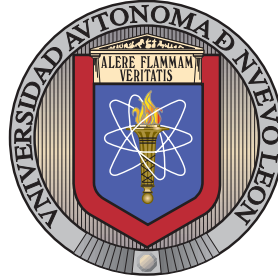


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



EFECTOS DE DEGRADACIÓN EN LAS  
CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS  
BIODIÉSEL DERIVADOS DE ACEITE DE  
HIGUERILLA Y DE ACEITE USADO DE COCINA  
BAJO CONDICIONES DE UN ALMACENAMIENTO.

POR

ING. CRISTIAN ANDRÉS ALBUJA JÁTIVA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
CON ORIENTACIÓN EN ENERGÍAS TÉRMICAS Y RENOVABLES

DICIEMBRE 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



EFECTOS DE DEGRADACIÓN EN LAS  
CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DE LOS  
BIODIÉSEL DERIVADOS DE ACEITE DE  
HIGUERILLA Y DE ACEITE USADO DE COCINA  
BAJO CONDICIONES DE UN ALMACENAMIENTO.

POR

ING. CRISTIAN ANDRÉS ALBUJA JÁTIVA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
CON ORIENTACIÓN EN ENERGÍAS TÉRMICAS Y RENOVABLES

DICIEMBRE 2025

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Efectos de degradación en las características fisicoquímicas de los biodiesel derivados de aceite usado de cocina bajo condiciones de un almacenamiento”, realizada por el estudiante Cristian Andrés Albuja Játiva, con número de matrícula 2225106, 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 Evaluación de Tesis**

Dr. Oscar Alejandro de la Garza de León  
Director

Dr. Raúl Hernández Altamirano  
Co-Director

Dr. Simón Martínez Martínez  
Revisor

Dr. Arturo Morales Fuentes  
Revisor

M.C. Fernando Ibarra Martínez  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 507507

Acta Núm. 4602

Ciudad Universitaria, a 27 de enero de 2026.

*“Que mi corazón sea un refugio de amor y paz; que mi mente se mantenga llena de pensamientos positivos y mi alma libre de maldad.” Estas palabras representan el camino que deseo seguir y los valores que me han acompañado hasta aquí.*

*Dedico este trabajo a las dos fuerzas que han moldeado mi vida: a mi madre Carmen Játiva T., cuyo amor incondicional, valores y empuje han sido el ejemplo más grande de fortaleza y entrega; y a mi hija Ana Isabel, que con su luz se convirtió en el motor que impulsa mis pasos, la inspiración que me anima a perseguir mis sueños y a prepararme cada día para ser alguien mejor.*

*Gracias a ustedes, este logro tiene sentido.*

# ÍNDICE GENERAL

---

<b>Agradecimientos</b>	<b>xx</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	2
<b>2. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO</b>	<b>5</b>
2.1. Combustibles . . . . .	6
2.1.1. Gasolinas . . . . .	6
2.1.2. Diésel . . . . .	7
2.1.3. Materias primas . . . . .	8
2.1.4. Biodiésel . . . . .	9
2.1.5. Mezclas Biodiésel / Diésel . . . . .	14
2.1.6. Sistemas de Almacenamiento de Hidrocarburos . . . . .	16
2.2. Ambiente controlado . . . . .	23
2.3. Temperatura . . . . .	24
2.4. Humedad . . . . .	25

---

2.5. Propiedades fisicoquímicas de los combustibles . . . . .	26
2.5.1. Poder calorífico . . . . .	26
2.5.2. Densidad . . . . .	26
2.5.3. Viscosidad . . . . .	28
2.5.4. Índice de yodo . . . . .	30
2.5.5. Valor de peróxido . . . . .	31
2.5.6. Ácidos grasos . . . . .	33
2.6. Oxidación del Biodiésel . . . . .	37
2.6.1. Reactividad y Susceptibilidad a la Oxidación. . . . .	38
2.6.2. Etapas de oxidación. . . . .	40
2.7. Evaporación de la gota de combustible. . . . .	42
2.7.1. Mecanismos experimentales para el estudio de evaporación de la gota. . . . .	43
<b>3. Planteamiento de la tesis</b>	<b>49</b>
3.1. Síntesis bibliográfica . . . . .	50
3.2. Hipótesis . . . . .	51
3.3. Objetivos . . . . .	52
3.3.1. Objetivo general . . . . .	52
3.3.2. Objetivos específicos . . . . .	52
3.4. Descripción general de la metodología para alcanzar los objetivos planteados. . . . .	53

---

<b>4. Metodología</b>	<b>57</b>
4.1. Herramientas experimentales . . . . .	58
4.1.1. Maqueta de ambiente controlado . . . . .	58
4.1.2. Maqueta de visualización del proceso de evaporación de la gota de combustible. . . . .	63
4.1.3. Procesamiento de Imágenes . . . . .	70
4.1.4. Cromatógrafo de gases. . . . .	72
4.1.5. Bomba calorimétrica. . . . .	76
4.2. Plan de trabajo . . . . .	81
4.2.1. Adquisición de biocombustibles. . . . .	81
4.2.2. Consideraciones durante el almacenamiento . . . . .	81
4.2.3. Evaluación inicial, periódica y final del índice de yodo . . . . .	82
4.2.4. Evaluación inicial, periódica y final del valor de peróxido . . . . .	83
4.2.5. Evaluación inicial, periódica y final de densidad . . . . .	84
4.2.6. Evaluación inicial, periódica y final de la viscosidad . . . . .	86
4.2.7. Evaluación inicial, periódica y final de poder calorífico . . . . .	87
4.2.8. Evaluación inicial, periódica y final de ácidos grasos . . . . .	89
4.2.9. Proceso de evaporación de la gota de combustible . . . . .	90
<b>5. Análisis de Resultados</b>	<b>92</b>
5.1. Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los biodiésel CME100, WCO100 y sus mezclas CME20, CME10 y WCO20, WCO10 . . . . .	93

5.1.1.	Evaluación periódica y final del comportamiento de la densidad.	93
5.1.2.	Evaluación periódica del comportamiento de la viscosidad. . .	97
5.1.3.	Evaluación periódica del comportamiento del poder calorífico.	100
5.1.4.	Evaluación periódica del comportamiento del índice de yodo. .	102
5.1.5.	Evaluación periódica del comportamiento del valor de peróxido.	105
5.1.6.	Evaluación periódica del comportamiento del contenido de ácidos grasos. . . . .	108
5.1.7.	Comparación del proceso de la evaporación de la gota del biodiésel CME100, CME20, CME10 y WCO100, WCO20, WCO10.	122
5.1.8.	Evaluación del comportamiento de la evaporación de la gota en el día 0 de almacenamiento de las muestras CME100, CME20, CME10 y WCO 100, WCO20, WCO10. . . . .	124
5.1.9.	Evaluación del comportamiento de la evaporación de la gota después de 150 días de almacenamiento de las muestras CME100, CME20, CME10 y WCO 100, WCO20, WCO10. . .	131
<b>6.</b>	<b>Conclusiones y Trabajos futuros</b>	<b>139</b>
6.1.	Conclusiones . . . . .	140
6.2.	Trabajos futuros . . . . .	143
<b>A.</b>	<b>Anexos</b>	<b>145</b>
A.1.	Procedimiento para la evaluación del Índice de absorción de Yodo según el método oficial AOAC 920.159. . . . .	146

- 
- A.2. Procedimiento para la determinación del contenido de peróxido contenido en aceites y grasas mediante el método oficial AOAC 965.33 . . . 154
- A.3. Procedimiento para el método de prueba estándar para Densidad, Densidad relativa, Gravedad API del petróleo y productos del petróleo líquido por el método del hidrómetro según norma ASTM D-1298. . . 161
- A.4. Procedimiento para la evaluación de la viscosidad cinemática de líquidos transparentes según la norma ASTM D445. . . . . 169
- A.5. Procedimiento para la evaluación del poder calorífico en bomba calorimétrica manual según el método ASTM D 240-19. . . . . 174

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

2.1. Estructura molecular típica del Diésel . . . . .	7
2.2. Etapas de producción de Biodiésel. . . . .	10
2.3. Estructura molecular típica del Biodiésel. . . . .	11
2.4. Estructura molecular del aceite derivado de higuera. . . . .	12
2.5. Proceso de transesterificación [1]. . . . .	13
2.6. Tanques de almacenamiento cilíndricos. . . . .	18
2.7. Tanques de almacenamiento esféricos. . . . .	19
2.8. Tanques de almacenamiento rectangulares. . . . .	19
2.9. Tanques de almacenamiento con techo fijo. . . . .	20
2.10. Tanques de almacenamiento con cúpula o domo. . . . .	21
2.11. Mecanismo de techo flotante . . . . .	21
2.12. Camiones cisterna de transporte de combustibles. . . . .	22
2.13. Transporte de Combustibles a través de buque tanques . . . . .	23
2.14. Distribución de temperatura en el territorio mexicano durante el mes de agosto 2024. . . . .	24

---

2.15. Distribución de la humedad relativa máxima en el territorio mexicano.	25
2.16. Evaluación de la densidad vs el almacenamiento (adaptada de la investigación de Tennison et al. [40]). . . . .	27
2.17. Relación de la gravedad específica vs la temperatura, adaptado el estudio de Tat y Van Gerpen [2]. . . . .	28
2.18. Variación de la viscosidad con respecto al tiempo, adaptado de la experimentación de Lin et al. [3]. . . . .	29
2.19. Variación de la viscosidad con respecto al tiempo según la experimentación de Das et al. [4] . . . . .	30
2.20. Relación del índice de yodo con respecto al tiempo (adaptado de la investigación de Lin et al. [3]). . . . .	31
2.21. Relación del valor de peróxido con respecto al tiempo según la investigación de Boulifi et al. [5]. . . . .	33
2.22. Esquema de un cromatógrafo de gases. . . . .	35
2.23. Esquema de una cromatografía de gases. . . . .	36
2.24. Relación entre las fases de lipoperoxidación y el valor de peróxido [6].	40
2.25. Mecanismo de oxidación del biodiésel [75]. . . . .	40
2.26. Diagrama de las diferentes técnicas de suspensión de la gota. . . . .	44
2.27. Diagrama de las diferentes técnicas del método de caída libre de la gota.	45
2.28. Diagrama de las diferentes técnicas del método de levitación de la gota.	46
2.29. Periodos del proceso de una evaporación de la gota de combustible. .	47
3.1. Esquema general de la metodología a implementar. . . . .	53

---

4.1. Esquema de la instalación experimental de la cámara de ambiente controlado para el almacenamiento prolongado del biodiésel. . . . .	58
4.2. Instalación experimental cámara de ambiente controlado. . . . .	59
4.3. Baño Térmico . . . . .	60
4.4. Humificador ultrasónico . . . . .	61
4.5. Serpentes con disipadores de calor. . . . .	61
4.6. Recipientes usados para el almacenamiento. . . . .	62
4.7. Sensores de Temperatura y humedad, placa de desarrollo ESP32. . . . .	63
4.8. Diseño de la instalación experimental para analizar la evaporación de una gota de combustible. . . . .	64
4.9. Maqueta usada para el estudio de la evaporación de gotas de combustible. . . . .	65
4.10. Imagen del recinto y la resistencia de la maqueta de evaporación de la gota de combustible. . . . .	66
4.11. Actuador lineal eléctrico (portador de la gota de combustible). . . . .	67
4.12. Cámara de alta velocidad Phantom V9.1. . . . .	69
4.13. Imagen empleada para calcular la relación píxel/mm en el estudio del proceso de evaporación de una gota de combustible. . . . .	70
4.14. Procesamiento de las imágenes mediante el desarrollo del código por MATLAB. . . . .	71
4.15. Cromatógrafo de gases modelo 450-GC de la marca Bruker . . . . .	72
4.16. La columna cromatográfica modelo BR-SWax . . . . .	73

---

4.17. Bomba calorimétrica manual Parr modelo 1341. . . . .	77
4.18. Curva representativa para la determinación del poder calorífico superior de un biodiésel . . . . .	78
5.1. Evolución de la densidad de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias al 10 % y c) mezclas binarias al 20 %. . . . .	97
5.2. Evolución de la viscosidad de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias al 10 % y c) mezclas binarias al 20 %. . . . .	99
5.3. Evolución del poder calorífico de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento. . . . .	102
5.4. Evolución del índice de yodo de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias. . . . .	104
5.5. Evolución del valor de peróxido de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento. . . . .	106
5.6. Repetibilidad de los ensayos correspondientes a la muestra WCO10 a 350°C, con valores absolutos. . . . .	123
5.7. Repetibilidad de los ensayos correspondientes a la muestra WCO10 a 350°C, con valores normalizados. . . . .	124
5.8. Relación entre el diámetro normalizado al cuadrado, $D^2/Do^2$ , y el tiempo normalizado, $t/Do^2$ para una temperatura de ensayo de 350 °C.125	
5.9. Relación entre el diámetro normalizado al cuadrado, $D^2/Do^2$ , y el tiempo normalizado, $t/Do^2$ para una temperatura de ensayo de 300 °C.128	

---

5.10. Comparación del comportamiento de evaporación de las muestras a 300 y 350 °C. . . . .	130
5.11. Comportamiento de la evaporación de las gotas a 350 °C después de 150 días de almacenamiento. . . . .	132
5.12. Efectos del almacenamiento en la dinámica de evaporación de las gotas: (a) día 0 y (b) día 150. . . . .	133
5.13. Evolución temporal del diámetro normalizado de una gota WCO100 mostrando las tres etapas del proceso de evaporación. . . . .	134
5.14. Secuencia fotográfica de las tres etapas del proceso de evaporación de la gota WCO100 a 350 °C. . . . .	135
5.15. Curvas comparativas de evaporación a 350 °C de CME100 antes y después del almacenamiento. . . . .	136
5.16. Muestra CME100 tras la emulsificación con agua y su posterior decantación. . . . .	137
5.17. Comportamiento de la muestra CME100 con agua añadida evidenciando inestabilidades. . . . .	137
A.1. Peso de la muestra . . . . .	147
A.2. Mezcla de la muestra de biodiésel con proporciones de $CHCl_3$ , solución Wijs . . . . .	148
A.3. Almacenamiento de las muestras en la oscuridad . . . . .	148
A.4. Pesaje y preparación de KI . . . . .	149
A.5. Pesaje y preparación de Almidón . . . . .	149
A.6. Mezcla de KI y agua destilada con la muestra . . . . .	150

---

A.7. Tiosulfato de sodio estandarizada en la bureta . . . . .	150
A.8. Titulación de las muestras con $Na_2S_2O_3$ , Cambio de color de la muestra de rojo vino a amarillo paja, Adición del almidón a la muestra . .	151
A.9. Titulación de la muestra para neutralizar el color morado oscuro, Cambio de color de la muestra de morado a azul transparente . . . .	151
A.10. Pesaje de muestras para la determinación del contenido de peróxido .	155
A.11. Preparación de 54 ml de ácido acético para la solución 3:2 ácido acético-cloroformo. . . . .	156
A.12. Preparación mezcla 3:2 (v/v) ácido acético-cloroformo . . . . .	156
A.13. Preparación de solución saturada de Yoduro de Potasio. . . . .	156
A.14. Preparación solución de almidón . . . . .	157
A.15. Agregar la solución ácido acético-cloroformo a la muestra para la determinación de contenido de peróxido . . . . .	157
A.16. Adición de 0.5 ml de solución KI saturado a la muestra . . . . .	158
A.17. Cambio de color de la muestra, debido a la adición de almidón a la mezcla . . . . .	158
A.18. Titulación de la muestra para la determinación del contenido de peróxido	159
A.19. Verificación de hidrómetros . . . . .	162
A.20. Traspaso de la muestra a probeta graduada de 250 ml . . . . .	163
A.21. Eliminación de burbujas en la parte superior de la muestra. . . . .	163
A.22. Realizar la prueba en un lugar sin corrientes de aire. . . . .	164
A.23. Registro de temperatura de la muestra. . . . .	164

---

A.24.Colocar el hidrómetro en la muestra girándolo levemente y sin tocar las paredes de la probeta. . . . .	165
A.25.Estabilización del hidrómetro. . . . .	166
A.26.Lectura de los valores de densidad relativa con hidrómetro. . . . .	166
A.27.Toma de la temperatura al finalizar la lectura de la densidad. . . . .	167
A.28.Corrección de los valores obtenidos mediante las Tablas de Medición del petróleo . . . . .	168
A.29.Programación del baño térmico a la temperatura de prueba. . . . .	170
A.30.Inmersión del termómetro dentro del baño térmico. . . . .	170
A.31.Viscosímetro Cannon-Fenske Routine 150. . . . .	171
A.32.Esquema de las partes del viscosímetro. . . . .	171
A.33.Llenado del viscosímetro con la muestra. . . . .	172
A.34.Preparación de la muestra, para la toma de lectura de tiempo. . . . .	172
A.35.Flujo de la sustancia a través del tubo capilar para la determinación de la viscosidad. . . . .	173
A.36.Partes de la bomba calorimétrica. . . . .	175
A.37.Peso del crisol y la muestra. . . . .	175
A.38.Contacto del alambre fusible con la muestra. . . . .	176
A.39.Presurización de la capsula con oxígeno. . . . .	176
A.40.Ensamblaje de la capsula de la bomba calorimétrica. . . . .	177
A.41.Peso del agua destilada (2000 g). . . . .	177

---

A.42.Introducción de la capsula dentro de la carcasa de la bomba. . . . .	178
A.43.Conexiones de energía a los fusibles. . . . .	178
A.44.Colocación de la tapa portadora de termómetro. . . . .	179
A.45.Toma de temperatura al minuto 0. . . . .	179
A.46.Mecanismo de activación del botón de encendido . . . . .	180
A.47.Registro de temperaturas en determinado tiempo . . . . .	181
A.48.Limpieza de la combustión con agua destilada . . . . .	182
A.49.Titulación de la solución con naranja de metilo . . . . .	182
A.50.Peso del residuo de alambre . . . . .	183

# ÍNDICE DE TABLAS

---

2.1. Rangos permisibles del diésel, y métodos de prueba de acuerdo a las normas ASTM D975 y EN 590 [7] . . . . .	8
2.2. Materias primas potenciales para producir biodiésel en México. . . . .	9
2.3. Propiedades de los combustibles Diésel y Biodiésel. . . . .	16
2.4. Infraestructura de Logística de la Cadena Petrolífera Mexicana [8]. . . . .	17
4.1. Especificaciones de la columna cromatográfica . . . . .	73
4.2. Tiempos de retención de F.A.M.E SUPELCO . . . . .	75
4.3. Parámetros de funcionamiento del cromatógrafo de gases. . . . .	76
4.4. Matriz experimental de estudio. . . . .	82
4.5. Clasificación de combustibles según su densidad y gravedad API . . . . .	85
4.6. Matriz experimental del estudio para el comportamiento de la evaporación. . . . .	90
4.7. Propiedades fisicoquímicas del diésel de referencia usado en las mezclas binaria . . . . .	91

---

5.1. Comparación de las propiedades combustibles del biodiésel puro y sus mezclas derivadas de aceite de higuera y aceite de uso de cocina. . . . .	93
5.2. Comportamiento de la densidad de las muestras, determinado experimentalmente en función del tiempo. . . . .	94
5.3. Densidad inicial y composición agrupada por tipo de insaturación de los biodiésel analizados. . . . .	95
5.4. Comportamiento de la viscosidad de las muestras determinado experimentalmente en función del tiempo. . . . .	98
5.5. Comportamiento del poder calorífico de las muestras determinado experimentalmente en función del tiempo. . . . .	100
5.6. Resultados experimentales del índice de yodo de las muestras evaluadas durante el periodo de almacenamiento. . . . .	104
5.7. Resultados experimentales del valor de peróxido de las muestras evaluadas durante el periodo de almacenamiento. . . . .	106
5.8. Relación entre composición cromatográfica y valores de peróxido inicial.	107
5.9. Composición inicial de ácidos grasos metil ésteres (FAMES) en biodiésel de aceite usado de cocina WCO y sus mezclas. . . . .	109
5.10. Distribución agrupada de ácidos grasos del WCO por tipo de insaturación. . . . .	110
5.11. Composición inicial de ácidos grasos metil ésteres (FAMES) en biodiésel de higuera CME y sus mezclas. . . . .	112
5.12. Distribución agrupada de ácidos grasos del CME por tipo de insaturación. . . . .	113

---

5.13. Evolución del contenido de ácidos grasos de la muestra CME 100 con el tiempo. . . . .	114
5.14. Evolución de los grupos de ácidos grasos en la mezcla CME20. . . . .	116
5.15. Evolución de los grupos de ácidos grasos en la mezcla CME10. . . . .	116
5.16. Evolución del contenido de ácidos grasos de la muestra WCO 100 con el tiempo. . . . .	118
5.17. Evolución del contenido de ácidos grasos de la mezcla WCO20. . . . .	119
5.18. Evolución del contenido de ácidos grasos de la mezcla WCO10. . . . .	120

# AGRADECIMIENTOS

---

Quiero expresar, en primer lugar, mi profundo agradecimiento a Dios, guía constante de mis acciones y fuente de fortaleza y resiliencia en los momentos de dificultad que he atravesado a lo largo de este camino.

A la República Mexicana, este hermoso país que representó para mí una de las experiencias más valiosas de mi vida. Su hospitalidad y calidez humana amortiguaron la distancia con mi hogar y mi país de origen, permitiéndome crecer tanto en lo personal como en lo profesional.

A mi hija, Ana Isabel, quien a pesar de su corta edad, con tan solo cuatro años, ha sido una fuente inagotable de apoyo, alegría y energía. Su felicidad se convirtió en el motor que me impulsa a seguir adelante y a no rendirme ante los desafíos.

A mi mamá, Carmen Játiva T., ejemplo de superación, fortaleza y amor incondicional, cuyo apoyo constante ha sido fundamental en cada etapa de mi vida. A mi papá, Galo, y a mis hermanos Verónica, Santiago y Karla, quienes, aunque no estemos en contacto permanente, compartimos el deseo sincero de vernos crecer y alcanzar lo mejor de cada uno.

Mi agradecimiento sincero a todas las personas que, de una u otra manera, me brindaron su apoyo durante este recorrido. A personas talentosas y llenas de virtudes, desde el personal de servicio, prácticas, hasta mis compañeros del programa de distintas generaciones. Asimismo, a los amigos que conocí durante mi estancia en Monterrey y que fueron piezas clave en este proceso, les expreso mi gratitud de

corazón.

De manera muy especial, deseo destacar mis más sinceros agradecimientos a la Ingeniera Breidy Martínez Hernández, compañera de generación y profesional de grandes cualidades humanas y académicas. Gracias por acompañarme y apoyarme a lo largo de esta etapa tan importante de mi vida profesional.

Agradezco también a los doctores del programa, en particular a mi asesor de tesis, el Dr. Oscar Alejandro de la Garza de León, quien no solo contribuyó de manera decisiva a esta investigación, sino que con el tiempo se convirtió en un amigo a quien aprecio profundamente.

Finalmente, agradezco al Programa de Apoyo a la Ciencia, Tecnología e Innovación ProACTI (114-IDT-2024) por el apoyo a la presente investigación; a la Secretaría de Ciencias, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHITI) por su apoyo a través de la beca 1351108 y de los proyectos (CBF-2025-G-1020) y (Apoyo LN-2025-I-4); así como a los Laboratorios de Investigación e Innovación en Tecnología Energética (LIITE), por proporcionar las instalaciones necesarias para el desarrollo de este trabajo.

## CAPÍTULO 1

# INTRODUCCIÓN

---

*En este capítulo se aborda principalmente la motivación detrás de la realización de este estudio, que se enfoca en evaluar los efectos de la degradación en las características fisicoquímicas de las muestras de biocombustibles, sometidos bajo control de temperatura y humedad durante un tiempo de almacenamiento de 150 días.*

## 1.1 MOTIVACIÓN

En la actualidad, resulta innegable el impacto devastador que la era industrial ha tenido sobre nuestro planeta, manifestado a través de la emisión de contaminantes derivados de diversas etapas de la cadena de producción, desde la extracción hasta la comercialización de la energía [9][10]. Este fenómeno se ve intensificado por la dinámica de un mundo globalizado y el crecimiento poblacional, que impulsan una demanda energética cada vez mayor.

En respuesta a esta creciente problemática, los gobiernos se encuentran bajo presión para implementar políticas y regulaciones que aborden eficazmente la crisis ambiental, sin imponer castigos severos a la naturaleza [11][12]. Asimismo, la investigación y el desarrollo de alternativas energéticas sostenibles se han convertido en imperativos urgentes en la agenda política y científica global. Cabe destacar que el camino hacia un mundo con energías limpias conlleva años de desarrollo tecnológico y un recurso económico importante[13]. Para lograr esta transición, la dependencia de la energía fósil es y seguirá siendo fundamental en la actualidad. Bajo este contexto, los biocombustibles emergen como una alternativa versátil y ecológica a los combustibles fósiles tradicionales.

Los biocombustibles se obtienen de distintas materias primas, cada una con ventajas y desventajas según el origen de la materia orgánica. Algunas de las materias primas que destacan actualmente son el maíz, la soja, la caña de azúcar, la jatrofa, la higuera y el aceite usado de cocina [14] [15]. En particular, el biodiésel de higuera (CME, por sus siglas en inglés Castor Methyl Ester) y el de aceite usado de cocina (WCO, por sus siglas en inglés Waste Cooking Oil) presentan beneficios notables [16][17]. El biodiésel de higuera tiene la ventaja de no competir directamente con los alimentos, además de crecer en terrenos marginales, lo que minimiza el impacto sobre la agricultura destinada al consumo humano [16]. Por otro lado, el biodiésel producido a partir de aceite usado de cocina no solo reduce los residuos, sino que

también aprovecha un recurso que de otro modo sería desechado, promoviendo una economía circular [18][19].

Inicialmente, fueron los países desarrollados quienes incorporaron los biocombustibles en su matriz energética, creando estrategias tecnológicas adaptadas a sus necesidades energéticas y medioambientales. Sin embargo, en su gran mayoría, estos no pueden funcionar de manera óptima de forma natural. Es por eso que, para su comercialización, se realizan mezclas con combustibles de origen fósil, cuya estrategia busca equiparar las especificaciones de calidad y rendimiento en los motores sin necesidad de realizar modificaciones significativas [15].

En particular, el biodiésel destaca como una opción prometedora que no solo garantiza la seguridad energética, sino que también ofrece la posibilidad de reducir significativamente las emisiones de gases de efecto invernadero [20]. Su naturaleza renovable, la capacidad de descomposición natural y adaptabilidad para diversos usos, lo posicionan como un actor clave en la transición hacia un futuro energético más sostenible y respetuoso con el medio ambiente [18].

El biodiésel, por ser de origen orgánico, tiende a experimentar una degradación más rápida que el diésel de origen fósil, lo que implica que su vida útil en almacenamiento puede ser más corta y puede requerir condiciones más controladas para evitar su descomposición prematura [12]. Actualmente, el almacenamiento de hidrocarburos se sitúa en su mayoría en puntos estratégicos de distribución ubicados en zonas costeras que experimentan condiciones de alta temperatura y humedad, condiciones que pueden acelerar el proceso de degradación del biodiésel [21][22].

Bajo un escenario de políticas de transición de combustibles fósiles a mezclas con biocombustibles, sería necesario utilizar las instalaciones actuales, muchas de las cuales no están diseñadas para manejar el biodiésel. Esto podría incluir la necesidad de mejorar la infraestructura de almacenamiento para controlar mejor la temperatura y la humedad, así como la implementación de aditivos que retrasen la degradación [23]. Además, el cambio podría requerir la capacitación del personal en nuevas prácticas

---

de manejo y mantenimiento para asegurar la calidad del combustible almacenado [24] . La transición también podría llevar a una mayor frecuencia de inspecciones y mantenimientos preventivos para evitar problemas como la formación de depósitos, la obstrucción de filtros y la corrosión de tanques y tuberías [25]. Por lo tanto, aunque la adopción de biocombustibles es un paso importante hacia la sostenibilidad energética, presenta retos significativos en términos de almacenamiento y gestión que deben ser cuidadosamente considerados y abordados.

## CAPÍTULO 2

# ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

---

*En el presente capítulo se abordan conceptos para que el lector comprenda la investigación, se abordan temas diversos, como el tipo de combustibles, sistemas de almacenamiento de combustibles, propiedades fisicoquímicas, descripción de un ambiente controlado y una descripción del proceso de la evaporación de la gota de combustible.*

## 2.1 COMBUSTIBLES

Los combustibles son recursos naturales que, cuando entran en combustión tienen la capacidad de liberar energía en forma de calor, luz y gases. Hoy en día forman parte de las principales fuentes de energía para la industria, transporte y generación de electricidad [26]. Los combustibles más comunes son los derivados de la refinación del petróleo, como la gasolina, diésel, turbosina, queroseno, entre otros, pero también existen alternativas más ecológicas, como son los biocombustibles, cuya fuente natural es la materia orgánica renovable y sostenible, estos forman parte de algunas alternativas para enfrentar los desafíos ambientales y energéticos globales [22].

### 2.1.1 GASOLINAS

Las gasolinas junto con el diésel son derivados del proceso de refinación de crudo más usado como fuente de energía para ser empleado en los motores de encendido por chispa [19]. El petróleo crudo obtenido es sometido inicialmente a un proceso de separación de sus componentes mediante la destilación térmica en las refinerías. Posteriormente, procesos como el craqueo catalítico se emplean para romper las cadenas largas de hidrocarburos, generando moléculas más pequeñas que pueden ser nuevamente procesadas en etapas posteriores de destilación y otros tratamientos para obtener productos finales con las propiedades deseadas [27].

Las gasolinas tienen una clasificación en base al valor de octanaje, actualmente en México bajo estándares gubernamentales se comercializan productos sin plomo: gasolina magna o regular y gasolina premium, su principal característica es que cuentan con 87 y 92 octanos, respectivamente [27].

### 2.1.2 DIÉSEL

El diésel, también conocido como gasóleo o gasoil, es un combustible derivado del hidrocarburo que se obtiene a partir de la destilación del petróleo a temperaturas que oscilan entre 230 y 380 °C. Su composición implica aproximadamente un 75 % de parafinas, y su fórmula química más común es  $C_{12}H_{23}$  [28]. En el mercado internacional existen varios tipos de diésel; sin embargo, se puede clasificar de manera más simple en diésel ligero y diésel pesado. Dependiendo de las condiciones extremas de temperatura, ya sea picos de calor o frío extremo, así como de la tecnología utilizada en motores grandes o pequeños, el diésel puede cubrir diversas necesidades energéticas [29]. La Figura 2.1 muestra la estructura química típica de los hidrocarburos en el diésel, destacando compuestos como los alcanos y aromáticos con fórmulas moleculares representativas. Incluye enlaces químicos y etiquetas que detallan las cadenas de hidrocarburos, ilustrando la composición molecular del diésel.

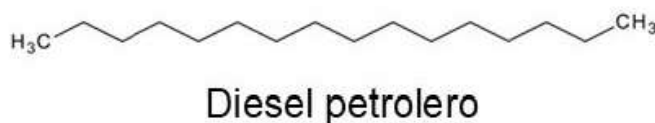


FIGURA 2.1: Estructura molecular típica del Diésel

Como se mencionó en el párrafo anterior las características del diésel deben adaptarse a las condiciones climáticas y a las especificaciones tecnológicas. Por ello, controlar la calidad de los combustibles en el mercado mundial es muy importante. Entre las propiedades más evaluadas se encuentran el punto de inflamación, el punto de enturbiamiento, el punto de fluidez, la viscosidad cinemática, la lubricidad y, por supuesto, el contenido de azufre. Algunos de estos parámetros se muestran a continuación en la Tabla 2.1, cuyos rangos y métodos de medición se establecen bajo la norma estadounidense ASTM D975 y la norma europea EN 590 [7].

TABLA 2.1: Rangos permisibles del diésel, y métodos de prueba de acuerdo a las normas ASTM D975 y EN 590 [7]

NORMATIVA	ESTADOUNIDENSE		EUROPEA	
	ASTM D975		EN 590	
PROPIEDADES	RANGOS	MÉTODO	RANGOS	MÉTODO
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	1.9 – 4.1	D445	2 – 4.5	ISO 12156-1
Punto de nube (°C)	-	D2500	-	-
Punto de flama (°C, min)	52	D93	55	ISO 20346 - 20334
Número de cetano (min)	40	D613	46	ISO 5165
Contenido de máximo de ceniza (wt %)	0.01	D482	0.01	ISO 6245
Densidad a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	-	D287-D1298	820-845.2	ISO 12135
Poder calorífico (MJ/kg, min)	42.8	D240	-	-
Lubricidad (pm, max)	520	D6079	460	ISO 12205
Contenido máximo de azufre (mg/kg)	10	D2622-D5454-D7039	10	ISO 20346 - 20347 - 20334
Residuos máximo de carbono (wt %)	0.35	D524	0.3	ISO 2719
Contenido máximo de agua (mg/kg)	-	D1796 - D1744	200	ISO 6245
Contaminación máxima total (mg/kg)	-	-	24	ISO 12937

### 2.1.3 MATERIAS PRIMAS

En la actualidad, existe un interés creciente por transformar la matriz energética hacia esquemas más sostenibles, promoviendo prácticas responsables en la extracción, producción y refinación de materias primas. En este contexto, el biodiésel se presenta como un combustible alternativo al diésel convencional, el cual puede ser producido a partir de diversas fuentes de origen vegetal o animal [30]. En la Tabla 2.2 se presenta una recopilación de materias primas con potencial para la producción de biocombustibles en la República Mexicana.

TABLA 2.2: Materias primas potenciales para producir biodiésel en México.

Materia Prima	Rendimiento Aproximado de Aceite (litros/hectárea/año)	Características Clave	Fuente
Aceites vegetales usados	No aplica (residuo reciclado)	Reduce residuos, disponibilidad en áreas urbanas	[31].
Jatropha curcas	1,200 - 2,000	Crece en zonas áridas, no compete con alimentos	[32].
Ricinus communis (ricino)	1,400 - 2,200	Resistente a sequías, aceite no comestible	[33].
Aceite de soya	400 - 600	Cultivo común, competidor con alimentos	[34].
Aceite de palma	4,000 - 5,000	Alto rendimiento, posible impacto ambiental	[35].
Grasas animales	No aplica (subproducto)	Disponibilidad a partir de residuos cárnicos	[36].
Aceite de microalgas	15,000 - 80,000 (dependiendo del sistema de cultivo)	Alto contenido de lípidos, rápido crecimiento	[37].
Aceite de cártamo	800 - 1,000	Resistente a zonas áridas, buena producción de aceite	[38].

### 2.1.4 BIODIÉSEL

El biodiésel se puede producir a partir de diversas materias primas después de sus etapas de producción y refinación como se puede observar en la Figura 2.2. Cada biodiésel cuenta con un perfil específico de ácidos grasos, el cual afecta las propiedades del combustible, siendo una particularidad dependiente del origen de la materia prima.

Los ácidos grasos saturados contribuyen a mejorar la estabilidad frente a la oxidación y aumentan el número de cetano del biodiésel; sin embargo, tienden a incrementar el punto de obstrucción del filtro de flujo frío y el punto de nube, lo que puede afectar negativamente su desempeño en bajas temperaturas [16]. Por otro lado, los ácidos grasos insaturados, aunque reducen la estabilidad oxidativa y el número de cetano, favorecen las propiedades de fluidez a bajas temperaturas, disminuyendo los puntos de obstrucción y de nube, lo que mejora la operatividad del biodiésel en ambientes fríos.

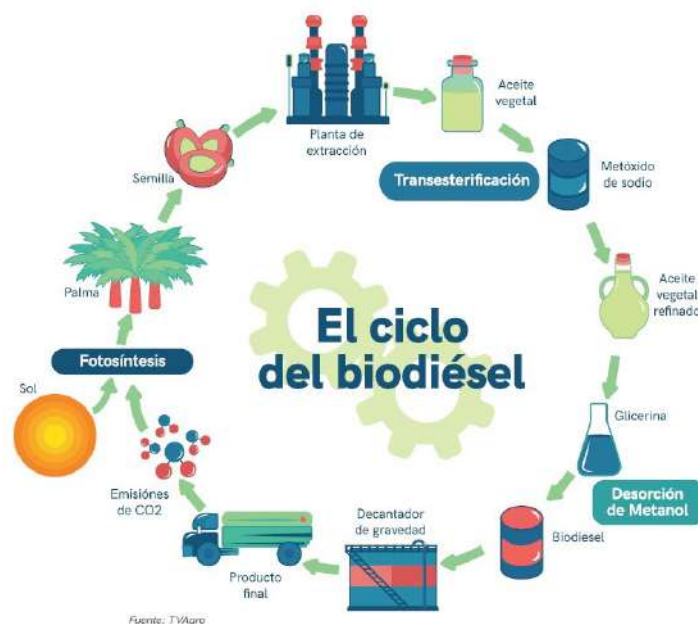


FIGURA 2.2: Etapas de producción de Biodiésel.

Para mejorar la calidad del biodiésel, se pueden explorar fuentes no convencionales como algas o aceites reciclados, mezclar diferentes aceites vegetales y desarrollar cultivos genéticamente modificados [39]. Además, analizar el impacto ambiental y económico de estas materias primas y usar tecnologías avanzadas de procesamiento puede mejorar las propiedades del biodiésel, garantizando su sostenibilidad y eficiencia [16]. Las variaciones en los perfiles de ácidos grasos son cruciales para seleccionar las materias primas adecuadas y producir biodiésel de alta calidad [26]. La Figura 2.3 muestra la estructura química del biodiésel, destacando ésteres metílicos de ácidos grasos como el palmitato y oleato de metilo, junto con sus enlaces éster y cadenas hidrocarbonadas.

#### 2.1.4.1 ACEITE DERIVADO DE HIGUERILLA

Entre las materias primas empleadas para la producción de biodiésel, el aceite de higuera se destaca por varias ventajas sobre otras opciones [40]. La principal ventaja

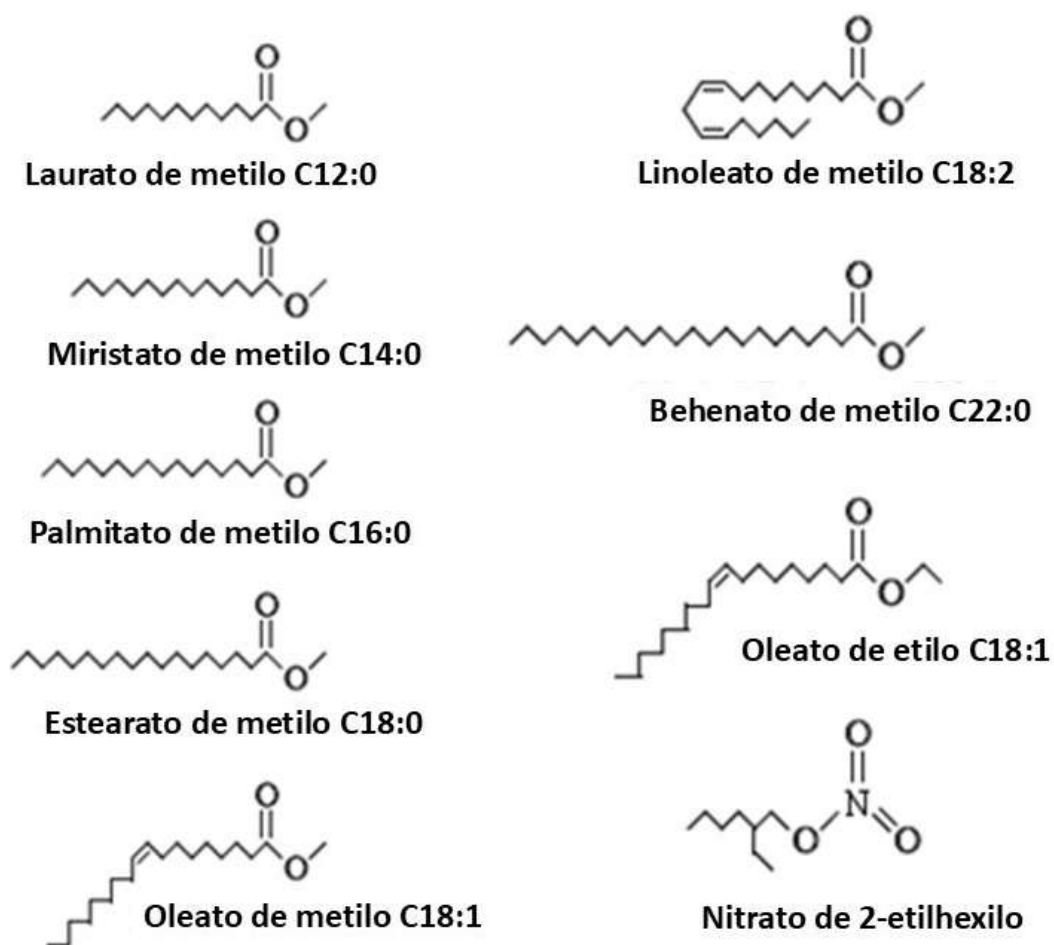


FIGURA 2.3: Estructura molecular típica del Biodiésel.

es que no se utiliza como alimento. Además, los cultivos de higuerilla son resistentes a diversas condiciones climáticas, permitiéndoles crecer en suelos marginales y necesitando menos recursos como agua, fertilizantes y pesticidas [41]. En la Figura 2.4 se muestra la estructura molecular común del aceite derivado de higuerilla.

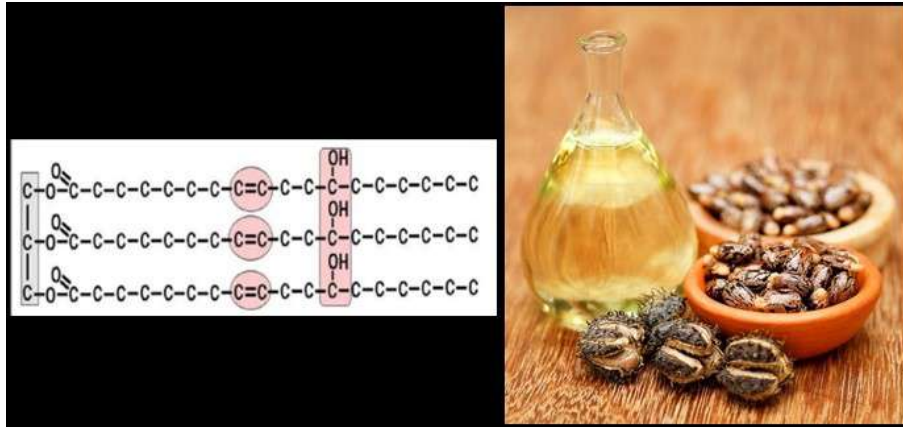


FIGURA 2.4: Estructura molecular del aceite derivado de higuierilla.

El aceite de higuierilla se distingue por su alto contenido de ácido ricinoleico C18:1-OH, que constituye aproximadamente el 85-90 % de su composición total [40]. Este ácido graso es estructuralmente distinto debido a la presencia de un grupo hidroxilo (-OH), lo que le confiere propiedades particulares:

- **Alta viscosidad:** Debido a la polaridad del grupo hidroxilo.
- **Mayor estabilidad oxidativa:** La estructura química del ácido ricinoleico reduce la degradación por oxidación.
- **Bajo índice de cetano:** En comparación con otros biodiésel, afecta la facilidad de ignición.

Otros ácidos grasos presentes en menor cantidad incluyen el ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y esteárico (C18:0). La composición de ácidos grasos del biodiésel de higuierilla lo hace menos adecuado para motores convencionales sin modificaciones, a menos que se mezcle con otros combustibles para reducir su viscosidad [41].

## 2.1.4.2 ACEITE USADO DE COCINA

El aceite usado de cocina, es una materia prima que presenta una opción atractiva para producir biodiésel ya que ofrece varias ventajas [42]. Algunas de éstas, implican costos reducidos de captación y refinación, así como, evita la contaminación de los recursos hídricos y del suelo, es una alternativa que puede hacer frente a la contaminación urbana, que puede ocurrir si el aceite de cocina usado no se trata adecuadamente [42].

