f_i} + \int_{298,15}^T C_p(T) dT = h_{f_i} + A(T - 298,15) + \frac{B}{2}(T^2 - 298,15^2) \quad (3.10)$$

$$+ \frac{C}{3}(T^3 - 298,15^3) + \frac{D}{4}(T^4 - 298,15^4)$$



### 3.6.3.4 VALORES CRÍTICOS

Estos son necesarios para el calculo del factor acentrico, para determinar estos parámetros se utiliza la tabla de aportación de grupos funcionales

Los valores críticos se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones

$$T_{ei} = \sum N_j \cdot T_{ej} + 198 \quad (3.11)$$

$$T_{ci} = \frac{T_{ei}}{0,584 + 0,965 \sum N_j \cdot T_{cj} - (\sum N_j \cdot T_{cj})^2} \quad (3.12)$$

$$p_{ci} = \left[ 0,113 + 0,0032N_{Ati} - \sum N_j \cdot p_{cj} \right]^{-2} \quad (3.13)$$

Donde

Te: representa la temperatura de ebullición

Tci: la temperatura crítica

p<sub>ci</sub>: la presión crítica

Ati: l número de átomos presentes en el hidrocarburo o éster i.

### 3.6.3.5 FACTOR ACÉNTRICO

El factor acéntrico es un factor necesario para el cálculo del factor de compresibilidad, que es una variable que expresa el alejamiento de un gas al comportamiento del gas ideal. su calculo se llevo a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$\omega_c = \frac{(-\ln(\frac{p_c}{1,01325}) - 5,97214 + 6,09648\frac{T_c}{T_e} + 1,28862\ln(\frac{T_e}{T_c}) - 0,169347(\frac{T_e}{T_c})^6)}{(15,2518 - 15,6875\frac{T_c}{T_e} - 13,4721\ln(\frac{T_e}{T_c}) + 0,435770(\frac{T_e}{T_c})^6)} \quad (3.14)$$

Tabla 3.7: Contribución de grupos funcionales para la temperatura de ebullicion, temperatura crítica y presión critica

Grupo funcional	$T_e$	$T_c$	$p_c$
$\succ CH-$	21,74	$1,6410 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
$-OH$	92,88	$7,41 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$
$-CH_3$	23,58	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$-1,20 \cdot 10^{-3}$
$-CH_2-$	22,88	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$0,00 \cdot 10^{-0}$
$=CH-$	24,96	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$-6,00 \cdot 10^{-4}$
$-COO-$	81,10	$4,81 \cdot 10^{-2}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$

---

Una vez

---

### 3.6.3.6 ENTALPIA DE VAPORIZACION

Cantidad de calor por unidad de masa necesaria para transformar una sustancia en gas. Este parámetro termodinámico decrece a medida que la temperatura aumenta, llegando a anularse cuando la temperatura alcanza el valor crítico para la sustancia dada.

$$\Delta h_v(T) = \left(7,08\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,354} + 10,95\omega_c\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,456}\right) \frac{T_c R}{P M_f}, \quad \text{si } T_e \leq T \leq T_c \quad (3.15)$$

Donde

$f$ : subíndice que identifica al combustible (fuel)

$R$ =Constante de los gases  $R = 8,3143 \frac{KJ}{KmolK}$

$\omega_c$ =Factor acéntrico crítico

## 3.6.3.7 PODER CALORÍFICO

El poder calorífico de un combustible es la magnitud que expresa el contenido energético del mismo. Se define como la energía liberada en forma de calor por un proceso de combustión estequiométrico de una unidad de masa del combustible.

La referencia habitual en cuanto a las condiciones que se dan en la cámara de combustión en motores suele ser la de presión constante. Además, en la gran mayoría de las maquinas térmicas los productos quemados se expulsan en fase gaseosa, de manera que el calor latente asociado a la condensación del vapor de agua de los gases de escape no se aprovecha. Por ello, el valor que normalmente se toma como referencia energética del combustible es el poder calorífico inferior a presión constante.