El proceso de transesterificación, representado en la Figura 2.5, es el método más utilizado para convertir aceites usados de cocina en biodiésel. Aunque puede tolerar hasta un 1 por ciento de agua en la materia prima, incluso esta mínima cantidad favorece la formación de jabón y reduce la eficiencia de la reacción. Por ello, el control del contenido de agua y ácidos grasos libres es esencial para optimizar el rendimiento y la calidad del producto final [9].

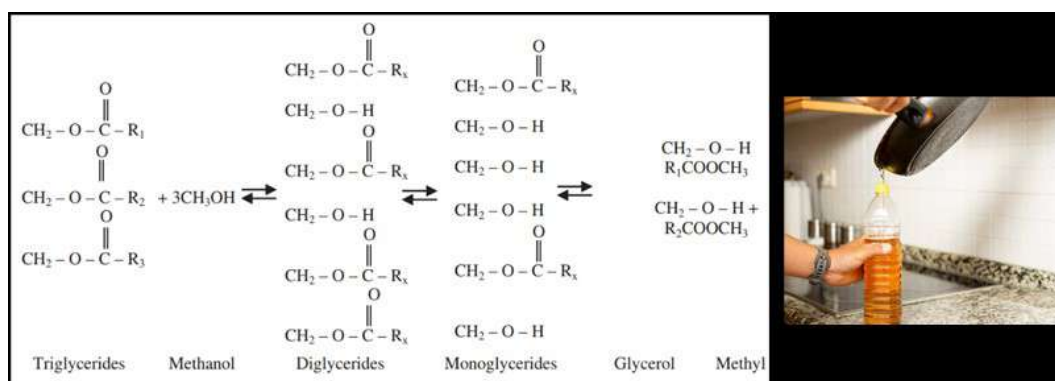


FIGURA 2.5: Proceso de transesterificación [1].

El biodiésel producido a partir de aceites usados de cocina está compuesto por ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés). Su composición varía dependiendo del tipo de aceite original y del grado de degradación sufrido durante el uso en fritura. Los ácidos grasos predominantes en este biodiésel incluyen:

- **Ácido oleico (C18:1)**: Principal componente en aceites vegetales como el de soya y girasol.
- **Ácido linoleico (C18:2)**: Presente en grandes proporciones en aceites vegetales poliinsaturados.
- **Ácido palmítico (C16:0)**: Componente saturado que influye en la estabilidad oxidativa del biodiésel.
- **Ácido esteárico (C18:0)**: En menor cantidad, contribuye a la estabilidad térmica del combustible.

El uso repetido del aceite en fritura genera productos de oxidación y polimerización, lo que puede afectar la calidad del biodiésel al incrementar la acidez y la viscosidad. Para mejorar sus propiedades, el aceite usado es sometido a procesos de refinamiento que reducen el contenido de ácidos grasos libres y otros contaminantes [40].

Además, al mezclar biodiésel derivado de aceite usado de cocina con fueloil, se puede mejorar la lubricación del motor [24]. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el uso de productos como acetona puede mejorar la eficiencia térmica del motor y reducir sus emisiones, pero puede incrementar la presencia de partículas metálicas en el aceite lubricante, lo que acelera el desgaste del motor [43].

No obstante, uno de los principales inconvenientes del biodiésel derivado del aceite de higuera y del aceite usado de cocina, es su alta viscosidad, densidad y tensión superficial en comparación con otras materias primas [40].

### 2.1.5 MEZCLAS BIODIÉSEL / DIÉSEL

Un sustituto potencial de los combustibles fósiles es el biodiésel, por sus características aún no ha logrado una adopción amplia a pesar de los esfuerzos de investigación y desarrollo. Para mejorar su uso, se busca ajustar sus estándares de calidad según

---

la normativa mexicana NOM-016-CRE-2016, que toma parámetros estandarizados bajo la normativa ASTM 6751 para diésel puro y la D7467 para mezclas, permitiendo su mezcla con combustibles fósiles en proporciones que van desde el 6 hasta el 20 %, sin necesidad de modificaciones significativas en los motores [44]. En la Tabla 2.3 se muestra valores comunes de las propiedades presentes en un diésel y biodiésel bajo los estándares mostrados por las normas ASTM.

TABLA 2.3: Propiedades de los combustibles Diésel y Biodiésel.

Propiedades del Combustible	Diésel	Biodiésel
Normativa	ASTM D975	ASTM D6751
Valor calentamiento superior, BTU/gal	~137,640	~127,042
Valor calentamiento inferior, BTU/gal	~129,050	~118,170
Viscosidad Cinemática a 40°C cSt.	1.3 – 4.1	4.0 – 6.0
Gravedad específica, kg/l a 15,5°C	0.85	0,88
Densidad, lb/gal a 15,5°C	7.1	7.3
Carbono, % peso	87	77
Hidrógeno, % peso	13	12
Oxígeno, por dif. % peso	0	11
Sulfuro, % peso	0.0015 máx.	0.0 – 0.0024
Punto de ebullición, °C	180-340	315-350
Punto de inflamación, °C	60 - 80	100 – 170
Punto de nube, °C	-35 a 5	-3 a 15
Punto de fluidez, °C	-35 a -15	-5 a 10
Número de cetano	40-55	48 – 65

### 2.1.6 SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE HIDROCARBUROS

La infraestructura actual de Petróleos Mexicanos, mayormente gestionada por la empresa estatal PEMEX, abarca toda la cadena de valor del mercado petrolero nacional. Esta infraestructura como se muestra en la Tabla 2.4, incluye los procesos de refinación del crudo, así como las actividades de almacenamiento, transporte y distribución, hasta llegar a la comercialización al usuario final. Cada componente es esencial para asegurar un suministro confiable y la seguridad energética de la población.

TABLA 2.4: Infraestructura de Logística de la Cadena Petrolífera Mexicana [8].

<b>INFRAESTRUCTURA</b>	<b>No.</b>	<b>CAPACIDAD NOMINAL</b>
Refinerías	6	1.615 mbd
Terminales Terrestres	74	17.449 mb
Terminales Marítimos	5	9.225 mb
Poliductos	66	8.940 km

\*(mbd) miles de barriles diarios, (mb) miles de barriles

Sin embargo, en aproximadamente 17 años, la capacidad de almacenamiento petrolífero en México ha crecido en 0.4%, mientras que la demanda de combustibles ha aumentado en 42.3% [8]. Esto ha inducido a una saturación de producto en los Terminales de Almacenamiento y Reparto afectando directamente la seguridad energética nacional.

#### 2.1.6.1 TIPOS DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO

El sistema de almacenamiento de hidrocarburos es fundamental en la infraestructura de la logística de distribución energética. Se utiliza principalmente para almacenar grandes volúmenes de productos como petróleo, gasolina, diésel y gas natural, entre otros. Con el aumento constante de la demanda energética mundial, muchos países buscan optimizar sus sistemas de almacenamiento para que sean más eficientes, seguros y capaces de satisfacer las necesidades del mercado.

Los tanques de almacenamiento son recipientes diseñados para almacenar y conservar fluidos como agua, aceites, petróleo crudo o combustibles, así como sólidos que pueden ser materia prima e incluso gases a presión. Estos tanques pueden clasificarse según las necesidades de la industria, incluyendo su forma y función:

## 2.1.6.2 CLASIFICACIÓN DE TANQUES POR SU FORMA:

- **Cilíndricos:** Generalmente, estos tanques se encuentran en posiciones horizontales o verticales como se muestra en la Figura 2.6. Están equipados con accesorios que pueden regular la temperatura en su interior. Su característica principal es que sus paredes y techo están fijos, permitiendo el almacenamiento de grandes cantidades de combustibles líquidos.



FIGURA 2.6: Tanques de almacenamiento cilíndricos.

- **Esféricos:** Este tipo de tanque como se muestra en la Figura 2.7, es ideal para almacenar grandes volúmenes de gases, ya que su forma permite una distribución uniforme de la presión interna.



FIGURA 2.7: Tanques de almacenamiento esféricos.

- **Rectangulares:** Estos tanques tienen un diseño menos común y suelen ser construidos para funciones específicas. Como se muestra en la Figura 2.8, su construcción puede implicar costos adicionales debido a los refuerzos estructurales que requieren.



FIGURA 2.8: Tanques de almacenamiento rectangulares.

- **Tanques de techo fijo:** son los más comunes en la industria. Se caracterizan por tener un techo inmóvil que permanece unido a la carcasa del tanque como se muestra en la Figura 2.9. Dependiendo de los requisitos específicos, estos tanques pueden ser herméticos al vapor y al líquido, o no. Estos tanques cumplen con los estándares mínimos establecidos para las actividades de trans-

porte y almacenamiento. Su uso prevalece en gran medida debido a su costo relativamente bajo en comparación con otros tipos de tanques.



FIGURA 2.9: Tanques de almacenamiento con techo fijo.

- **Tanques con techo de domo o cónico:** Este tipo de tanque como se muestra en la Figura 2.10 ha ganado popularidad en la industria recientemente, gracias a su techo geodésico de aluminio, que ofrece ventajas anticorrosivas y puede utilizarse para almacenar cualquier tipo de líquido. La mayoría de estos tanques están equipados con cúpulas de aluminio instaladas sobre techos flotantes, lo que permite una recuperación eficiente de los vapores que, de otro modo, contribuirían a la contaminación ambiental y a la pérdida de producto.



FIGURA 2.10: Tanques de almacenamiento con cúpula o domo.

- **Tanques con techo flotante:** Este tipo de tanques se utiliza comúnmente en instalaciones destinadas al almacenamiento de líquidos o productos derivados del petróleo, con el objetivo principal de controlar las emisiones y la generación de gases. Estos tanques están diseñados para reducir la volatilidad durante el almacenamiento y, de este modo, controlar el volumen en su interior. El mecanismo de su techo permite que esta suba y baje con el nivel del líquido como se muestra en la Figura 2.11, lo que disminuye el área de contacto entre el líquido y el techo.



FIGURA 2.11: Mecanismo de techo flotante

## 2.1.6.3 CLASIFICACIÓN DE TANQUES POR FUNCIONALIDAD:

- **Tanques Isotérmicos o con Aislamiento:** Estos tanques poseen un revestimiento exterior de aleaciones como acero al carbono o aluminio, combinado con un material aislante. Este diseño mantiene las temperaturas del fluido almacenado estables, protegiéndolo de fluctuaciones térmicas externas.
- **Tanques con Agitación:** Diseñados para lograr una óptima homogenización del producto almacenado, estos tanques aseguran una distribución uniforme de la temperatura dentro del tanque. Utilizan sistemas de agitación mecánicos o hidráulicos, equipados con paletas, hélices o turbinas que son accionadas por motores eléctricos o neumáticos. Estos sistemas evitan la sedimentación de partículas y garantizan la consistencia del producto almacenado, siendo cruciales en industrias donde la homogeneidad del fluido es esencial.
- **Tanques para Transporte:** Adaptados a la infraestructura del medio de transporte, estos tanques son esenciales para el traslado de combustibles. Los carros cisterna mostrados en la Figura 2.12 son ideales para volúmenes pequeños y accesibilidad a áreas remotas, mientras que los tanques de almacenamiento en buques tanque están diseñados para transportar combustibles a granel como se ve en la Figura 2.13, cumpliendo con las regulaciones de SOLAS y MARPOL.



FIGURA 2.12: Camiones cisterna de transporte de combustibles.



FIGURA 2.13: Transporte de Combustibles a través de buque tanques

Los tanques de almacenamiento son esenciales en la infraestructura energética para conservar fluidos como combustibles y aceites, adaptándose a las necesidades de cada industria. En particular, los tanques cilíndricos con techo fijo son comunes para almacenar líquidos combustibles, incluidas las características del biodiésel, que se asemejan al diésel convencional. Estos tanques, fabricados frecuentemente con acero industrial A36, no son necesariamente 100 % herméticos, lo cual pueden influir indirectamente a las propiedades del biodiésel. Nuestra investigación busca incorporar estas particularidades de almacenamiento donde se busca un almacenamiento más próximo a la realidad, almacenando muestras de biodiésel dentro de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable, con una tapa que simula un techo fijo como actualmente se almacenan el diésel convencional y añadiéndoles unas micro perforaciones que simulen la no hermeticidad que se presenta en las instalaciones reales.

## 2.2 AMBIENTE CONTROLADO

Las condiciones climáticas en las cuales se almacenan los combustibles, junto con las instalaciones físicas, tienen un efecto directo en las propiedades fisicoquímicas de los mismos [45]. Esto suele modificar significativamente su calidad, llevándolos fuera de los parámetros permitidos por las normativas vigentes. Por lo general, el diseño de las instalaciones de almacenamiento de la red de distribución se centra en

consideraciones logísticas y en el acceso directo a las redes de transporte. La mayoría de estas instalaciones se ubican estratégicamente en zonas costeras de los países, con el fin de optimizar la comercialización a granel usando transporte naviero.

## 2.3 TEMPERATURA

La temperatura es la principal variable climática a considerar durante el almacenamiento de combustibles, ya que influye directamente en su degradación y, por ende, en las propiedades fisicoquímicas del biodiésel, pudiendo incluso situarlo fuera de los estándares normativos.

La Figura 2.14 presenta la distribución de la temperatura en la República Mexicana, donde se aprecia que las zonas costeras registran los valores más elevados.

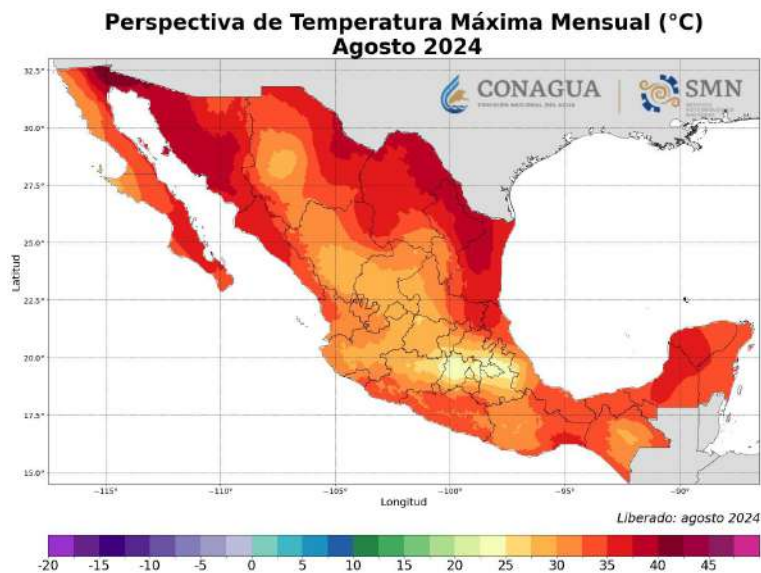


FIGURA 2.14: Distribución de temperatura en el territorio mexicano durante el mes de agosto 2024.

Investigaciones recientes, como las llevadas a cabo por Pullen [46] y Yaakob et al.[47], han coincidido en resaltar que las propiedades fisicoquímicas de los biocombustibles varían significativamente durante el almacenamiento prolongado, influenciadas por

las condiciones de temperatura a las que están expuestas. Estos estudios han demostrado un aumento significativo en la acidez, viscosidad, crecimiento microbiano y contenido de agua en productos almacenados bajo ciertas condiciones.

## 2.4 HUMEDAD

La humedad es una variable climática presente en la mayoría de las regiones donde se almacenan combustibles. Muchas de estas instalaciones se ubican en zonas costeras, las cuales constituyen puntos estratégicos para el tránsito naviero y facilitan su comercialización. La Figura 2.15 muestra la distribución de humedad en la República Mexicana.

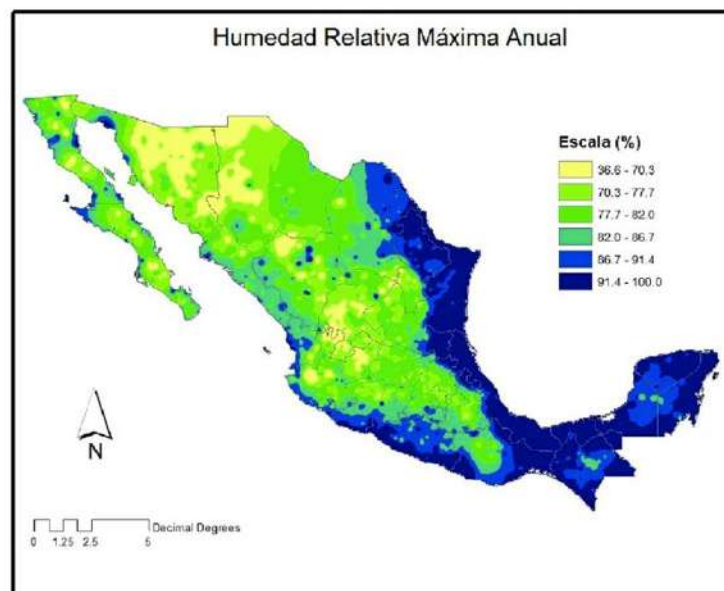


FIGURA 2.15: Distribución de la humedad relativa máxima en el territorio mexicano.

Varios autores destacan la importancia de estudiar los efectos de la presencia de humedad en el combustible. Según Fathurrahman et al. [45], indican que el biodiésel contiene ésteres metílicos de ácidos grasos, los cuales son compuestos higroscópicos. Esta característica incrementa la capacidad del biodiésel para absorber humedad en comparación con el diésel fósil convencional.

## 2.5 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS COMBUSTIBLES

### 2.5.1 PODER CALORÍFICO

El poder calorífico es un indicativo sustancial en la hora determinar la calidad que tiene el combustible o biocombustible, ya que indica la cantidad de energía que puede este entregar en la reacción química dentro de la cámara de combustión. Y es que, el poder calorífico es directamente proporcional al rendimiento del combustible en términos energéticos, cuanto mayor sea este poder calorífico mayor será la cantidad de calor liberada, el valor del poder calorífico del biodiésel es menor en comparación al valor del diésel fósil oscilando entre valores de 39 y 41 MJ/kg. [48][49].

Hay dos tipos de poder calorífico superior y el inferior, la principal diferencia entre estos dos valores, es que el superior mide la cantidad total de la energía liberada durante la combustión incluyendo el calor liberado por la condensación del vapor de agua generado durante la combustión, mientras que el inferior solo cuantifica la cantidad de energía del combustible excluyendo el calor generado por la evaporización del agua [49].

### 2.5.2 DENSIDAD

La densidad del biodiésel es crucial porque afecta la eficiencia de combustión, la calidad del combustible, la compatibilidad con motores Diesel. Mantener la densidad dentro de los límites establecidos garantiza un funcionamiento eficiente y seguro, además de contribuir a la reducción de emisiones contaminantes [42]. Sin embargo, es un parámetro susceptible al cambio cuando entra a su etapa de degradación, por ejemplo, en lo expuesto en los hallazgos de Tennison et al. [50], mostrados en la

Figura 2.16, los resultados de la investigación confirman que el almacenamiento del biodiésel de Karanja provoca incrementos en la densidad, la viscosidad cinemática y el índice de acidez.

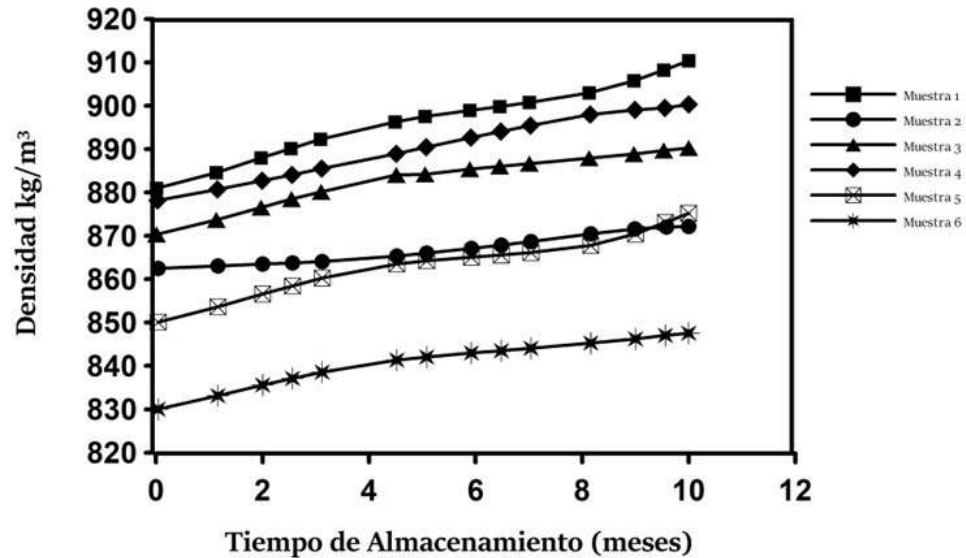


FIGURA 2.16: Evaluación de la densidad vs el almacenamiento (adaptada de la investigación de Tennison et al. [40]).

Tat y Van Gerpen [2], realizaron un estudio experimental sobre la relación de la gravedad específica del biodiésel de aceite de soya y sus mezclas al 75, 50 y 20 % con diésel 1 y 2, evaluando temperaturas desde 0 hasta 100°C. Encontraron que la relación entre la gravedad específica y la temperatura es lineal y similar a la del diésel convencional como se muestra en la Figura 2.17. Además, concluyeron que el método de corrección del estándar ASTM D1250 es muy preciso para el biodiésel y sus mezclas, con una desviación máxima del 0.28 % respecto a los valores medidos. Este estudio nos indica una relación directa de la influencia de la temperatura en el parámetro de la densidad.

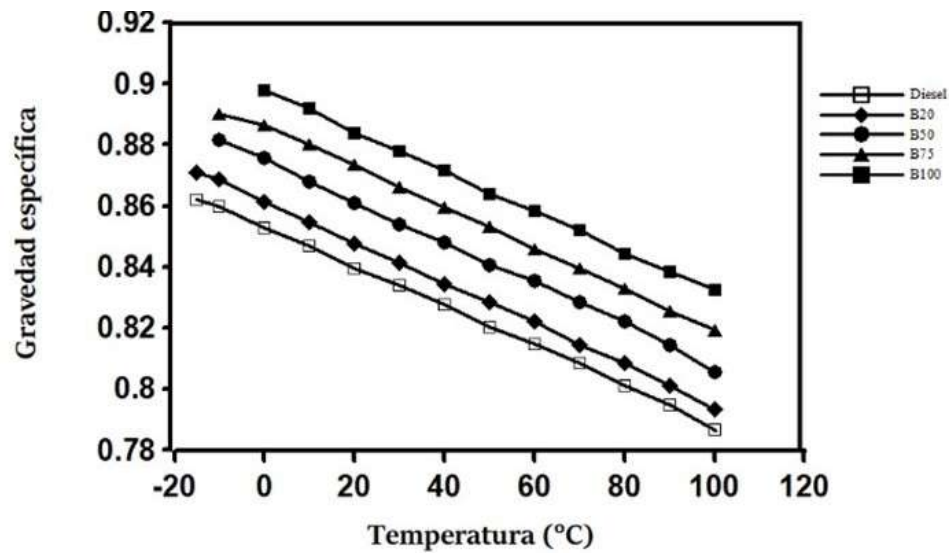


FIGURA 2.17: Relación de la gravedad específica vs la temperatura, adaptado el estudio de Tat y Van Gerpen [2].

Estos cambios implican que el biodiésel puede no cumplir con los estándares de calidad después de un almacenamiento extendido, lo cual tiene implicaciones significativas para su uso comercial y su manejo.

### 2.5.3 VISCOSIDAD

La viscosidad es un parámetro crítico a considerar en la caracterización de combustibles, y su cumplimiento con los parámetros establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016 es fundamental para su comercialización. Evaluar la viscosidad durante el almacenamiento prolongado proporciona indicadores importantes sobre los efectos de la degradación.

Varios investigadores han dirigido sus estudios hacia la evaluación de estos efectos durante el almacenamiento. Por ejemplo, Lin y Chiu [3] llevaron a cabo experimentos para analizar la tendencia de la viscosidad en muestras almacenadas durante un período de prueba de 3000 horas, bajo diferentes condiciones de temperatura (20 y

60 °C). Algunas de estas muestras contenían un antioxidante (butilhidroxitolueno, BHT), mientras que otras estaban en su estado natural. Los resultados como se muestran en la Figura 2.18 indicaron un mayor incremento en la viscosidad en las muestras expuestas a temperaturas altas y sin la presencia del antioxidante, en comparación con las muestras almacenadas a temperaturas más bajas y con la adición del antioxidante.

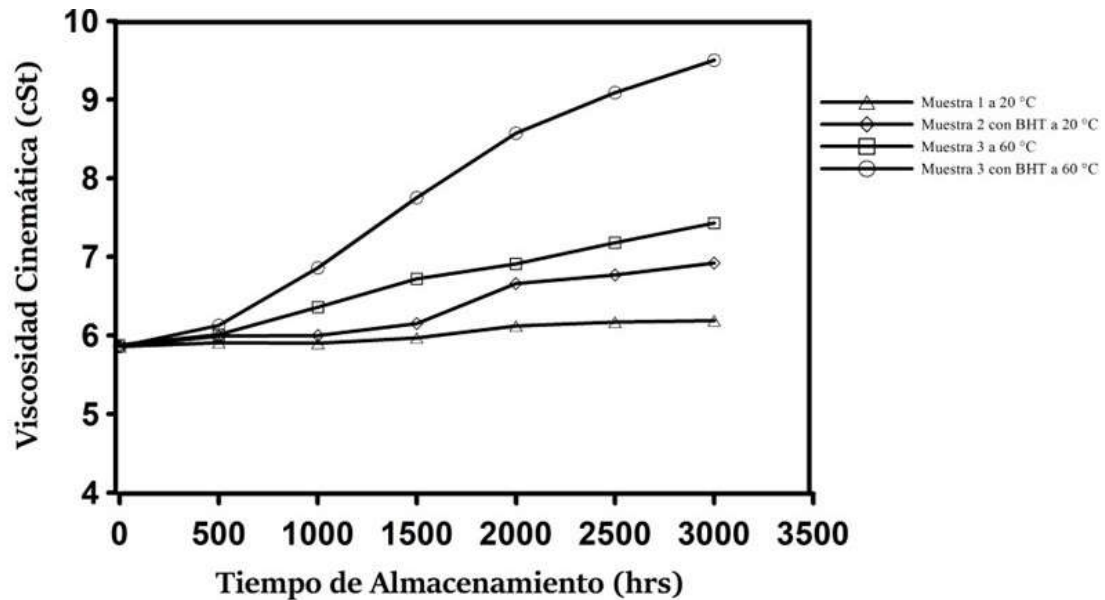


FIGURA 2.18: Variación de la viscosidad con respecto al tiempo, adaptado de la experimentación de Lin et al. [3].

De la misma forma, autores como Mittelbach [51], Bouaid et al. [42], y Das et al. [4] como se puede ver en la Figura 2.19, realizaron experimentaciones con biodiésel derivado de aceite usado de cocina, aceite vegetal y aceite de karanja, respectivamente. Todos estos investigadores coinciden en señalar que, salvo algunas excepciones, se observa una tendencia al aumento de la viscosidad durante el almacenamiento prolongado. En la investigación de Bouaid et al.[42], se informa que las muestras con altos valores de contenido de agua y valores elevados de yodo muestran un aumento significativo en su viscosidad.

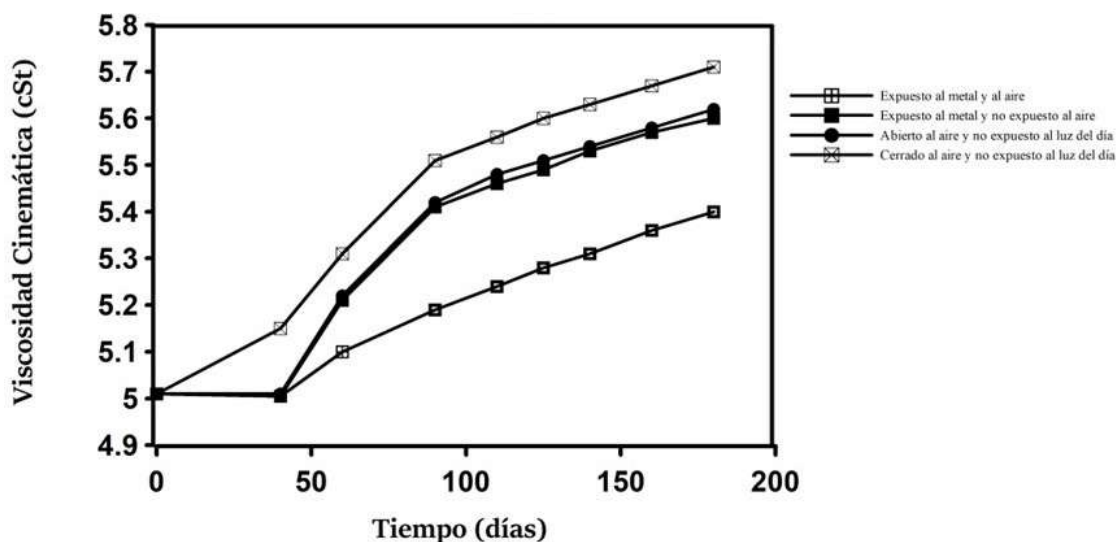


FIGURA 2.19: Variación de la viscosidad con respecto al tiempo según la experimentación de Das et al. [4]

#### 2.5.4 ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo en el biodiésel se mide para evaluar el grado de insaturación de los ácidos grasos, ya que esto afecta la estabilidad oxidativa, propiedades de combustión y otras características físicas y químicas del biocombustible [39]. Un alto índice indica mayor insaturación, lo que puede reducir la estabilidad y cambiar las propiedades del biodiésel. Además, el cumplimiento de normas específicas requiere controlar este índice para asegurar la calidad y rendimiento del producto final [4].

En la investigación desarrollada de Mahmudul et al. [43], mencionan que el índice de yodo en el biodiésel mide la cantidad de dobles enlaces en los ácidos grasos, afectando su estabilidad oxidativa. Valores más altos indican mayor susceptibilidad a la oxidación y degradación. Por ejemplo, el biodiésel de *Hevea brasiliensis* tiene un índice de yodo de 144 mg  $I_2$ /g, superando el límite de 120 mg  $I_2$ /g establecido por la norma EN 14111, lo que implica menor estabilidad. En contraste, el biodiésel de *Simarouba glauca* tiene un valor de 46 mg  $I_2$ /g, indicando mayor estabilidad. Así, biodiésel con índices de yodo bajos son más estables y menos propensos a degradarse

rápidamente, lo que mejora su vida útil y rendimiento en motores.

Las investigaciones de Lin et al.[3], muestran en la Figura 2.20, que la oxidación influye en las propiedades del biodiésel de palma durante un almacenamiento prolongado. Determinaron que, con el paso del tiempo (125 días), el índice de yodo del biodiésel de palma disminuye. Las muestras conservadas a temperaturas elevadas (60 °C) experimentaron la mayor reducción en el índice de yodo. En contraste, aquellas a las que se les añadió un antioxidante (hidroxitolueno butilado) o se almacenaron a menor temperatura (20 °C) mostraron una menor disminución en el índice de yodo.

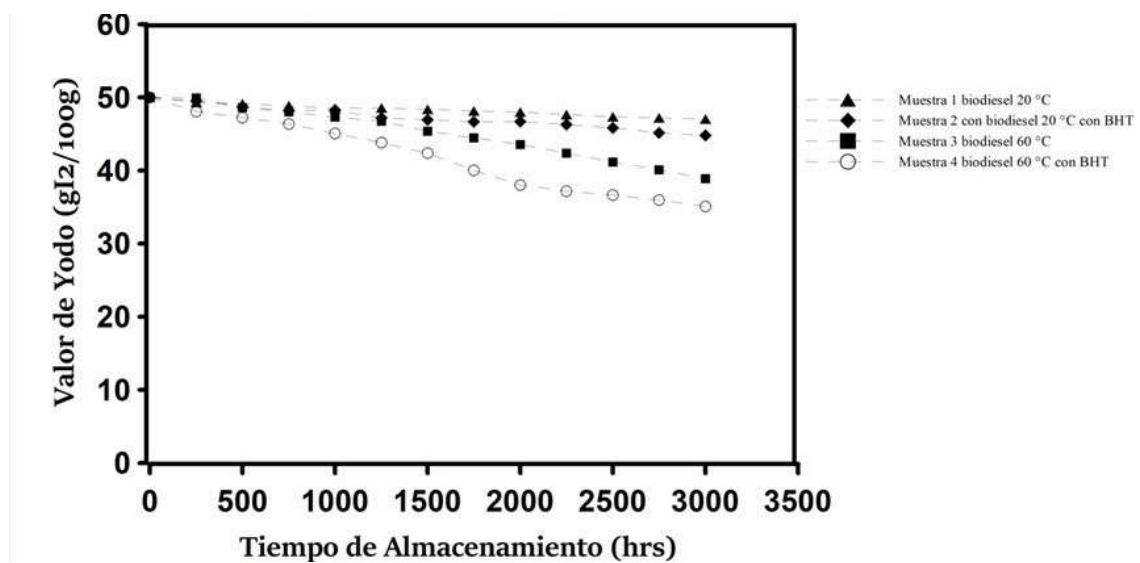


FIGURA 2.20: Relación del índice de yodo con respecto al tiempo (adaptado de la investigación de Lin et al. [3]).

### 2.5.5 VALOR DE PERÓXIDO

El nivel de peróxido en el combustible es un parámetro clave para el aseguramiento de la calidad y la estabilidad del biodiésel. El fenómeno de la oxidación del biodiésel es provocado por la presencia de agentes oxidantes presentes en el medio ambiente, tales como el oxígeno, la luz y la humedad, así como por la acción de metales

traza y organismos orgánicos que pueden actuar como catalizadores del proceso. Estos agentes reaccionan con los compuestos insaturados del combustible, generando inestabilidad en su estructura molecular y favoreciendo la formación de productos intermedios y secundarios de oxidación. En este sentido, la medición de peróxidos y otros componentes de oxidación primaria constituye un indicador fundamental, ya que permite evaluar el grado de oxidación del biodiésel [4].

La presencia de un valor elevado de peróxido sugiere que el combustible ha comenzado a degradarse y que su vida útil puede ser limitada, derivando en problemas desde su almacenamiento y distribución, así como, problemas en los motores como obstrucción de filtros, corrosión de componentes del motor y depósitos en inyectores [43].

En la investigación realizada por Lin et al. [3], se llevó a cabo una medición periódica de las propiedades del combustible, incluyendo el valor del peróxido. Se encontró que, durante el almacenamiento prolongado, este valor aumentó significativamente, indicando una mayor formación de hidroperóxidos. Estos valores varían según las temperaturas a las que se sometió el almacenamiento, mostrando que a mayor temperatura y sin antioxidantes, las propiedades del combustible se deterioran más rápidamente. Se concluyó que las muestras sometidas a bajas temperaturas y en presencia de antioxidantes retrasan el aumento de valor de peróxido. De la misma forma, el estudio de Bouaid et al. [42] mostró que el valor de peróxido tiene la tendencia a aumentar, mencionando que la temperatura, el tiempo y la exposición a la luz son factores que aceleran la degradación del biodiésel.

En el estudio realizado por Zuleta et al. [52] se evaluó el valor de peróxido del biodiésel de aceite de palma africana para determinar su estabilidad oxidativa bajo condiciones de almacenamiento y en presencia de varios materiales metálicos y poliméricos. El valor de peróxido se midió por titulación utilizando un titulador automático. Las pruebas revelaron que el biodiésel expuesto a cobre mostró un incremento sostenido en el valor de peróxido, indicando que este metal actúa como un fuerte iniciador de la

oxidación del biodiésel, acelerando significativamente su deterioro. En cambio, otros materiales no mostraron un efecto tan pronunciado, con incrementos en el valor de peróxido similares a los controles. Este comportamiento se evaluó durante un período de 360 días, proporcionando un análisis detallado de la interacción entre el biodiésel y los diferentes materiales.

De la misma forma investigaciones como la de Boulifi et al. [5], indican que la oxidación del biodiésel resulta en la formación de peróxidos e hidroperóxidos, los cuales se convierten en compuestos de cadena más corta, tales como cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos de bajo peso molecular, circunstancias que resultan en un incremento paulatino del valor de peróxido como se muestra en la Figura 2.21.

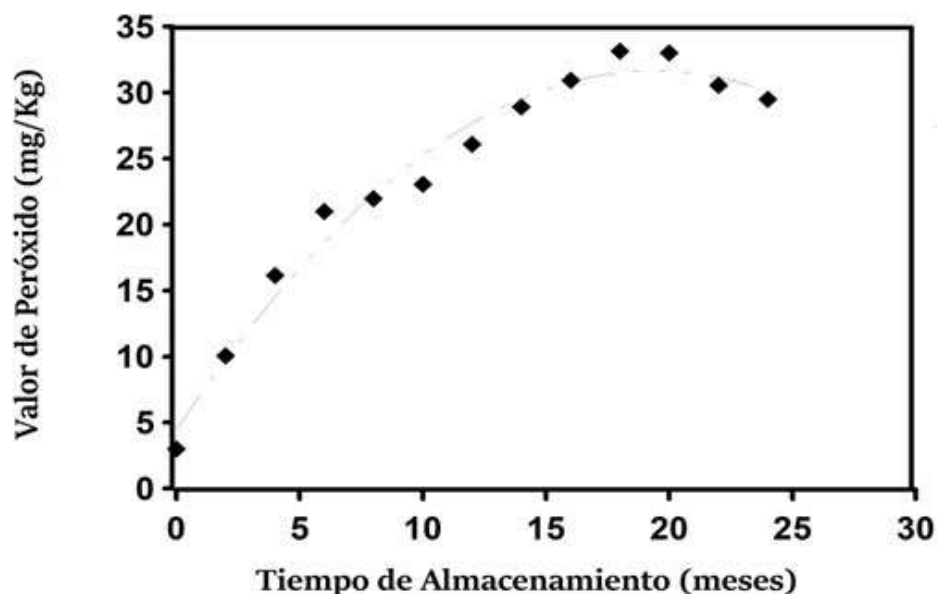


FIGURA 2.21: Relación del valor de peróxido con respecto al tiempo según la investigación de Boulifi et al. [5].

### 2.5.6 ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos son componentes fundamentales del biodiésel, ya que determinan sus características físicas y químicas. Estos compuestos, obtenidos de aceites vege-

tales o grasas animales, influyen directamente en el comportamiento del biodiésel como combustible. Los ácidos grasos saturados, por ejemplo, suelen mejorar la estabilidad del biodiésel, aunque pueden dificultar su fluidez a bajas temperaturas. En contraste, los ácidos grasos insaturados favorecen una mejor fluidez, pero pueden hacer que el biodiésel sea más propenso a la oxidación. Por ello, la proporción adecuada de estos ácidos grasos es esencial para lograr un biodiésel equilibrado, que combine estabilidad y buen rendimiento en distintas condiciones ambientales.

Investigadores como Ramos et al. [53] observaron que la composición de ácidos grasos de las materias primas tenían una relación directa en las propiedades del biodiésel, midieron el perfil de ácidos grasos de distintos aceites vegetales utilizando un cromatógrafo de gases HP6890 serie 2, clasificaron en tres tipos principales de ácidos grasos que pueden estar presentes en un triglicérido, el saturado ( $C_n:0$ ), monisaturado ( $C_n:1$ ) y poliinsaturado con dos o tres dobles enlaces ( $C_n:2,3$ ).

#### 2.5.6.1 CROMATOGRAFÍA DE GASES

La cromatografía de gases es una técnica analítica esencial para la separación y el análisis de compuestos volátiles. Utiliza un cromatógrafo que introduce la muestra en estado vapor, la cual es transportada por un gas inerte a través de una columna que contiene una fase estacionaria, generalmente un líquido o un sólido como se muestra en la Figura 2.22.

A medida que la muestra se desplaza por la columna, los diferentes componentes interactúan de manera variable con la fase estacionaria. Esta interacción diferencial permite que los compuestos se separen en función de su afinidad por la fase estacionaria y su tiempo de retención. Los compuestos que tienen menor afinidad pasan más rápidamente, mientras que los que interactúan más fuertemente tardan más en eluir.

Al final del proceso, un detector acoplado al cromatógrafo genera un cromatograma

que muestra los compuestos separados como picos. Cada pico representa un componente específico, permitiendo su identificación y cuantificación. Esta técnica es fundamental en diversos campos, como la química ambiental, el análisis de combustibles y la investigación sobre biodiésel.

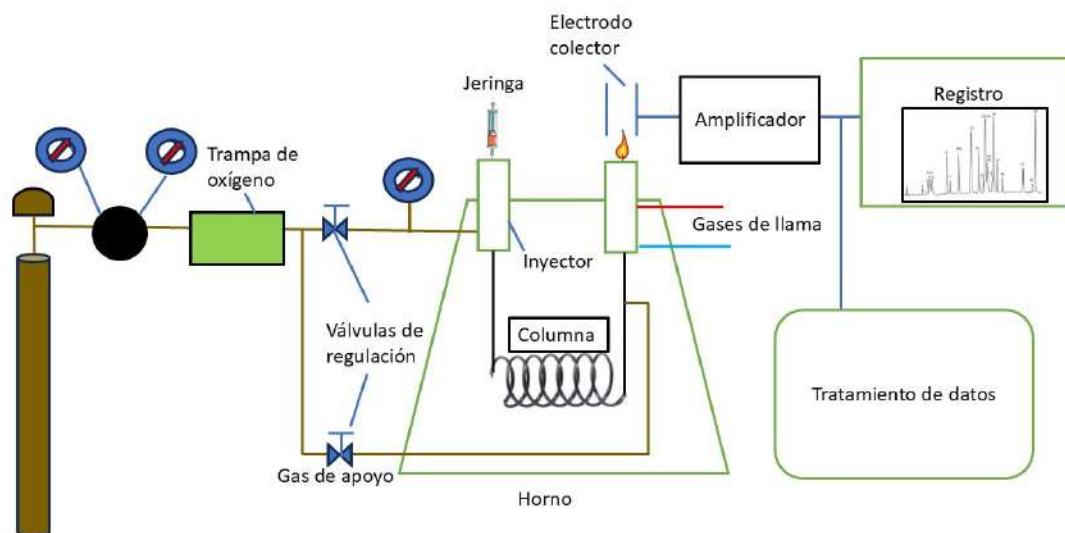


FIGURA 2.22: Esquema de un cromatógrafo de gases.

### 2.5.6.2 CROMATOGRAMA

Un cromatograma es la representación gráfica del resultado de una separación cromatográfica, donde se visualizan los diferentes compuestos de una muestra en función del tiempo o volumen. En el caso de la cromatografía de gases, el cromatograma muestra una serie de picos, donde cada uno corresponde a un componente de la muestra que ha sido separado por la columna cromatográfica.

Como se muestra en la Figura 2.23, el eje horizontal del cromatograma representa el tiempo de retención, que es el tiempo que tarda cada compuesto en atravesar la columna y llegar al detector. Este tiempo es característico de cada sustancia y

depende de su interacción con la fase estacionaria. El eje vertical, por su parte, indica la intensidad de la señal, que es proporcional a la cantidad del compuesto detectado.

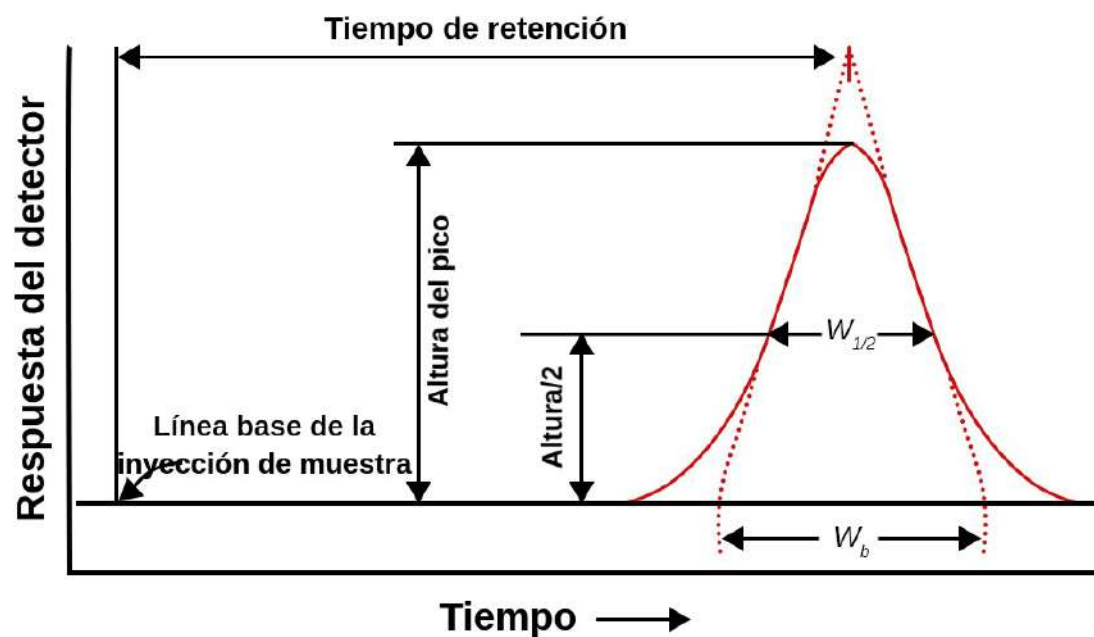


FIGURA 2.23: Esquema de una cromatografía de gases.

Cada pico en el cromatograma tiene una forma y altura que proporcionan información adicional sobre el compuesto analizado. La altura o el área del pico se utilizan para cuantificar la concentración del compuesto, mientras que el tiempo de retención permite su identificación. Los cromatogramas son esenciales para interpretar los resultados de una cromatografía y son utilizados en análisis cualitativos y cuantitativos en numerosos campos, como la química, la farmacéutica y la investigación de combustibles.

En el estudio de Ramos et al. [53] se analizó la influencia de la composición de ácidos grasos de distintas materias primas sobre la calidad del biodiésel obtenido mediante transesterificación alcalina. Para ello, se emplearon diez aceites vegetales refinados y se determinó su perfil de ácidos grasos y metilésteres mediante cromatografía de gases (GC-FID) siguiendo las normas ISO 5509 y EN 14103. Posteriormente, las

propiedades del biodiésel fueron evaluadas conforme a la norma UNE-EN 14214, correlacionando parámetros críticos como el número de cetano, la estabilidad a la oxidación, el índice de yodo y el punto de obstrucción de filtro en frío con la composición de los ésteres metílicos

Los resultados mostraron que aceites ricos en poliinsaturados (soya, girasol y semilla de uva) generan biodiésel con baja estabilidad oxidativa y número de cetano insuficiente, mientras que aceites saturados como palma producen biodiésel con alto número de cetano pero mal comportamiento a bajas temperaturas. En contraste, aceites con alto contenido de monoinsaturados (oliva, almendra, maíz, colza y girasol alto oleico) presentaron mejores propiedades globales, identificándose como las materias primas más adecuadas. De esta manera, el estudio demostró que la caracterización cromatográfica de los ácidos grasos constituye una herramienta fundamental para predecir la calidad del biodiésel y seleccionar de manera eficiente las materias primas más convenientes para su producción.

## 2.6 OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL

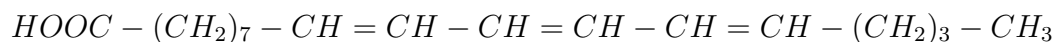
El biodiésel, al ser un combustible derivado de fuentes renovables, es biodegradable lo que le da una ventaja ambiental que minimiza su impacto ecológico en caso de derrames [48]. Sin embargo, esta misma característica implica una susceptibilidad a la oxidación durante el almacenamiento y exposición a factores ambientales. La interacción del biodiésel con el oxígeno, especialmente en presencia de humedad y temperatura, induce reacciones químicas que generan compuestos de alto peso molecular en fase sólida [39]. Estos productos de degradación pueden formar depósitos de naturaleza gelatinosa, los cuales, al ingresar al sistema de combustión de un motor, pueden obstruir filtros, inyectores y la bomba de combustible, afectando su rendimiento y potencialmente causando daños severos en los componentes del sistema de inyección [54].

En la investigación recopilada por Pullen et al. [46], menciona cual es la influencia de la configuración de insaturaciones en la estabilidad oxidativa de los ácidos grasos en biocombustibles, destaca la característica que tienen los ácidos grasos poliinsaturados presentes en aceites de origen vegetal y dice que contienen sitios alílicos y bis-alílicos, los cuales desempeñan un papel clave en la estabilidad química de estos compuestos. En la mayoría de los triacilglicéridos naturales, la disposición de los dobles enlaces ocurre en una configuración interrumpida por grupos metileno ( $CH_2$ ), lo que influye directamente en su reactividad química y susceptibilidad a la oxidación.

Por ejemplo, en el ácido linolénico (C18:3), los dobles enlaces se localizan en las posiciones  $\Delta 9$ ,  $\Delta 12$  y  $\Delta 15$  de la cadena hidrocarbonada, con grupos metileno separando cada enlace. Esta configuración se conoce como interrumpida por metileno y se representa de la siguiente manera:



En contraste, un isómero del ácido linolénico puede presentar una disposición conjugada de insaturaciones, en la cual los dobles enlaces están directamente adyacentes, sin la presencia de grupos metileno intermedios:



Desde el punto de vista termodinámico, la configuración conjugada representa el estado más estable debido a la delocalización de electrones en el sistema de dobles enlaces. Sin embargo, la conversión de la disposición interrumpida por metileno a la forma conjugada no ocurre de manera espontánea bajo condiciones normales, ya que requiere una elevada energía de activación para la reorganización de los enlaces.

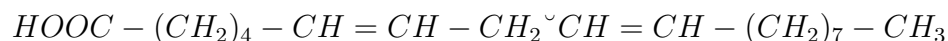
### 2.6.1 REACTIVIDAD Y SUSCEPTIBILIDAD A LA OXIDACIÓN.

El proceso de autooxidación de los ácidos grasos insaturados ocurre a diferentes velocidades dependiendo del número y la posición de los dobles enlaces. En este

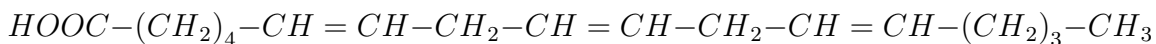
contexto, los sitios alílicos y bis-alílicos tienen una influencia determinante en la estabilidad oxidativa.

- Un sitio alílico: se refiere a un grupo metileno ( $CH_2$ ) adyacente a un solo doble enlace.
- Un sitio bis-alílico: es aquel donde un grupo metileno se encuentra entre dos dobles enlaces, lo que lo hace doblemente susceptible a la oxidación.

Por ejemplo, el ácido linoleico (C18:2), con dobles enlaces en  $\Delta 9$ ,  $\Delta 12$ , presenta un único sitio bis-alílico en la posición C-11:



Mientras tanto, el ácido linolénico (C18:3) posee dobles enlaces en  $\Delta 9$ ,  $\Delta 12$  y  $\Delta 15$ , lo que genera dos sitios bis-alílicos en C-11 y C-14.



Estudios previos realizados por Knothe et al.[48] y Dunn et al. [39], han demostrado que la velocidad relativa de oxidación de los distintos ácidos grasos insaturados varía significativamente. En términos relativos, se ha reportado que el ácido oleico (C18:1) presenta una tasa de oxidación de 1, mientras que el ácido linoleico (C18:2) es 41 veces más reactivo, y el ácido linolénico (C18:3) hasta 98 veces más susceptible a la oxidación.

Comprender las etapas del proceso de oxidación permite predecir el comportamiento relacionado con la estabilidad de los compuestos. En la Figura 2.24 se presenta la evolución del valor de peróxidos a lo largo del tiempo, el cual constituye un indicador cuantitativo del grado de oxidación presente en la muestra.

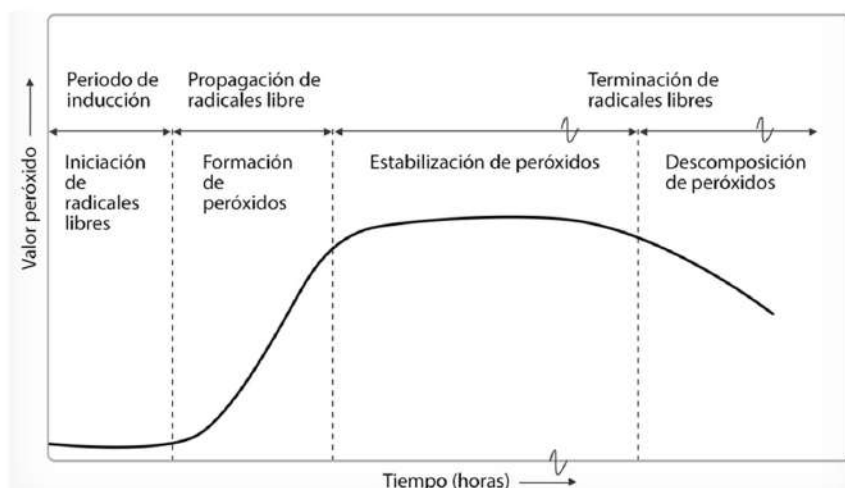


FIGURA 2.24: Relación entre las fases de lipoperoxidación y el valor de peróxido [6].

## 2.6.2 ETAPAS DE OXIDACIÓN.

La imagen de la Figura 2.25, muestra un esquema de reacción en cadena típico de la oxidación de un biodiésel, dividido en tres etapas fundamentales: iniciación, propagación y terminación. Se presentan ecuaciones químicas que describen cómo se generan radicales libres, cómo estos reaccionan con el oxígeno y otros componentes, y finalmente cómo se estabilizan formando productos no reactivos.

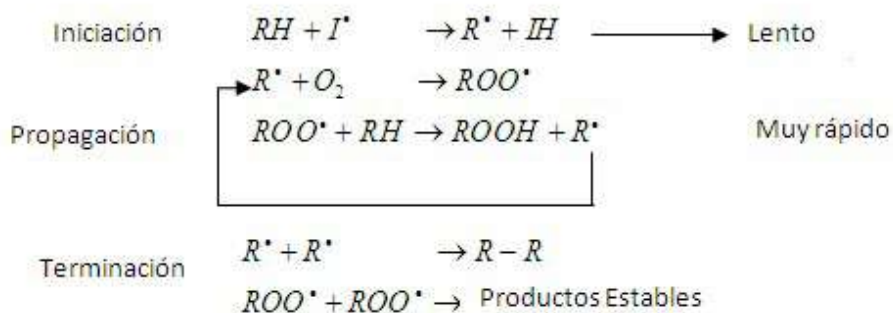
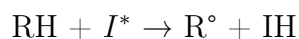


FIGURA 2.25: Mecanismo de oxidación del biodiésel [75].

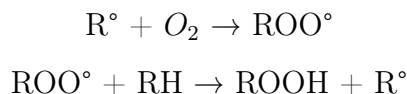
A continuación, se detallan cada una de las etapas:

- Etapa de Iniciación:** La iniciación del proceso de oxidación ocurre cuando el oxígeno molecular ( $O_2$ ) reacciona con los ácidos grasos insaturados del biodiésel, generando radicales libres. Estos radicales se forman principalmente en los enlaces bis-alílicos de los ácidos grasos poliinsaturados, que son altamente susceptibles a la extracción de un átomo de hidrógeno [46]. Esta reacción puede ser acelerada por la presencia de metales de transición (Fe, Cu), calor o radiación ultravioleta. La ecuación representativa de esta etapa es:



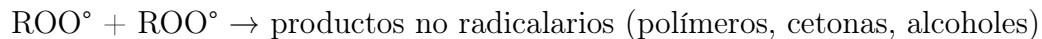
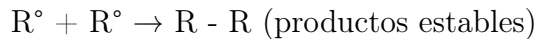
donde RH representa el ácido graso insaturado,  $I^*$  es un iniciador (como metales traza o calor) y  $R^\circ$  es el radical libre formado.

- Etapa de Propagación:** En esta fase, los radicales libres generados reaccionan con el oxígeno, formando radicales peroxilo ( $ROO^\circ$ ), los cuales a su vez atacan otras moléculas de biodiésel, generando hidroperóxidos ( $ROOH$ ). Este proceso en cadena resulta en la acumulación de compuestos oxidativos que afectan negativamente la calidad del combustible.



La formación de hidroperóxidos es un indicador clave de la oxidación primaria y su acumulación determina el grado de degradación del biodiésel [54]. Esta fase es autocatalítica, lo que significa que la reacción continúa mientras haya reactantes disponibles.

- Etapa de Terminación:** Cuando la concentración de peróxidos alcanza un punto crítico, los radicales comienzan a reaccionar entre sí para formar productos no reactivos, deteniendo la reacción en cadena. Algunos de los productos de esta fase incluyen aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y compuestos poliméricos insolubles que pueden provocar la obstrucción de filtros y líneas de inyección en motores diésel [39].



En esta fase, el biodiésel pierde sus propiedades originales y su calidad disminuye significativamente, lo que puede afectar su rendimiento en motores.

## 2.7 EVAPORACIÓN DE LA GOTA DE COMBUSTIBLE.

Estudiar los efectos de la evaporación de las gotas del biodiésel es crucial para mejorar la combustión y la eficiencia del motor, lo que resulta en un mejor rendimiento y menor consumo de combustible [55][44]. Además, una mejor atomización y evaporación del combustible reduce las emisiones de contaminantes como partículas y óxidos de nitrógeno, ayudando a cumplir con regulaciones ambientales estrictas. Este conocimiento también es vital para optimizar el diseño de sistemas de inyección y para entender el comportamiento de combustibles alternativos, permitiendo innovaciones que benefician tanto al medio ambiente como al desempeño del motor [46].

En el estudio que desarrolló Botero et al.[56], se validó un modelo para predecir la evaporación de gotas de biodiésel de palma y ricino, encontrando que el biodiésel de ricino, con mayor densidad, tiene una tasa de evaporación menor debido a sus propiedades físicas como densidad y entalpía de vaporización. Estas diferencias en la evaporación afectan el desempeño del motor, sugiriendo que los motores que utilicen biodiésel de ricino podrían necesitar ajustes en la inyección. Los resultados destacan la importancia de entender las características de evaporación de diferentes biodiésel para optimizar el rendimiento de los motores y reducir emisiones.

En el estudio de Hashimoto et al. [57] coinciden en decir que las características del combustible, como su composición y propiedades térmicas, tienen un impacto significativo en la evaporación de las gotas de combustible. La tasa de evaporación varía según la temperatura y la presión del entorno, así como el tamaño y la temperatura

inicial de la gota. En condiciones turbulentas, la evaporación se ve influenciada por la intensidad de la turbulencia, la cual aumenta la transferencia de masa y calor. Además, el tipo de combustible y sus componentes específicos afectan la volatilidad y la eficiencia de la combustión, determinando la duración de la fase de evaporación, y la efectividad global del proceso de combustión.

### 2.7.1 MECANISMOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE EVAPORACIÓN DE LA GOTA.

Muchos estudios buscan la forma de estudiar el comportamiento de la evaporación de una gota de combustible para aproximar sus estudios a eventos que pasarían dentro de la cámara de combustión. En la investigación de Wang et al.[55], revisa sistemáticamente las características de evaporación de diferentes combustibles líquidos, destacando métodos experimentales y la importancia de seguir estudiando la evaporación de la gota, pero desde un punto de vista aislada con el objetivo de comprender el fenómeno sin involucrar la complejidad de la atomización completa del chorro de combustible en un motor. El estudio describe tres métodos experimentales para analizar la tasa de evaporación de una gota de combustible que se presentan a continuación:

- **Suspensión de la gota:** El método de suspensión como se observa en la Figura 2.26 consiste en utilizar una intersección de alambres o fibras de cuarzo [58][59], alambres o fibras cerámicas [60] o la unión de termopares [61] como soporte para mantener una gota en posición fija, permitiendo su calentamiento y posterior evaporación. Esta técnica facilita la generación de gotas en estado estático, lo que resulta ventajoso para la medición de parámetros como el diámetro y la temperatura. No obstante, presenta ciertas limitaciones, entre ellas el hecho de que el tamaño de la gota obtenida suele ser significativamente mayor al de aquellas presentes en la atomización real de un motor. Adicional-

mente, la presencia del soporte de suspensión puede influir en la dinámica de evaporación de la gota, afectando la precisión de los resultados obtenidos.



FIGURA 2.26: Diagrama de las diferentes técnicas de suspensión de la gota.

En términos generales, la presencia del soporte en el método de suspensión contribuye a la evaporación de la gota al mejorar la transferencia de calor. No obstante, este efecto puede considerarse despreciable cuando el tamaño del soporte es inferior a una décima parte del diámetro de la gota y su conductividad térmica es menor a  $80 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Debido a su capacidad para generar gotas en estado estacionario y facilitar la caracterización de su evaporación, este método se ha utilizado ampliamente en la investigación de los procesos de evaporación de gotas de combustible bajo diversas condiciones operativas.

- Caída libre:** En el método de la gota en caída libre, como se observa un esquema en la Figura 2.27, la gota se desplaza en caída libre dentro de una cámara experimental. La captura de imágenes de la gota en movimiento se realiza mediante una cámara de gran angular fija o ajustando la posición de la cámara. Este enfoque permite generar gotas de tamaño reducido y facilita su evaporación sin la interferencia de elementos externos, como los soportes de suspensión utilizados en el método de suspensión de la gota. Además, este método no presenta complicaciones de sellado en experimentos realizados bajo condiciones de alta presión. No obstante, entre sus limitaciones se encuentran los elevados requisitos de equipamiento y la dificultad para medir ciertos pa-

rámetros de la gota, como la temperatura. Las interacciones entre la gota y el campo de flujo circundante influyen significativamente en el proceso de evaporación, especialmente cuando el tamaño de la gota es muy pequeño. Durante la caída, se genera una velocidad relativa entre la gota y el gas que la rodea, lo que provoca que la evaporación ocurra en un entorno convectivo. Este fenómeno acelera la evaporación de la gota y puede introducir errores en los resultados experimentales. A pesar de estas limitaciones, el método de la gota en caída libre ofrece ventajas significativas para simular el proceso de evaporación de gotas atomizadas en cilindros de motores, superando en este aspecto a otras técnicas disponibles.

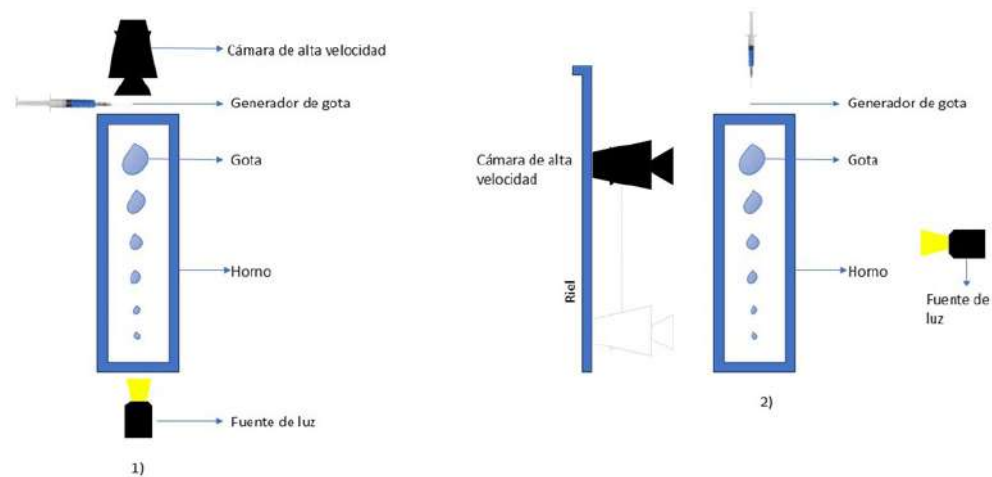


FIGURA 2.27: Diagrama de las diferentes técnicas del método de caída libre de la gota.

- Levitación:** El método de levitación mostrado en el esquema de la Figura 2.28 se basa en equilibrar la fuerza de flotabilidad o magnética de una gota con su peso, utilizando vapor de combustible (fenómeno de Leidenfrost), campos magnéticos o levitadores acústicos para mantener la gota suspendida. Este enfoque ofrece ventajas significativas, como la formación de gotas de forma aproximadamente esférica y una mayor estabilidad en comparación con el método de la gota en caída libre. Además, a diferencia del método de suspensión,

no existe interferencia de elementos externos, lo que permite una observación prolongada de la gota [62], siendo ideal para estudios de evaporación a presión atmosférica. No obstante, este método presenta ciertas limitaciones. La gota requiere un tiempo para alcanzar un estado de estabilidad, durante el cual se evapora parcialmente, lo que dificulta la obtención de mediciones precisas en esa fase. Asimismo, en condiciones de temperatura ambiente elevada, la pérdida de masa de la gota debido a la evaporación se incrementa considerablemente, lo que restringe la aplicación de este método en ambientes de alta temperatura. Por último, cuando se emplean campos acústicos o magnéticos para la levitación, se genera un efecto de acoplamiento entre múltiples campos, lo que puede alterar el proceso de evaporación y desviarse del comportamiento real de las gotas de combustible en condiciones prácticas.

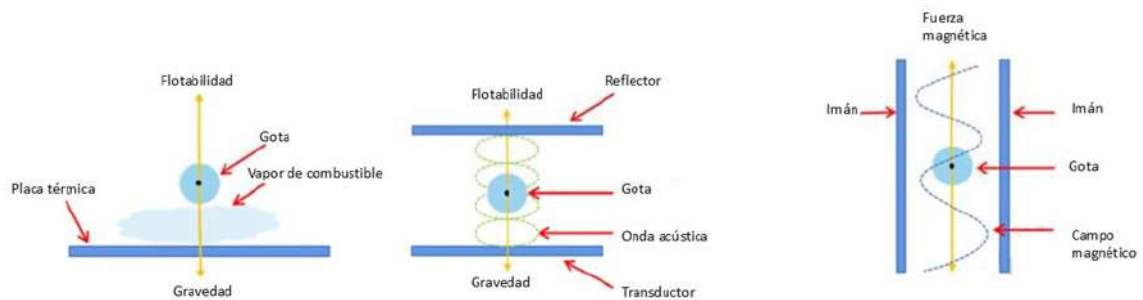


FIGURA 2.28: Diagrama de las diferentes técnicas del método de levitación de la gota.

La evaporación de una gota de combustible es un proceso fundamental en la combustión, ya que la reacción química tiene lugar en la fase gaseosa. Este proceso se divide en cuatro etapas principales descritas a continuación, y observadas en la Figura 2.29:

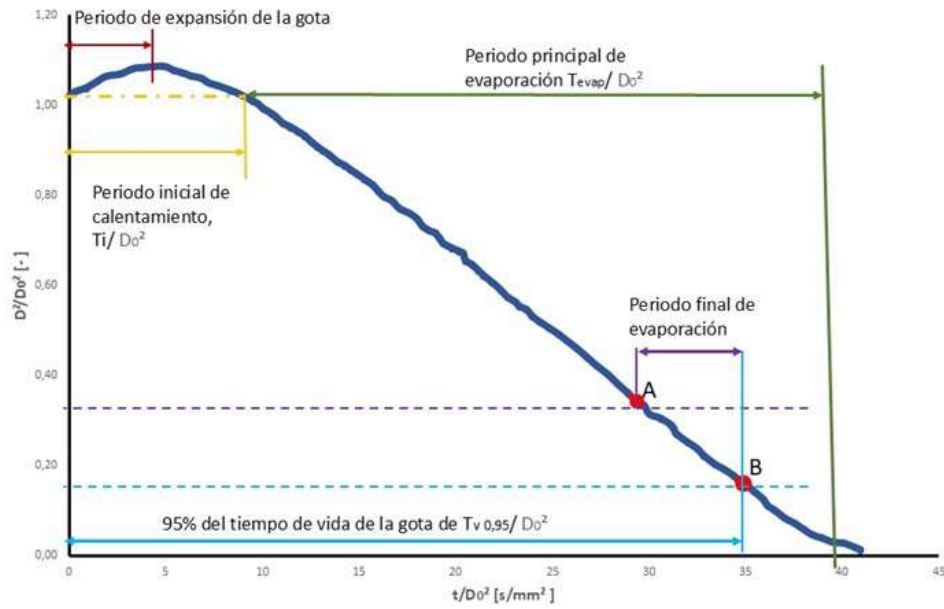


FIGURA 2.29: Periodos del proceso de una evaporación de la gota de combustible.

1. **Periodo de expansión:** Ocurre cuando la gota es introducida en el recinto y su diámetro aumenta debido a la expansión térmica causada por el incremento de temperatura.
2. **Periodo inicial de calentamiento:** Comienza con la inserción de la gota y se extiende hasta que su diámetro vuelve a su valor original.
3. **Periodo de evaporación principal:** Se inicia al final del calentamiento y continúa hasta que se alcanza la intersección entre puntos clave en el análisis de la gota.
4. **95 % del tiempo de vida de la gota:** Abarca desde el inicio del proceso hasta que la gota conserva solo el 5 % de su volumen inicial.

La evaporación de la gota está influenciada por diversos factores, como la presión y temperatura de la cámara de combustión, la temperatura de la gota, su tamaño, la velocidad relativa entre la gota y el gas caliente, las propiedades de transporte del gas y el tipo de combustible utilizado [63][64].

En el estudio de la evaporación, se distinguen dos clasificaciones principales:

- **Combustibles monocomponentes:** cuando la gota está formada por un único tipo de combustible.
- **Combustibles multicomponentes:** cuando la gota es una mezcla de combustibles con distintas propiedades fisicoquímicas, lo que puede dar lugar a gradientes de concentración y temperatura dentro de la gota, afectando su evaporación [64].

En el caso de los combustibles multicomponentes, la evaporación de los componentes con menor punto de ebullición puede provocar la formación de burbujas dentro de la gota. Estas burbujas pueden causar explosiones parciales o totales dentro de la misma.

Además, el proceso de evaporación puede analizarse según las condiciones en las que ocurre:

- **Condición estancada:** la gota permanece inmóvil, y la transferencia de calor se produce principalmente por conducción y radiación [65].
- **Condición convectiva:** la gota se mueve dentro del gas, y la transferencia de calor incluye también la convección [66].
- **Entorno turbulento:** la combustión tiene lugar en un flujo turbulento, lo que añade complejidad al proceso [67].

## CAPÍTULO 3

# PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

---

*En este capítulo se presenta una síntesis de la revisión de la literatura y se desarrolla una hipótesis, se definen los objetivos tanto el general como los específicos, para alcanzar dicha hipótesis. Además, se detalla la metodología general que se seguirá.*

### 3.1 SÍNTESIS BIBLIOGRÁFICA

El biodiésel se presenta como una alternativa prometedora en la transición hacia una matriz energética más sostenible. Sus ventajas incluyen la biodegradabilidad y la obtención de materias primas como la higuera, la cual no genera impactos de producción severos, no requiere grandes cantidades de recursos hídricos y no compete con cultivos destinados al consumo humano [10]. Además, el biodiésel producido a partir de aceite usado de cocina destaca por aprovechar un desecho doméstico, con una disponibilidad generalizada [12].

Sin embargo, el uso de biodiésel en motores de combustión interna aún presenta limitaciones. Para que el biodiésel cumpla con las especificaciones de calidad necesarias para su uso y comercialización, es necesario realizar mezclas binarias con combustibles fósiles. A pesar de políticas gubernamentales que promueven la comercialización de estas mezclas, la degradación durante el almacenamiento prolongado del biodiésel es un factor crítico a considerar [47].

Estudios indican que el almacenamiento prolongado bajo ciertas condiciones de temperatura y humedad puede llevar a un aumento en la densidad y viscosidad del biodiésel. Propiedades químicas como el índice de yodo también se ven afectadas, mostrando una tendencia a disminuir más rápidamente en muestras almacenadas a altas temperaturas. Combustibles con valores bajos de índice de yodo iniciales resultan ser más estables y menos propensos a la degradación [42].

El valor de peróxido es un parámetro crucial para evaluar los efectos de la degradación. Un incremento en este índice indica el inicio del proceso de degradación, con la formación de hidroperóxidos debido al deterioro por materiales metálicos de almacenamiento y la exposición a la luz solar. Experimentos han demostrado que el incremento del índice de peróxido se retrasa en muestras mantenidas a bajas temperaturas y con aditivos [39].

La degradación del biodiésel impacta no solo durante su almacenamiento y distribución, sino también en el rendimiento de los motores. Combustibles con mayor viscosidad y densidad presentan tasas de evaporación menores, lo que afecta el desempeño del motor y puede requerir ajustes en el sistema de inyección [29]. La degradación puede causar formación de sedimentos, corrosión de líneas, taponamiento de filtros y toberas, y cambios en la atomización del combustible, afectando negativamente la combustión [42].

Es crucial avanzar en la investigación sobre la degradación del biodiésel bajo condiciones de almacenamiento que simulen entornos reales, considerando factores como la temperatura, la humedad y el tipo de material de almacenamiento. Esto permitirá una comprensión más precisa de su deterioro y la optimización de aditivos y métodos de almacenamiento para garantizar su viabilidad como combustible alternativo sostenible. Además, se propone estudiar el comportamiento de dos materias primas prometedoras en México, cuyas propiedades fisicoquímicas durante el almacenamiento prolongado aún no han sido suficientemente exploradas.

## 3.2 HIPÓTESIS

Con base en lo expuesto a lo largo de la investigación, se plantea la siguiente hipótesis:

El almacenamiento prolongado del biodiésel derivado de higuera y aceites usados de cocina en condiciones similares a las utilizadas para los combustibles fósiles, provoca una degradación significativa de sus propiedades fisicoquímicas. Factores como la temperatura y la humedad pueden acelerar la oxidación, la formación de sedimentos y el aumento del contenido de ácidos grasos libres, lo que impacta negativamente en sus propiedades fisicoquímicas y desempeño en la aplicación en los motores.

## 3.3 OBJETIVOS

### 3.3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de la degradación del biodiésel derivado de higuera y de aceites usados de cocina durante el almacenamiento, en un ambiente controlado por temperatura y humedad.

### 3.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Con el propósito de lograr el objetivo general mencionado anteriormente, se definen los siguientes objetivos específicos.

- Observar las diferencias más relevantes presentadas en las propiedades físico-químicas tales como: densidad, viscosidad, poder calorífico, índice de yodo, valor de peróxido y contenido de ácidos grasos; producto de la degradación del biodiésel derivados de dos aceites de diferentes materias primas.
- Evaluar la evolución temporal de las propiedades del biodiésel y sus mezclas durante el almacenamiento para identificar el grado de degradación asociado a cada tipo de muestra.
- Analizar los efectos de la degradación sobre el comportamiento de la evaporación de la gota de combustible.

### 3.4 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA METODOLOGÍA PARA ALCANZAR LOS OBJETIVOS PLANTEADOS.

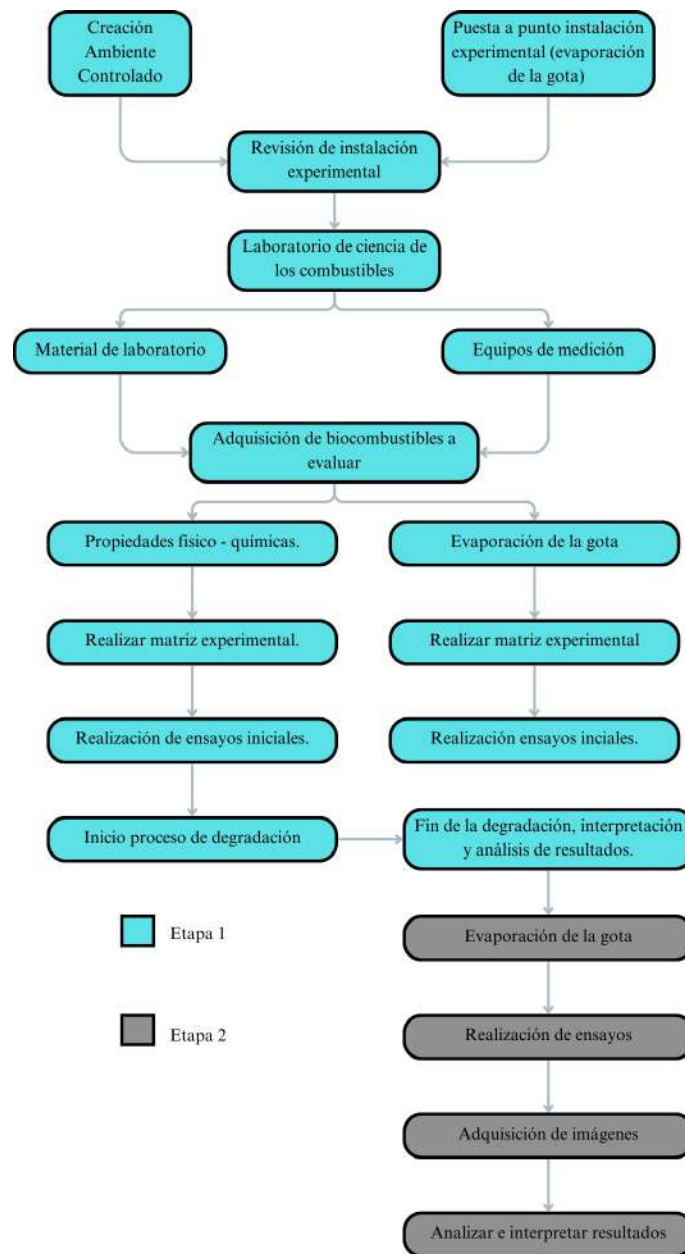


FIGURA 3.1: Esquema general de la metodología a implementar.

En la Figura 3.1 se muestra un esquema general de la metodología a implementar para alcanzar los objetivos planteados, se puede observar que cuenta con 2 etapas y

distintas fases que se detallan a continuación:

### **Etapa 1**

- **Creación de un ambiente controlado:** En esta etapa se procede a la creación de una cámara de ambiente controlado por las variables de temperatura y humedad, tomando como referencia las características ambientales de instalaciones actuales de almacenamiento de combustibles fósiles en la región mexicana, se procede a tomar como referencia una temperatura promedio de 40° C y 90 % de humedad ( $\pm 5\%$ ).
- **Puesta a punto de la instalación experimental:** Para dar inicio a los ensayos iniciales, periódicos y finales de la investigación, es necesario revisar el estado actual de las maquetas experimentales (maqueta de evaporación de una gota de combustible y equipos de laboratorio), modelos que se encuentra en las instalaciones del laboratorio de flujo de alta velocidad del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico CIDET, y en el laboratorio de fenómenos de transporte de los Laboratorios de Investigación e Innovación en Tecnología Energética LIITE, respectivamente.
- **Materiales y equipos de laboratorio:** En esta fase de la investigación se revisa el estado actual de los equipos de laboratorio que van a ser usados en los ensayos, un cromatógrafo de la firma Bruker modelo 450, la bomba calorimétrica de la firma Parr 6400 y los distintos instrumentos y reactivos químicos que facilitan la caracterización de las muestras.
- **Adquisición de biocombustibles a evaluar:** En esta fase de la investigación es importante contar con el apoyo del Instituto Politécnico Nacional de México, quien son los encargados de proporcionar las muestras de los biodiésel, que cumplen con las especificaciones de la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, para el estudio se han seleccionado muestras de las materias primas como son el aceite de higuera y aceite usado de cocina, justificadas su uso en el capítulo anterior, cuyas proporciones de mezclas serán de B100, B10 y B20

con la finalidad de observar el comportamiento de la degradación con respecto a la cantidad de porcentaje de biodiésel en la mezcla.

- **Características fisicoquímicas de los combustibles:** En esta etapa de la investigación es preciso realizar la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las muestras proporcionadas por Instituto Politécnico Nacional de México, es decir se mide las propiedades de las mezclas B100, B10 y B20 de aceite de higuera y aceite usados de cocina, estos resultados forman parte del punto de partida del proceso de degradación. Específicamente, se identificarán parámetros de densidad, viscosidad, poder calorífico, contenido de ácidos grasos, índice de yodo, valor de peróxido. Ya que en la revisión de la literatura realizada en el capítulo anterior son los parámetros que se esperan que cambien con el tiempo.
- **Inicio de la degradación:** En esta fase de la Etapa 1 de la investigación, se somete las mezclas de las muestras de biodiésel derivado de aceite de higuera y de aceite usado de cocina a un almacenamiento dentro de la cámara de ambiente controlado bajo condiciones de humedad y temperatura.
- **Establecer la matriz experimental:** En esta fase de la investigación se traza los procedimientos para medir los parámetros fisicoquímicos de los biodiésel, así como, de manera conjunta se realiza la matriz experimental de la evaluación del comportamiento de la evaporación de la gota de combustible.
- **Realización de ensayos iniciales, periódicos y finales:** De la misma forma que en las fases anteriores, los ensayos se realizarán de manera conjunta para cada mezcla de combustibles, el procedimiento será el mismo en distintos periodos de tiempo hasta llegar a la etapa final de la degradación.

## **Etapa 2**

Culminada la Etapa 1 de la degradación, se selecciona las muestras que se evaluarán en el proceso de la evaporación de la gota de biocombustible, para dar inicio a la Etapa 2 de la investigación.

- **Adquisición de imágenes:** En el transcurso de ambos estudios, se adquieren imágenes que serán procesadas mediante un código desarrollado en MATLAB. Este código se empleará en el análisis del proceso de evaporación de una gota de biocombustible.
- **Análisis e interpretación de resultados:** En esta fase de la Etapa 2, primero se adquieren las imágenes necesarias para elaborar las gráficas para cada estudio. Después, se generarán gráficas para el proceso de evaporación, mostrando la evolución temporal de una gota de biocombustible, la cual está relacionada con la tasa de evaporación.

## CAPÍTULO 4

# METODOLOGÍA

---

*En el presente capítulo, se presentan y describen en detalle las características de las instalaciones experimentales utilizadas para el estudio de la degradación del biocombustible, la evaporación de la gota de biocombustible, y la evaluación de las características fisicoquímicas en las etapas inicial, periódica y final del proceso. Asimismo, se incluye una descripción exhaustiva de los procedimientos seguidos para la construcción de una cámara de ambiente controlado, la adquisición e interpretación de imágenes durante la evaporación de la gota de biocombustible, y los métodos empleados para la evaluación de las propiedades fisicoquímicas del biocombustible a lo largo de todo el estudio.*

## 4.1 HERRAMIENTAS EXPERIMENTALES

### 4.1.1 MAQUETA DE AMBIENTE CONTROLADO

Para la etapa de degradación, se ha construido una cámara ambiental diseñada para simular condiciones específicas de humedad y temperatura. La estructura, como se muestra en la Figura 4.1, está compuesta por un baño térmico encargado de suministrar el calor necesario a través de mangueras conectadas a un sistema de serpentines ubicados en el interior de la cámara. Un humidificador se encargará de proporcionar la humedad necesaria dentro de la cámara hasta alcanzar las condiciones deseadas. Además, se ha implementado un sistema de control que asegura la estabilidad de las condiciones de almacenamiento durante todo el periodo de experimentación.

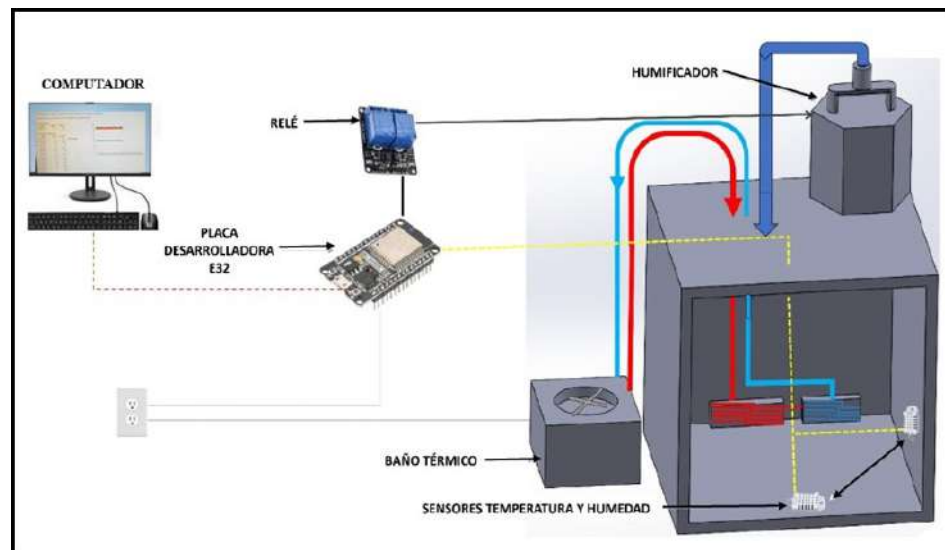


FIGURA 4.1: Esquema de la instalación experimental de la cámara de ambiente controlado para el almacenamiento prolongado del biodiésel.

La cámara tiene dimensiones de 1.14 m de largo, 1.14 m de alto y 1.02 m de profundidad. Su estructura está conformada por planchas de acero inoxidable tanto en las superficies internas como externas. Entre ambas se incorpora una capa de ma-

terial aislante de poliestireno con un espesor de 5 cm, conformando un sistema tipo “sándwich” que proporciona un aislamiento térmico eficiente y contribuye a mantener condiciones ambientales controladas en el interior. El techo, hecho de poliestireno, presenta un doble espesor: 5 cm en la parte externa y 2.5 cm en la parte interna, tal como se muestra en la Figura 4.2.



FIGURA 4.2: Instalación experimental cámara de ambiente controlado.

#### 4.1.1.1 BAÑO TÉRMICO

Como se mencionó en los párrafos anteriores, la cámara de ambiente controlado está diseñada para mantener una temperatura oscilante de  $40\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ . Para lograr este objetivo, se ha seleccionado un método de transferencia de calor que utiliza un baño térmico de la marca PolyScience, como se muestra en la Figura 4.3. Este se encarga de suministrar energía dentro de la cámara a través de la circulación de refrigerante a temperaturas altas por medio de mangueras hasta los serpentines.

El Baño Térmico PolyScience Modelo Digital Avanzado 9002 de 6 litros de capacidad cuyo refrigerante de operación es el etilenglicol, es un dispositivo de alta precisión diseñado para aplicaciones de control térmico en laboratorios e industrias, destacándose por su capacidad de mantener un control de temperatura estable y preciso. Con

un rango de temperatura amplio que va desde  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una estabilidad de temperatura de  $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una pantalla gráfica de fácil lectura con menús de ayuda multilingües, este modelo ofrece una experiencia de uso intuitiva. Su bomba de circulación de presión/succión cuyos rangos de flujo operan a 30 lpm como máximo a 60 Hz, garantiza una distribución uniforme del calor en aplicaciones de circuito abierto o cerrado, mientras que su construcción en acero inoxidable proporciona durabilidad y una transferencia térmica eficiente.



FIGURA 4.3: Baño Térmico

#### 4.1.1.2 HUMIFICADOR

El humidificador ultrasónico modelo VUH-3, se muestra en la Figura 4.4, es un dispositivo de la marca Vitallys Plus, que utiliza agua como fluido de operación cuya capacidad de almacenamiento es de 3.5 litros. Este dispositivo está equipado con sistemas de humidificación ultrasónica y se encuentra instalado en la parte exterior de la cámara de ambiente controlado, se encuentra conectado al interior de la misma mediante un acople con tubería flexible. Su funcionamiento es controlado por el código desarrollado para la placa ESP32-WROOM, el cual actúa en función de las condiciones de humedad y temperatura registradas por los sensores DHT22/AM2302.