## 3.6.3.8 PODER CALORÍFICO INFERIOR A PRESION CONSTANTE

$$PCI_p = \frac{\Delta H_f^\circ}{m_f} = \frac{\sum H_{f,Reactivos}^\circ - \sum H_{f,Productos}^\circ}{m_f} = \quad (3.16)$$

$$(h_{f,f}^\circ - \Delta h_{v,f}^\circ) + \frac{(c+\frac{h}{4}-\frac{a}{2})h_{f,O_2}^\circ}{PM_f} - \frac{(c)h_{f,CO_2}^\circ+(\frac{h}{2})h_{f,H_2O}^\circ}{PM_f}$$

Donde

$h_{f,f}^\circ$ =Entalpía de formación estándar del combustible

$h_{f,O_2}^\circ$ =Entalpía de formación estándar del  $O_2$ ,  $h_{f,O_2}^\circ = 039 \frac{KJ}{Kmol}$

$h_{f,CO_2}^\circ$ =Entalpía de formación estándar del  $CO_2$ ,  $h_{f,CO_2}^\circ = -393510 \frac{KJ}{Kmol}$

$h_{f,H_2O}^\circ$ = Entalpía de formación estándar del  $H_2O$   $h_{f,H_2O}^\circ = -241810 \frac{KJ}{Kmol}$

$\Delta h_{v,f}^\circ$ =Entalpía de vaporización estándar del combustible

## 3.6.3.9 PODER CALORÍFICO INFERIOR A VOLUMEN CONSTANTE

El calor liberado a volumen constante es la diferencia entre las energías internas de productos y de reactivos a temperatura constante, mientras que a presión constante es la diferencia entre las entalpías de productos y de reactivos a temperatura constante.

$$PCI_v = PCI_p + \left( \frac{h}{4} + \frac{o}{2} \right) \frac{RT}{PM_f} \quad (3.17)$$

## 3.6.3.10 PODER CALORÍFICO SUPERIOR A VOLUMEN CONSTANTE

A partir del PCI<sub>v</sub> se puede deducir el poder calorífico superior a volumen constante PCS<sub>v</sub> sin más que sumar el calor latente de vaporización del agua de los productos, que en este caso se identifica con una energía interna.

$$PCS_v = PCI_v + \frac{m_{H_2O}}{m_f} \Delta u_v = PCI_v + \frac{h}{2} \frac{PM_{H_2O}}{PM_f} \Delta u_{\dot{v}H_2O} \quad (3.18)$$

Donde:

$\Delta u_{\dot{v}H_2O}$ : Energía interna de vaporización estándar del agua  $\Delta u_v = 2305,1 \frac{KJ}{Kg}$

$PM_{H_2O}$ : Peso molecular del agua  $PM_{H_2O} = 18,0153 \frac{g}{mol}$

## 3.6.3.11 ÍNDICE DE YODO

$$IY = \frac{3PM_{I_2}de}{PM_{aceite}} \cdot 100 \quad (3.19)$$

Donde

$PM_{I_2}$ : Peso molecular del  $I_2 = 253,8089 \frac{g}{mol}$

$PM_{aceite}$ : Peso molecular del aceite (triglicerido)

### 3.6.3.12 NÚMERO DE CETANO

$$NC = A + (B + C \cdot de + D \cdot de^2)c + E \cdot c^2 \quad (3.20)$$

$$A = -21,157 + 6,130(m - 1)$$

$$B = 7,965 - 0,324(m - 1)$$

$$C = -1,785 + 0,263(m - 1) \quad (3.21)$$

$$D = 0,235 - 0,107(m - 1)$$

$$E = -0,099$$

Donde

c: Numero de átomos de carbono del ácido

de: Número de dobles enlaces del ácido

m: Número de carbonos del alcohol empleado en la transesterificación

Tratándose de esteres metílicos (m=1), y considerando influencia que tiene la presencia de oxígeno en la molécula del ácido, la ecuación se convierte en la ecuación

$$NC = -21,157 + (7,965 - 1,785de + 0,235de^2)c - 0,099c^2 - 1,3946(o - 2) \quad (3.22)$$

### 3.6.3.13 DOSADO ESTEQUIOMETRICO

Esto es la relación entre una cantidad de masa de combustible y el aire mínimo necesario para quemarla (Fe)

$$F_e = \frac{m_f}{m_a} \Big|_e = \frac{PM_f}{PM_a} \cdot \frac{n_f}{n_a} \Big|_e = \frac{PM_f}{PM_a} \cdot \frac{X_{O_2}}{c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2}} \quad (3.23)$$

Donde

$PM_a$ : Peso molecular del aire seco:  $PM_a = 28,9646 \frac{Kg}{Kmol}$

$X_{O_2}$ : Peso molecular del aceite  $O_2$  en el aire:  $X=0,2095$

## 3.7 PROPIEDADES DE CARACTERIZACIÓN API

### 3.7.1 FLASH POINT

El punto de inflamación se define como la temperatura más baja corregida a 14.7 psia (! atm) a la cual la aplicación de una llama de prueba hace que el vapor de un especimen se encienda bajo condiciones específicas de prueba.

$$FP = 0.3577(T_{IBP+T_{5\%}}) - 119.1$$

Donde:

FP=Flash point en grados fahrenheit

$T_{IBP}$ =ASTM D86 Temperatura inicial del punto de ebullición, en grados Fahrenheit.

$T_{5\%}$ =ASTM D86 % 5 %de la temperatura, en grados Fahrenheit.

---

### 3.7.2 POUR POINT

El pour point hace referencia a la temperatura más baja a la que fluirá o puede verterse una fracción. El pour point se obtiene experimentalmente usando el procedimiento D97 de ASTM. La propuesta de este procedimiento es predecir que

el vertido de fracciones de petróleo tomando en cuenta que la viscosidad cinemática experimental no está disponible a partir del punto de ebullición promedio y la gravedad específica (60 F / 60 F).

Para obtener este prametro se utilizan las siguientes ecuaciones

$$PP = 753 + 136[1 - \exp(-0.15v_{100})] - 572SG + 0.139 MeABP$$

Si la viscosidad cinematica no esta disponible

$$PP = 3.8 \times 10^{-8} MeABP^{5.49} 10^{-0.712 MeABP^{0.315} + 0.133 SG} + 1.4$$

Donde:

$PP =$  *pour point en grados Rankine*

$v_{100} =$  *Viscosidad cinematica a 100F, en centistokes*

### 3.7.3 ANILINE POINT

El punto de anilina es la temperatura más baja a la cual una fracción de petróleo es completamente miscible con un volumen igual de anilina dstilada. El Procedimiento ASTM D611 se usa para determinar puntos experimentales de anilina. El objetivo de este procedimiento es predecir el punto de anilina de una fracción de petróleo desde el punto de ebullición promedio, la gravedad específica y el factor Watson K.

$$AP = -1253.7 - 0.139 MeABP + 107.8K + 868.7SG$$

Donde:

$AP =$  punto de anilina de fraccion de petroleo, en grados Rankine

$MeABP =$  promedio de punto de ebullicion, en grados Rankine

$SG$ = gravedad específica, 60 F/60 F.

$K$ = Factor Watson  $K$  (*MOSTRAR COMO DETERMINAR*)

### 3.7.4 SMOKE POINT

the smoke point is the height in millimeters of the flame that is produced in a lamp at standard conditions without causing smoking. the purpose of this procedure is to predict the smoke point of petroleum fractions from mean average boiling point and specific gravity data. ASTM procedure D1322 is a standard method for experimental determination.

$$\ln SP = -1.028 + 0.474K - 0.00168 MeABP$$

Donde

$SP$ = smoke point de fracción de petróleo, en mililitros

$MeABP$ = promedio de punto de ebullición, en grados Rankine

$K$ = Factor Watson  $K$

### 3.7.5 FREEZING POINT

El punto de congelación de una fracción de petróleo es la temperatura a la cual los cristales sólidos formados al enfriar desaparecen a medida que aumenta la temperatura. El propósito de este procedimiento es predecir el punto de congelamiento de las fracciones de petróleo desde el punto de ebullición promedio y la gravedad específica. El procedimiento D2386 de ASTM es un método estándar de determinación experimental.