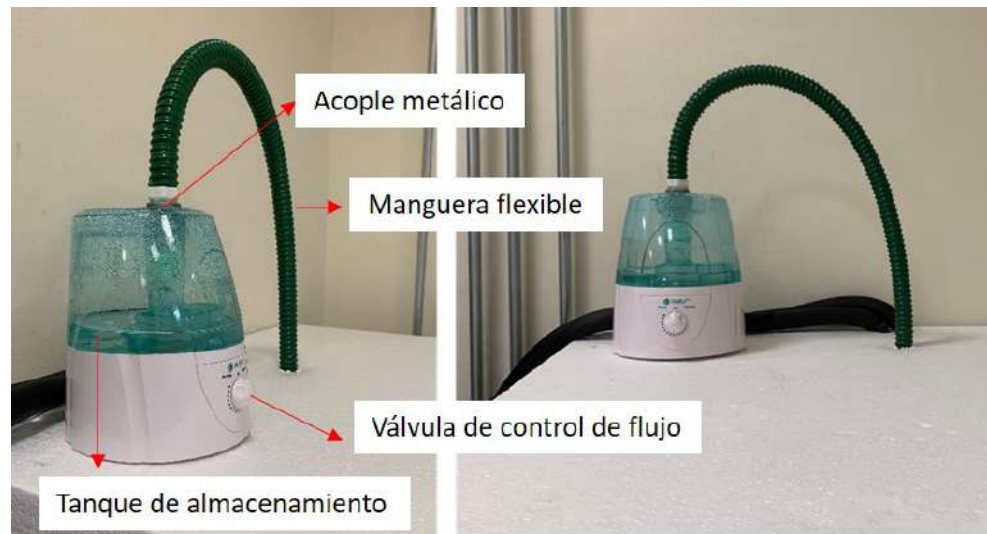


FIGURA 4.4: Humificador ultrasónico

#### 4.1.1.3 SERPENTINES DE TIPO ALETA

Dentro de la cámara se encuentran instalados dos serpentines, cada uno con nueve carreras y una longitud aproximada de 11 cm. Estos serpentines están conectados en serie al baño térmico mediante mangueras, como se ilustra en la Figura 4.5. Su función es transportar el fluido caliente hacia el interior de la cámara y, gracias a sus aletas mejorar la disipación del calor.



FIGURA 4.5: Serpentines con disipadores de calor.

## 4.1.1.4 CONSIDERACIONES DE VARIABLES A CONTROLAR

El principal objetivo de la cámara de ambiente controlado es mantener la temperatura oscilando diariamente a  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una humedad relativa del  $90\% \pm 5\%$ . Estas condiciones fueron seleccionadas considerando las características predominantes en la mayoría de los sistemas de almacenamiento de combustibles en México. Los recipientes utilizados para almacenar los biocombustibles son cilíndricos y están fabricados en acero inoxidable. Como se mencionó previamente en esta investigación, el acero inoxidable no contribuye a la aceleración de la degradación de los combustibles durante su almacenamiento. Los recipientes como se muestran en la Figura 4.6, tienen una capacidad de tres litros y están equipados con una tapa que se ajusta a las paredes del cilindro. La tapa presenta microperforaciones que permiten el contacto de la humedad ambiental con los líquidos almacenados. Este tipo de condiciones no herméticas es común en aplicaciones industriales, donde se busca replicar escenarios reales de almacenamiento y exposición al entorno.



FIGURA 4.6: Recipientes usados para el almacenamiento.

## 4.1.1.5 UNIDADES ELECTRÓNICAS DE CONTROL

Para controlar las variables de temperatura y humedad, se han instalado internamente un par de sensores DHT22/AM2302. Estos sensores como se muestra en la Figura 4.7, tienen un rango de medición de temperatura que va desde los  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta los  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y de 0 a 100 % en términos de humedad relativa. Los sensores están acoplados a una placa de desarrollo ESP32-WROOM, en la cual se ha programado un código compatible con el entorno de desarrollo Arduino IDE. Este sistema está vinculado a un relé que se encarga de activar o desactivar la energía del humidificador según sea necesario.

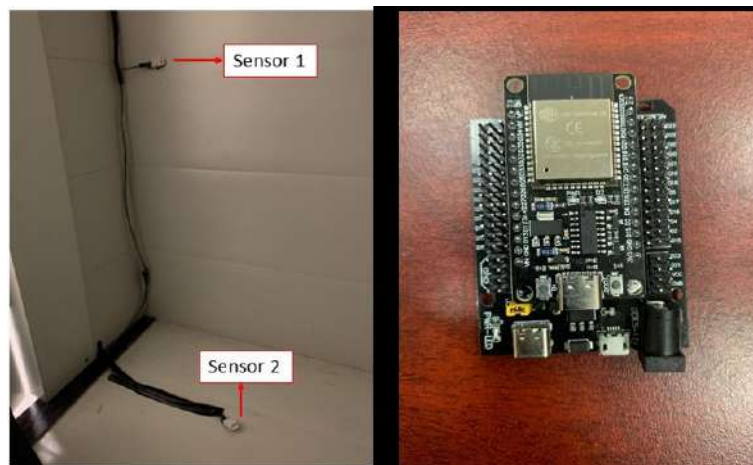


FIGURA 4.7: Sensores de Temperatura y humedad, placa de desarrollo ESP32.

## 4.1.2 MAQUETA DE VISUALIZACIÓN DEL PROCESO DE EVAPORACIÓN DE LA GOTA DE COMBUSTIBLE.

Para el estudio del comportamiento de la evaporación de la gota de combustibles, se utilizará una instalación experimental ubicada en las instalaciones del CIDET, específicamente en el laboratorio de flujo de alta velocidad. Esta instalación está equipada con sistemas de adquisición de imágenes, una zona denominada recinto de

visualización, y una unidad electrónica de control. Estos componentes, son esenciales para la investigación y se pueden observar en la Figura 4.8.

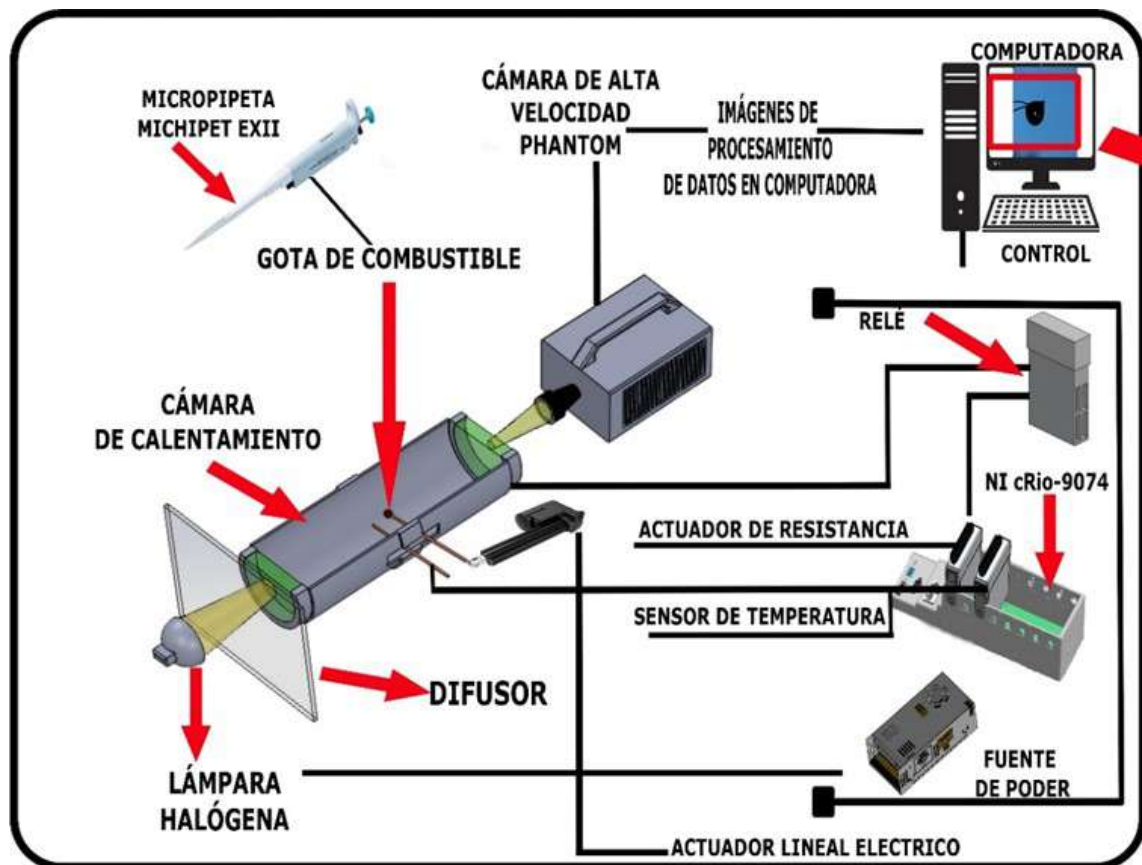


FIGURA 4.8: Diseño de la instalación experimental para analizar la evaporación de una gota de combustible.

La instalación experimental presentada en la Figura 4.9 está compuesta por una estructura de PTR equipada con extensiones Bosch. En esta estructura se han montado diversos componentes, que incluyen el recinto, la resistencia, el revelador, la fuente de poder, el sistema de adquisición de imágenes (DAQ), una cámara de alta velocidad de la marca Phantom, un actuador eléctrico lineal, una lámpara de halógeno y un difusor.

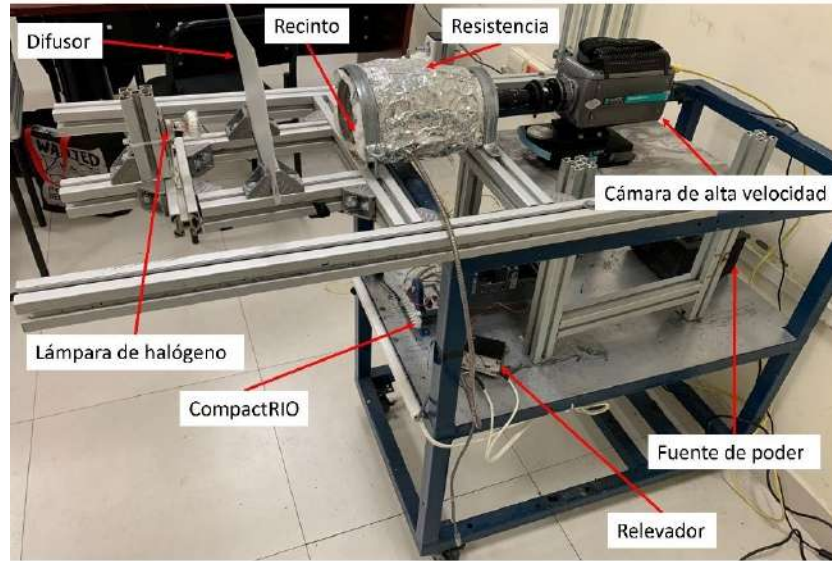


FIGURA 4.9: Maqueta usada para el estudio de la evaporación de gotas de combustible.

A continuación, se detallan los componentes que conforman la configuración de la maqueta para la evaporación de gotas de combustible.

#### 4.1.2.1 RECINTO

En la Figura 4.10, se presenta el recinto, una estructura cilíndrica elaborada en aleación de aluminio con un diámetro externo de aproximadamente 10 cm (4 pulgadas). La estructura metálica cuenta con un orificio en su superficie, donde se colocan termopares de tipo J. Estos termopares tienen la función principal de medir la temperatura del aire que circula en el interior de la cámara, medir la temperatura en la superficie del cilindro y otro para medir la temperatura generada por la resistencia eléctrica en la carcasa. Además, se instalará un filamento de material constantán, una aleación de cobre y níquel que posee una conductividad térmica de  $21.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ . Este filamento servirá como soporte para transportar y suspender la gota de combustible que será objeto de estudio, permitiendo así el análisis del proceso de evaporación.

El recinto cuenta con dos accesos ópticos fabricados en vidrio borosilicato, comúnmente conocido como Pyrex. Estos accesos ópticos tienen dos funciones principales: uno permite la iluminación en el interior de la cámara, mientras que el otro sirve para permitir la visualización de todo el proceso de evaporación de la gota de combustible.

#### 4.1.2.2 RESISTENCIA

El diseño del recinto incluye una resistencia de tipo banda, recubierta de cerámica, que puede alcanzar una temperatura máxima de 720 °C. Esta característica se ilustra en la Figura 4.10. La disposición de la resistencia alrededor del recinto tiene como objetivo asegurar un calentamiento uniforme en su interior. Para regular esta temperatura, se utiliza un relevador conectado a una tarjeta NI modelo NI-1234, que activa la resistencia en respuesta a una señal generada por un controlador PID.

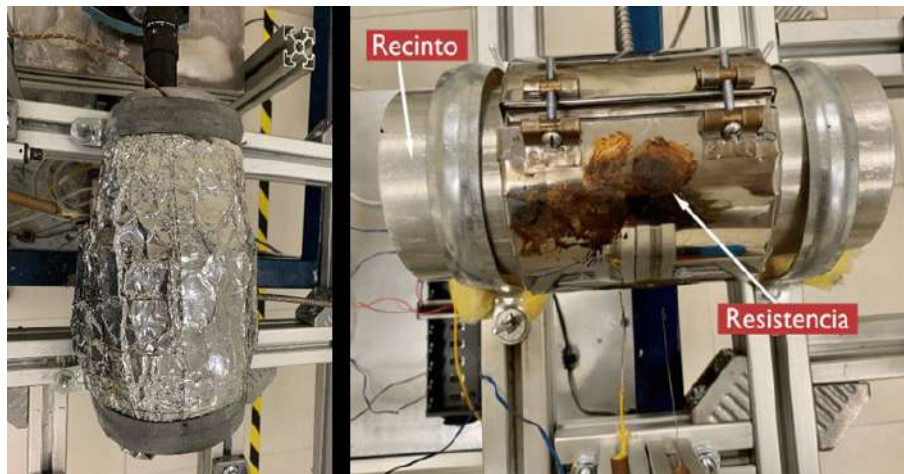


FIGURA 4.10: Imagen del recinto y la resistencia de la maqueta de evaporación de la gota de combustible.

#### 4.1.2.3 ACTUADOR LINEAL ELÉCTRICO.

Es un dispositivo tipo pistón accionado desde un pulsador que es alimentado por una fuente de 12 V, contiene un filamento en su parte frontal de un alambre de constantán cuya función es ser el soporte de suspensión de la gota de combustible, el actuador lineal como se presenta en la Figura 4.11, realiza el mecanismo de transporte de la gota suspendida hacia el interior de la cámara alineándolo al enfoque de la cámara de alta velocidad.

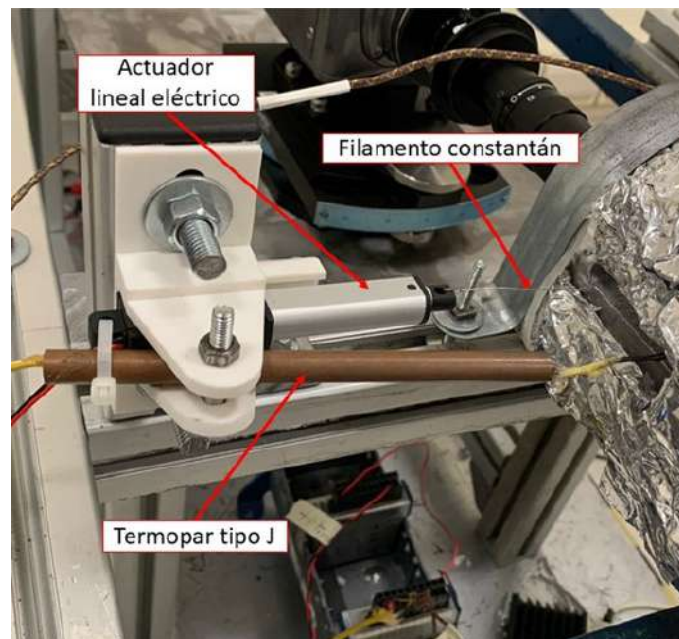


FIGURA 4.11: Actuador lineal eléctrico (portador de la gota de combustible).

#### 4.1.2.4 SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS

Para la adquisición de datos, se utilizan dos tarjetas instaladas en un sistema CompactRIO. La primera tarjeta está destinada al registro de las lecturas de temperatura provenientes de los termopares, mientras que la segunda tarjeta está conectada a un relevador. Esta configuración permite una recolección eficiente y precisa de datos, facilitando el análisis posterior.

Todo el sistema se conecta a través de un ordenador que cuenta con el programa de LabVIEW donde su función es registrar las distintas temperaturas registradas y usarlas como parámetros de control de la señal de activación de la resistencia.

#### 4.1.2.5 SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE IMÁGENES

El sistema de adquisición de imágenes consiste, en términos generales, en la utilización de una cámara de alta velocidad junto con una configuración de iluminación basada en lámparas halógenas. Para mejorar la calidad visual, se emplea la técnica de iluminación trasera difusa, cuyos detalles se describen a continuación.

- **Lámparas de Halógeno** Para la iluminación de la cámara donde se lleva a cabo el proceso de evaporación de la gota de combustible, se utiliza la técnica de iluminación trasera difusa, como se muestra en la Figura 4.8, ubicada en la parte trasera de la maqueta. Esta técnica consiste en interponer una pared entre la fuente de luz y el recinto, que actúa como difusor, logrando así una distribución de luz más uniforme y una reducción significativa en su intensidad. La lámpara halógena utilizada tiene una potencia de 50 Watts y es alimentada por una fuente de poder ubicada en la base inferior de la maqueta..

#### 4.1.2.6 CÁMARA DE ALTA VELOCIDAD

La cámara de alta velocidad utilizada es la Phantom V9.1 como se muestra en la Figura 4.12, destaca por su capacidad de captura de imágenes de alta velocidad y resolución, con un sensor CMOS que ofrece una resolución completa de 1,632 x 1,200 píxeles y una profundidad de imagen de 14 bits. Puede capturar hasta 1,000 cuadros por segundo (fps) a resolución completa, con un máximo ajustable de 153,846 fps al modificar la resolución mediante la función de Resolución Ajustable Continua (CAR). Su sensibilidad alcanza 2400 ISO/ASA en modo monocromo y 600 ISO/ASA

en color, lo que la hace apta para condiciones de iluminación variables. El sistema cuenta con un obturador global integrado que permite tiempos de exposición variables hasta 2 microsegundos, y su conectividad incluye Ethernet Gigabit para control remoto y transferencia de archivos, junto con salida de video continua en formatos NTSC, PAL y HD-SDI. La memoria es configurable hasta 24 GB de DRAM con opciones de memoria flash no volátil, y su operación se optimiza mediante múltiples interfaces de control como RS232 y Ethernet, además de herramientas avanzadas como el control dinámico de exposición (EDR), grabación continua y transmisión de datos.



FIGURA 4.12: Cámara de alta velocidad Phantom V9.1.

Para los ensayos a 300 °C, la cámara se configuró con una resolución de 960 × 680 píxeles, una frecuencia de muestreo de 400 cuadros por segundo (fps) y un tiempo de exposición de 1100 microsegundos. En los ensayos a 350 °C, se utilizó la misma resolución, pero con una frecuencia de muestreo de 160 fps y el mismo tiempo de exposición. Esta configuración permite capturar imágenes con gran precisión, facilitando el análisis de flujos complejos y la medición de parámetros clave, como la fracción de vacío y el régimen de flujo, mediante técnicas avanzadas de procesamiento de imágenes. Las imágenes obtenidas se analizan mediante un código desarrollado en MATLAB, que procesa los datos y genera un reporte en formato Excel de manera eficiente.

### 4.1.3 PROCESAMIENTO DE IMÁGENES

#### 4.1.3.1 RESOLUCIÓN ESPACIAL

Para analizar la evaporación de la gota de combustible, es fundamental determinar la resolución espacial expresada en píxel/mm, la cual permite convertir las mediciones de píxeles a dimensiones reales del diámetro de la gota. Este parámetro se calcula introduciendo un objeto de grosor conocido en el área de estudio, alineándolo de manera recta y capturando una imagen del mismo. A partir de esta imagen, se extraen las coordenadas correspondientes a los puntos  $Y_1$  y  $Y_2$ , como se ilustra en la Figura 4.13.

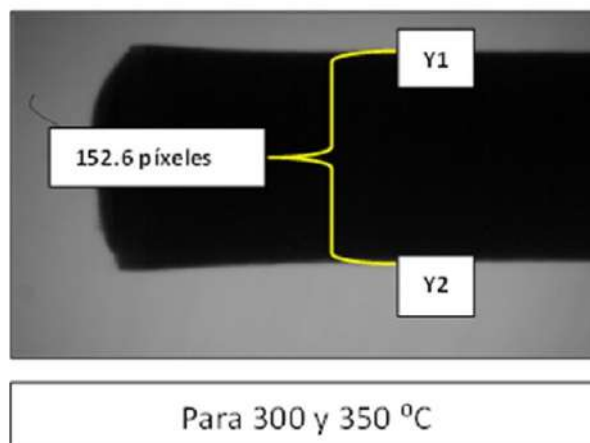


FIGURA 4.13: Imagen empleada para calcular la relación píxel/mm en el estudio del proceso de evaporación de una gota de combustible.

A continuación, se determina la distancia entre los puntos de referencia y se relaciona con el espesor físico del objeto, el cual en este caso de estudio es conocido y corresponde a 3 mm esto permite establecer la resolución espacial del sistema. En el presente análisis, la resolución espacial obtenida para la evaluación del proceso de evaporación de la gota de combustible fue de 152,6 píxeles/mm para las temperaturas de experimentación de 300 y 350 °C.

## 4.1.3.2 TRATAMIENTO DE IMÁGENES

Las imágenes obtenidas en el estudio del proceso de evaporación de una gota de combustible son almacenadas en la memoria interna de la cámara de alta velocidad para posteriormente ser descargadas en un computador. Estas imágenes serán procesadas a través de un código desarrollado en el software Matlab. El código empleado en el estudio del procesamiento de las imágenes consta de tres etapas, las cuales son detalladas en la Figura 4.14.

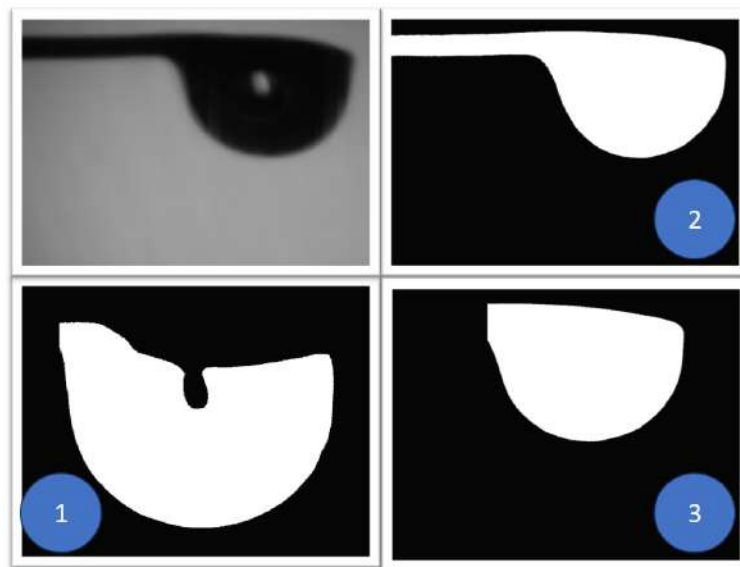


FIGURA 4.14: Procesamiento de las imágenes mediante el desarrollo del código por MATLAB.

- **Primera etapa:** El código se posiciona en el directorio especificado y procede a leer los archivos contenidos en la subcarpeta “imágenes” ubicada en dicho directorio. Tras la selección de las imágenes a procesar, se realiza la binarización de las mismas, asignando un valor de 1 para los píxeles blancos y 0 para los píxeles negros.
- **Segunda etapa:** Tras la binarización de la imagen, el algoritmo procede a rellenar las discontinuidades o vacíos presentes en la misma.

- **Tercera Etapa:** Finalmente, el algoritmo suprime el fondo y el filamento que sostiene la gota de combustible. Como resultado, se produce un archivo Excel que contiene los datos del procesamiento de imágenes, incluyendo el número de imagen procesada, el área, el perímetro, la excentricidad, el diámetro equivalente, las coordenadas del centroide (X e Y), y las longitudes del eje mayor y menor.

#### 4.1.4 CROMATÓGRAFO DE GASES.

Para determinar los efectos de la degradación de los biocombustibles, se evaluará la composición química del biodiésel almacenado sometido a diferentes condiciones de temperatura y humedad. Para ello, se empleará un cromatógrafo de gases modelo 450-GC de la marca Bruker), el cual se encuentra en el laboratorio de Ciencias de los Combustibles, perteneciente a los Laboratorios de Investigación e Innovación en Tecnología Energética (LIITE). Este equipo, como se muestra en la Figura 4.15, adquiere información a partir de los gases generados por la separación de los distintos componentes de la muestra, los cuales son analizados como iones.



FIGURA 4.15: Cromatógrafo de gases modelo 450-GC de la marca Bruker

## 4.1.4.1 COLUMNA CROMATOGRÁFICA.

La columna cromatográfica mostrada en la Figura 4.16, que se empleará es de la marca BRUKER, modelo BR-SWax, cuyas especificaciones se detallan en la siguiente Tabla 4.1:



FIGURA 4.16: La columna cromatográfica modelo BR-SWax

TABLA 4.1: Especificaciones de la columna cromatográfica

Parámetro	Dimensión
Espesor de película	0.25 $\mu$ m
Diámetro interno	0.32 mm
Fase	BR-SWax (Polietilenglicol, polar)
Límite de temperatura inferior	40 °C
Límite de temperatura máximo	260/280 °C

#### 4.1.4.2 PARÁMETROS DE FUNCIONAMIENTO DEL CROMATÓGRAFO DE GASES.

Los parámetros operativos del cromatógrafo se establecieron siguiendo las especificaciones de la norma UNE-EN 14103, la cual describe el procedimiento para la determinación del contenido de éster en los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). En este análisis se emplearon reactivos de grado analítico usando un estándar SUPELCO F.A.M.E mix C4-C37, con una pureza mínima de 99.5 % en masa la Tabla 4.2 se muestra los tiempos de retención obtenidos. Para el gas portador se puede usar hidrógeno o helio, optándose por el uso de helio en este caso. A continuación, se presentan los parámetros de operación detallados en la siguiente Tabla 4.3.

TABLA 4.2: Tiempos de retencion de F.A.M.E SUPELCO

Tiempo de retencion (min)	Acido original correspondiente
7.01	Acido butrico
8.05	Acido caproico
9.46	Ácido caprílico
10.93	Ácido cáprico
11.60	Ácido undecanoico
12.23	Ácido láurico
12.85	Ácido tridecanoico
13.50	Ácido mirístico
14.14	Ácido miristoleico
14.19	Ácido pentadecanoico
14.92	Ácido cis-10 pentadecenoico
14.98	Ácido palmítico
15.69	Ácido palmitoleico
15.86	Ácido margarico
16.72	Ácido cis-10 heptadecenoico
16.93	Ácido esteárico
17.46	Ácido elaídico (isómero trans del oleico)
17.76	Ácido oleico
18.38	Ácido linolelaídico (trans del linoleico)
19.00	Ácido linoleico
19.33	Ácido araquídico
19.98	Ácido $\gamma$ -linolénico
20.23	Ácido cis-11 eicosenoico
20.50	Ácido linolénico
20.62	Ácido heneicosanoico
21.58	Ácido cis-11,14 eicosadienoico
21.96	Ácido behénico
22.58	Ácido cis-8,11,14 eicosatrienoico
22.85	Ácido erúcico
23.10	Ácido cis-11,14,17 eicosatrienoico
23.26	Ácido tricosanoico
23.35	Ácido araquidónico
24.17	Ácido cis-13,16 docosadienoico
24.57	Ácido lignocérico
24.90	Ácido eicosapentaenoico (EPA)
25.40	Ácido nervónico
28.19	Ácido docosahexaenoico (DHA)

TABLA 4.3: Parámetros de funcionamiento del cromatógrafo de gases.

Parámetro	Dimensión	Unidad
<b>Columna Capilar BR-SWAX (PEG polar)</b>		
Longitud	30	m
Diámetro interno	0.32	mm
Espesor de la película	0.25	mm
<b>Gas de transporte He</b>		
Presión	200	kPa
Velocidad de flujo	1.0	mL/min
Temperatura	250-260	°C

#### 4.1.4.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

El cromatógrafo se operó bajo condiciones controladas. Previo a cada inyección de muestra, se programó un método rápido de limpieza de la columna utilizando metanol, con el objetivo de eliminar posibles residuos y verificar el correcto registro en el cromatograma. Posteriormente, se programó el método de prueba conforme a la norma EN 14103 y se inyectaron directamente 1  $\mu\text{L}$  de las muestras de biodiésel, sin disolver. Finalmente, se llevó a cabo la cromatografía de cada muestra previamente preparada. Este procedimiento es fundamental, ya que los datos obtenidos permiten calcular diversos parámetros relevantes para el estudio.

#### 4.1.5 BOMBA CALORIMÉTRICA.

Para realizar el análisis del poder calorífico de las muestras se realiza utilizando una bomba calorimétrica modelo Parr 1341, un ejemplo de ella se visualiza en la Figura 4.17, esta bomba está diseñada para ejecutar sus análisis bajo la norma ASTM D240.



FIGURA 4.17: Bomba calorimétrica manual Parr modelo 1341.

El ensayo consiste en la combustión controlada de un gramo de combustible aproximadamente, iniciada mediante la activación de un alambre fusible, bajo una presión de 3000 kPa proporcionada por oxígeno industrial. El alambre se activa mediante una corriente eléctrica en un proceso conocido como disparo, lo que provoca la ignición del combustible. La energía térmica liberada se transfiere a un baño de agua con una masa conocida (2000 g). Durante el experimento, la temperatura del agua circundante se mide continuamente con un termómetro calibrado, registrándose datos detallados para generar una curva de temperatura en función del tiempo, como se ilustra en la Figura 4.18.

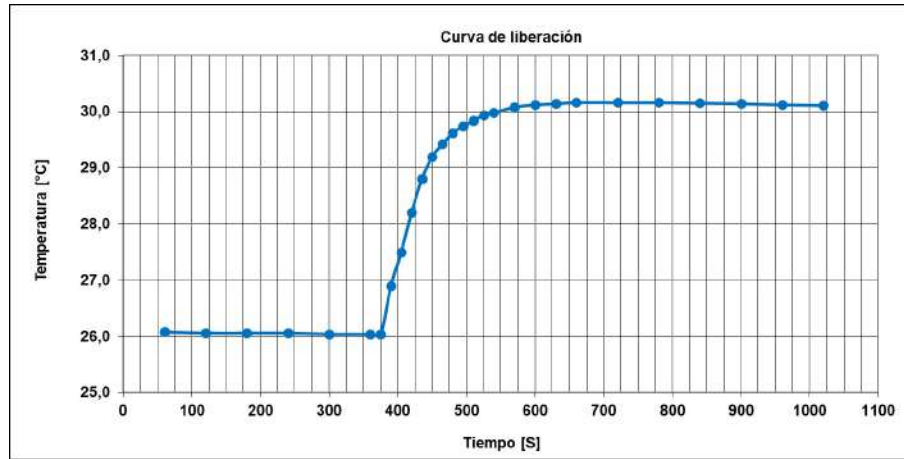


FIGURA 4.18: Curva representativa para la determinación del poder calorífico superior de un biodiésel

Según las indicaciones del manual de la bomba calorimétrica, se procede a resolver las ecuaciones requeridas para determinar el poder calorífico de la muestra (**H<sub>g</sub>**). Este cálculo implica aplicar correcciones específicas, que incluyen la energía asociada a la formación de ácido sulfúrico (**e<sub>1</sub>**) y ácido nítrico (**e<sub>2</sub>**), así como la energía consumida por el alambre fusible (**e<sub>3</sub>**), tal como se detalla en la Ecuación (4.1).

$$H_g = \frac{(t * W - e_1 - e_2 - e_3)}{m} \quad (4.1)$$

donde **t** corresponde al aumento total de la temperatura, **W** representa la constante del calorímetro y **m** es la masa de combustible utilizada en el ensayo.

El incremento total de la temperatura, **t**, se determina como la diferencia entre la temperatura inicial registrada en el momento del disparo (**t<sub>a</sub>**) y la temperatura final (**t<sub>c</sub>**), de acuerdo con lo establecido en la Ecuación (4.2).

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (4.2)$$

En este contexto, **a** representa el tiempo en el momento del disparo, mientras que **b** corresponde al tiempo en que la temperatura alcanza el 60 % del aumento total registrado, lo que ocurre cerca de los 0.1 minutos. Por otro lado, **c** se refiere al tiempo posterior al disparo, cuando el incremento de la temperatura se vuelve constante o se detiene. Las variables **r1** y **r2** representan la tasa de cambio de la temperatura en grados Celsius o Fahrenheit por minuto; r1 indica la tasa de cambio durante los 5 minutos previos al disparo, mientras que r2 describe la tasa de aumento en los 5 minutos posteriores al tiempo c.

La constante del calorímetro, **W**, se determina empleando un combustible cuyo poder calorífico es conocido. El manual recomienda el uso de ácido benzoico, con un poder calorífico de 6,318 cal/gr. El procedimiento para determinar esta constante es el mismo que el descrito previamente, y su cálculo se lleva a cabo como se indica en la Ecuación (4.3).

$$W = \frac{(H * m + e_1 + e_3)}{t} \quad (4.3)$$

En esta formulación, **H** representa el poder calorífico del combustible evaluado, mientras que **m** corresponde a la masa de ácido benzoico utilizada. El término **e1** denota la cantidad de solución requerida para neutralizar el ácido nítrico generado durante la combustión (en mililitros), multiplicada por su correspondiente factor de conversión expresado en calorías por mililitro (cal/ml). Al determinar la constante del calorímetro, se obtiene un valor de 2,488.40 cal/°C.

La cuantificación de **e1** se realiza mediante un proceso de titulación empleando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) preparada disolviendo 1.732 gramos en 500 ml de agua destilada, con naranja de metilo como indicador. Este procedimiento permite calcular la cantidad de NaOH necesaria para neutralizar el ácido nítrico formado y su equivalente energético.

La solución de titulación de NaOH tiene una normalidad de 0.0866 N, conforme a la norma ASTM D240. Este valor se multiplica por 5 y se divide entre 1 x 10 elevado a la 3 para convertirlo a calorías. La energía asociada a la formación de ácido nítrico

se estima en función de un requerimiento energético de 1.19 cal por cada mililitro de solución de NaOH.

En un ejemplo práctico, utilizando un biodiésel derivado de aceite de soya B100, si se requieren 11.70 ml de solución de NaOH para la neutralización del ácido nítrico, la energía asociada a esta formación es de 13.98 cal. Por otro lado, la energía asociada a la formación de ácido sulfúrico ( $e_2$ ) debe calcularse cuando el contenido de azufre del combustible excede el 0.1 %. Este valor se determina empleando la Ecuación (4.4), y el porcentaje de azufre en el combustible se establece mediante el método ASTM D271.

$$e_2 = (14) * (c_2) * (m) \quad (4.4)$$

Dado que el biodiésel es un combustible exento de azufre, la energía asociada a la formación de ácido sulfúrico puede ser descartada. A continuación, se calcula el factor de corrección correspondiente a la energía consumida durante la fusión del alambre de níquel-cromo ( $e_3$ ). Este cálculo requiere determinar la longitud inicial ( $l_1$ ) o la masa inicial ( $m_1$ ) del alambre, y compararlas con el residuo obtenido tras la prueba, expresado en términos de longitud final ( $l_2$ ) y masa final ( $m_2$ ), de acuerdo con las Ecuaciones 4.5 y 4.6

Si se considera la longitud como referencia, se establece que cada centímetro de alambre requiere 2.3 calorías para su fusión. Alternativamente, si se considera el peso, se requiere un total de 1,400 calorías por gramo de alambre fundido.

$$e_3 = (2,3)(l_1 - l_2) \quad (4.5)$$

Ó

$$e_3 = (1400)(m_1 - m_2) \quad (4.6)$$

## 4.2 PLAN DE TRABAJO

### 4.2.1 ADQUISICIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

En la presente investigación se aborda el análisis del almacenamiento de biodiésel obtenidos a partir de materias primas potencialmente viables. Como se ha detallado en los capítulos previos, tanto el aceite de higuera como el aceite usado de cocina presentan ventajas competitivas significativas, a pesar de ciertas limitaciones. Sin embargo, alcanzar especificaciones de calidad y contenido energético comparables a las de los combustibles fósiles constituye un reto técnico importante para la ingeniería contemporánea. En la actualidad, gran parte de los estudios se orientan hacia la optimización de mezclas entre combustibles fósiles y biocombustibles, con el fin de satisfacer tanto los requisitos normativos como los de desempeño.

En este estudio, se evalúa el comportamiento de mezclas de biodiésel en proporciones aceptadas comercialmente, como el 10 % (B10) y el 20 % (B20), además de examinarse el biodiésel puro (B100). Estos análisis son esenciales para entender las implicaciones energéticas y de calidad de los biocombustibles en diferentes aplicaciones

### 4.2.2 CONSIDERACIONES DURANTE EL ALMACENAMIENTO

Para considerar los biocombustibles durante su almacenamiento es necesario tomar en cuenta las condiciones ambientales que son un parámetro importante, la investigación previamente descrita en los capítulos anteriores se centra en almacenar biocombustibles dentro de una cámara que adecúa condiciones específicas de almacenamiento y la realización de distintos ensayos bajo normativas con la finalidad de observar las tendencias de los cambios con respecto al tiempo. En la Tabla 4.4,

se muestran las condiciones experimentales, tanto condiciones de almacenamiento, los biodiésel que se usarán, el tiempo de almacenamiento, así como, las propiedades fisicoquímicas a evaluar.

TABLA 4.4: Matriz experimental de estudio.

Condiciones de Almacenamiento	Temperatura					40°C ± 2°C		
	Humedad					90 % ± 5 %		
	Recipientes					Acero Inoxidable		
Tiempo de Almacenamiento	Días							
	1	30	60	90	120	150		
Muestras de Biodiésel a evaluar	Biodiésel de Higuera (CME)					B100	B10	B20
	Biodiésel de Aceite Usado de Cocina (WCO)					B100	B10	B20
Parámetros fisicoquímicos a evaluar	Método de Prueba							
	Densidad					ASTM D1298		
	Viscosidad					ASTM D445		
	Poder Calorífico					ASTM D240		
	Índice de Yodo					AOAC 920.158		
	Valor de Peróxido					AOAC 965.33		
	Contenido de Ácidos Grasos					UNE-EN 14103		

### 4.2.3 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DEL ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo es un parámetro crucial para determinar el grado de insaturación de los aceites y grasas, y es de particular relevancia en la caracterización de biocombustibles como el biodiésel. La medición del índice de yodo mediante la solución de Wijs, siguiendo la norma AOAC 920.158, ofrece un método preciso y ampliamente aceptado para cuantificar el número de enlaces dobles presentes en los ácidos grasos insaturados. Este análisis es fundamental para evaluar la estabilidad oxidativa y la calidad del biodiésel, ya que un índice de yodo elevado indica una mayor propensión a la oxidación y, por ende, una vida útil más corta.

#### 4.2.3.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La determinación del índice de yodo se realizó conforme al método oficial AOAC 920.159, el cual cuantifica el grado de insaturación mediante la reacción de adición de yodo a los dobles enlaces presentes en aceites y grasas. El procedimiento consiste en pesar una porción de muestra acorde con el valor esperado del índice de yodo, disolverla en cloroformo y adicionar solución Wijs, permitiendo la reacción en oscuridad durante 30 minutos. Posteriormente, se incorpora yoduro de potasio y agua destilada, para luego titular con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.1 N hasta el viraje final con indicador de almidón. La diferencia entre el volumen de titulante consumido por el blanco y por la muestra permite calcular el índice de yodo, expresado en gramos de  $I_2$  por 100 g de muestra, empleando la ecuación establecida por la norma. Este método es ampliamente utilizado por su precisión y reproducibilidad en el análisis de aceites y biocombustibles. El procedimiento detallado se presenta en el Anexo A.1.

#### 4.2.4 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DEL VALOR DE PERÓXIDO

El valor de peróxidos es un parámetro clave para evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel, reflejando la formación de compuestos primarios de oxidación a lo largo de su vida útil. Su evaluación se realizará en tres etapas: inicial, para determinar el estado fresco del biodiésel con valores bajos; periódica, para monitorear su evolución durante el almacenamiento bajo condiciones controladas; y final, para evaluar su aptitud al término de su vida útil. Las mediciones se llevarán a cabo siguiendo la norma AOAC 965.33. Factores como la calidad de la materia prima, las condiciones de almacenamiento y el uso de antioxidantes influyen significativamente en los resultados, garantizando que el biodiésel mantenga su calidad y funcionalidad, evitando degradaciones que comprometan su desempeño.

#### 4.2.4.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La determinación del valor de peróxidos se realizó conforme al método oficial AOAC 965.33, el cual permite cuantificar los productos primarios de la oxidación de aceites y grasas mediante titulación y expresar los resultados en miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de muestra. El procedimiento consiste en pesar la muestra, mezclarla con una solución ácido acético–cloroformo (3:2 v/v) y adicionar yoduro de potasio saturado, favoreciendo la liberación de yodo en presencia de peróxidos. Posteriormente, se añade agua destilada y almidón como indicador, generando un viraje de color que permite la titulación con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0.02 N hasta alcanzar el punto final. El volumen de titulante consumido se emplea para calcular el contenido de peróxido según la ecuación establecida en la norma. Este método es ampliamente utilizado por su sensibilidad para detectar etapas tempranas de oxidación en aceites y biocombustibles. El procedimiento detallado se presenta en el Anexo A.2.

#### 4.2.5 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DE DENSIDAD

Como se ha mencionado previamente en esta investigación, la densidad es un parámetro fundamental a considerar en la evaluación del biodiésel, ya que es una característica susceptible a variaciones con el tiempo y a las condiciones ambientales que pueden acelerar estos cambios. Comprender cómo y por qué se modifica esta propiedad física permite obtener una visión más clara sobre la degradación que puede experimentar un biodiésel durante su almacenamiento.

La densidad es fundamental en la comercialización de combustibles, ya que permite convertir el volumen en masa para una facturación justa, influye en el valor energético y el rendimiento del combustible, y es crucial para el control de calidad, estos pueden ser clasificados en base a su densidad como se muestra en la Tabla 4.5. Además, afecta el almacenamiento, transporte y la logística, y es especialmente importante para la

viabilidad de biodiésel. Una correcta gestión de la densidad garantiza eficiencia, calidad y cumplimiento de regulaciones en el mercado de combustibles.



TABLA 4.5: Clasificación de combustibles según su densidad y gravedad API

Combustibles	Densidad ( $g/cm^3$ )	Gravedad API
Extrapesado	$>1.0$	$< 10$
Pesado	$1.0 - 0.92$	$10 - 22.3$
Mediano	$0.92 - 0.87$	$22.3 - 31.1$
Livianos	$0.87 - 0.83$	$> 31.1$

En este estudio, se propone evaluar exhaustivamente el comportamiento de la densidad en diferentes proporciones de mezclas de biocombustibles, bajo condiciones específicas de almacenamiento. Este enfoque permitirá analizar de forma integral los factores que influyen en la estabilidad y la calidad del biocombustible a lo largo del tiempo.

#### 4.2.5.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La determinación de la densidad se realizó conforme al método estándar ASTM D1298, utilizando un hidrómetro para medir la densidad, densidad relativa o gravedad API de las muestras de biodiésel en sus etapas inicial, periódica y final de almacenamiento. Previo al ensayo, se aseguró que la temperatura de la muestra permitiera su fluidez sin provocar volatilización de componentes ligeros ni formación de ceras, y se verificó la calibración de los instrumentos empleados. La muestra se

transfirió cuidadosamente a una probeta graduada, evitando burbujas de aire, y se introdujo el hidrómetro hasta alcanzar su posición de equilibrio, registrando la lectura correspondiente. Las mediciones se corrigieron a la temperatura de referencia mediante las tablas de Medición de Petróleo ASTM D1250, y se calcularon los valores de densidad, densidad relativa y gravedad API según lo establecido por la norma. Este procedimiento garantiza resultados precisos y reproducibles en el análisis de líquidos derivados del petróleo y biocombustibles. El procedimiento detallado se presenta en el Anexo A.3.

#### 4.2.6 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DE LA VISCOSIDAD

La degradación del biodiésel puede aumentar su viscosidad debido a la descomposición de triglicéridos y la formación de ácidos grasos libres y compuestos poliméricos. Este proceso genera productos de oxidación que, junto con la exposición al oxígeno y condiciones ambientales favorables (temperatura y humedad), contribuyen a un incremento adicional en la viscosidad. Estos cambios pueden afectar negativamente la atomización y la combustión, causando problemas de eficiencia en el motor, daños a componentes como inyectores y bombas de combustible, y comprometiendo la estabilidad del biodiésel. Por lo tanto, es esencial considerar los efectos de la degradación al almacenar y utilizar biodiésel para garantizar su rendimiento óptimo.

##### 4.2.6.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La norma guía de ASTM para la medición de la viscosidad del biodiésel es la ASTM D445. Esta norma describe el procedimiento para medir la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos utilizando un viscosímetro capilar de vidrio, a temperaturas específicas, generalmente a 40°C para combustibles como el biodiésel.

Además, la ASTM D6751 es la norma específica que establece las especificaciones de calidad del biodiésel (B100) como combustible, y dentro de sus requisitos incluye la viscosidad en el rango de 1.9 a 6.0 cSt a 40°C. La viscosidad debe estar dentro de este rango para asegurar un rendimiento adecuado en los motores diésel y evitar problemas de atomización o bloqueo en los inyectores.

Para biodiésel mezclado, como el B10 (10 % biodiésel y 90 % diésel) y el B20 (20 % biodiésel y 80 % diésel), los rangos de viscosidad estarán influenciados tanto por el biodiésel puro (B100) como por el diésel fósil con el que se mezcla.

#### **Rangos de viscosidad típicos:**

- **B10:** La viscosidad suele estar cerca de la del diésel convencional, en un rango de aproximadamente 2.5 a 3.5 cSt a 40°C. Esto se debe a que la baja proporción de biodiésel en la mezcla tiene un impacto moderado sobre la viscosidad total.
- **B20:** La viscosidad es ligeramente superior a la del diésel puro, pero sigue siendo menor que la del biodiésel B100. Típicamente, para B20, la viscosidad se encuentra en un rango de 2.6 a 4.1 cSt a 40°C.

En esta investigación se analizará la variación de la viscosidad a lo largo de las etapas de almacenamiento inicial, periódica y final, medidos bajo un procedimiento de la ASTM D445 como se describe en el Anexo A.4, con el objetivo de identificar los efectos inducidos por un almacenamiento prolongado bajo condiciones ambientales específicas.

#### 4.2.7 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DE PODER CALORÍFICO

A medida que ocurre la degradación del biodiésel, este pierde parte de su capacidad para liberar energía durante la combustión. Esto se traduce en una disminución del

poder calorífico, lo que afecta el rendimiento del motor y puede llevar a un aumento en el consumo de combustible para producir la misma cantidad de trabajo. El grado de degradación depende de varios factores, como la calidad inicial del biodiésel, las condiciones de almacenamiento (temperatura, humedad, exposición al aire), la presencia de antioxidantes y la duración del almacenamiento.

En la presente investigación, se ha procedido a evaluar el poder calorífico inicial, periódico y final de las mezclas de biodiésel almacenadas, con el objetivo de analizar su tendencia energética a lo largo del tiempo.

#### 4.2.7.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La determinación del poder calorífico se realizó conforme al método estándar ASTM D240, utilizando una bomba calorimétrica manual para medir el calor liberado durante la combustión completa de las muestras de biodiésel. Previo al ensayo, se verificó que la bomba, el crisol y los instrumentos estuvieran limpios, calibrados y en buen estado. Se pesó la muestra, se colocó junto con un alambre fusible en la cápsula de la bomba, que posteriormente se presurizó con oxígeno y se sumergió en agua destilada para asegurar condiciones isotérmicas. Durante la combustión, se registró el incremento de temperatura en intervalos predefinidos, y se realizaron las correcciones correspondientes por la combustión del alambre y la reacción con la solución alcalina. Finalmente, el calor de combustión se calculó expresando los resultados en kJ/kg, proporcionando una medida precisa del contenido energético del biodiésel. El procedimiento detallado se presenta en el Anexo A.5.

#### 4.2.8 EVALUACIÓN INICIAL, PERIÓDICA Y FINAL DE ÁCIDOS GRASOS

La evaluación del contenido de ácidos grasos durante el almacenamiento de biodiésel o grasas y aceites es fundamental para garantizar la calidad del producto a lo largo del tiempo. Inicialmente, se realiza un análisis para establecer una línea base, que incluye la cuantificación de ácidos grasos libres, mono-, di- y triglicéridos, así como glicerina total. Este diagnóstico inicial permite identificar la composición química del material y posibles desviaciones de los estándares de calidad.

En evaluaciones periódicas, se analizan muestras del producto en intervalos predefinidos para identificar cambios asociados a procesos de degradación, como oxidación o hidrólisis. Durante este proceso, los ácidos grasos libres pueden aumentar debido a la descomposición de triglicéridos, afectando las propiedades físico-químicas del biodiésel, como su viscosidad y estabilidad oxidativa. Finalmente, la evaluación al término del período de almacenamiento permite determinar el grado de deterioro del producto, la viabilidad de su uso y las medidas necesarias para corregir posibles desviaciones.

##### 4.2.8.1 PROCEDIMIENTO A EMPLEARSE

La determinación del contenido de ácidos grasos se realizó conforme a la norma EN 14103, utilizando un cromatógrafo de gases Bruker 450. Previo al análisis, se inyectó  $1\mu\text{L}$  de metanol con el objetivo de limpiar la columna y verificar el registro del pico de referencia en el cromatograma. Una vez confirmado el correcto funcionamiento del sistema, se cargó el método establecido en la norma EN 14103 en el software del cromatógrafo, asegurando que los parámetros de separación y detección fueran los adecuados. Posteriormente, se inyectó  $1\mu\text{L}$  de la muestra, y el software se encargó de relacionar los cromatogramas obtenidos con el estándar previamente almacenado en su memoria, permitiendo así la cuantificación precisa y reproducible de los ácidos

grasos presentes en cada muestra.

#### 4.2.9 PROCESO DE EVAPORACIÓN DE LA GOTA DE COMBUSTIBLE

Con el objetivo de estudiar la evaporación de la gota y analizar el efecto de la degradación de las propiedades fisicoquímicas sobre este fenómeno, se evaluarán muestras de biodiésel derivado de aceite de higuera (CME) y de aceite usado de cocina (WCO), tanto en estado puro (B100) como en mezclas binarias al 10 % y 20 %.

A partir de ensayos exploratorios y utilizando la maqueta experimental descrita en el capítulo anterior, se determinó que, a una temperatura de 400 °C, la gota de combustible entraba en ignición, lo que impedía registrar su comportamiento normal en condiciones controladas. Por este motivo, se establecieron temperaturas de calentamiento de 300 y 350 °C dentro del recinto para el desarrollo de las pruebas, con el objetivo de abarcar el rango más alto posible permitido por la maqueta. En la Tabla 4.6 se presenta un resumen de la matriz experimental que se llevará a cabo.

TABLA 4.6: Matriz experimental del estudio para el comportamiento de la evaporación.

Temperatura de Experimentación	Diésel	CME			WCO			Numero de repeticiones
	Referencia	100	20	10	100	20	10	
300°C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	3
350°C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	3
400°C	Ignición	✓	Ignición	Ignición	Ignición	Ignición	Ignición	

Para cada muestra se realizarán tres repeticiones con el objetivo de verificar la repetibilidad y asegurar que los resultados no presenten variaciones significativas entre sí. De las gráficas obtenidas donde se relaciona los diámetros normalizados al cuadrado ( $D^2/Do^2$ ) versus el tiempo normalizado ( $t/Do^2$ ), se seleccionará la repetición que muestre el comportamiento más representativo, tomando en cuenta el análisis de las

imágenes y la interpretación de los datos procesados mediante el código desarrollado en MATLAB.

Una vez seleccionadas las gráficas correspondientes a cada muestra, se procederá a compararlas y relacionar su comportamiento con las propiedades fisicoquímicas medidas previamente. Este análisis servirá como referencia para evaluar los efectos de la degradación, ya que la misma metodología experimental se aplicará nuevamente al finalizar los 150 días de almacenamiento, con el propósito de identificar y cuantificar los cambios ocurridos en las propiedades fisicoquímicas y su influencia en el proceso de evaporación de la gota

En el caso del diésel, el empleado en la presente investigación corresponde al mismo combustible utilizado para la preparación de las mezclas binarias, tanto con el biodiésel derivado de aceite de higuera (CME) como con aquel obtenido a partir de aceite usado de cocina (WCO). En este contexto, el diésel se emplea exclusivamente como referencia para la evaluación comparativa de las curvas de evaporación frente a las mezclas binarias y al biodiésel puro. En la Tabla 4.7 se presentan los valores de densidad, viscosidad y poder calorífico del diésel de referencia, determinados bajo las mismas normas técnicas previamente descritas para cada propiedad.

TABLA 4.7: Propiedades fisicoquímicas del diésel de referencia usado en las mezclas

binaria

Diésel	
Propiedad	Valor
Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	834.97
Viscosidad (cSt)	2.702
Poder Calorífico (MJ/kg)	45.41

## CAPÍTULO 5

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

---

*En este capítulo se presentan dos secciones principales. La primera expone el comportamiento de la densidad, viscosidad, poder calorífico, índice de yodo, valor de peróxidos y contenido de ácidos grasos de los biodiésels puros y sus mezclas, tanto de higuierilla (CME100, CME20 y CME10) como de aceite usado de cocina (WCO100, WCO20 y WCO10). La evolución de estas propiedades se muestra mediante tablas y gráficas, comparando los valores periódicos con sus condiciones iniciales. La segunda sección analiza el estudio de evaporación de la gota al finalizar los 150 días de almacenamiento, contrastando el comportamiento observado con el registrado al inicio del experimento. Este análisis incluye las muestras puras y las mezclas binarias de CME y WCO, evaluadas a 300 y 350 °C.*

## 5.1 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS BIODIÉSEL CME100, WCO100 Y SUS MEZCLAS CME20, CME10 Y WCO20, WCO10

Se recopilaron datos iniciales que servirán como punto de comparación para evaluar la evolución de estas propiedades durante los 150 días de almacenamiento. Los valores medidos en laboratorio, inicialmente se resumen en la Tabla 5.1, como se muestra a continuación:

TABLA 5.1: Comparación de las propiedades combustibles del biodiésel puro y sus mezclas derivadas de aceite de higuera y aceite de uso de cocina.

Propiedad del combustible	Tipo de Combustible					
	CME 100	WCO 100	CME 20	WCO 20	CME 10	WCO 10
Densidad ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	929.70 $\pm$ 0.61	887.52 $\pm$ 0.19	853.79 $\pm$ 2.39	844.44 $\pm$ 0.17	843.10 $\pm$ 0.29	839.60 $\pm$ 0.17
Viscosidad cinemática (cSt)	15.981 $\pm$ 0.11	5.101 $\pm$ 0.026	3.420 $\pm$ 0.02	2.975 $\pm$ 0.009	2.907 $\pm$ 0.003	2.899 $\pm$ 0.023
Valor poder calorífico (MJ/kg)	37.016 $\pm$ 0.92	39.619 $\pm$ 0.45	43.308 $\pm$ 2.69	43.748 $\pm$ 5.20	43.959 $\pm$ 2.69	44.740 $\pm$ 2.32
Valor de índice de yodo ( $\text{g } I_2/100 \text{ g}$ )	109.898 $\pm$ 2.69	92.609 $\pm$ 3.30	26.402 $\pm$ 1.291	23.795 $\pm$ 0.66	15.060 $\pm$ 0.017	13.978 $\pm$ 0.09
Valor de peróxido (meq/kg)	11.80 $\pm$ 0.45	7.5279 $\pm$ 0.34	2.273 $\pm$ 0.041	3.2664 $\pm$ 0.60	1.309 $\pm$ 0.033	1.923 $\pm$ 0.204

### 5.1.1 EVALUACIÓN PERIÓDICA Y FINAL DEL COMPORTAMIENTO DE LA DENSIDAD.

La evolución de la densidad en las muestras CME100, WCO100 y sus respectivas mezclas (CME20, CME10, WCO20 y WCO10) permite identificar variaciones asociadas a fenómenos como la oxidación de ácidos grasos, la evaporación de compuestos volátiles y la posible sedimentación de impurezas durante el almacenamiento. Estos cambios pueden estar influenciados por la naturaleza de la materia prima, siendo más evidentes en biodiésel puros con mayor grado de insaturación, como el obtenido a partir de higuera (CME), en comparación con las mezclas con diésel fósil, que presentan mayor estabilidad. La densidad como se muestra en la Tabla 5.2, al

ser sensible a transformaciones en la composición del combustible, puede utilizarse como indicador indirecto de procesos de degradación, y sus variaciones pueden correlacionarse con otras propiedades como la viscosidad o el valor de peróxidos, proporcionando así una visión integral del comportamiento fisicoquímico del biodiésel bajo condiciones controladas de almacenamiento.

TABLA 5.2: Comportamiento de la densidad de las muestras, determinado experimentalmente en función del tiempo.

Muestra	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )						
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120	Día 150	Cambio %
CME100	929.70	930.51	931.53	930.72	930.11	931.53	0.20
WCO100	887.52	889.56	889.57	888,45	889.56	891.99	0.50
CME20	853.79	852.75	852.75	857.58	858.10	860.88	0.83
CME10	843.10	843.43	843.94	851.38	853.09	854.47	1.35
WCO20	844.44	846.80	846.12	850.02	851.38	852.41	0.94
WCO10	839.60	841.59	841.26	847.14	847.1	849.00	1.12

Una vez determinada la densidad inicial de cada muestra, se procede a comparar estos resultados con la composición obtenida por cromatografía de gases. Los resultados se presentan en la Tabla 5.3, junto con un resumen de la composición agrupada por tipo de insaturación, saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) y poliinsaturados (PUFA).

TABLA 5.3: Densidad inicial y composición agrupada por tipo de insaturación de los biodiésel analizados.

Muestra	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
CME 100	929,70	3,46	88,63	8,31
CME 20	853,79	3,77	93,54	3,96
CME 10	843,10	6,98	86,48	6,55
WCO 100	887,52	22,9	27,8	49,3
WCO 20	844,44	23,1	28,2	48,7
WCO 10	839,60	24,4	29,1	46,5

Los datos muestran una diferencia marcada entre el perfil de composición de los biodiésel WCO y CME, así como entre sus propiedades físicas. El CME 100 presentó la mayor densidad inicial de 929,7 kg/m<sup>3</sup>, atribuida a la alta concentración de ácido ricinoleico C18:1-OH, un compuesto con grupo hidroxilo que incrementa la masa molecular y la polaridad del combustible. En contraste, el WCO 100 presentó una densidad de 887,5 kg/m<sup>3</sup>, coherente con su composición más rica en ácidos grasos poliinsaturados (PUFA  $\approx$  49%) y menor proporción de compuestos oxigenados.

A medida que se incrementa la proporción de diésel fósil 20% y 10%, se observa una disminución progresiva de la densidad, lo que confirma la dilución efectiva de la fase biodiésel. Este efecto es más pronunciado en las mezclas CME, dada la diferencia significativa entre la densidad del biodiésel puro y la del diésel base. Las muestras WCO presentan un alto contenido de PUFA ( $\approx$  46–49%), principalmente ácido linoleico (C18:2), lo que las hace más susceptibles a la degradación oxidativa. En contraste, el CME, dominado por MUFA cuyos valores van de 86–94%, muestra mayor estabilidad relativa, aunque sus fracciones poliinsaturadas de 4–8% y alta densidad pueden influir en la cinética de degradación. De manera coherente, Bu et al. [92] señalaron que los materiales con enlaces dobles, como el polietileno de baja densidad, son más reactivos al calor y al oxígeno, lo que acelera su degradación. Este principio explica la mayor vulnerabilidad de los biodiésel ricos en ácidos grasos

poliinsaturados frente a procesos térmicos y oxidativos durante el almacenamiento. Además, Arash et al. [68] demostraron que la presencia de humedad incrementa la susceptibilidad a la degradación térmica al facilitar la ruptura de enlaces moleculares mediante mecanismos de hidrólisis, reduciendo la energía de activación del proceso. Por analogía, en los biocombustibles, el contenido de agua actúa como un factor catalítico que acelera la descomposición de las cadenas insaturadas y afecta directamente la densidad y estabilidad del combustible bajo condiciones térmicas y de humedad controladas.

En conjunto, la combinación de las propiedades fisicoquímicas y la composición cromatográfica (SFA, MUFA y PUFA) establece una línea base sólida para el seguimiento del comportamiento de las muestras a lo largo de los 150 días de almacenamiento, permitiendo interpretar con mayor precisión los cambios futuros en la calidad del combustible.

Para complementar la información tabulada, la Figura 5.1 presenta la evolución de la densidad de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento. Esta representación gráfica permite visualizar de forma comparativa las tendencias de cambio en cada formulación, así como identificar posibles patrones de estabilidad o degradación progresiva según el tipo de biodiésel, y su concentración en la mezcla.

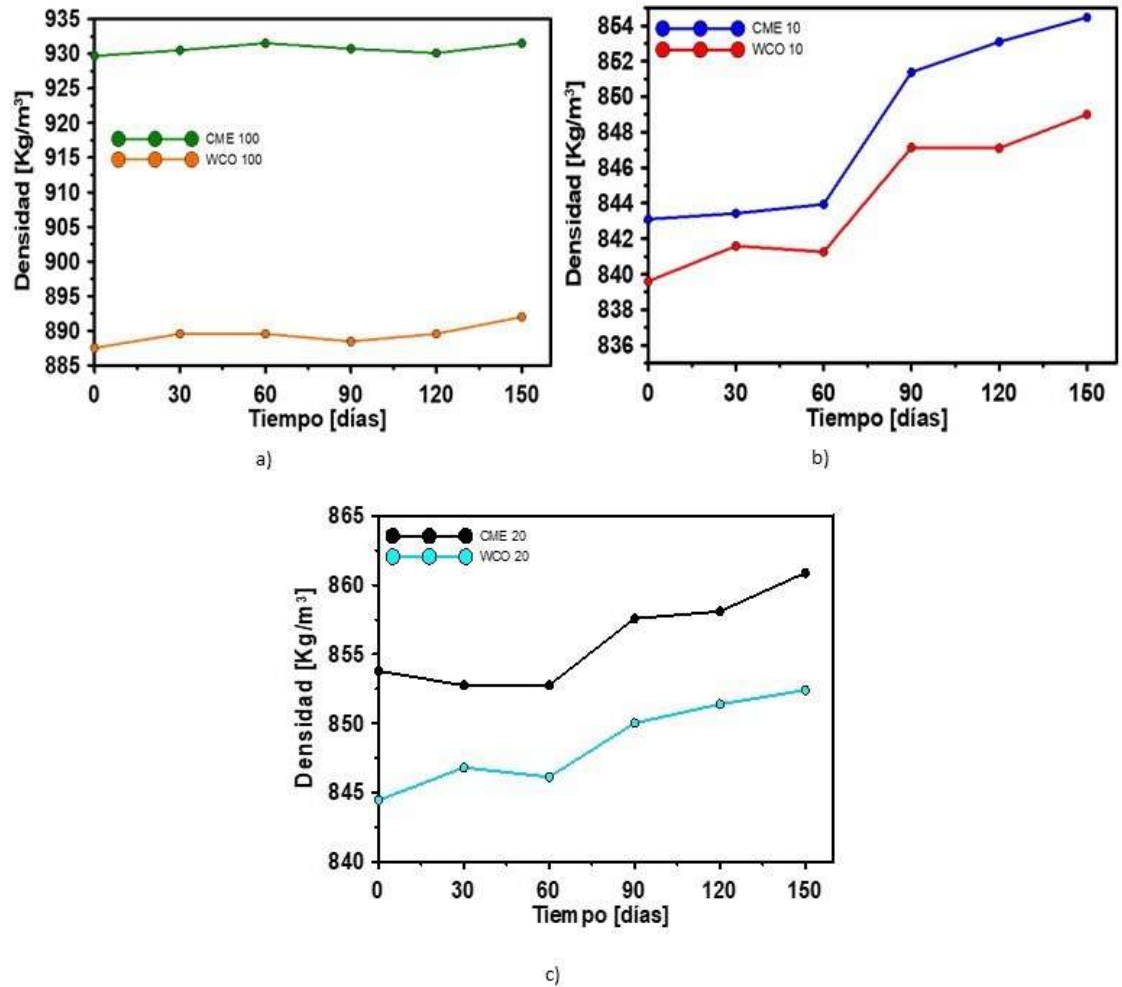


FIGURA 5.1: Evolución de la densidad de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias al 10 % y c) mezclas binarias al 20 %.

### 5.1.2 EVALUACIÓN PERIÓDICA DEL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD.

La evolución de la viscosidad en las muestras CME100, WCO100 y sus respectivas mezclas (CME20, CME10, WCO20 y WCO10) permite identificar variaciones relacionadas con procesos como la oxidación de ácidos grasos, la formación de com-

puestos poliméricos y la alteración de la estructura molecular del biodiésel durante el almacenamiento. Estos efectos son más notorios en biodiésel puros, particularmente en aquellos con alto grado de insaturación, como el derivado de higuierilla (CME100) y el de aceite usado de cocina (WCO100), mientras que las mezclas con diésel fósil tienden a mantener una mayor estabilidad frente a la degradación. La viscosidad, como se muestra en la Tabla 5.4, es una propiedad sensible al envejecimiento del combustible y puede emplearse como un indicador indirecto de su estabilidad oxidativa.

TABLA 5.4: Comportamiento de la viscosidad de las muestras determinado experimentalmente en función del tiempo.

Muestra	Viscosidad (cSt)						
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120	Día 150	Cambio %
CME100	15.98	16.92	17.74	16.77	16.53	17.04	+6.63
WCO100	5.10	4.80	5.33	5.04	4.90	5.08	-0.39
CME20	3.42	3.42	3.45	4.03	4.14	4.62	+35.09
CME10	2.91	2.90	3.00	3.67	4.13	4.52	+55.33
WCO20	2.97	3.04	3.03	3.33	3.46	3.39	+14.14
WCO10	2.90	2.89	2.86	3.39	3.72	3.86	+33.10

La alta viscosidad del CME100 de 15.98 cSt se atribuye al predominio de ácido ricinoleico 18:1-OH determinado en su composición mediante cromatografía, con participaciones superiores al 85 % en área. Según Wu et al. [69], la presencia del grupo hidroxilo (-OH) en una molécula permite la formación de extensas redes de puentes de hidrógeno, lo que incrementa la cohesión intermolecular y, en consecuencia, la resistencia al flujo y la viscosidad del sistema. Al diluirse con diésel fósil (CME20 y CME10), la fracción de moléculas hidroxiladas disminuye drásticamente, reduciendo la viscosidad a valores cercanos a los del diésel convencional. En contraste, el WCO100 presenta una viscosidad moderada de 5.10 cSt, explicada por

su alto contenido de PUFA C18:2 y C18:3, que incrementan la reactividad frente a la oxidación, pero no contribuyen de forma significativa al aumento de la viscosidad inicial, debido a la ausencia de grupos funcionales polares. Estas diferencias estructurales evidencian la relación directa entre el perfil de FAME determinado por cromatografía, y las propiedades reológicas del combustible.

Para facilitar la interpretación de las variaciones de viscosidad registradas en cada muestra, la Figura 5.2 muestra la evolución de este parámetro a lo largo del periodo de almacenamiento. La gráfica permite comparar visualmente las tendencias entre los biodiésel puros y sus mezclas, y evidenciar los efectos del envejecimiento.

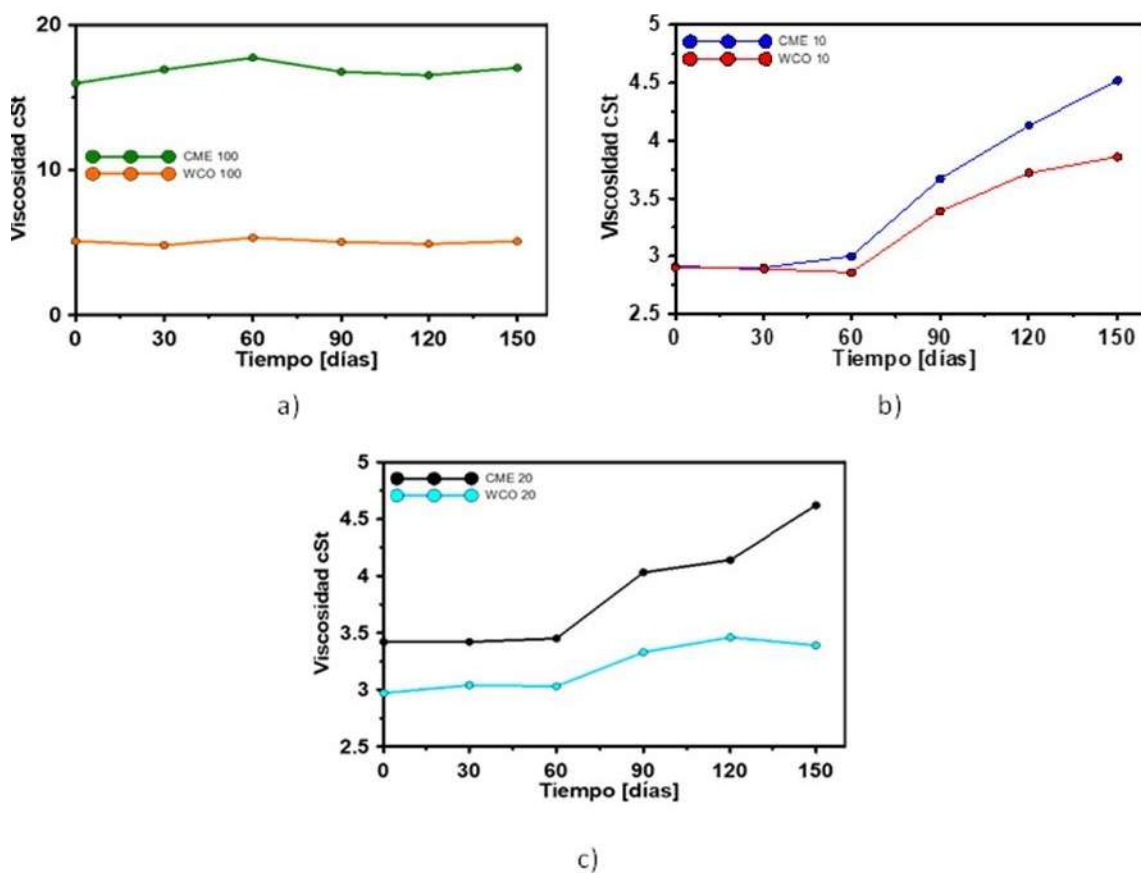


FIGURA 5.2: Evolución de la viscosidad de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias al 10 % y c) mezclas binarias al 20 %.

### 5.1.3 EVALUACIÓN PERIÓDICA DEL COMPORTAMIENTO DEL PODER CALORÍFICO.

La evolución del poder calorífico en las muestras CME100, WCO100 y sus respectivas mezclas (CME20, CME10, WCO20 y WCO10) permite identificar posibles pérdidas energéticas asociadas a procesos de oxidación y degradación térmica durante el almacenamiento. A medida que los ácidos grasos presentes en el biodiésel sufren oxidación o se transforman en compuestos oxigenados de menor contenido energético, el valor calorífico del combustible tiende a disminuir. Este comportamiento puede ser más evidente en biodiésel puros, particularmente en aquellos con mayor contenido de insaturaciones, como el obtenido a partir de higuera (CME), en comparación con las mezclas con diésel fósil, que presentan mayor estabilidad térmica. El poder calorífico, como se observa en la Tabla 5.5, es un parámetro clave para evaluar la calidad energética del biodiésel a lo largo del tiempo, y su disminución puede relacionarse con otros indicadores de oxidación, como el valor de peróxidos, proporcionando una visión integral del deterioro del combustible en condiciones controladas de almacenamiento.

TABLA 5.5: Comportamiento del poder calorífico de las muestras determinado experimentalmente en función del tiempo.

Muestra	Poder calorífico (MJ/kg)						
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120	Día 150	Cambio %
CME100	37.02	36.94	36.94	36.75	36.52	36.86	-0.43
WCO100	39.62	39.49	39.38	39.33	39.44	39.29	-0.83
CME20	43.31	43.33	43.57	43.59	43.12	43.62	+0.72
CME10	43.96	44.09	44.19	44.62	44.49	44.46	+1.14
WCO20	43.75	43.66	43.53	44.16	44.12	44.04	+0.66
WCO10	44.74	44.69	44.42	44.82	44.62	44.70	-0.09

Los resultados muestran que el CME100 presenta el valor de poder calorífico más bajo de 37,02 MJ/kg en comparación con el WCO100 con un valor de 39,62 MJ/kg y con las mezclas B10–B20 de ambos biodiésel, cuyos valores se aproximan al del diésel fósil a 44 MJ/kg. Esta diferencia se atribuye al predominio del ácido ricinoleico C18:1–OH en el aceite de higuera, evidenciado por el análisis cromatográfico, el cual introduce un grupo hidroxilo –OH en la cadena. Dicho grupo funcional aumenta el contenido de oxígeno y reduce la proporción de carbono e hidrógeno disponible por unidad de masa, lo que disminuye la densidad energética del combustible. Este mismo efecto fue descrito por El Nagy et al. [70], quienes reportaron que la incorporación de grupos oxigenados en líquidos iónicos derivados del ácido ricinoleico elevó el contenido de oxígeno de 0 % (en diésel) a 8,48 %, reduciendo el poder calorífico de 45,6 a  $\approx$  41 MJ/kg, debido a la menor proporción de carbono e hidrógeno disponible por unidad de masa en la estructura molecular oxigenada.

En el caso del WCO100, el mayor poder calorífico se relaciona con su alto contenido de PUFA (C18:2 y C18:3) y MUFA (C18:1), compuestos que, al carecer de grupos funcionales oxigenados adicionales, presentan una mayor fracción de carbono e hidrógeno, lo que se traduce en un poder calorífico superior al del CME. Por otro lado, al mezclar con diésel fósil (CME10, CME20, WCO10, WCO20), este aumenta de manera progresiva conforme crece la proporción de hidrocarburos saturados del diésel, que tienen una densidad energética mayor que los FAME.

Este comportamiento confirma la relación directa entre la estructura química de los ésteres metílicos y el poder calorífico, la presencia de insaturaciones no afecta significativamente el poder calorífico, pero la inclusión de grupos funcionales polares como el –OH en C18:1–OH reduce el valor energético; mientras que un mayor contenido de hidrocarburos saturados, como en el diésel, eleva el poder calorífico global de la mezcla. Con el fin de visualizar de forma comparativa la evolución del poder calorífico en cada una de las muestras, la Figura 5.3 presenta la representación gráfica de los valores obtenidos a lo largo del periodo de almacenamiento. Esta visualización permite identificar las tendencias de disminución energética asociadas al envejecimiento del

combustible y resaltar las diferencias de comportamiento entre los biodiésel puros y sus mezclas.

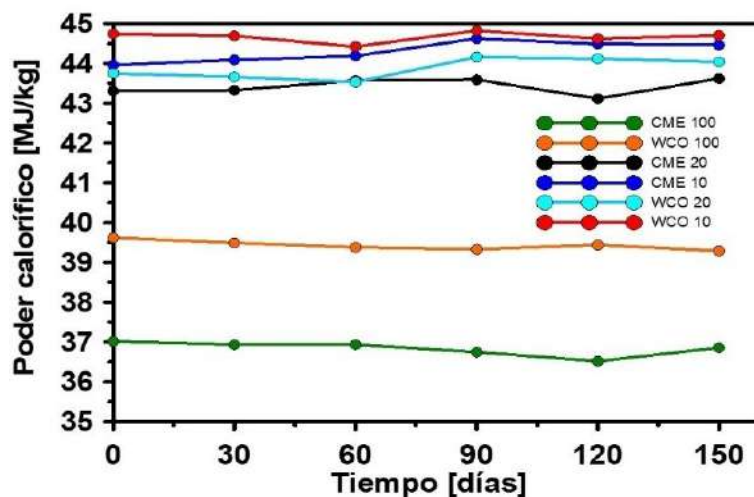


FIGURA 5.3: Evolución del poder calorífico de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento.

#### 5.1.4 EVALUACIÓN PERIÓDICA DEL COMPORTAMIENTO DEL ÍNDICE DE YODO.

La evolución del índice de yodo en las muestras CME100, WCO100 y sus respectivas mezclas (CME20, CME10, WCO20 y WCO10) proporciona información relevante sobre el grado de insaturación de los ácidos grasos presentes en el biodiésel, el cual tiende a disminuir progresivamente durante el almacenamiento como resultado de procesos de oxidación. Este parámetro permite inferir el consumo de dobles enlaces en las cadenas de ácidos grasos insaturados, fenómeno asociado al inicio de reacciones de autooxidación.

En investigaciones como Vieira et al. [71] demostraron que la elevada estabilidad oxidativa del biodiésel de higuierilla se debe a su alto contenido de ácido ricinoleico, cuya estructura con grupo hidroxilo permite donar átomos de hidrógeno y actuar

como antioxidante natural, interrumpiendo las reacciones de autooxidación. En contraste, el biodiésel obtenido del aceite de algodón, rico en ácido linoleico, mostró una rápida degradación oxidativa. Las mezclas con mayor proporción de higuera, como la de 80 % de higuera y 20 % de algodón, alcanzaron tiempos de inducción de hasta 19.6 horas y cumplieron la norma EN 14214, mientras que el biodiésel de algodón no superó las 3 horas. Los cálculos teóricos confirmaron que el metil ricinoleato posee menor reactividad frente a la oxidación, lo que respalda su efecto estabilizador en el biodiésel.

Las muestras elaboradas a partir de aceite usado de cocina (WCO), caracterizadas por un mayor contenido de insaturaciones, presentan una disminución más marcada en comparación con aquellas derivadas de aceite de higuera o mezclas con diésel fósil. Este comportamiento se ve acentuado bajo las condiciones de almacenamiento establecidas en este estudio a 40 °C y 90 % de humedad relativa, donde la alta humedad acelera la degradación del biodiésel al favorecer la absorción de agua, el aumento de la acidez y la formación de productos de oxidación, tal como fue evidenciado por Christensen [72], quienes demostraron que la exposición prolongada a ambientes húmedos provoca la extracción de antioxidantes polares y una pérdida significativa de estabilidad oxidativa en el biodiésel.

El índice de yodo, como se muestra en la Tabla 5.6, es útil para monitorear la estabilidad oxidativa del biodiésel y puede correlacionarse con otros indicadores.

TABLA 5.6: Resultados experimentales del índice de yodo de las muestras evaluadas

durante el periodo de almacenamiento.

Muestra	Índice de yodo ( $gI_2/100g$ )						
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120	Día 150	Cambio %
CME100	109.898	104.509	102.671	94.381	91.696	86.226	-21.5
WCO100	92.609	90.881	88.768	82.275	80.344	78.837	-14.9
CME20	26.402	23.155	21.298	20.067	20.059	19.575	-25.8
CME10	15.060	13.777	13.233	13.014	12.360	11.037	-26.7
WCO20	23.795	24.652	24.070	22.917	21.763	19.483	-18.1
WCO10	13.978	13.913	14.325	14.351	13.218	13.260	-5.1

Con el objetivo de facilitar la interpretación de los cambios en el grado de insaturación, la Figura 5.4 muestra la evolución del índice de yodo en función del tiempo de almacenamiento. La gráfica permite identificar el comportamiento de cada muestra y analizar la relación entre la composición del biodiésel y su estabilidad oxidativa.

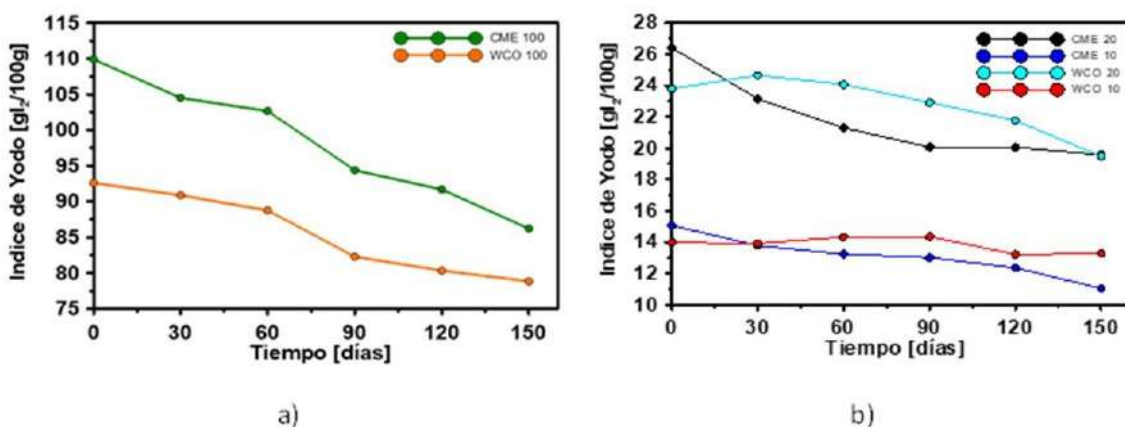


FIGURA 5.4: Evolución del índice de yodo de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento a) biodiésel puros, b) mezclas binarias.

### 5.1.5 EVALUACIÓN PERIÓDICA DEL COMPORTAMIENTO DEL VALOR DE PERÓXIDO.

La evolución del valor de peróxidos en las muestras CME100, WCO100 y sus correspondientes mezclas permite interpretar el grado de oxidación primaria del biodiésel durante el almacenamiento, ya que este parámetro refleja la acumulación de peróxidos e hidroperóxidos formados en las primeras etapas de autooxidación de los ácidos grasos insaturados. Esta tendencia se relaciona directamente con la composición de los ésteres metílicos presentes en cada biodiésel, ya que, según el estudio de Çamur et al. [73], las formulaciones con mayor proporción de poliinsaturados son las más vulnerables a la degradación cuando existe disponibilidad de oxígeno, humedad y temperatura elevada, condiciones que favorecen la propagación de radicales en los dobles enlaces y aceleran la formación de compuestos oxigenados que deterioran la estabilidad. De este modo, muestras como WCO100, ricas en ésteres metílicos insaturados, tienden a mostrar incrementos más rápidos en los valores de peróxidos, mientras que las mezclas con menor grado de insaturación o diluidas con diésel fósil presentan una respuesta más lenta, evidenciando mayor resistencia a los procesos oxidativos.

El valor de peróxidos, como se muestra en la Tabla 5.7, constituye un indicador clave para monitorear el envejecimiento oxidativo del biodiésel y puede complementarse con otras variables, como la viscosidad y el índice de yodo, para una caracterización integral del estado del combustible durante su almacenamiento.

TABLA 5.7: Resultados experimentales del valor de peróxido de las muestras evaluadas durante el periodo de almacenamiento.

Muestra	Valor de peróxido (meq/kg)						
	Día 0	Día 30	Día 60	Día 90	Día 120	Día 150	Cambio %
CME100	11.800	16.170	17.865	18.185	21.144	26.836	+127.4
WCO100	7.528	25.515	42.057	47.437	60.530	60.249	+700.4
CME20	2.273	6.678	5.976	5.390	5.034	7.732	+240.1
CME10	1.309	6.099	6.288	5.399	4.891	5.221	+298.8
WCO20	3.266	7.587	9.609	15.867	14.718	21.781	+566.9
WCO10	1.923	7.001	7.156	9.023	7.538	7,756	+303.4

La Figura 5.5 ilustra la evolución del valor de peróxidos en función del tiempo de almacenamiento. Esta representación gráfica permite identificar el comportamiento oxidativo de cada muestra y analizar la influencia del tipo de materia prima y del porcentaje de mezcla sobre la formación de productos de oxidación primaria.

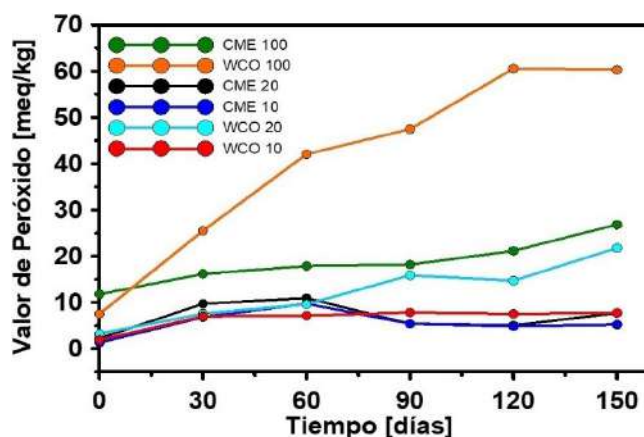


FIGURA 5.5: Evolución del valor de peróxido de cada muestra a lo largo del periodo de almacenamiento.

La Tabla 5.8 presenta la comparación entre los valores de peróxido iniciales y la distribución cromatográfica de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados obtenida por cromatografía de ésteres metílicos (FAME).

TABLA 5.8: Relación entre composición cromatográfica y valores de peróxido inicial.

Muestra	SFA [% área]	MUFA [% área]	PUFA [% área]	PV (meq $O_2$ /kg)
WCO100	22.9	27.8	49.3	7.528
WCO20	23.1	28.2	48.7	3.266
WCO10	24.4	29.1	46.5	1.923
CME100	3.46	88.63	8.31	11.800
CME20	3.77	93.54	3.96	2.273
CME10	6.98	86.48	6.55	1.309

A partir de la Tabla 5.8 se observan dos comportamientos bien diferenciados entre las mezclas derivadas de aceite usado de cocina (WCO) y las de aceite de higuera (CME):

1. WCO (100, 20 y 10) presenta una tendencia clara entre mayor contenido de PUFA y valores de peróxido más elevados. En particular, WCO100, con un 49,3 % de PUFA (principalmente C18:2 y C18:3), muestra un valor de peróxido inicial de 7,528 meq  $O_2$ /kg, que disminuye proporcionalmente en las mezclas con diésel fósil. Esta correlación se alinea con la alta susceptibilidad de los dobles enlaces conjugados presentes en los PUFA a la autooxidación, generando hidroperóxidos incluso en las etapas iniciales de almacenamiento.
2. CME100, a pesar de tener un contenido relativamente bajo de PUFA de 8,31 %, presenta el valor de peróxido inicial más alto de todas las muestras con un valor de 11,800 meq  $O_2$ /kg. Este resultado se explica por la composición cromatográfica característica del aceite de higuera, dominada por el ácido ricinoleico C18:1-OH. La presencia de un grupo hidroxilo en la cadena puede activar rutas de oxidación distintas a las de los PUFA, favoreciendo la formación de epóxidos y de hidroperóxidos secundarios, lo que explica el aumento en la señal del índice de peróxidos y la aparición temprana de productos oxidativos aun con baja insaturación múltiple. No obstante, el efecto del grupo hidroxilo depende

del tipo de molécula. Los estudios de Porter [74] muestran que, en compuestos muy reactivos como el 7-dehidrocolesterol, este grupo puede facilitar reacciones radicalarias y generar más vías de oxidación. En el biodiésel de higuera, en cambio, el hidroxilo está incorporado en una estructura mucho menos reactiva, lo que reduce la facilidad con la que los radicales se propagan y retrasa la degradación. Por ello, aunque el  $-OH$  puede diversificar los productos de oxidación, en el CME su presencia se asocia a una mayor estabilidad oxidativa en comparación con materias primas más poliinsaturadas como el WCO.

3. En las mezclas CME20, CME10, WCO20 y WCO10, la tendencia general es una disminución progresiva del valor de peróxidos conforme aumenta la proporción de diésel fósil, lo que diluye la fracción oxidativamente activa y reduce la concentración de sustratos susceptibles.

En conjunto, estos resultados confirman que el valor de peróxidos inicial depende no solo de la cantidad de PUFA, sino también de la naturaleza química específica de los compuestos presentes, en particular de grupos funcionales como el hidroxilo en el caso del ácido ricinoleico.

#### 5.1.6 EVALUACIÓN PERIÓDICA DEL COMPORTAMIENTO DEL CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS.

Con el objetivo de facilitar la comprensión de los resultados, a continuación, se ha separado el análisis del WCO del CME, examinando cada uno con sus respectivas mezclas.

##### ■ Biodiésel de aceite usado de cocina WCO:

Para establecer una base de referencia que permita evaluar la evolución de la composición de ácidos grasos durante el almacenamiento, se realizó un análisis cromatográfico inicial de las mezclas correspondientes a WCO 100, 20 y 10. El objetivo de

este análisis es caracterizar la distribución inicial de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y determinar los compuestos más susceptibles a sufrir degradación oxidativa en el tiempo.

En la Tabla 5.9, se muestra los principales compuestos identificados correspondientes a los ésteres metílicos de los ácidos palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3), además de componentes minoritarios de cadenas más largas (C20:0–C24:0). Los tiempos de retención obtenidos siguieron el patrón típico de análisis en columnas polares tipo BR-Wax, conforme al método EN 14103, mostrando buena reproducibilidad entre las diferentes concentraciones analizadas.