$$FRP = -2390.42 + 1826SG + 122.49K - 0.135 MeABP$$



Donde:

FRP= Freezing point de fraccion de petroleo, en grados Rankine

MeABP=mean avarage boiling point, in degreesRAnkine

K=Factor Watson K

SG=gravedad especifica de fraccion de petroleo, 60F/ 60F

### 3.7.6 CLOUD POINT

El cloud point de una fracción de petróleo es la temperatura a la cual los sólidos disueltos ya no son completamente solubles, precipitándose como una segunda fase dando a la fracción de petróleo una apariencia de nubes. El propósito de este procedimiento es predecir el cloud point de las fracciones de petróleo,utilizando la gravedad específica y el punto medio de ebullición. El procedimiento ASTM D2500 se usa para determinar los valores experimentales del punto de niebla.

$$\log CP = -7.41 + 5.49 \log MeABP - 0.712 MeABP^{0.315} - 0.133 SG$$

Donde:

CP= cloud point de fraccion de petroleo, en grados Rankine

MeABP= promedio de punto de ebullición, en grados Rankine

SG=gravedad especifica 60 F/60 F

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS

---

*En este capítulo se presentan los resultados de la experimentación para determinar las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de las muestras utilizadas, se expone efectos de la mezcla de fracciones másicas y la manera en que afectan las propiedades del biocombustible final.*

## 4.1 CROMATOGRAMAS Y PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS

A continuación, se presentan los perfiles de ácidos grasos obtenidos por cromatografía.

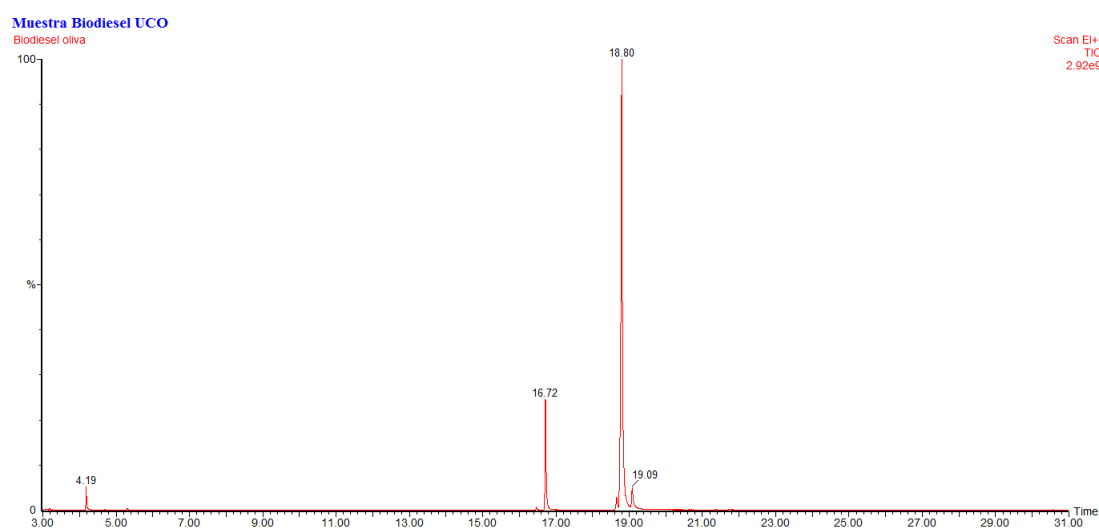


Figura 4.1: Cromatograma obtenido de biodiesel de aceite de oliva.

Un cromatograma típico para el análisis de los analito de una mezcla luce como se muestra en la figura 4.1 ,a partir del cual se puede determinar la composición química de la muestra en cuestión, en este caso se muestra un cromatograma empleando como aceite de oliva como fuente para el proceso de transesterificación.

A continuación se presenta el perfil de ácidos grasos de cada muestra tratada.