TABLA 5.9: Composición inicial de ácidos grasos metil ésteres (FAMEs) en biodiésel de aceite usado de cocina WCO y sus mezclas.

Compuesto	WCO100 [% Área]	WCO20 [% Área]	WCO10 [% Área]
C16:0	11.82	12.18	12.70
C16:1	0.12	0.22	0.69
C17:0	0.09	0.67	2.39
C17:1	0.03	0.56	1.24
C18:0	4.14	3.63	3.19
C18:1 (Total)	27.21	27.67	27.03
C18:2	48.45	47.30	45.39
C18:3 (Total)	0.52	0.36	0.61
C20:0	5.94	5.45	5.30
Otros	1.68	1.96	2.46
Total	100.00	100.00	100.00

**Nota:** C18:1 (Total) corresponde a la suma de C18:1n9t y C18:1n9c; C18:3 (Total) corresponde a la suma de C18:3n6 y C18:3n3; la categoría Otros incluye los compuestos C20:1, C20:2, C21:0, C22:0 y C24:0.

Para facilitar la interpretación, se agruparon los ácidos grasos según su grado de

saturación en tres categorías: saturados, monoinsaturados y poliinsaturados, como se muestra a continuación en la Tabla 5.10.

TABLA 5.10: Distribución agrupada de ácidos grasos del WCO por tipo de insaturación.

Muestra	SFA (C16:0, C17:0, C18:0, C20–C24:0)	MUFA (C16:1, C17:1, C18:1, C20:1)	PUFA (C18:2, C18:3, C20:2)
WCO 100	22,9%	27,8%	49,3%
WCO 20	23,2%	28,8%	48,0%
WCO 10	24,3%	29,3%	46,4%

Como se observa, las tres mezclas presentan perfiles muy similares, lo que confirma que la dilución con diésel fósil no alteró significativamente la proporción relativa de FAME. El componente predominante en todas las mezclas es el ácido linoleico C18:2, con valores entre 45–48%, seguido por el grupo de ácidos monoinsaturados principalmente oleico, C18:1 y finalmente los saturados, encabezados por el ácido palmítico C16:0 y el araquídico C20:0.

El elevado contenido de PUFA, especialmente C18:2 y C18:3, es un factor decisivo en la susceptibilidad del biodiésel a procesos de degradación oxidativa durante el almacenamiento, debido a que sus dobles enlaces actúan como sitios altamente reactivos frente al oxígeno. Estudios recientes coinciden en esta tendencia y muestran que aceites con alta proporción de ácidos grasos poliinsaturados presentan una marcada inestabilidad térmica, cuya degradación sigue cinéticas de primer orden y depende fuertemente de la temperatura. Singh et al. [75] demostraron este comportamiento en el aceite de semilla de cáñamo, reportando que la descomposición de los PUFA ocurre rápidamente en ausencia de antioxidantes con vidas medias de apenas 3 a 5 días a 25°C y energías de activación de  $54,78 \pm 2,36$  kJ/mol para C18:2 y  $45,02 \pm 2,87$  kJ/mol para C18:3, lo que evidencia la facilidad con la que estos ácidos grasos forman hidroperóxidos y productos de oxidación secundaria. En conjunto, esta evidencia respalda que matrices ricas en PUFA, como las empleadas en la producción de biodiésel, están intrínsecamente predispuestas a una rápida peroxidación si no se controlan factores como la temperatura o la presencia de antioxidantes.

Por el contrario, los ácidos saturados son químicamente más estables y pueden utilizarse como referencia interna para normalizar cambios en la composición durante el seguimiento.

■ **Biodiésel de aceite de higuera CME:**

En la Tabla 5.11 se resumen las composiciones iniciales de ácidos grasos metil ésteres (FAMES) obtenidas por cromatografía de gases. En todos los casos se observa que el componente predominante corresponde al ácido ricinoleico (C18:1-OH), con una participación significativamente mayor frente a los demás ácidos grasos, alcanzando valores de 87,31 % en CME100, 92,88 % en CME20 y 85,82 % en CME10. Este comportamiento concuerda con la naturaleza química del aceite de higuera, cuya composición se caracteriza por la presencia mayoritaria de este ácido graso hidroxilado.

En segundo orden de importancia se registraron concentraciones de ácido linolénico (C18:3) y ácido linoleico (C18:2), que en conjunto aportan entre un 4 y 8 % de la composición total. Su presencia es relevante desde el punto de vista de la estabilidad, ya que ambos son ácidos grasos poliinsaturados altamente susceptibles a reacciones de oxidación y, por ende, indicadores críticos para el seguimiento durante el almacenamiento.

Los ácidos grasos saturados principalmente C16:0, C18:0, C20:0, C22:0 y C24:0 se encontraron en proporciones reducidas, con valores acumulados cercanos al 3–7 %, ligeramente superiores en la mezcla CME10 debido a la interacción con el combustible fósil. Estos compuestos aportan mayor estabilidad oxidativa en comparación con las fracciones insaturadas, aunque su baja proporción en el CME sugiere una vulnerabilidad relativa frente al proceso de degradación oxidativa.

TABLA 5.11: Composición inicial de ácidos grasos metil ésteres (FAMEs) en biodiésel

de higuera CME y sus mezclas.

Componente	CME 100 [% Área]	CME 20 [% Área]	CME 10 [% Área]
C16:0	1,155	0,697	1,402
C17:0	–	–	0,388
C18:0	0,532	0,313	1,768
C18:1	1,280	0,605	0,653
C18:2	3,710	1,541	3,784
C18:3	4,602	2,414	2,763
C20:0	0,435	0,220	0,329
C21:0	0,366	0,297	0,258
C22:0	0,037	0,055	0,029
C18:1–OH	87,313	92,882	85,824
C23:0	0,116	0,513	2,480
C24:0	0,454	0,461	0,352
Total	100	100	100

En la Tabla 5.12 se presentan las agrupaciones de los ácidos grasos identificados en el biodiésel de higuera (CME) y sus mezclas. Esta organización permite visualizar de forma más clara la distribución relativa de los compuestos y analizar su relación con la susceptibilidad a la oxidación y la estabilidad del combustible.

TABLA 5.12: Distribución agrupada de ácidos grasos del CME por tipo de insaturación.

Muestra	SFA (C16:0, C18:0, C20–C24:0)	MUFA (C18:1, C18:1-OH)	PUFA (C18:2, C18:3)
CME 100	3,10 %	88,59 %	8,31 %
CME 20	2,56 %	93,49 %	3,96 %
CME 10	7,01 %	86,48 %	6,55 %

Los resultados muestran que el biodiésel CME presenta un predominio marcado de ácidos grasos monoinsaturados, con valores entre 86 y 93 %, debido principalmente a la elevada presencia de C18:1-OH, característico del aceite de higuera. Los PUFA se encuentran en concentraciones bajas que van de 3–9 %, lo que sugiere una buena estabilidad oxidativa esperada durante el almacenamiento. Por otro lado, el contenido de SFA, aunque bajo, tiende a ser mayor en la mezcla al 10 %, lo que podría influir en el comportamiento de la fluidez a bajas temperaturas. En conjunto, la composición inicial del CME y sus mezclas indica un perfil químico estable, con potencial para resistir la degradación oxidativa a lo largo del periodo de almacenamiento.

- CME 100

Durante los 150 días de almacenamiento en la Tabla 5.13, la muestra CME100 mostró una clara reducción en los ácidos grasos poliinsaturados, particularmente C18:3 (linolénico) y C18:2 (linoleico), lo que refleja una oxidación progresiva del biodiésel. Paralelamente, se observa un incremento en los ácidos saturados debido a la formación de compuestos secundarios estables y al rompimiento de dobles enlaces.

TABLA 5.13: Evolución del contenido de ácidos grasos de la muestra CME 100 con el tiempo.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	3,10	88,59	8,31
30	2,84	88,76	8,37
60	2,76	89,28	7,96
90	3,85	90,92	5,24
120	3,84	90,83	5,33
150	7,50	88,39	4,11

El pico máximo de monoinsaturados fue de 90,9% a los 90 días sugiere una fase intermedia donde parte de los poliinsaturados se transforman en monoinsaturados antes de continuar su degradación. Al final del periodo, la relación saturados/poliinsaturados pasa de 0,37 a 1,82, confirmando la pérdida de estabilidad oxidativa del CME con el tiempo.

Durante el almacenamiento del CME100 a 40 °C y 90% de humedad relativa, el valor de peróxidos PV mostró un incremento continuo de 11.8 a 26.8 meq  $O_2$ /kg, evidenciando una progresiva formación de hidroperóxidos. Paralelamente, el contenido relativo del ácido ricinoleico C18:1-OH aumentó hasta los 90-120 días y posteriormente disminuyó al final del periodo. El aumento inicial se atribuye a la degradación preferencial de los ácidos poliinsaturados C18:2 y C18:3 principalmente, los cuales, al oxidarse, reducen su contribución al área cromatográfica total y provocan un aparente enriquecimiento en C18:1-OH. La presencia del grupo hidroxilo en su estructura confiere a este ácido una mayor estabilidad térmica y resistencia a la autooxidación, actuando como componente estabilizador del CME en las fases tempranas del almacenamiento.

No obstante, el incremento sostenido del PV y la reducción del C18:1-OH tras 120 días indican el avance de la oxidación secundaria, en la que los hidroperóxidos se

descomponen y el C18:1-OH comienza a ser consumido o transformado en compuestos poliméricos y ácidos de mayor peso molecular. En consecuencia, el CME100 evidencia una pérdida gradual de estabilidad oxidativa, gobernada inicialmente por la degradación de los poliinsaturados y, en etapas tardías, por la degradación parcial del C18:1-OH y la acumulación de productos secundarios.

- CME (20 y 10):

Las Tablas 5.14 y 5.15 presenta la evolución de los valores de peróxidos y de la composición cromatográfica de los grupos de ácidos grasos en las mezclas CME20 y CME10 durante 150 días de almacenamiento a 40 °C y 90 % de humedad relativa. En la muestra CME20, los valores de peróxidos aumentaron de 2.273 a 7.732 meq  $O_2$ /kg, mientras que en CME10 pasó de 1.309 a 5.221 meq  $O_2$ /kg. Estos resultados confirman la progresiva generación de hidroperóxidos como productos primarios de oxidación, directamente vinculada a la degradación de los ésteres metílicos del biodiésel.

A nivel composicional, la mezcla CME20 muestra una disminución sostenida de los ácidos grasos monoinsaturados, desde 93.49 hasta 86.56 %, acompañada de un incremento de los saturados de 2.56 a 9.04 %, mientras que los poliinsaturados presentan variaciones intermedias entre 3.31 y 8.89 %. En el caso de la mezcla CME10, los monoinsaturados disminuyen de 86.53 a 76.41 %, con un aumento progresivo de los saturados de 7.02 a 9.97 % y una marcada elevación de los poliinsaturados, que pasan de 6.45 a 13.62 %.

Estos cambios reflejan la pérdida gradual de insaturaciones presentes en los ésteres metílicos del biodiésel, acompañada por la formación de compuestos oxigenados secundarios derivados de procesos de oxidación y recomposición molecular

TABLA 5.14: Evolución de los grupos de ácidos grasos en la mezcla CME20.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	2.56	93.49	3.96
30	3.89	87.21	8.89
60	3.45	88.37	8.18
90	2.63	94.06	3.31
120	9.46	82.94	7.60
150	9.04	86.56	4.41

TABLA 5.15: Evolución de los grupos de ácidos grasos en la mezcla CME10.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	7.02	86.53	6.45
30	8.11	83.79	8.10
60	7.85	84.12	8.03
90	8.93	80.42	10.65
120	9.68	78.32	12.00
150	9.97	76.41	13.62

La disminución de la fracción monoinsaturada observada en ambas mezclas está asociada al consumo progresivo de los dobles enlaces presentes en los ésteres metílicos, los cuales reaccionan con el oxígeno a través de mecanismos radicalarios de autooxidación. Este proceso conduce a la formación de hidroperóxidos y compuestos oxigenados de mayor peso molecular, característicos de las primeras etapas de degradación oxidativa.

Por otro lado, el aumento de la fracción saturada puede atribuirse a la aparición de productos secundarios menos insaturados o a la coelución de especies oxidadas en la región cromatográfica correspondiente a los compuestos saturados. Este comportamiento puede ser reforzado con los resultados reportados por Mantovani et al. [103], quienes observaron que, durante el envejecimiento térmico, los grupos acilo insaturados (linoleico y linolénico) disminuyen de manera progresiva mientras que

la proporción de acilos saturados aumenta, especialmente bajo condiciones severas de oxidación a 110 °C, donde la fracción saturada se incrementó hasta 14.3% en comparación con la muestra control, y se evidenció la formación de hidroperóxidos, aldehídos y otros productos de oxidación que introducen nuevas señales en el perfil químico, varias de las cuales se superponen parcialmente con regiones típicamente asociadas a cadenas saturadas. Esto respalda que parte del incremento observado en la fracción saturada no necesariamente corresponde a saturación real, sino a la coelución de perfiles químicos de productos oxidados, cuya aparición altera la interpretación composicional.

El diésel, al no contener compuestos oxigenados, actúa como medio diluyente que disminuye la concentración de FAME reactivos y limita la propagación de radicales libres; sin embargo, no impide completamente la generación de hidroperóxidos, lo que explica el incremento progresivo de los valores de peróxidos en ambas mezclas.

En términos comparativos, el contenido de biodiésel condiciona directamente la magnitud absoluta de oxidación. La mezcla CME20, con una mayor fracción de biodiésel, exhibe valores más altos de peróxidos y una mayor pérdida de monoinsaturados, mientras que CME10 presenta menores valores absolutos, pero un incremento relativo más acentuado. Esto evidencia que, aun en bajas concentraciones, el biodiésel sigue siendo el componente químicamente dominante dentro de la matriz hidrocarbonada.

Por tanto, el balance biodiésel/diésel se consolida como un parámetro crítico para definir la estabilidad oxidativa y la vida útil del combustible durante el almacenamiento prolongado, influenciando tanto la cinética de oxidación como la composición final de los ácidos grasos y las propiedades fisicoquímicas del sistema.

- WCO100

Durante el periodo de 150 días de almacenamiento, el biodiésel WCO100 presentó un proceso de oxidación progresivo asociado a la transformación química de los ácidos

grasos y a la formación de compuestos oxigenados como se puede evidenciar en la Tabla 5.16.

TABLA 5.16: Evolución del contenido de ácidos grasos de la muestra WCO 100 con el tiempo.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	22.86	27.80	49.34
30	26.22	25.15	48.62
60	29.58	23.18	47.24
90	39.18	15.17	45.66
120	41.45	14.09	44.46
150	52.50	19.60	27.90

El incremento del contenido de ácidos saturados, que pasó del 22.86 al 52.50 %, se debe principalmente a la oxidación de los ácidos insaturados y a la ruptura de dobles enlaces en los ácidos linoleico C18:2 y linolénico C18:3. De manera paralela, el contenido de ácidos poliinsaturados disminuyó de 49.34 a 27.90 %, evidenciando la alta susceptibilidad de estos compuestos a la autooxidación.

El grupo de ácidos monoinsaturados mostró una reducción notable hasta el día 120 con un valor de 14.09 %, seguida de un leve repunte al día 150 con 19.60 %, posiblemente asociado a reacciones secundarias de isomerización o recomposición de productos intermedios.

El índice de yodo, indicador de la cantidad de dobles enlaces presentes en la molécula, mostró una tendencia decreciente de 92.61 g  $I_2$ /100 g a 78.84 g  $I_2$ /100 g, lo que representa una disminución del 15 % en el grado de insaturación. Este comportamiento confirma la conversión de enlaces en productos oxigenados y la pérdida de compuestos insaturados observada en el perfil cromatográfico.

En contraste, los valores de peróxidos se incrementaron significativamente de 7.53

a 60.25 meq  $O_2$ /kg, reflejando la formación de hidroperóxidos como productos primarios de oxidación. El aumento sostenido hasta el día 120 sugiere una etapa de propagación activa de la oxidación, seguida de una ligera estabilización entre los días 120 y 150, probablemente debido a la descomposición de peróxidos en aldehídos y cetonas.

La correlación entre el descenso del índice de yodo y el ascenso de los valores de peróxidos evidencia la progresiva degradación oxidativa del biodiésel. Este fenómeno se ve acentuado por las condiciones ambientales de alta temperatura y humedad que presenta la cámara de ambiente, las cuales aceleran tanto la autooxidación como los procesos de hidro peroxidación.

- WCO (20 y 10)

En las Tablas 5.17 y 5.18 se presenta la evolución del perfil cromatográfico de los grupos de ácidos grasos correspondientes a las mezclas WCO20 y WCO10, evaluadas durante 150 días de almacenamiento bajo condiciones controladas de 40 °C y 90 % de humedad relativa.

TABLA 5.17: Evolución del contenido de ácidos grasos de la mezcla WCO20.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	23.15	28.82	48.03
30	22.89	28.51	48.60
60	47.38	2.66	49.97
90	47.57	2.79	49.64
120	30.09	23.92	45.99
150	45.34	16.61	38.05

En la mezcla WCO20, la composición inicial estuvo dominada por los ácidos grasos poliinsaturados con 48.03 %, seguidos por los monoinsaturados de 28.82 % y los saturados con 23.15 %. Este perfil es característico del biodiésel obtenido a partir

de aceite usado de cocina, donde el ácido linoleico C18:2 constituye el principal componente. El valor de peróxido inicial de 3.27 meq  $O_2$ /kg indicó aparentemente un combustible químicamente estable y sin presencia significativa de productos de oxidación.

Durante los primeros 30 días se observó un ligero incremento en la fracción poliinsaturada y un aumento del valor de peróxido a 7.59 meq  $O_2$ /kg, lo que señala el inicio de los procesos de autooxidación. A partir de los 60 días, el contenido de saturados aumentó considerablemente hasta cerca del 47%, acompañado de una disminución drástica de los monoinsaturados, fenómeno que puede atribuirse a la coelución cromatográfica de compuestos oxidados o a la conversión de insaturados en especies más estables.

Entre los 90 y 120 días, se registró una recuperación parcial del contenido de monoinsaturados con 23.92%, junto con una reducción en la fracción poliinsaturada de 45.99%. Este comportamiento sugiere la descomposición térmica de hidroperóxidos formados en etapas anteriores, generando aldehídos, cetonas y ácidos secundarios más estables. Finalmente, al alcanzar los 150 días, la fracción poliinsaturada se redujo hasta 38.05%, los saturados aumentaron a 45.34% y el valor de peróxido alcanzó su valor máximo de 21.78 meq  $O_2$ /kg, confirmando la acumulación de productos oxidados de alto peso molecular y la pérdida progresiva de dobles enlaces.

TABLA 5.18: Evolución del contenido de ácidos grasos de la mezcla WCO10.

Día	SFA (%)	MUFA (%)	PUFA (%)
0	24.28	29.29	46.43
30	39.22	12.93	47.84
60	28.38	51.45	20.17
90	49.52	3.50	46.98
120	74.09	2.14	23.76
150	65.13	30.18	4.69

Por su parte, la mezcla WCO10 mostró una evolución composicional más fluctuante,

aunque con tendencias similares. En las etapas iniciales (0 a 30 días), la fracción saturada aumentó de 24.28 a 39.22 %, mientras que los monoinsaturados disminuyeron de 29.29 a 12.93 %, con los poliinsaturados manteniéndose casi constantes. Este comportamiento evidencia el inicio de los procesos oxidativos en los enlaces dobles de los ésteres metílicos.

A los 60 días, se registró un incremento notable de los monoinsaturados con un valor de 51.45 % y una disminución de los poliinsaturados de 20.17 %, posiblemente por transformaciones intermedias de ácidos grasos poliinsaturados hacia compuestos de menor grado de insaturación. Sin embargo, entre los 90 y 120 días, la fracción saturada aumentó considerablemente hasta 74.09 %, mientras que los monoinsaturados cayeron a 2.14 % y los poliinsaturados a 23.76 %. Este cambio refleja la descomposición de hidroperóxidos y la generación de compuestos oxidados más pesados, junto con posibles fenómenos de polimerización y reordenamiento molecular.

Al finalizar el periodo de almacenamiento de 150 días, el contenido de saturados permaneció elevado con un valor de 65.13 %, los monoinsaturados se recuperaron ligeramente hasta 30.18 % y los poliinsaturados descendieron a 4.69 %, lo que indica un estado avanzado de oxidación.

En conjunto, los resultados de WCO20 y WCO10 evidencian que la estabilidad oxidativa del biodiésel derivado de aceite usado depende fuertemente de la proporción de mezcla con diésel fósil. Aunque el diésel actúa como diluyente y reduce parcialmente la velocidad de oxidación, no evita la degradación progresiva de los ésteres metílicos. La pérdida de insaturaciones, el incremento sostenido de la fracción saturada y la acumulación de productos oxidados reflejan la naturaleza inestable de estos sistemas frente al envejecimiento térmico. Por tanto, el control de la proporción biodiésel/diésel y de las condiciones ambientales de almacenamiento resulta esencial para preservar la integridad composicional y la calidad del combustible.

### 5.1.7 COMPARACIÓN DEL PROCESO DE LA EVAPORACIÓN DE LA GOTA DEL BIODIÉSEL CME100, CME20, CME10 Y WCO100, WCO20, WCO10.

En este apartado se compararon los procesos de evaporación de seis muestras: dos en estado puro, correspondientes a CME100 y WCO100, y cuatro binarias, identificadas como CME20, CME10, WCO20 y WCO10. Los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas de 300 y 350 °C. Al final se presentan las gráficas obtenidas, incluyendo la correspondiente al diésel utilizado en las mezclas binarias, cuyas propiedades fisicoquímicas fueron descritas en el capítulo anterior.

Para cada condición experimental, se realizaron tres repeticiones por muestra con el fin de confirmar la repetibilidad de los resultados y minimizar los errores experimentales, garantizando así el adecuado funcionamiento de la instalación. Un ejemplo de estas repeticiones se ilustra en la Figura 5.6, donde se distinguen con distintos colores los registros obtenidos para una misma muestra WCO 10. Se observa la evolución del proceso de evaporación en función del diámetro inicial de la gota con respecto al tiempo, registrándose diámetros iniciales en un rango de 2.948 mm a 3.125 mm.

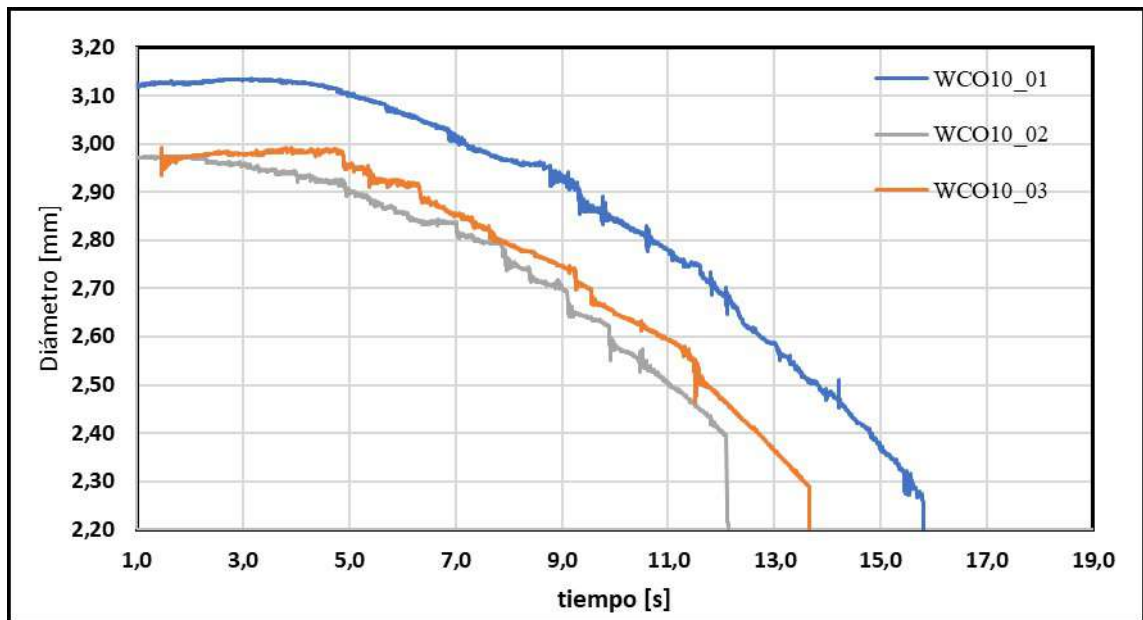


FIGURA 5.6: Repetibilidad de los ensayos correspondientes a la muestra WCO10 a 350°C, con valores absolutos.

Dado que los diámetros iniciales de las gotas no son idénticos en todas las pruebas, la comparación directa entre los ensayos resulta poco representativa. Por ello, se procedió a normalizar los valores experimentales. En el eje y, la normalización se realizó dividiendo el cuadrado del diámetro de la gota de combustible entre el cuadrado de su diámetro inicial, lo que permitió obtener un parámetro adimensional. En el eje x, el tiempo fue normalizado dividiéndolo entre el cuadrado del diámetro inicial de la gota, de modo que los resultados se expresan en unidades de  $s/mm^2$ . En la Figura 5.7, se presentan los resultados normalizados para el caso ilustrado en la gráfica anterior.

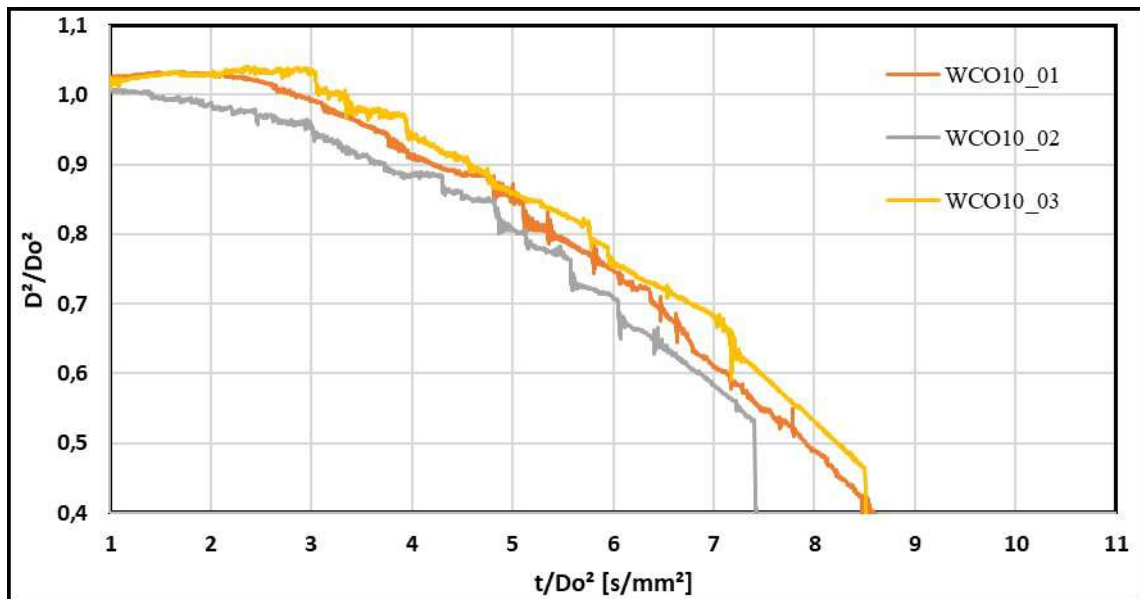


FIGURA 5.7: Repetibilidad de los ensayos correspondientes a la muestra WCO10 a 350°C, con valores normalizados.

Dado que las curvas obtenidas mostraron un comportamiento equivalente, se seleccionó una de ellas como representación del ensayo. La elección de una curva individual, en lugar de un promedio, obedece a que el proceso de evaporación presenta un carácter no lineal, por lo que un promedio podría distorsionar la interpretación del fenómeno.

### 5.1.8 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA EVAPORACIÓN DE LA GOTA EN EL DÍA 0 DE ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS CME100, CME20, CME10 Y WCO 100, WCO20, WCO10.

Para evaluar los efectos de la degradación en el comportamiento de evaporación de la gota de combustibles, se realizaron ensayos iniciales en el día 0 de almacenamiento a temperaturas de 350 y 300 °C. Estos resultados se compararon posteriormente con los obtenidos tras 150 días de almacenamiento bajo las mismas condiciones de ensayo.

A continuación, se presentan los resultados correspondientes a ambas temperaturas.

■ **Para 350°C:**

Este análisis se basa en el comportamiento de evaporación de gotas de biodiésel puro y sus mezclas, con una temperatura de ensayo de 350 °C. En la Figura 5.8, se muestra la relación entre el diámetro normalizado al cuadrado,  $D^2/Do^2$ , y el tiempo normalizado,  $t/Do^2$ . La pendiente de cada curva representa la constante de evaporación  $K$ , con una pendiente más pronunciada indicando una evaporación más rápida. El comportamiento de evaporación de cada combustible está directamente relacionado con sus propiedades fisicoquímicas, como la densidad, la viscosidad y la tensión superficial.

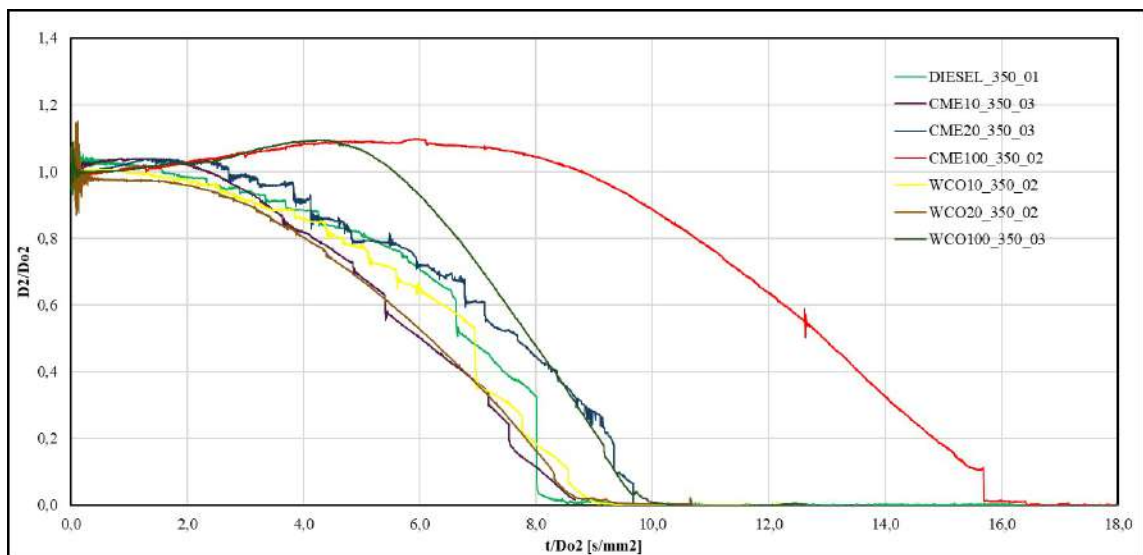


FIGURA 5.8: Relación entre el diámetro normalizado al cuadrado,  $D^2/Do^2$ , y el tiempo normalizado,  $t/Do^2$  para una temperatura de ensayo de 350 °C.

La dinámica de evaporación a 350 °C muestra diferencias sustanciales entre los biocombustibles puros y sus mezclas, determinadas principalmente por la viscosidad, la densidad, el grado de insaturación y la entalpía de vaporización de cada muestra.

Sallevelt et al. [76] indican que viscosidades superiores a 9 centipoise inhiben la fragmentación de la gota, reducen la calidad del rociado y prolongan significativamente los tiempos de evaporación. De igual forma, Botero et al. [56] señala que la presencia del grupo hidroxilo en el ricinoleato de metilo incrementa la entalpía de vaporización, lo cual demanda un mayor aporte energético para el cambio de fase. A partir de estas consideraciones, se explica el comportamiento observado en el biodiésel de aceite de higuera CME100, que presentó el proceso de evaporación más lento y un mayor tiempo de vida de la gota. Este resultado se asocia directamente con su elevada viscosidad de 15.981 cSt y densidad de  $929.70 \text{ kg/m}^3$ , propiedades que restringen tanto la atomización como la transferencia de calor y masa, dando lugar a la cinética lenta registrada para CME100.

Cordero et al. [77] establecen que la calidad del biodiésel producido a partir de aceite usado de cocina (WCO) depende en gran medida del nivel de insaturación de la materia prima, siendo este un parámetro crítico que influye directamente en el proceso de evaporación. Considerando lo anterior, se interpreta que el biodiésel WCO100 presente una evaporación más rápida que CME100. Este comportamiento se sustenta en sus propiedades fisicoquímicas, particularmente su menor viscosidad de 5.101 cSt y densidad de  $887.52 \text{ kg/m}^3$ , así como su mayor índice de yodo que fue de 109.898 g  $I_2/100 \text{ g}$ , indicador de un elevado grado de insaturación que favorece la volatilidad del combustible.

En el caso de las mezclas (CME10, CME20, WCO10 y WCO20), la adición de diésel redujo notablemente la densidad y viscosidad, lo que aceleró la evaporación. Xiao et al. [17] señalan que la viscosidad es un factor clave para lograr una combustión eficiente, y la evidencia experimental confirma que las mezclas más diluidas (CME10 y WCO10) presentan curvas de evaporación más cercanas a las del diésel convencional. Sin embargo, se observó un comportamiento no lineal característico de la evaporación fraccionada, los hidrocarburos ligeros del diésel se evaporan primero, dejando un residuo enriquecido en ésteres pesados, lo que ralentiza el proceso conforme avanza. Este efecto ha sido documentado en estudios de Wang et al. [55], quienes reporta-

ron que la adición de componentes más volátiles a mezclas de biodiésel mejora las propiedades de evaporación al disminuir la viscosidad y la tensión superficial.

La explicación molecular de este fenómeno radica en la naturaleza de los ésteres presentes en cada biocombustible. El comportamiento térmico de los ésteres con grupo hidroxilo difiere significativamente del de los ésteres metílicos saturados o insaturados que carecen de esta funcionalidad. El documento de Mohamed et al. [78] demuestra que la presencia de un grupo  $\beta$ -hidroxilo incrementa la interacción intermolecular mediante puentes de hidrógeno, lo que conduce a mayores temperaturas de ebullición y descomposición en comparación con un éster equivalente sin  $-\text{OH}$ . Esta evidencia respalda que compuestos como el ricinoleato de metilo, predominante en el CME, presenten puntos de ebullición superiores a los FAMEs típicos del WCO, que incluyen oleato, linoleato, estearato y palmitato de metilo y no poseen este grupo funcional.

El alto punto de ebullición del ricinoleato de metilo justifica la lenta evaporación del CME100 incluso a 350 °C, mientras que la menor estabilidad de oleato y linoleato explica la tendencia a la evaporación fraccionada observada en las mezclas.

■ **Para 300°C:**

El análisis del comportamiento de evaporación a 300 °C permite identificar diferencias sustanciales respecto al ensayo realizado a 350 °C, evidenciando la fuerte influencia de la temperatura sobre la cinética de evaporación y las propiedades fisicoquímicas de los biocombustibles y sus mezclas. A 300 °C, las pendientes obtenidas en la relación  $D^2/Do^2 - t/Do^2$ , como se muestran en la Figura 5.9, son menos pronunciadas que las observadas a 350 °C, lo que refleja una menor constante de evaporación  $K$  y, por consiguiente, un proceso de evaporación más lento. Esta reducción en la tasa de evaporación se atribuye principalmente a la menor energía térmica disponible para superar la entalpía de vaporización de los componentes más pesados presentes en los biocombustibles, especialmente en el caso del biodiésel de higuera CME100.

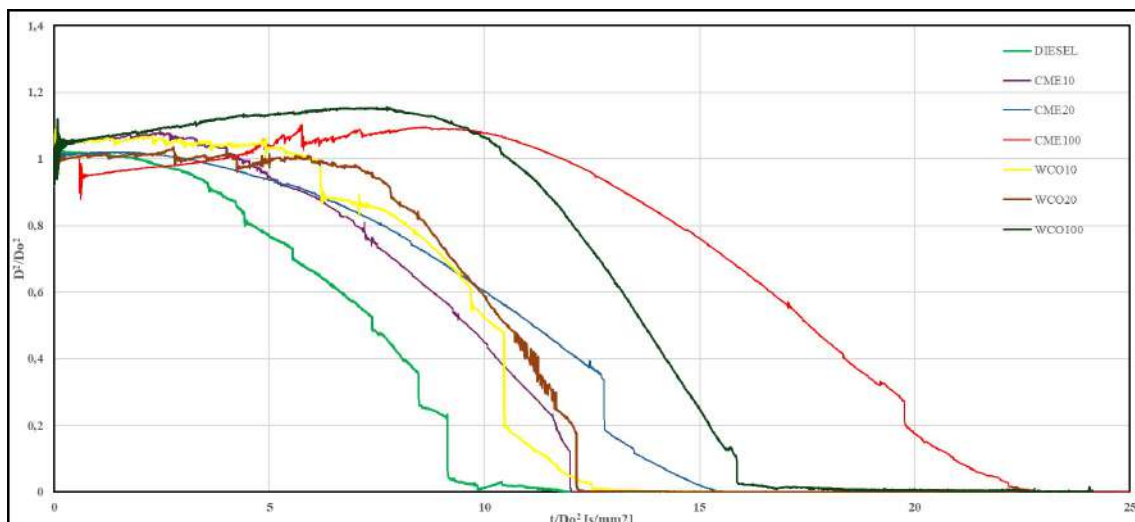


FIGURA 5.9: Relación entre el diámetro normalizado al cuadrado,  $D^2/Do^2$ , y el tiempo normalizado,  $t/Do^2$  para una temperatura de ensayo de 300 °C.

El CME100 mantuvo nuevamente la tasa de evaporación más lenta entre todas las muestras, conservando un tiempo de vida de la gota más prolongada. Su alta viscosidad de 15.981 cSt y su densidad de  $929.70 \text{ kg}/\text{m}^3$  dificultan la difusión de masa y la transferencia de calor, retardando el proceso de vaporización. Adicionalmente, el ricinoleato de metilo éster predominante en este biocombustible, posee un punto de ebullición elevado y un grupo hidroxilo que incrementa la entalpía de vaporización, de modo que incluso a 300 °C la fracción líquida persiste durante un tiempo considerable antes de su completa desaparición. En investigaciones como las de Bueno et al. [79] se demuestra este mismo comportamiento, ya que la presencia del grupo  $-\text{OH}$  en el carbono 12 incrementa la polaridad del ricinoleato de metilo, intensificando las interacciones intermoleculares y elevando de manera notable la energía requerida para la transición de fase. Como resultado, el biodiésel de higuera presenta un punto de ebullición excepcionalmente alto (401.8 °C), acompañado de valores superiores de viscosidad y tensión superficial que dificultan la atomización y retrasan la evaporación de las gotas. Estos hallazgos respaldan que la estructura del ricinoleato de metilo estabiliza la fase líquida bajo condiciones térmicas extremas, coherente con el comportamiento observado en el presente estudio.

En contraste, el biodiésel de aceite usado de cocina (WCO100) mostró una evaporación significativamente más rápida. Su menor viscosidad que fue de 5.101 cSt y su densidad de  $887.52 \text{ kg}/m^3$  favorecen la difusión del vapor y una mejor transferencia de calor. Además, su mayor contenido de compuestos insaturados (índice de yodo de  $92.609 \text{ g } I_2/100 \text{ g}$ ) facilita la volatilización, pues los dobles enlaces reducen las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de los ésteres. A  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , la gota de WCO100 mantuvo una evaporación más estable y continua, sin una etapa de estancamiento marcada, lo que sugiere una distribución más homogénea de los componentes volátiles.

Para las mezclas con diésel (CME20, CME10, WCO20 y WCO10), se observó un comportamiento intermedio entre el biodiésel puro y el combustible fósil de referencia. La incorporación de diésel cuya densidad de  $834.97 \text{ kg}/m^3$  y viscosidad de 2.702 cSt redujo significativamente la viscosidad y la densidad de las mezclas, aumentando la tasa de evaporación. Las curvas de  $D^2/Do^2 - t/Do^2$  muestran una mayor linealidad y pendientes más pronunciadas en comparación con los biocombustibles puros, indicando un proceso más rápido de vaporización.

No obstante, las mezclas aún presentan un comportamiento no lineal en las etapas finales de la evaporación, evidenciando el fenómeno de evaporación fraccionada, donde los componentes más ligeros del diésel se evaporan primero, dejando un residuo rico en ésteres de mayor punto de ebullición.

Entre las mezclas analizadas, WCO10 mostró el proceso más cercano al diésel, con una rápida disminución del diámetro y una transición uniforme hacia la fase gaseosa. Su menor índice de yodo de  $13.978 \text{ g } I_2/100 \text{ g}$  y baja viscosidad de 2.899 cSt contribuyeron a este comportamiento. Por el contrario, CME20 y CME10 mantuvieron una ligera resistencia térmica mayor, atribuida a la presencia de ricinoleato de metilo residual, lo cual prolonga marginalmente la duración de la gota en comparación con WCO10. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Xiao et al. [17] y Wang et al. [55], quienes indican que la adición de componentes volátiles en las

mezclas de biodiésel mejora la evaporación, aunque la presencia de ésteres pesados induce una fase de evaporación retardada.

En términos generales, la reducción de la temperatura de 350 a 300 °C disminuyó la constante de evaporación  $K$  en todas las muestras, destacándose que el efecto de la viscosidad y la composición química se vuelve más determinante conforme se reduce la temperatura de ensayo. La energía disponible a 300 °C es insuficiente para promover la completa vaporización de los compuestos de alto peso molecular, por lo que la evaporación se torna más dependiente de las propiedades difusivas y de la estructura molecular de cada biocombustible.

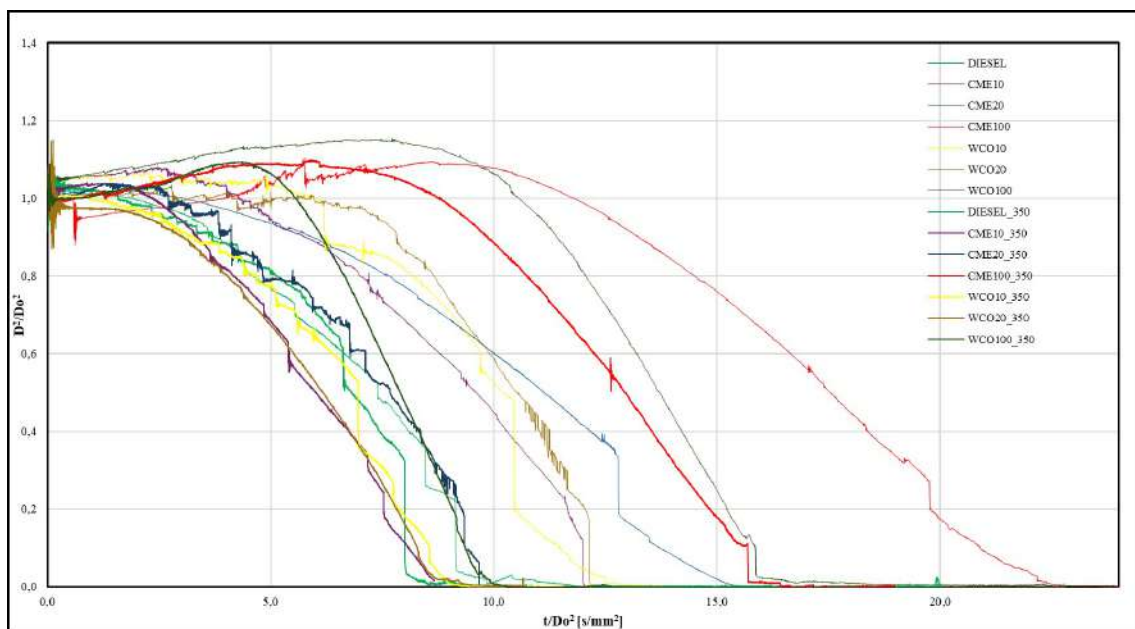


FIGURA 5.10: Comparación del comportamiento de evaporación de las muestras a 300 y 350 °C.