Tabla 4.1: Perfil de ácidos grasos de B-ajo

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.675	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.83	
ácido tridecanoico			19.1	
ácido 11-eicosanoico			21.376	
ácido eicosanoico			21.761	
ácido docosanoico			24.58	

Tabla 4.2: Perfil de ácidos grasos de B-Cartamo

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.714	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.67	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.815	
ácido tridecanoico			19.09	
ácido eicosanoico			21.751	
ácido docosanoico			24.572	

Tabla 4.3: Perfil de ácidos grasos de B-Aguacate

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.685	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.81	
ácido tridecanoico			19.1	
ácido 11-eicosanoico			21.396	
ácido eicosanoico			21.776	

Tabla 4.4: Perfil de ácidos grasos de B-Canola

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.724	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.69	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.82	
ácido tridecanoico			19.105	
ácido 11-eicosanoico			21.391	
ácido eicosanoico			21.776	
ácido triacontanoico			24.607	

Tabla 4.5: Perfil de ácidos grasos de B-Uva

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.72	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.8	
ácido tridecanoico			19.1	
ácido eicosanoico			21.756	

Tabla 4.6: Perfil de ácidos grasos de B-Mantecau

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido octanoico	ácido caprílico		6.74	
ácido undecanoico			12.257	
ácido 13-octadecanoico			16.474	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.724	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.68	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.775	
ácido tridecanoico			19.105	

Tabla 4.7: Perfil de ácidos grasos de B-Oliva

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido 11-hexadecenoico			16.464	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.66	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.805	
ácido tridecanoico			19.085	
ácido eicosanoico			21.746	

Tabla 4.8: Perfil de ácidos grasos de B-Jatropha

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido 11-hexadecanoico			16.464	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.68	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.77	
ácido tridecanoico			19.008	

Tabla 4.9: Perfil de ácidos grasos de B-Aceite usado

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido octanoico			6.725	
ácido undecanoico			12.242	
ácido 11-hexadecanoico			16.464	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.71	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.69	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.79	
ácido tridecanoico			19.08	
ácido eicosanoico			21.776	

Tabla 4.10: Perfil de ácidos grasos de B-Higuerilla

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.71	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.65	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.745	
ácido tridecanoico			19.085	
ácido 11,14-octadecadienoico			21.346	

Tabla 4.11: Perfil de ácidos grasos de B-Coco

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido octanoico	ácido caprílico		6.74	
ácido decanoico	ácido caprílico		9.666	
ácido undecanoico			12.828	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.714	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.68	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.76	
ácido tridecanoico			19.075	

Tabla 4.12: Perfil de ácidos grasos de B-Maiz

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.729	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.7	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.795	
ácido tridecanoico			19.08	

Tabla 4.13: Perfil de ácidos grasos de B-Cebo res

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido octanoico			6.725	
ácido undecanoico			12.247	
ácido dodecanoico	ácido laurico		15.643	
ácido hexadecenoico	ácido palmitoleico		16.45	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.719	
ácido heptacosanoico			17.564	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.64	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.77	
ácido tridecanoico			19.09	

Tabla 4.14: Perfil de ácidos grasos de B-Manteca cerdo

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido hexadecenoico	ácido palmitoleico		16.48	
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.724	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.665	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.775	
ácido tridecanoico			19.095	



Tabla 4.15: Perfil de ácidos grasos de B-Cacahuete

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.724	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.67	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.815	
ácido tridecanoico			19.09	
ácido 11-eicosanoico			24.376	
ácido eicosanoico			21.776	
ácido triacontanoico			28.494	

Tabla 4.16: Perfil de ácidos grasos de B-Linaza

Nombre sistemático	Nombre común	Formula	TR	proporcion (%)
ácido tetradecanoico	ácido mirístico		16.709	
ácido 6,9-Octadecadienoico	ácido linoleico		18.665	
ácido 9-octadecenoico	ácido oleico		18.775	
ácido tridecanoico			19.08	

## CAPÍTULO 5

# CONCLUSIONES

---

*En este capítulo se presentan las conclusiones del estudio.*

## CAPÍTULO 6

# TRABAJOS FUTUROS

---

*En este capítulo se presentan los trabajos futuros a este estudio.*

# REFERENCIAS

---