En la Figura 5.10 se presentan los resultados de los ensayos realizados a diferentes temperaturas. Las líneas continuas corresponden a las pruebas efectuadas a 350 °C, mientras que las líneas punteadas representan los ensayos realizados a 300 °C. Esta comparación permite observar que una misma muestra, evaluada a distintas temperaturas, exhibe tendencias de comportamiento diferenciadas, evidenciando que la menor temperatura retrasa los procesos de evaporación.

### 5.1.9 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LA EVAPORACIÓN DE LA GOTA DESPUÉS DE 150 DÍAS DE ALMACENAMIENTO DE LAS MUESTRAS CME100, CME20, CME10 Y WCO 100, WCO20, WCO10.

Si bien en el día 0 de almacenamiento se evaluó la evaporación de las gotas a 300 y 350 °C para establecer el comportamiento térmico de referencia de cada biocombustible y sus mezclas, los resultados demostraron que el ensayo a 300 °C no posee la sensibilidad necesaria para detectar cambios atribuibles al proceso de degradación durante el almacenamiento. A 300 °C, las curvas  $D^2/Do^2-t/Do^2$  de todas las muestras se uniformizan, mostrando pendientes reducidas, menores constantes de evaporación y tiempos de vida de gota más prolongadas, efectos dominados principalmente por la menor disponibilidad de energía térmica y no por modificaciones químicas reales inducidas por el envejecimiento. Este comportamiento ya fue caracterizado de forma completa en el análisis a los 0 días, donde se evidenció que la evaporación a 300 °C está controlada por mecanismos difusivos y por la elevada entalpía de vaporización de los ésteres pesados, lo cual limita la capacidad del ensayo para discriminar entre muestras degradadas y no degradadas.

En contraste, a 350 °C las diferencias entre CME, WCO y sus mezclas se acentúan y responden a variaciones en la viscosidad, densidad, grado de insaturación y composición molecular modificadas durante el almacenamiento. Considerando que el propósito central de este estudio es identificar los efectos de la degradación a lo largo de 150 días, se optó por comparar únicamente los ensayos realizados a 0 y 150 días a 350 °C, temperatura en la que la evaporación muestra un comportamiento suficientemente sensible y representativo para evidenciar las transformaciones asociadas al envejecimiento del biodiésel.

- **Para 350°C:**

Las curvas de evaporación obtenidas a muestras sometidas a 150 días de almacenamiento, presentadas en la Figura 5.11, muestran un impacto significativo en la dinámica de evaporación. El desplazamiento de las curvas del día 150 hacia tiempos mayores considerando que el eje X representa el tiempo normalizado en función del diámetro inicial al cuadrado evidencia una evaporación más lenta respecto al día 0, acompañada de pendientes  $K$  menos pronunciadas, lo que confirma una reducción general de la tasa de evaporación tras el envejecimiento térmico y oxidativo.

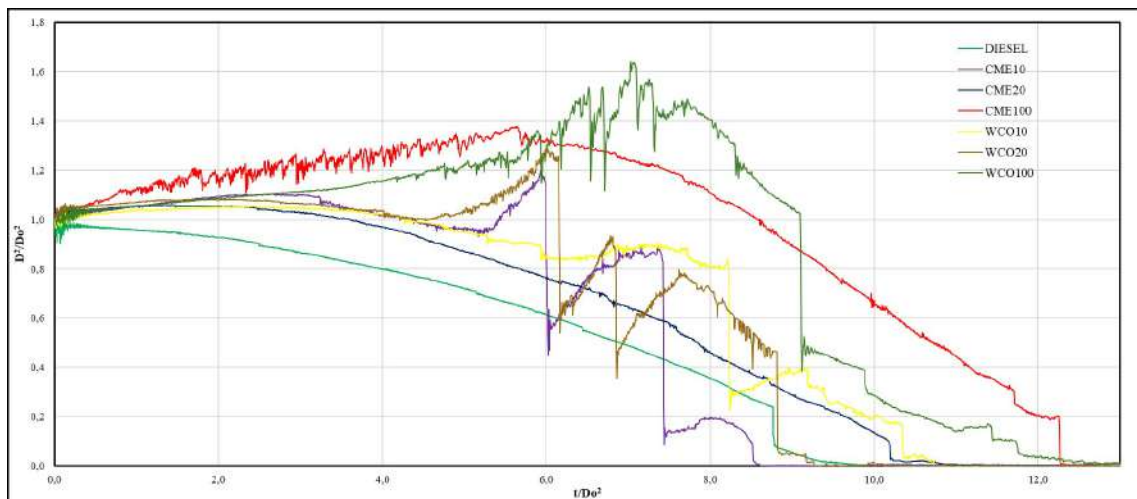


FIGURA 5.11: Comportamiento de la evaporación de las gotas a 350 °C después de 150 días de almacenamiento.

Un rasgo distintivo en todas las curvas del día 150 es la aparición de inestabilidades térmicas en la fase inicial, observadas como ondulaciones o pérdida de linealidad. Estas inestabilidades se asocian tanto a la formación de subproductos de oxidación como a procesos de hidrólisis inducidos por la humedad presente durante el almacenamiento. La combinación de ambos efectos altera la estructura interna de la gota y favorece micro eventos de despresurización, manifestándose como micro explosiones que deforman las primeras etapas del proceso de evaporación.

En el caso de CME100, el comportamiento observado resulta particularmente relevante. Aunque la oxidación genera compuestos más pesados y menos volátiles, la

presencia de agua incorporada durante el almacenamiento parece inducir micro explosiones capaces de mejorar la atomización y la transferencia de calor. Esto explica la reducción del tiempo total de evaporación, que disminuye de aproximadamente  $17 \text{ s/mm}^2$  a  $12 \text{ s/mm}^2$ . Este efecto es consistente con la estructura molecular del ricinoleato de metilo, cuyo grupo hidroxilo  $-\text{OH}$  eleva el punto de ebullición y tiende a dificultar la evaporación, pero que puede ser afectado por las inestabilidades generadas en presencia de agua, incrementando momentáneamente la entalpía de evaporación y favoreciendo la ruptura interna de la gota.

En la mayoría de las otras muestras como se observa en la Figura 5.12, los productos de oxidación derivados del envejecimiento resultan en tasas de evaporación más bajas. Ello se manifiesta en pendientes menos pronunciadas y tiempos de vida de gota más prolongadas. Estos resultados están relacionados con la reducción del contenido de compuestos insaturados y la formación de especies oxigenadas y peróxidos que incrementan la estabilidad térmica de las fracciones presentes en la gota.

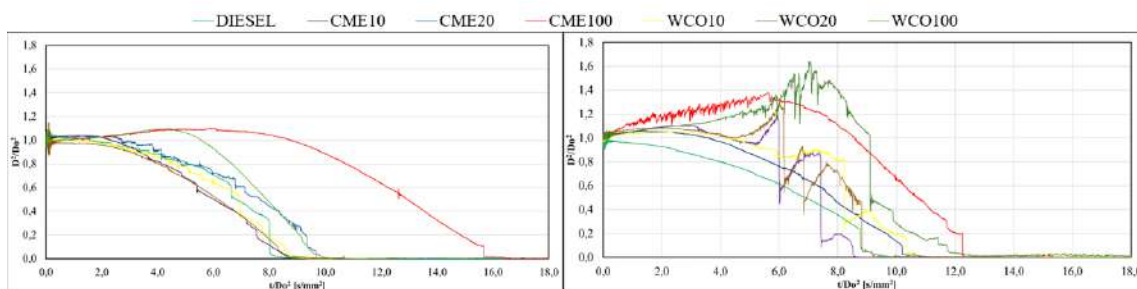


FIGURA 5.12: Efectos del almacenamiento en la dinámica de evaporación de las gotas: (a) día 0 y (b) día 150.

Uno de los casos más representativos es WCO100, cuya curva del día 150 presenta un cambio cinético notable caracterizado por una evaporación marcadamente más lenta, pérdida de linealidad y tiempos de vida considerablemente mayores. Dado el alto contenido inicial de PUFA que es de 49.34 %, su saturación progresiva durante el almacenamiento conduce a la generación de productos de oxidación y compuestos más pesados, disminuyendo la volatilidad del sistema. Aunque pueden presentarse

inestabilidades asociadas a la presencia de agua, estas no compensan la disminución de volatilidad causada por la degradación oxidativa intensa.

La Figura 5.13 muestra tres etapas claramente diferenciadas en la evolución temporal del diámetro normalizado de la gota durante el proceso de evaporación de la muestra WCO100. En la secuencia de fotografías de la Figura 5.14 se observa el periodo inicial de calentamiento, en el cual la gota presenta un comportamiento estable y sin fluctuaciones abruptas, reflejando una evaporación suave mientras se eleva su temperatura interna. Durante esta fase, la presencia de agua genera una apariencia turbia inicial que se vuelve progresivamente más transparente. Además, a medida que la gota comienza a calentarse, se evidencia un ligero efecto de alargamiento, el cual provoca un incremento temporal en su diámetro aparente, concordante con el ascenso gradual de la curva  $D^2/D_0^2$ .

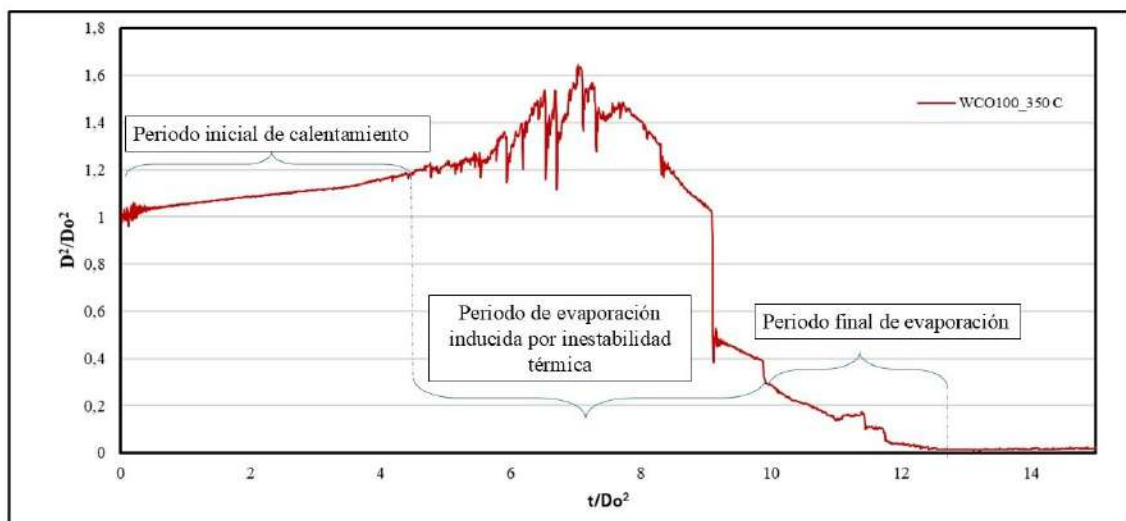


FIGURA 5.13: Evolución temporal del diámetro normalizado de una gota WCO100 mostrando las tres etapas del proceso de evaporación.

A continuación, se desarrolla un periodo de evaporación inducida por inestabilidad térmica, donde se registran oscilaciones bruscas en el diámetro de la gota, evidenciadas en los picos y variaciones repentinas de la curva. Estas inestabilidades son el resultado combinado de dos fenómenos:

1. La encapsulación de agua en el interior de la gota, que provoca la coalescencia de microgotas y la formación de bolsas internas de vapor, las cuales incrementan el movimiento de la gota y generan expansiones y retracciones rápidas; y
2. La presencia de subproductos derivados de la oxidación como peróxidos y compuestos oxigenados que transforman al combustible en un sistema multicomponente, introduciendo componentes con distintos puntos de ebullición. Esta heterogeneidad en la composición favorece gradientes térmicos locales y diferencias marcadas en las tasas de evaporación, intensificando aún más el comportamiento inestable observado en esta etapa.

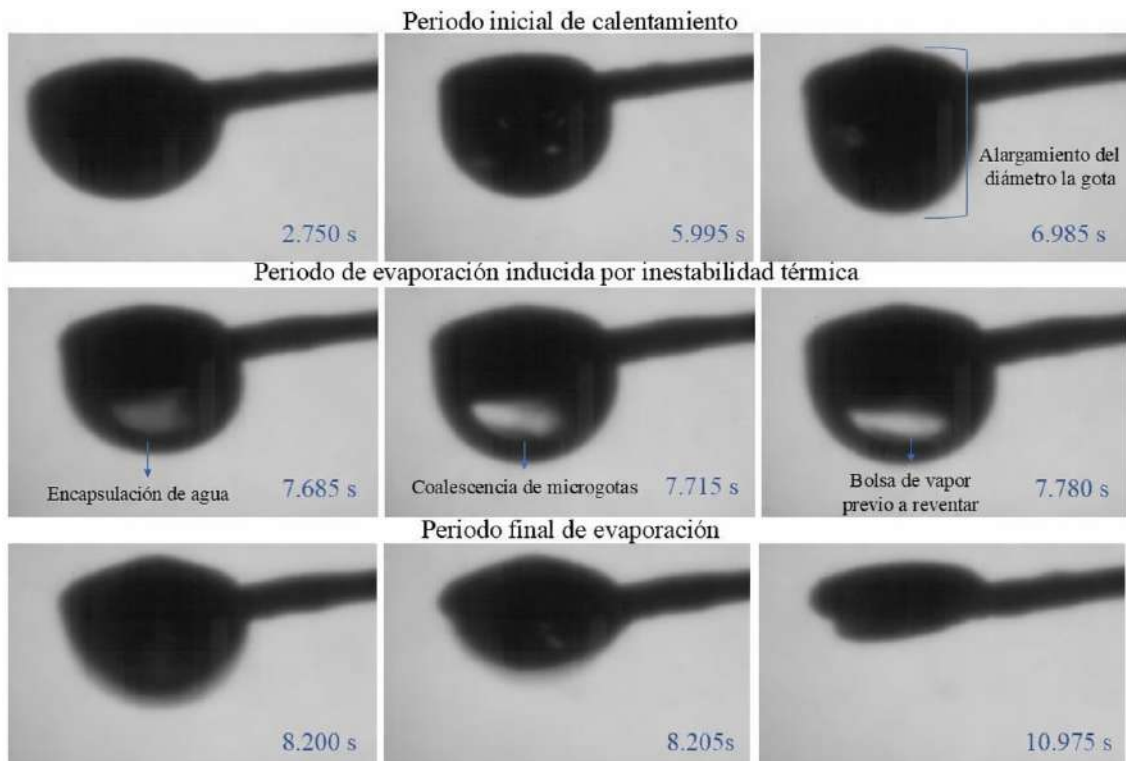


FIGURA 5.14: Secuencia fotográfica de las tres etapas del proceso de evaporación de la gota WCO100 a 350 °C.

Finalmente, tras la ruptura de las bolsas de vapor internas, la curva entra en el periodo final de evaporación, caracterizado por una disminución sostenida y relati-

vamente uniforme del diámetro. En esta fase, predominan los compuestos de mayor peso molecular y alto punto de ebullición, lo que confiere a la evaporación un comportamiento cuasi estable hasta la completa desaparición de la gota.

En la Figura 5.15, se comparan dos repeticiones del comportamiento de evaporación de CME100 a día 0 de almacenamiento frente a la muestra envejecida 150 días. Se observa una inestabilidad termo-física inicial claramente presente solo en la muestra almacenada, lo que sugiere que la degradación inducida por la humedad tiene un rol determinante en el comportamiento de evaporación.

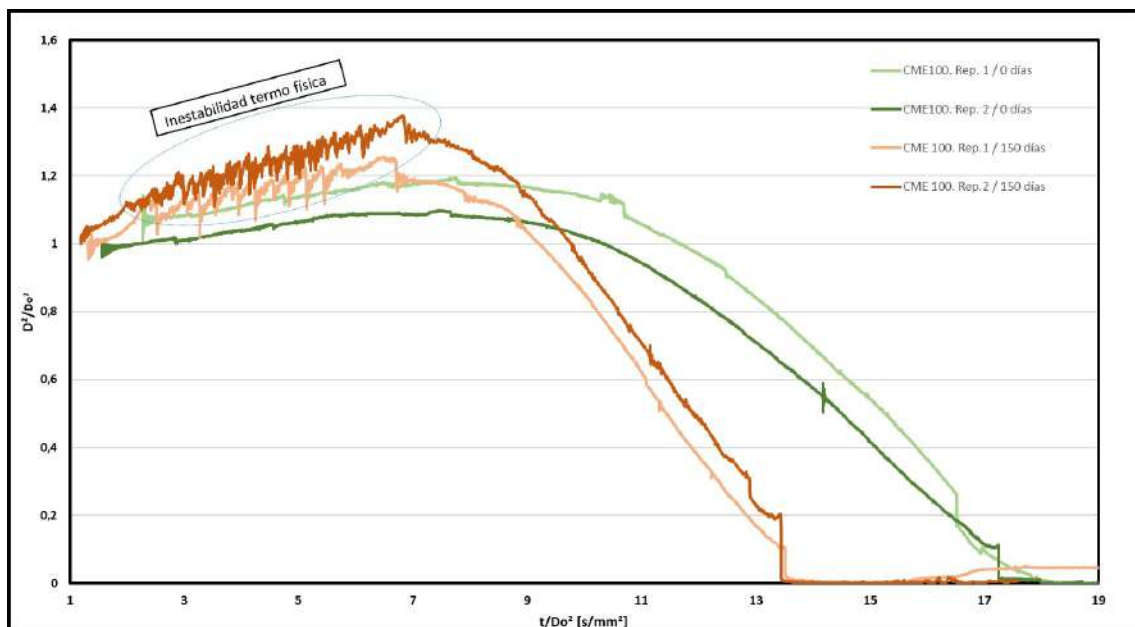


FIGURA 5.15: Curvas comparativas de evaporación a 350 °C de CME100 antes y después del almacenamiento.

Con el fin de comprobar esta hipótesis, se realizó un experimento exploratorio mostrado en la Figura 5.16. Se añadió agua a una muestra de CME100 del día 0 de almacenamiento que había sido almacenada bajo refrigeración para evitar su oxidación. Luego de emulsificar y decantar, se evaluó nuevamente la evaporación.

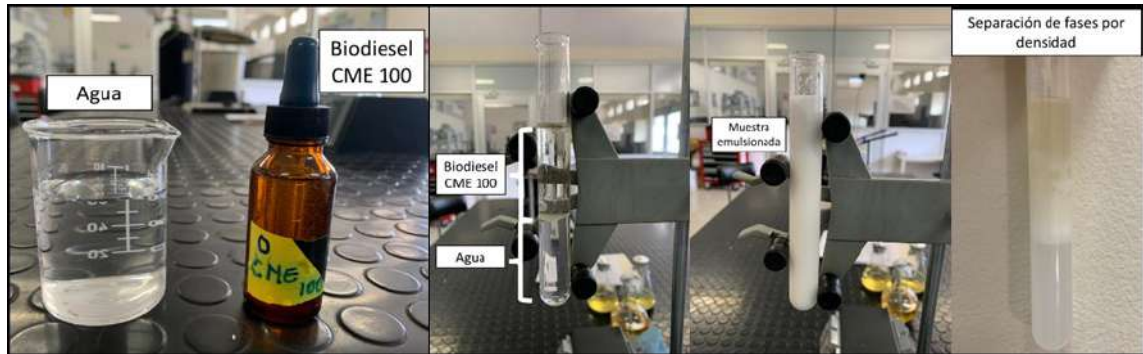


FIGURA 5.16: Muestra CME100 tras la emulsificación con agua y su posterior decantación.

Los resultados, presentados en la Figura 5.17, muestran inestabilidades similares a las de la muestra envejecida, confirmando que la presencia de agua es el detonante directo de las micro explosiones observadas en las curvas del día 150.

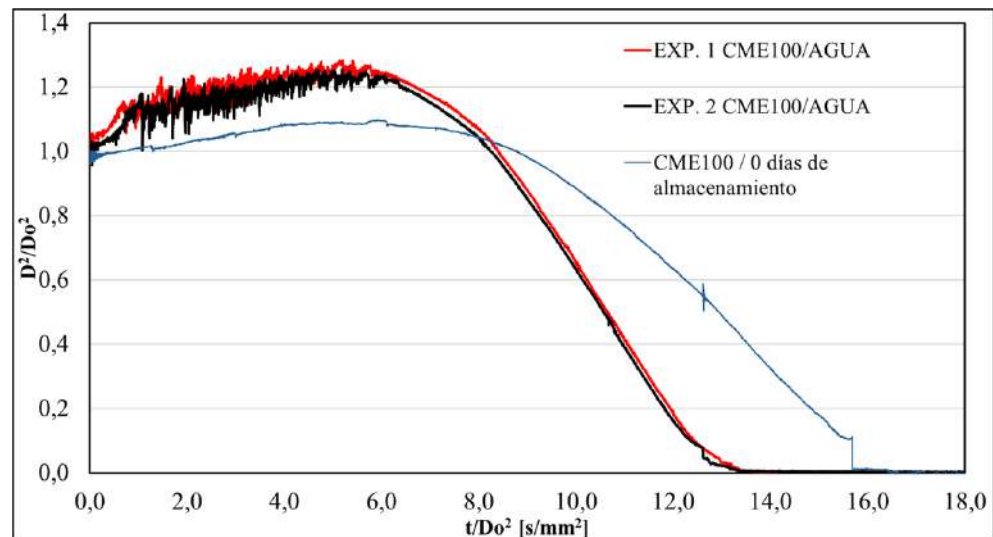


FIGURA 5.17: Comportamiento de la muestra CME100 con agua añadida evidenciando inestabilidades.

Los resultados coinciden con estudios previos. Cheng et al. [80] demostraron que mezclas FAME-agua generan micro explosiones intensas al alcanzar el sobrecalentamiento, aumentando la atomización secundaria y acelerando la evaporación. De for-

ma similar, Syed et al. [81] mostraron que emulsiones agua–biodiésel producen burbujas internas que colapsan violentamente, optimizando la mezcla aire–combustible y mejorando la combustión.

En conjunto, los resultados experimentales y la evidencia bibliográfica confirman que el envejecimiento bajo condiciones severas de humedad y temperatura induce efectos combinados de oxidación e hidratación que modifican significativamente la cinética de evaporación. Las curvas del día 150 presentan mayores tiempos de evaporación, pendientes más bajas y mayor inestabilidad, reafirmando que la degradación química y la incorporación de agua alteran de manera determinante la evaporación de las gotas sometidas a altas temperaturas.

## CAPÍTULO 6

# CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

---

*Este capítulo presenta las conclusiones principales de la investigación, centradas en los efectos de la degradación térmica y oxidativa sobre la composición, las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento evaporativo de los biocombustibles estudiados. A partir del análisis comparativo entre biodiésel puros y sus mezclas, se resumen los cambios estructurales y funcionales más relevantes observados durante el almacenamiento. Finalmente, se proponen líneas de trabajo futuro orientadas a profundizar en estos procesos y a evaluar sus implicaciones en aplicaciones de combustión real.*

## 6.1 CONCLUSIONES

El análisis de la composición de ácidos grasos durante 150 días de almacenamiento permitió identificar una evolución química claramente diferenciada entre las muestras de higuera (CME) y las de aceites usados de cocina (WCO), así como entre los combustibles puros y sus mezclas. En términos generales, todas evidenciaron degradación oxidativa que modificó la distribución relativa de SFA, MUFA y PUFA, aunque la magnitud y dirección de estos cambios dependieron de la materia prima y del nivel inicial de insaturación.

En las muestras de CME, caracterizadas por un contenido inicial de 88.63 % de monoinsaturados y 8.31 % de poliinsaturados, los cambios durante los primeros 120 días fueron graduales. Los ácidos grasos saturados pasaron de 3.10 a 3.84 %, los monoinsaturados aumentaron suavemente de 88.59 a 90.83 %, y los poliinsaturados disminuyeron de 8.31 a 5.33 %. Estas variaciones muestran una alteración lenta y sostenida de la composición, sin cambios abruptos en esta etapa.

Al llegar al día 150 se presentaron incrementos notorios en la fracción saturada, especialmente en CME100, donde los valores subieron de 3.84 a 7.50 %, un aumento significativo en un periodo corto. Este comportamiento refleja la ruptura acelerada de dobles enlaces y la formación de compuestos más estables propios de las etapas avanzadas de autooxidación. En CME10, tanto los saturados como los poliinsaturados aumentaron simultáneamente, lo que indica la acumulación temporal de compuestos oxigenados multi insaturados antes de su degradación térmica final.

Las muestras de WCO, inicialmente ricas en PUFA —como en WCO100, donde alcanzan 49.34 % presentaron la degradación más intensa. En esta muestra, el incremento sostenido de los saturados, que pasaron de 22.86 a 52.50 %, junto con la reducción progresiva de los monoinsaturados de 27.80 a 19.60 % y de los poliinsaturados de 49.34 a 27.90 %, evidencia un consumo acelerado de dobles enlaces y la formación de hidroperóxidos que posteriormente se descomponen en aldehídos, áci-

dos y polímeros. En las mezclas WCO20 y WCO10 se identificaron fluctuaciones aún más marcadas: en WCO20 las variaciones alcanzaron amplitudes de 3.4 puntos porcentuales en los saturados, 4.1 en los monoinsaturados y 4.4 en los poliinsaturados; mientras que en WCO10 las oscilaciones fueron más extremas, llegando a 3.5 puntos en los saturados, 10.3 en los monoinsaturados y 9.1 en los poliinsaturados. Estas oscilaciones amplias son indicativas de sistemas altamente reactivos bajo condiciones de calor y humedad, donde los intermediarios de oxidación aparecen y colapsan en escalas de tiempo muy cortas, generando perfiles cromatográficos inestables.

Este comportamiento se ve reforzado por la presencia de coalescencia en los cromatogramas, donde múltiples picos correspondientes a hidroperóxidos secundarios, epóxidos y compuestos carbonílicos tienden a aproximarse o fusionarse parcialmente debido a tiempos de retención similares. La coalescencia refleja la superposición de especies transitorias que no alcanzan a estabilizarse antes de transformarse en productos de degradación más avanzados, lo que concuerda con las fluctuaciones observadas en la composición de ácidos grasos de WCO20 y WCO10.

La evolución de la concentración de ácidos grasos coincide con los cambios registrados en las demás variables analizadas. La reducción de los poliinsaturados y monoinsaturados se refleja directamente en la caída del índice de yodo, que en WCO100 descendió de 92.61 a 78.84 g  $I_2$  por cada 100 g, lo que representa una disminución del 15%. La formación y posterior descomposición de hidroperóxidos se relaciona con los incrementos observados en el índice de peróxidos, que alcanzó valores de hasta 21.78 meq  $O_2$  por kilogramo en WCO20 y 11.800 meq  $O_2$  por kilogramo en CME100. Estos procesos también justifican los aumentos en densidad y viscosidad, asociados a la aparición de polímeros y compuestos de mayor masa molecular. En CME100, la densidad pasó de 929.70 a 931.53 kg/ $m^3$  y la viscosidad aumentó de 15.98 a 17.04 cSt, equivalente a un incremento del 6.63%. En WCO100 se observó un aumento de densidad de 887.52 a 891.99 kg/ $m^3$ , mientras que la viscosidad se mantuvo prácticamente constante, con un valor inicial de 5.10 cSt y final de 5.08 cSt.

Asimismo, la reducción del poder calorífico fue evidente en los biodiésels puros: en CME100 disminuyó de 37.02 a 36.86 MJ/kg, lo que representa una caída del 0.43 %, mientras que en WCO100 pasó de 39.62 a 39.29 MJ/kg, equivalente a una reducción del 0.83 %. En contraste, las mezclas con diésel presentaron ligeras mejoras por efecto de la dilución; en CME10, por ejemplo, el poder calorífico aumentó de 43.96 a 44.46 MJ/kg, lo que corresponde a un incremento del 1.14 %.

El estudio del proceso de evaporación de gota de CME, WCO y sus mezclas con diésel permitió identificar con precisión la influencia de las propiedades fisicoquímicas iniciales y de los cambios inducidos por el envejecimiento. La normalización de los datos aseguró repetibilidad y comparabilidad entre formulaciones.

En el Día 0, los resultados a 350 °C mostraron diferencias claras entre combustibles puros y mezclas, dominadas por la viscosidad, densidad, grado de insaturación y entalpía de vaporización. El CME100 presentó la evaporación más lenta por su elevada viscosidad y alto punto de ebullición, mientras que el WCO100 evaporó más rápido debido a su menor viscosidad y mayor insaturación. Las mezclas con diésel redujeron viscosidad y densidad, acelerando la evaporación, especialmente en CME10 y WCO10. Todas mostraron evaporación fraccionada por la volatilización preferencial del diésel y la persistencia de ésteres pesados.

A 300 °C, la evaporación se ralentizó y las diferencias entre los combustibles analizados se redujeron, por lo que esta temperatura no resultó adecuada para distinguir los efectos de la degradación entre el Día 0 y el Día 150.

Tras 150 días, el análisis a 350 °C mostró desplazamientos hacia tiempos mayores y pendientes menos pronunciadas, reflejo de una disminución de la constante de evaporación  $K$ . Las inestabilidades iniciales en las curvas se explican por subproductos de oxidación y agua absorbida, capaces de provocar micro explosiones que alteran la estructura de la gota. El caso de CME100 fue notable: la presencia de agua favoreció micro explosiones que mejoraron la atomización y aceleraron la evaporación, reduciendo el tiempo total respecto al Día 0 pese a la formación de compuestos más

pesados.

## 6.2 TRABAJOS FUTUROS

A partir de los resultados obtenidos, se identifican diversas líneas de investigación que permitirían profundizar en la comprensión del comportamiento del biodiésel durante su almacenamiento. En primer lugar, sería pertinente extender el estudio a periodos mayores a 150 días y evaluar condiciones ambientales variables que representen escenarios reales de almacenamiento en campo, incluyendo ciclos térmicos, exposición a radiación solar, variaciones de humedad y presencia de impurezas asociadas a sistemas industriales. Tales condiciones permitirían determinar con mayor precisión la vida útil del biodiésel y los umbrales críticos de degradación para cada tipo de materia prima.

Otra línea de interés consiste en estudiar la influencia de aditivos antioxidantes, sequestrantes de radicales libres o mejoradores de estabilidad termo-oxidativa. Evaluar diferentes concentraciones, mecanismos de interacción y compatibilidad con mezclas CME/WCO permitiría determinar estrategias efectivas para extender la vida útil del biodiésel bajo condiciones climáticas severas de almacenamiento.

De igual manera, investigaciones futuras deberían evaluar el desempeño en motor de las muestras degradadas. Ensayos en sistemas de inyección, pruebas de atomización y combustión controlada permitirían obtener evidencia directa sobre el impacto real que ejercen los cambios estructurales provocados por la degradación, entre ellos el aumento de compuestos saturados, la formación de polímeros y la reducción progresiva de insaturaciones. Estos procesos pueden afectar parámetros de operación, la eficiencia térmica y las emisiones del motor.

Finalmente, sería relevante integrar modelos predictivos basados en aprendizaje automático que correlacionen composiciones iniciales, condiciones de almacenamiento y evolución termo-fisicoquímica. Este tipo de aproximación permitiría anticipar la

---

degradación del combustible, optimizar su manejo logístico y definir criterios de calidad más ajustados a cada materia prima. En conjunto, estas líneas de investigación abrirían el camino para un entendimiento más completo de la estabilidad del biodiésel y para el desarrollo de estrategias que garanticen su confiabilidad en aplicaciones energéticas reales.

APÉNDICE A

ANEXOS

---

## A.1 PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DEL ÍNDICE DE ABSORCIÓN DE YODO SEGÚN EL MÉTODO OFICIAL AOAC 920.159.

La norma AOAC 920.159 describe el método para determinar el índice de yodo en grasas y aceites, un parámetro que mide el grado de insaturación de estos compuestos. Este índice representa la cantidad de yodo (en gramos) que puede reaccionar con 100 g de grasa o aceite.

**Objetivo:** Analizar el índice de yodo en aceite y grasas de origen animal y vegetal, incluyendo productos refinados, semirrefinados y crudos.

### **Materiales y equipos.**

- Solución Wijs (\* La solución Wijs está disponible comercialmente)
- Tiosulfato de sodio 0.1 N ( $Na_2S_2O_3$ )
- Yoduro de potasio (KI)
- Dicromato de Potasio ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Almidón
- Cloroformo ( $CHCl_3$ )
- Agua destilada.
- Plancha Corning.
- Balanza Gravimétrica
- Matraces Erlenmeyer 500 ml
- Pipetas graduadas

- Bureta 50 ml
- Vaso precipitado 80, 100 y 600 ml
- Probetas 50 y 100 ml
- Soporte de titulación

### Procedimiento

1. Pesar la muestra de acuerdo con el valor de Yodo esperado según la Tabla adaptada de la norma AOAC 920.159.

Valor de Yodo	Porción de la muestra [g]	Tolerancia[mg]
3	10.58-8.46	±0.5
10	3.17-2.54	0.2
20	1.59-1.27	0.2
40	0.79-0.63	0.2
80	0.40-0.32	0.2
120	0.26-0.21	0.1
160	0.20-0.16	0.1
200	0.16-0.13	0.1



FIGURA A.1: Peso de la muestra

2. Pasar la muestra a un matraz Erlenmeyer de 500 ml y añadir 10 ml de  $CHCl_3$ , para después agregar 25 ml de la solución Wijs mediante una pipeta preferentemente de 25 ml para mayor precisión, homogenizar la mezcla durante la adición de la solución Wijs.



FIGURA A.2: Mezcla de la muestra de biodiésel con proporciones de  $CHCl_3$ , solución Wijs

3. Para la estandarización en un matraz Erlenmeyer de 500 ml preparar 10 ml de  $CHCl_3$  y 25 ml de solución Wijs, sin muestra para la determinación de yodo añadido a cada prueba (Identificado como Blanco).
4. Reposar la(s) muestras en conjunto con el blanco en la oscuridad durante un tiempo de 30 min.



FIGURA A.3: Almacenamiento de las muestras en la oscuridad

5. Preparar la solución KI al 15% (15 g KI por 100 ml de agua destilada) según la cantidad necesaria para el total de las muestras a realizar.



FIGURA A.4: Pesaje y preparación de KI

6. Preparar 0.2 g de almidón con agua destilada (2 ml de agua fría y 25 ml de agua bien caliente).

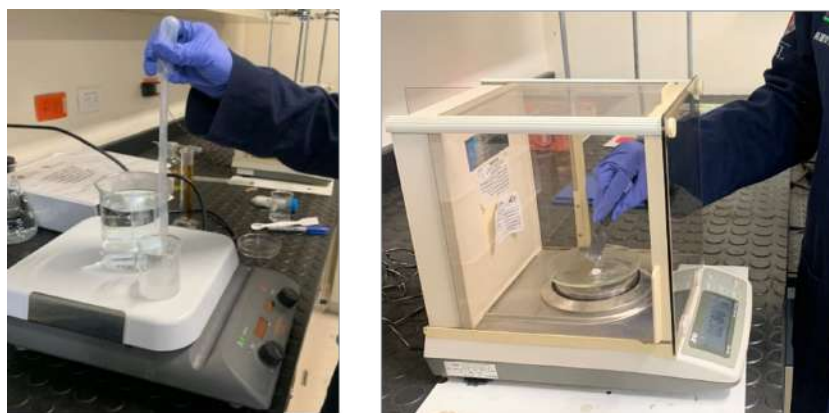


FIGURA A.5: Pesaje y preparación de Almidón

7. Una vez pasados los 30 minutos se procede con la titulación, para ello se agrega 10 ml de KI a cada muestra y 100 ml de agua destilada hervida y previamente enfriada.



FIGURA A.6: Mezcla de KI y agua destilada con la muestra

8. En una bureta de 50 ml añadir  $Na_2S_2O_3$  0.1 N estandarizada, para posteriormente titular las muestras.



FIGURA A.7: Tiosulfato de sodio estandarizada en la bureta

9. Para la titulación se procede con la adición de  $Na_2S_2O_3$  poco a poco en las muestras, hasta pasar de un color rojo vino a un amarillo paja, una vez obtenido el color amarillo, añadir unas gotas de almidón, lo cual provocará un tinte morado oscuro, continuar con la titulación por goteo hasta cambiar de morado

oscuro a un azul-morado transparente.

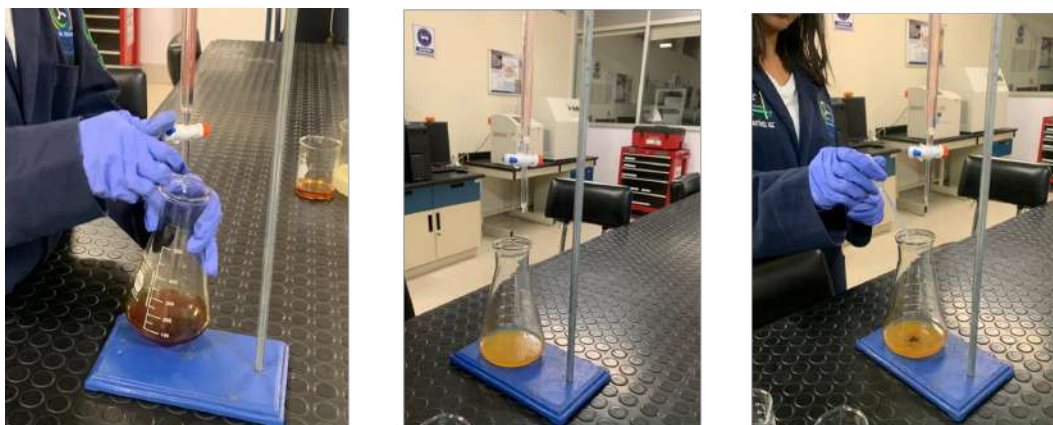


FIGURA A.8: Titulación de las muestras con  $Na_2S_2O_3$ , Cambio de color de la muestra de rojo vino a amarillo paja, Adición del almidón a la muestra



FIGURA A.9: Titulación de la muestra para neutralizar el color morado oscuro, Cambio de color de la muestra de morado a azul transparente

10. Registrar la lectura inicial y final del Tiosulfato de sodio, para obtener el volumen total utilizado para la titulación del blanco y de cada muestra.

FECHA	26/11/2024	26/11/2024	27/11/2024	27/11/2024	27/11/2024
HORA DE INICIO			17:01	17:01	17:01
HORA DE FINALIZACIÓN			18:30	18:30	18:30
ID MUESTRA	B100_1	B100_2	B100_3	B100_4	B100_5
MASA [g]	2.12	1.04	0.2	0.25	0.3
Gasto de Solución Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ml]	1.9	2.6	29.8	27.7	22.3
Normalidad	0.10498	0.10498	0.10498	0.10498	0.10498
Constante equivalente del Yodo	12.69	12.69	12.69	12.69	12.69
Gasto Blanco	48	48	49.5	49.5	49.5
II [Ilg/100g mta]	28.96946098	58.1564467	131.22349	116.16942	120.78778

11. La determinación del Índice de Yodo de cada muestra se realiza mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$\frac{II_{gI}}{100g_{mta}} = \frac{(V_B - V_m)(M_{Na_2S_2O_3})12.69}{g_{mta}} \quad (A.1)$$

Donde

$V_B$  = Gasto de  $Na_2S_2O_3$  para la titulación del blanco

$V_m$  = Gasto de  $Na_2S_2O_3$  para la titulación de la muestra

$M_{Na_2S_2O_3}$  = Molaridad de Tiosulfato de sodio

$g_{mta}$  = Peso (g) de la muestra.

12.69 Constante equivalente de Yodo (127/10)

12. Reportar los resultados de la siguiente manera:

Concepto	Método	Valor	Unidades
Índice de Yodo	AOAC 920.159	<b>Reportar</b>	$gl_2/100g$

### Estandarización de la Solución $Na_2S_2O_3 \approx 0.1N$

1. Disolver 25 g de  $Na_2S_2O_3$  en 1 L de Agua para tener una solución  $\approx 0.1 N$
2. Para estandarizar la solución agregar 0.12 g de  $K_2Cr_2O_7$  en agua destilada.

3. Agregar 10 ml de KI al 15 % y 5 ml HCl.
4. Titular con  $Na_2S_2O_3 \approx 0.1$  N hasta visualizar un color verde botella.
5. Agregar almidón 1 % y titular hasta visualizar un color azul-verde y registrar el volumen gastado.
6. Determinar la  $M$   $Na_2S_2O_3$  mediante la siguiente ecuación:

$$M_{Na_2S_2O_3} = \frac{0,12 K_2Cr_2O_7}{0.49 (ml \text{ gastados})} \quad (A.2)$$

## A.2 PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE PERÓXIDO CONTENIDO EN ACEITES Y GRASAS MEDIANTE EL MÉTODO OFICIAL AOAC 965.33

La norma AOAC 965.33 es un procedimiento por titulación utilizado para determinar el valor de peróxidos en grasas y aceites. El valor de peróxido es un indicador de oxidación y se expresa como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de muestra.

**Objetivo** :Analizar el índice de peróxido en grasas y aceites de origen animal y vegetal, incluyendo productos refinados, semirrefinados y crudos.

### **Materiales y equipos**

- Yoduro de potasio (KI)
- Dicromato de Potasio. ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Almidón
- Cloroformo ( $CHCl_3$ )
- Tiosulfato de sodio 0.02 N. ( $Na_2S_2O_3$ )
- Yoduro de potasio (KI)
- Dicromato de Potasio. ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Almidón
- Cloroformo ( $CHCl_3$ )
- Ácido Acético
- Agua destilada.

- Plancha Corning.
- Balanza Gravimétrica.
- Matraces Erlenmeyer 500 ml.
- Pipetas graduadas.
- Bureta 50 ml.
- Vaso precipitado 80, 100 y 600 ml.
- Probetas 50 y 100 ml.
- Soporte de titulación

### Procedimiento:

1. Pesar 3 muestras por cada prueba a realizar de aproximadamente de 25 g.



FIGURA A.10: Pesaje de muestras para la determinación del contenido de peróxido

2. Realizar la preparación de la mezcla 3:2 (v/v) ácido acético – cloroformo considerando que a cada muestra se le añadirán 30 ml de esta preparación, es decir, para 3 muestras, se requerirá 90 ml (54:36 ml) de solución ácido acético-cloroformo.



FIGURA A.11: Preparación de 54 ml de ácido acético para la solución 3:2 ácido acético-cloroformo.



FIGURA A.12: Preparación mezcla 3:2 (v/v) ácido acético-cloroformo

3. Preparar la solución saturada de yoduro de potasio (KI), con agua destilada fresca previamente hervida, disolver yoduro de potasio hasta que la mezcla quede saturada, considerar al momento de preparar, que para cada muestra, se requerirá 0.5 ml de esta solución.



FIGURA A.13: Preparación de solución saturada de Yoduro de Potasio.

4. Preparar la solución de almidón añadiendo 1% de almidón según el total de agua destilada a preparar. Es decir, mezclar 0.2 g de almidón a 2 ml de agua

fría, y después agregar 25 ml de agua caliente.



FIGURA A.14: Preparación solución de almidón

5. Preparar la solución tiosulfato de sodio 0.02 N para la titulación, añadir 4 partes de solución de agua destilada a 1 parte de solución tiosulfato de sodio 0.1 N.
6. Una vez preparadas todas las soluciones para la evaluación del contenido de peróxido, añadir a cada muestra 30 ml de la solución de ácido acético – cloroformo (3:2 v/v).



FIGURA A.15: Agregar la solución ácido acético-cloroformo a la muestra para la determinación de contenido de peróxido

7. Agregar 0.5 ml de KI saturado a la muestra con el ácido acético y cloroformo. Agitar por 1 minuto..



FIGURA A.16: Adición de 0.5 ml de solución KI saturado a la muestra

8. Después de agitar la muestra durante 1 minuto, agregar 30 ml de agua destilada hervida y enfriada, para después agregar 1 ml de almidón, logrando que la muestra cambie de color de amarillo a café-morado.



FIGURA A.17: Cambio de color de la muestra, debido a la adición de almidón a la mezcla

9. Titular la mezcla con Tiosulfato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0.02 N, el cual fue añadido a una bureta graduada de 50 ml. Agregar la solución a la muestra, mediante goteo, hasta que el color café-morado se neutralice y la muestra vuelva a un

coloramarillo.



FIGURA A.18: Titulación de la muestra para la determinación del contenido de peróxido

10. Registrar el gasto volumétrico de tiosulfato de sodio, utilizado para neutralizar el color de la mezcla, para después realizar los cálculos necesarios para evaluar el contenido de peróxido reportados como como miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de muestra.

$$IP \text{ meq } O_2/kg = \frac{(V_m)(M)1000}{g_{mta}} \quad (\text{A.3})$$

Donde

$V$  = ml de  $Na_2S_2O_3$  utilizado para neutralizar la muestra.

$M$  = molaridad de  $Na_2S_2O_3$ .

$g_{mta}$  = gramos de la muestra utilizada

11. Reportar los resultados de la siguiente manera:

Concepto	Método	Valor	Unidades
Valor de Peróxido	AOAC 965.33	<b>Reportar</b>	<i>meq/kg</i>

### Estandarización de la Solución $Na_2S_2O_3 \approx 0.02N$

1. Para estandarizar la solución agregar 0.025 g de  $K_2Cr_2O_7$  en agua destilada.
2. Agregar 10 ml de KI al 15 % y 5 ml HCl.
3. Titular con  $Na_2S_2O_3 \approx 0.02 N$  hasta visualizar un color verde botella.
4. Agregar almidón 1 % y titular hasta visualizar un color azul-verde y registrar el volumen gastado.
5. Determinar la  $M$   $Na_2S_2O_3$  mediante la siguiente ecuación:

$$M_{Na_2S_2O_3} = \frac{.025g \ K_2Cr_2O_7}{0.049 * (ml \ gastados)} \quad (A.4)$$

### A.3 PROCEDIMIENTO PARA EL MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA DENSIDAD, DENSIDAD RELATIVA, GRAVEDAD API DEL PETRÓLEO Y PRODUCTOS DEL PETRÓLEO LÍQUIDO POR EL MÉTODO DEL HIDRÓMETRO SEGÚN NORMA ASTM D-1298.

**Objetivo** :Determinación por laboratorio de la densidad, densidad relativa (gravedad específica) o gravedad API del petróleo, productos del petróleo y sus derivados, utilizando un hidrómetro de vidrio.

**Resumen** Los valores medidos con un hidrómetro se obtienen ya sea a una temperatura de referencia o a una temperatura conveniente, y posteriormente se corrigen a la temperatura de referencia utilizando las Tablas de Medición de Petróleo. Cabe señalar que los resultados obtenidos con la temperatura de referencia corresponden a lecturas del hidrómetro y no a mediciones directas de densidad. Los valores determinados de densidad, densidad relativa o gravedad API pueden ser convertidos a sus equivalentes en otras unidades y temperaturas de referencia alternas mediante el uso de las mismas tablas de medición de petróleo.

#### **Materiales y equipos**

- Hidrómetro de vidrio graduado para densidad relativa conforme especificaciones ASTM E-100 ISO 650.
- Probeta graduada de vidrio 250 ml.
- Termómetro Brannan (-10°C a 260°C).

#### **Procedimiento:**

1. Previamente a la determinación de la densidad, se asegura que la temperatura de la muestra sea la adecuada para garantizar la fluidez de ésta, sin causar volatilidad de sus componentes livianos o la formación de ceras dentro de la muestra.
2. Previo al análisis de deberá verificar la certificación de calibración de termómetros e hidrómetros a utilizar para garantizar la veracidad de las mediciones.



FIGURA A.19: Verificación de hidrómetros

3. Transferir la muestra a la probeta graduada de vidrio con una temperatura estabilizada, procurando no generar salpicaduras y evitando la formación de burbujas de aire en el interior de la muestra.

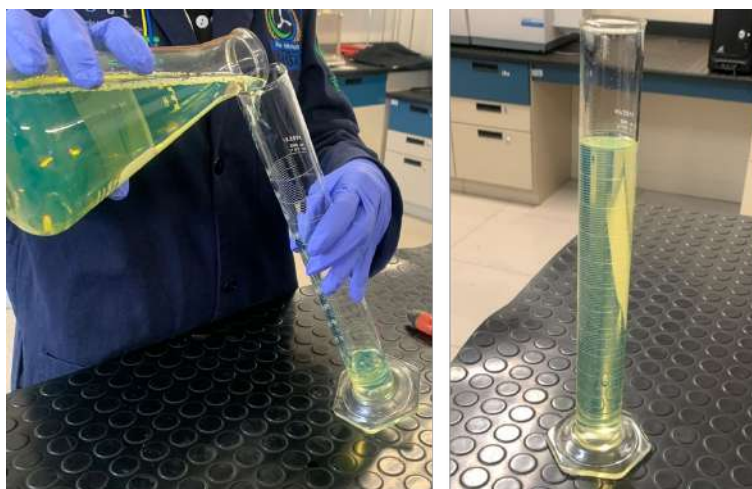


FIGURA A.20: Traspaso de la muestra a probeta graduada de 250 ml

4. En caso de que haya formación de burbujas en la superficie de la muestra remuévalas tocando ligeramente con un papel filtro limpio antes de introducir el hidrómetro.



FIGURA A.21: Eliminación de burbujas en la parte superior de la muestra.

5. Colocar la probeta en posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire y en donde la temperatura de los alrededores no oscile más de  $2^{\circ}\text{C}$  durante la realización de la muestra, en caso de no lograr que la temperatura de los alrededores no oscile, utilizar un baño térmico para mantener la muestra a temperatura constante.

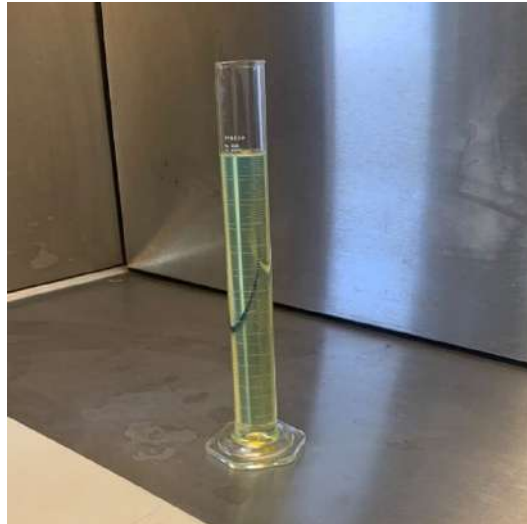


FIGURA A.22: Realizar la prueba en un lugar sin corrientes de aire.

6. Introducir el termómetro a la muestra e inducir movimientos verticales y giratorios para asegurar una temperatura y densidad uniforme. Registrar la temperatura de la muestra lo más cercano a  $0.1^{\circ}\text{C}$  y retire el termómetro una vez registrado el valor.



FIGURA A.23: Registro de temperatura de la muestra.

7. Introducir el hidrómetro apropiado hasta el nivel del líquido y soltarlo ligera-

mente con un movimiento giratorio permitiendo que éste llegue a su posición de equilibrio evitando mojar el tronco que queda por encima del nivel donde flota, sin tocar las paredes de la probeta.



FIGURA A.24: Colocar el hidrómetro en la muestra girándolo levemente y sin tocar las paredes de la probeta.

8. Permitir el tiempo suficiente para que el hidrómetro alcance el estado de reposo. En caso de ser necesario retirar cualquier burbuja generada con un papel filtro limpio.



FIGURA A.25: Estabilización del hidrómetro.

9. Cuando el hidrómetro alcance el estado de reposo sin tocar las paredes de la probeta, se procede a tomar la lectura de la escala del hidrómetro.

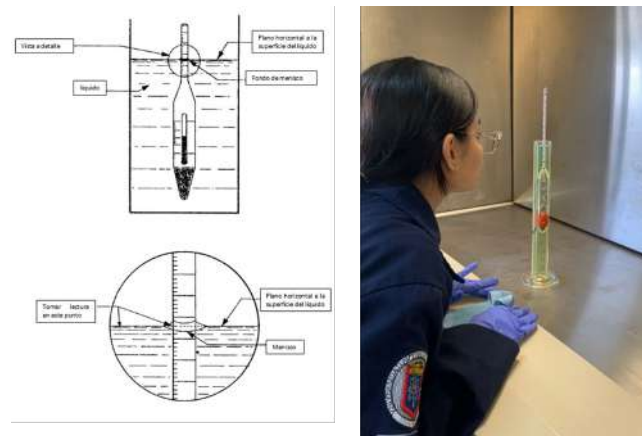


FIGURA A.26: Lectura de los valores de densidad relativa con hidrómetro.

10. Inmediatamente después de registrar la lectura, procedemos a retirar el hidrómetro e introducir nuevamente el termómetro para asegurar que la temperatura de la muestra no haya cambiado más de  $0.1^{\circ}\text{C}$  con respecto a la inicial. En caso de haber una diferencia mayor, repetir el ensayo desde el paso 7.



FIGURA A.27: Toma de la temperatura al finalizar la lectura de la densidad.

11. Corregir el valor medido en la escala del hidrómetro utilizando las tablas adecuadas establecidas en las tablas de Medición de Petróleo ASTM D1250.

MATERIAL	DENSIDAD	DENSIDAD RELATIVA	° API
	15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	60/60°F	
Petróleo Crudo	53A	23B	5A
Productos de Petróleo	53B	23B	5B
Aceites Lubricantes	53D	-	5D

**\*Nota:** Para la conversión de unidades sea Gravedad específica o °API se utilizará la fórmula:

$$API = \frac{141.5}{GE} - 131.5 \quad (A.5)$$

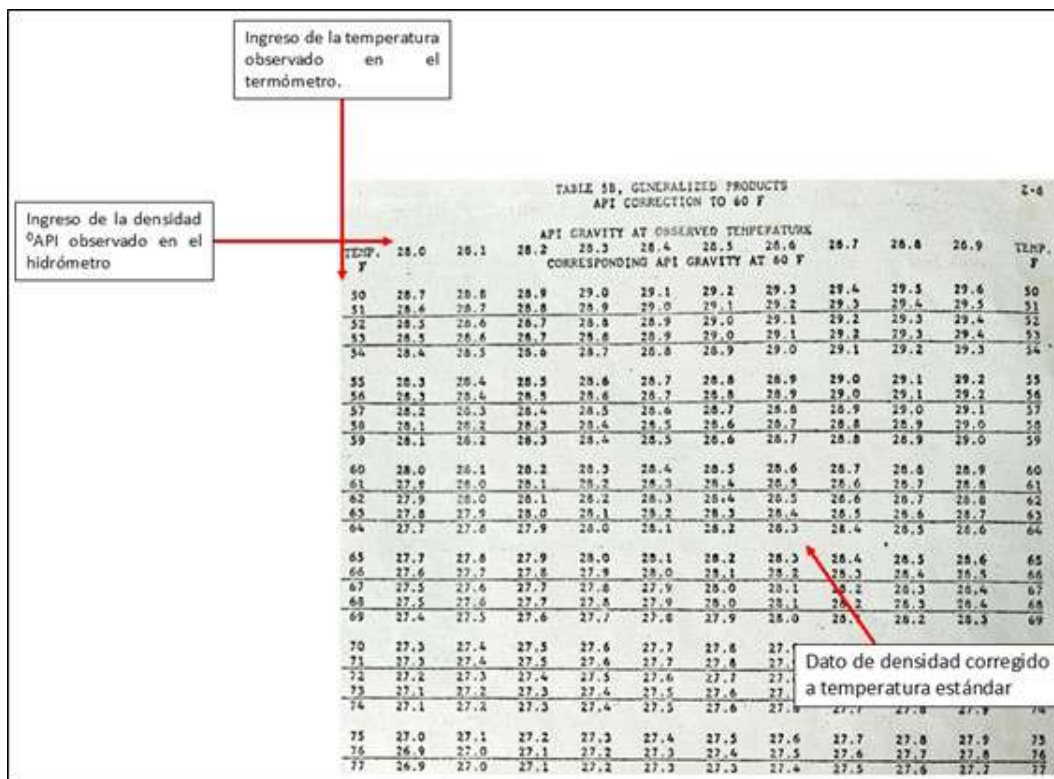


FIGURA A.28: Corrección de los valores obtenidos mediante las Tablas de Medición del petróleo

- Reportar los valores de Densidad, Densidad Relativa y Gravedad API con sus respectivas unidades, asegurando que la temperatura de referencia a la cual se hicieron se hicieron las correcciones sea mencionada.

CONCEPTO	Método	Valor	Unidades
Gravedad API a 60°F (15.6°C)	ASTM D1298	REPORTE	°API
Densidad Relativa (15.6/15.6°C)	ASTM D1298	REPORTE	-
Densidad a 15.6°C	ASTM D1298	REPORTE	Kg/m <sup>3</sup>

## A.4 PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA VISCOSIDAD CINEMÁTICA DE LÍQUIDOS TRANSPARENTES SEGÚN LA NORMA ASTM D445.

**Objetivo** :Este método de prueba especifica los lineamientos para la obtención de la viscosidad cinemática de productos derivados del petróleo y líquidos transparentes. El principio de funcionamiento se basa en obtener la medida de tiempo que le toma a un volumen de líquido fluir libremente a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado.

### **Materiales**

- Baño térmico.
- Termómetro Brannan  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $260^{\circ}\text{C}$ .
- Viscosímetro Cannon-Fenske Routine (size 75)
- Cronómetro.
- Pipeta.
- Bomba de pipeta.

### **Procedimiento:**

1. Verificar que los equipos se encuentren en condiciones óptimas para su operación, es decir, limpios, y funcionales; además verificar si los instrumentos de medición se encuentran calibrados y certificados para la realización de la prueba.
2. Ajustar y mantener el baño térmico a la temperatura de prueba ( $40^{\circ}\text{C}$ ).



FIGURA A.29: Programación del baño térmico a la temperatura de prueba.

3. Colocar el termómetro dentro de baño térmico de manera vertical, asegurando que el termómetro se encuentre sumergido dentro del baño a la misma distancia de la muestra.



FIGURA A.30: Inmersión del termómetro dentro del baño térmico.

4. Seleccionar el tamaño del viscosímetro adecuado según la muestra a evaluar. Este debe estar limpio, seco y calibrado para la realización de la prueba. El tiempo del flujo no deberá ser inferior a 200s.



FIGURA A.31: Viscosímetro Cannon-Fenske Routine 150.

5. Sumergir el viscosímetro capilar dentro del baño térmico hasta el nivel especificado en el certificado de calibración del viscosímetro a utilizar. Y asegurar el que el viscosímetro este nivelado.

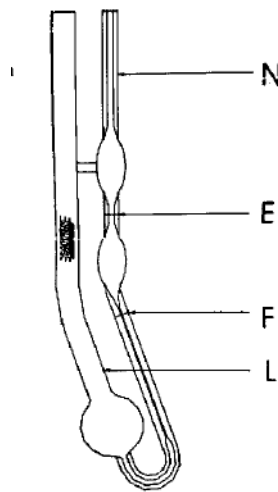


FIGURA A.32: Esquema de las partes del viscosímetro.

6. Para la evaluación de la viscosidad ingresar aproximadamente 10 ml de muestra dentro del viscosímetro utilizando una pipeta y dejarla reposar durante un tiempo donde se asegure que la muestra ha alcanzado la temperatura de prueba.



FIGURA A.33: Llenado del viscosímetro con la muestra.

7. Una vez reposada la muestra para alcanzar el equilibrio térmico con el baño, utilizar succión hasta que el volumen de muestra rebase mínimo 7 mm por encima de la línea E marcada.

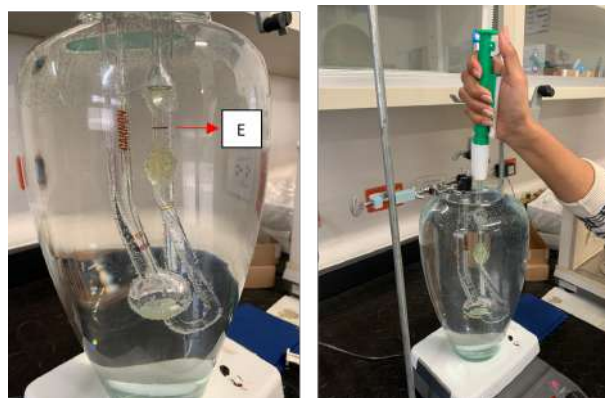


FIGURA A.34: Preparación de la muestra, para la toma de lectura de tiempo.

8. Dejar fluir libremente a través del tubo capilar y comenzar a tomar el tiempo con un cronometro que registre en segundos el tiempo con una precisión de 0.1 s. El registro deberá comenzar a correr inmediatamente cuando el fluido pasa por la línea E y deberá parar una vez alcanzada la línea F, ambas líneas se encuentran marcadas en el viscosímetro.

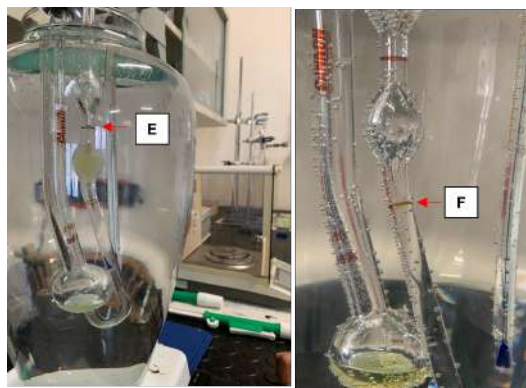


FIGURA A.35: Flujo de la sustancia a través del tubo capilar para la determinación de la viscosidad.

9. Si el tiempo de flujo se encuentra por debajo del estipulado en la Norma ASTM D445 (200 s), seleccionar un viscosímetro de un tubo capilar de menor tamaño y repetir la prueba.
10. Realizar dos repeticiones del registro de tiempo, y determinar las viscosidades de acuerdo con la ecuación:

$$v = C * t \tag{A.6}$$

Donde

$v$  = viscosidad cinemática ( $mm^2/s$  o cSt)

$C$  = constante de calibración del viscosímetro (dada por el certificado de calibración)

$t$  = tiempo de flujo en segundos.

11. Una vez determinado los dos resultados de viscosidad se reportará el promedio de la siguiente manera:

Concepto	Método	Valor	Unidades
Viscosidad cinemática a 40°C	ASTM D445	<b>Reportar</b>	$mm^2/s$

## A.5 PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DEL PODER CALORÍFICO EN BOMBA CALORIMÉTRICA MANUAL SEGÚN EL MÉTODO ASTM D 240-19.

**Objetivo:** Determinar el calor de combustión de hidrocarburos líquidos, cubriendo un rango de volatilidad que incluyen desde destilados ligeros hasta combustibles residuales.

### **Materiales**

- Bomba Calorimétrica Manuel PARR modelo 1341.
- Oxígeno.
- Termómetro 19-35 °C.
- Balanza Gravimétrica.
- Solución 0.0866 N NaOH
- Naranja de Metilo.
- Cable fusible Ni-Cr (Heat of combustion 1400 cal/g)
- Crisol
- Agua destilada.

### **Procedimiento:**

1. Verificar que la bomba calorimétrica, se encuentre limpia, en buen estado y calibrada según las especificaciones del fabricante y la norma ASTM D 240-19.

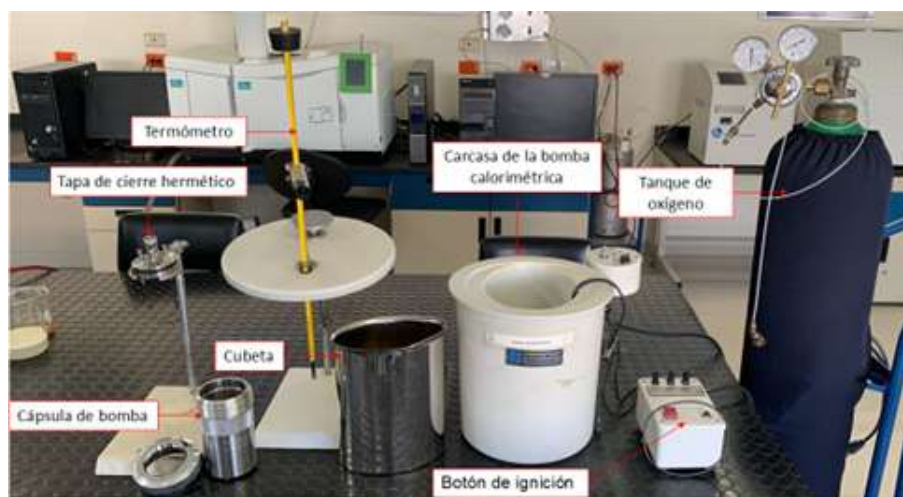


FIGURA A.36: Partes de la bomba calorimétrica.

2. Registrar el peso del crisol sin muestra para después añadir entre 0.9 y 1.1 g de muestra para introducirlo en la bomba calorimétrica

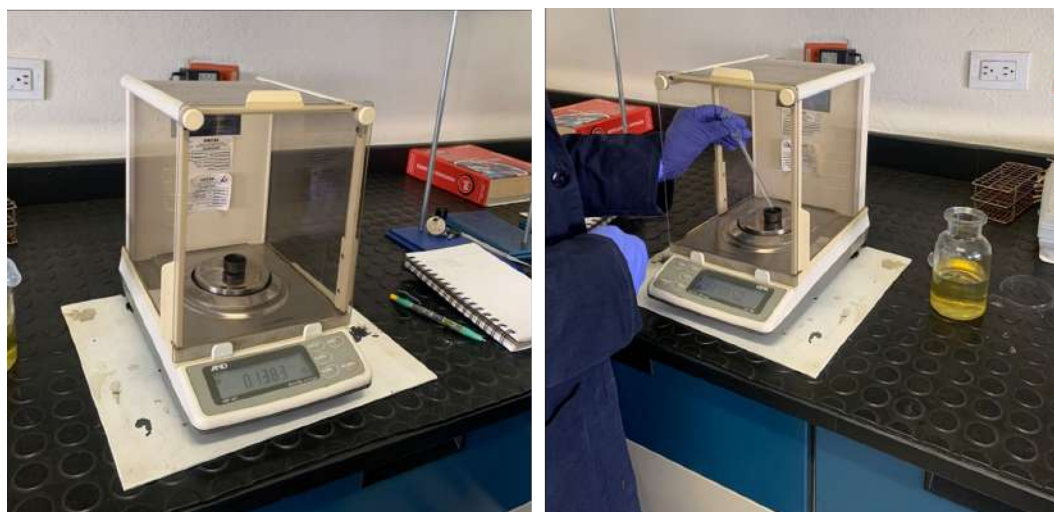


FIGURA A.37: Peso del crisol y la muestra.

3. Cortar y pesar 10 cm de alambre fusible aleación Cromo-Niquel (HC 1400 cal/g), para colocarlo en la tapa de la bomba calorimétrica, cuidado no tocar ninguna de las paredes del crisol y asegurando el contacto entre la muestra y el alambre fusible.



FIGURA A.38: Contacto del alambre fusible con la muestra.

4. Introducir el crisol dentro de la cápsula de la bomba de oxígeno y asegurar que la tapa este bien cerrada herméticamente.



FIGURA A.39: Presurización de la capsula con oxígeno.

5. Presurizar la bomba de oxígeno a 3000 kPa, verificando que no haya ninguna fuga de presión.



FIGURA A.40: Ensamblaje de la capsula de la bomba calorimétrica.

6. Pesar 2000 g de agua destilada en la cubeta portadora de la bomba de oxígeno.



FIGURA A.41: Peso del agua destilada (2000 g).

7. Una vez añadido el agua en la cubeta ingresarla en la carcasa de la bomba e ingresar el calorímetro dentro de la cubeta, asegurando que empate el círculo que se encuentra dentro de la carcasa con la parte inferior del calorímetro, asegúrese de utilizar las pinzas para introducir la bomba dentro de la tina.



FIGURA A.42: Introducción de la capsula dentro de la carcasa de la bomba.

8. Colocar los conectores para la generación de la ignición del alambre fusible en los orificios A y B de la bomba calorimétrica.



FIGURA A.43: Conexiones de energía a los fusibles.

9. Colocar la tapa de la carcasa equipada con un termómetro calorimétrico de 19 a 35 °C y colocar la banda para mover el agitador.



FIGURA A.44: Colocación de la tapa portadora de termómetro.

10. Encender el agitador y dejar que la temperatura se estabilice por 5 minutos. Pasados los 5 minutos, se registra la temperatura al minuto 0 y se inicia la toma de temperatura cronometrada.



FIGURA A.45: Toma de temperatura al minuto 0.

11. El registro de temperaturas se llevará a cabo en intervalos de un minuto por 5 minutos, al inicio del minuto 6 se generará el disparo accionando el botón de ignición, registrar la temperatura ( $T_a$ ) y el tiempo ( $a$ ) al momento del disparo.



FIGURA A.46: Mecanismo de activación del botón de encendido

- Después de iniciar la ignición se comienzan a registrar las temperaturas cada 15 s por un periodo de 3 minutos para después registrar las temperaturas en intervalos de 30 s por un periodo de 2 minutos, tiempo (c) donde se espera alcanzar la temperatura máxima hasta mantenerse constante ( $T_c$ ). Continuar registrando las temperaturas en intervalos de un minuto durante un periodo de 6 minutos.

t [min]	t [seg]	T [°C]	
0.00	0	23.260	
1.00	60	23.260	
2.00	120	23.250	
3.00	180	23.250	
4.00	240	23.250	
5.00	300	23.250	
6.00	360	23.250	(**t)
6.15	375	23.260	
6.30	390	24.100	
6.45	405	24.560	
7.00	420	25.420	
7.15	435	26.000	
7.30	450	26.320	
7.45	465	26.650	
8.00	480	26.830	
8.15	495	27.020	
8.30	510	27.100	
8.45	525	27.260	
9.00	540	27.320	
9.30	570	27.420	
10.00	600	27.490	
10.30	630	27.510	
11.00	660	27.540	
12.00	720	27.560	
13.00	780	27.570	
14.00	840	27.570	
15.00	900	27.570	
16.00	960	27.560	
17.00	1020	27.560	
(**t) tiempo de disparo			

FIGURA A.47: Registro de temperaturas en determinado tiempo

13. Después de finalizar con el registro de las temperaturas, se procede al análisis del contenido de la bomba, retirando la bomba de la carcasa y liberando la presión a una velocidad uniforme. Se verifica que en el interior de la bomba no haya quedado rastro de una combustión incompleta o formación de hollín, de ser así se deberá repetir la prueba descartando los resultados previos.
14. Lavar el interior de la bomba incluyendo electrodos, soporte, crisol, y las paredes interiores de la bomba, con agua destilada sin exceder los 350 ml.



FIGURA A.48: Limpieza de la combustión con agua destilada

15. Titular los lavados con solución alcalina estándar ( $\text{NaOH}$  0.0866 N) y utilizando el indicador naranja de metilo. Registrar el gasto de la solución alcalina utilizada para neutralizar el  $\text{HNO}_3$ .



FIGURA A.49: Titulación de la solución con naranja de metilo

16. Remover y pesar el alambre fusible restante que no fue consumido y registrar la diferencia entre el peso del alambre inicial y el final, reportándolo como el cable consumido.



FIGURA A.50: Peso del residuo de alambre

17. Una vez registrados todos los datos se procede con el cálculo del calor de combustión de la siguiente manera:

$$Hg = (t * W - e1 - e2 - e3) / m \quad (\text{A.7})$$

Donde

$Hg$  = Calor de combustión a volumen constante, expresado en kJ/kg

$t$  = Incremento de la temperatura corregida

$e1$  = Corrección del calor por  $HNO_3$  estándar de 0.0866 N de NaOH de la solución para la titulación  $\times 5/10^3$

$e2$  = Corrección del calor por la formación de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ .

$e3$  = Corrección del calor por la combustión del alambre fusible.

$m$  = masa de la muestra (g)

El cálculo del incremento de la temperatura se rige bajo la siguiente ecuación:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (\text{A.8})$$

Donde

$a$  = Tiempo de disparo

$b$  = Tiempo al 60 % del incremento de temperatura final esperado

$c$  = tiempo constante

$t_c$  = temperatura en el tiempo c

$t_a$  = temperatura al momento del disparo

$r_1$  = Incremento de la temperatura antes del disparo

$r_2$  = Diferencia de temperatura después del tiempo c

18. El reporte de los resultados se debe de realizar de la siguiente manera:

Concepto	Método	Valor	Unidades
Calor de Combustión [Hg]	ASTM D240-19	<b>Reportar</b>	cal/g kJ/kg BTU/lbm

# BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] Pedro Felizardo, M Joana Neiva Correia, Idalina Raposo, Joao F Mendes, Rui Berkemeier, and Joao Moura Bordado. Production of Biodiesel from Waste Frying Oils. *Waste Management*, 26(5):487–494, 2006.
- [2] Mustafa E Tat and Jon H Van Gerpen. The Specific Gravity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(2):115–119, 2000.
- [3] Cherng-Yuan Lin and Chu-Chiang Chiu. Effects of Oxidation during Long-Term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-Based Biodiesel. *Energy & Fuels*, 23(6):3285–3289, 2009.
- [4] L. M. Das, Dilip Kumar Bora, Subhalaxmi Pradhan, Malaya K. Naik, and S. N. Naik. Long-Term Storage Stability of Biodiesel Produced from Karanja Oil. *Fuel*, 88(11):2315–2318, 2009.
- [5] N El Boulifi, A Bouaid, M Martinez, and J Aracil. Optimization and Oxidative Stability of Biodiesel Production from Rice Bran Oil. *Renewable Energy*, 53:141–147, 2013.
- [6] John W. Finley and John M. deMan. *Lipids*, pages 39–116. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [7] Emmanuela Kwao-Boateng, Emmanuel Godwin Ankudey, Lawrence Darkwah, and Kwabena Owusu Danquah. Assessment of Diesel Fuel Quality. *Heliyon*, 10(2), 2024.

- 
- [8] Alejandro Limón Portillo. Infraestructura de Almacenamiento y Transporte de Petrolíferos: Una Medida de Seguridad Energética, 2019. Centro de Investigación Económica y Presupuestaria (CIEP).
- [9] Rabia Munsif, Muhammad Zubair, Ayesha Aziz, and Muhammad Nadeem Zafar. Industrial Air Emission Pollution: Potential Sources and Sustainable Mitigation. In *Environmental emissions*. IntechOpen, 2021.
- [10] Ioannis Manisalidis, Elisavet Stavropoulou, Agathangelos Stavropoulos, and Eugenia Bezirtzoglou. Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review. *Frontiers in public health*, 8:14, 2020.
- [11] Fabio De Castro, Barbara Hogenboom, Michiel Baud, et al. *Gobernanza Ambiental en América Latina*. Clacso Buenos Aires, 2015.
- [12] L Mouysset. On Diversity of Human-Nature Relationships in Environmental Sciences and Its Implications for the Management of Ecological Crisis. *History and Philosophy of the Life Sciences*, 45(2):20, 2023.
- [13] Raúl Alberto López Meraz and Óscar Fernando López Meraz. Ciencia, Tecnología y Energías Renovables: Una Aproximación a Sus Concepciones y Contradicciones. *Revista Iberoamericana de Ciencia, Tecnología y Sociedad-CTS*, 15(45), 2020.
- [14] Mohammad Alherbawi, Ahmed AlNouss, Gordon McKay, and Tareq Al-Ansari. Optimum Sustainable Utilisation of the Whole Fruit of *Jatropha Curcas*: An Energy, Water and Food Nexus Approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137:110605, 2021.
- [15] Jesus R Melendez. Biotecnología y Gerencia Aplicada en la Producción de Bioetanol 1G y 2G. *Revista de ciencias sociales*, 28(4):415–429, 2022.
- [16] Paula Berman, Shahar Nizri, and Zeev Wiesman. Castor Oil Biodiesel and Its Blends as Alternative Fuel. *Biomass and bioenergy*, 35(7):2861–2866, 2011.

- [17] Changlei Xia, Kathirvel Brindhadevi, Ashraf Elfasakhany, Mishal Alsehli, and Siriporn Tola. Performance, Combustion and Emission Analysis of Castor Oil Biodiesel Blends Enriched with Nanoadditives and Hydrogen Fuel Using CI Engine. *Fuel*, 306:121541, 2021.
- [18] José Luis Ramírez Duque. Evaluación del Uso de Biodiésel Obtenido a Partir de Aceite de Cocina Usado en un Motor Diésel. *El Hombre y la Máquina*, 2012.
- [19] Manigandan Sekar, Mohamed YE Selim, and Mahmoud Elgendi. Improving the Performance of a Diesel Engine Using Nanomaterials and Chlorella Vulgaris Microalgae Blends Assisted with Biogas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 49:496–506, 2024.
- [20] B Roca Villanueva, M Beltrán Salvador, and R Gómez Huelgas. Climate Change and Health. *Revista Clínica Española (English Edition)*, 219(5):260–265, 2019.
- [21] Joel E. Kostka, Andreas P. Teske, Samantha B. Joye, and Ian M. Head. The Metabolic Pathways And Environmental Controls Of Hydrocarbon Biodegradation In Marine Ecosystems. *Frontiers in Microbiology*, 5:471, 2014.
- [22] Arun Kalia, Samriti Sharma, Nisha Semor, Piyoosh Kumar Babele, Shweta Sagar, Ravi Kant Bhatia, and Abhishek Walia. Recent Advancements in Hydrocarbon Bioremediation and Future Challenges: A Review. *3 Biotech*, 12(6):135, 2022.
- [23] Úrsula Oswald. Seguridad, Disponibilidad y Sustentabilidad Energética en México. *Revista mexicana de ciencias políticas y sociales*, 62(230):155–195, 2017.
- [24] SGSCorp. Los Riesgos del Almacenamiento Prolongado de Combustibles. <https://www.sgs.com/es-pe/noticias/2020/08/problemas-de-los-combustibles-por-almacenamiento-prolongado>, August 2020. Accedido el 10 de diciembre de 2025.
- [25] Ana Lilia Moreno. La Transición Energética Debe Tener un Enfoque

- (Sub)nacional. *México Evalúa / Animal Político*, January 2024. Publicado 17 de enero de 2024. Accedido el 10 de diciembre de 2025.
- [26] Bogdan P. Onac and Ioan I. Bucur. Proceedings of the European Society for Isotope Research – ESIR IX. *Studia UBB Geologia*, 52(1):1–93, 2007.
- [27] Eelco T. C. Vogt and Bert M. Weckhuysen. Fluid Catalytic Cracking: Recent Developments on the Grand Old Lady of Zeolite Catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20):7342–7370, 2015.
- [28] Michael Huth and Andreas Heilos. Fuel Flexibility in Gas Turbine Systems: Impact on Burner Design and Performance. In *Modern Gas Turbine Systems*, pages 635–684. Elsevier, 2013.
- [29] Thuy Chu Van, Ali Zare, Mohammad Jafari, Timothy A. Bodisco, Nicholas Surawski, Puneet Verma, Kabir Suara, Zoran Ristovski, Thomas Rainey, Svetlana Stevanovic, et al. Effect of Cold Start on Engine Performance and Emissions from Diesel Engines Using IMO-Compliant Distillate Fuels. *Environmental Pollution*, 255:113260, 2019.
- [30] D. Y. C. Leung, B. C. P. Koo, and Y. Guo. Degradation of Biodiesel under Different Storage Conditions. *Bioresource Technology*, 97(2):250–256, 2006.
- [31] Asociación Mexicana de Biocombustibles. Informe Sobre Reciclaje Y Aprovechamiento De Aceites Vegetales Usados Para Biodiésel. Informe técnico, AME-BIO, México, 2020.
- [32] Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía. Análisis Del Potencial De *Jatropha curcas* En La Producción De Biocombustibles. Informe técnico, CONUEE, Ciudad de México, México, 2018.
- [33] Centro de Investigaciones en Química Aplicada. Estudio Sobre La Productividad De *Ricinus communis* Para Biodiésel En México. Informe técnico, CIQA, Saltillo, Coahuila, México, 2019.

- [34] Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Uso De Cultivos Agrícolas Para Biocombustibles: Enfoque En El Aceite De Soya. Informe técnico, INIFAP, México, 2017.
- [35] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Análisis De Cultivos Oleaginosos En México: Perspectivas Para El Aceite De Palma. Informe técnico, FAO, Roma, Italia, 2015.
- [36] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Aprovechamiento De Grasas Animales Para Biocombustibles. Informe técnico, INECC, México, 2021.
- [37] Instituto Mexicano del Petróleo. Viabilidad Del Uso De Microalgas Para La Producción De Biodiésel En México. Informe técnico, IMP, Ciudad de México, México, 2020.
- [38] Colegio de Posgraduados en Ciencias Agrícolas. Cultivos Oleaginosos En México: Producción De Aceite De Cártamo. Informe técnico, COLPOS, Texcoco, Estado de México, México, 2016.
- [39] Robert O. Dunn. Effect of Oxidation under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (Biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9):915–920, 2002.
- [40] María I Sánchez, Román D Castañeda, and Marlon J Castañeda. Usos y Potencialidad de la Higuierilla (*Ricinus communis*) en Sistemas Agroforestales en Colombia. *Pubvet*, 10(6):507–512, 2016.
- [41] Jian Meng, Wenke Xu, Fanyan Meng, Baoli Wang, Peidong Zhao, Zhigang Wang, Hong Ji, and Yixin Yang. Effects of Waste Cooking Oil Biodiesel Addition on Combustion, Regulated and Unregulated Emission Characteristics of Common-Rail Diesel Engine. *Process Safety and Environmental Protection*, 178:1094–1106, 2023.

- [42] Abderrahim Bouaid, Mercedes Martinez, and José Aracil. Long Storage Stability Of Biodiesel From Vegetable And Used Frying Oils. *Fuel*, 86(16):2596–2602, 2007.
- [43] H. M. Mahmudul, F. Y. Hagos, Rizalman Mamat, A. Abdul Adam, Wan Faizal Wan Ishak, and R. Alenezi. Production, Characterization and Performance of Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines—A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72:497–509, 2017.
- [44] Surya Kanth, Sumita Debbarma, and Biplab Das. Experimental Investigations on the Effect of Fuel Injection Parameters on Diesel Engine Fuelled with Biodiesel Blend in Diesel with Hydrogen Enrichment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(83):35468–35483, 2022.
- [45] Rossy Dwi Devitasari, Nur Allif Fathurrahman, Marsha Katili, Cahyo Setyo Wibowo, Sylvia Ayu Bethari, Riesta Anggarani, Lies Aisyah, et al. Determination of Oxidation Stability of Palm-Oil Biodiesel and Biodiesel-Diesel Blends by Rancimat and RSSOT Methods. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, volume 1034, page 012040. IOP Publishing, 2022.
- [46] James Pullen and Khizer Saeed. An Overview of Biodiesel Oxidation Stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8):5924–5950, 2012.
- [47] Zahira Yaakob, Binitha N Narayanan, Silija Padikkaparambil, et al. A Review on the Oxidation Stability of Biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35:136–153, 2014.
- [48] Gerhard Knothe. Some Aspects of Biodiesel Oxidative Stability. *Fuel Processing Technology*, 88(7):669–677, 2007.
- [49] J. D. Mejía, N. Salgado, and C. E. Orrego. Effect of blends of Diesel and Palm-Castor Biodiesels on viscosity, cloud point and flash point. *Industrial Crops and Products*, 43:791–797, 2013.

- [50] Tennison K Jose and K Anand. Effects of Biodiesel Composition on Its Long Term Storage Stability. *Fuel*, 177:190–196, 2016.
- [51] M Mittelbach and S Gangl. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(6):573–577, 2001.
- [52] Ernesto C. Zuleta, Luis A. Rios, and Jorge A. Calderón. Estudio de la Estabilidad Oxidativa de Biodiésel de Aceite de Palma en Contacto con Materiales Metálicos y Poliméricos Automotrices. *Ingeniería y Competitividad*, 14(2):83–90, 2012.
- [53] María Jesús Ramos, Carmen María Fernández, Abraham Casas, Lourdes Rodríguez, and Ángel Pérez. Influence of Fatty Acid Composition of Raw Materials on Biodiesel Properties. *Bioresource Technology*, 100(1):261–268, 2009.
- [54] Roseli AP Ferrari, Vanessa da Silva Oliveira, and Ardalla Scabio. Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters. *Scientia Agricola*, 62:291–295, 2005.
- [55] Kai Han, Yu Liu, Chengxin Wang, Junjian Tian, Zhihui Song, Qizhao Lin, and Kesheng Meng. Experimental Study on the Evaporation Characteristics of Biodiesel-ABE Blended Droplets. *Energy*, 236:121453, 2021.
- [56] Maria Luisa Botero and Alejandro Molina. Simulation of the Evaporation of Drops from Palm and Castor Oil Biodiesels Based on Physical Properties. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 56(56):40–48, 2010.
- [57] Nozomu Hashimoto, Yasushi Ozawa, Noriyuki Mori, Isao Yuri, and Tohru Hisamatsu. Fundamental Combustion Characteristics of Palm Methyl Ester (PME) as Alternative Fuel for Gas Turbines. *Fuel*, 87(15-16):3373–3378, 2008.
- [58] Hojat Ghassemi, Seung Wook Baek, and Qasim Sarwar Khan. Experimental Study on Binary Droplet Evaporation at Elevated Pressures and Temperatures. *Combustion Science and Technology*, 178(6):1031–1053, 2006.

- [59] Yu Zhang, Ronghua Huang, Shijie Xu, Yuhan Huang, Sheng Huang, Yinjie Ma, and Zhaowen Wang. The Effect of Different n-Butanol-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Blends on Puffing Characteristics. *Fuel*, 208:30–40, 2017.
- [60] SI Yang and MS Wu. The Droplet Combustion and Thermal Characteristics of Pinewood Bio-Oil from Slow Pyrolysis. *Energy*, 141:2377–2386, 2017.
- [61] Yu Zhang, Ronghua Huang, Yuhan Huang, Sheng Huang, Yinjie Ma, Shijie Xu, and Pei Zhou. Effect of Ambient Temperature on the Puffing Characteristics of Single Butanol-Hexadecane Droplet. *Energy*, 145:430–441, 2018.
- [62] Holger Grosshans, Matthias Griesing, Mathias Mönckedieck, Thomas Hellwig, Benjamin Walther, Srikanth R Gopireddy, Robert Sedelmayer, Werner Pauer, Hans-Ulrich Moritz, Nora A Urbanetz, et al. Numerical and Experimental Study of the Drying of Bi-Component Droplets under Various Drying Conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 96:97–109, 2016.
- [63] Arthur H Lefebvre and Vincent G McDonell. *Atomization and Sprays*. CRC Press, 2017.
- [64] Sergei S Sazhin. *Droplets and Sprays: Simple Models of Complex Processes*. Springer, 2022.
- [65] William A Sirignano. *Fluid Dynamics and Transport of Droplets and Sprays*. Cambridge University Press, 2010.
- [66] GM Faeth. Evaporation and Combustion of Sprays. *Progress in Energy and Combustion Science*, 9(1-2):1–76, 1983.
- [67] Madjid Birouk and Iskender Gökalp. Current Status of Droplet Evaporation in Turbulent Flows. *Progress in Energy and Combustion Science*, 32(4):408–423, 2006.
- [68] B. Arash. Effect Of Water Content On The Thermal Degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 143:186–194, 2017.

- [69] Nan-Nan Wu, Fang Liu, Zonghang Li, Ziyun Qiu, Xiaofan Li, Junhui Huang, Bohan Li, Junxi Qiu, and Shun-Li Ouyang. Investigating The Effect Of Hydrogen Bonding On The Viscosity Of An Aqueous Methanol Solution Using Raman Spectroscopy. *Molecules*, 30(15):3204, 2025.
- [70] H. A. El Nagy and M. Abd El-Aziz Mohamed. Formulation Of A Stable Diesel Microemulsion Using Eco-Friendly Ionic Liquids And Investigation Of Particle Size And Fuel Properties As An Alternative Fuel. *Scientific Reports*, 14:19819, 2024.
- [71] Rômulo Batista Vieira, Felipe de Sousa Gomes, Rayssa Layza Lima Xavier, Venicius Henrique Santiago Lima, Ana Clarice Paixão Farias, João Felipe da Silva Barros, Antoninho Valentini, and Regina Claudia Rodrigues dos Santos. Oxidative stability and molecular reactivity of biodiesel from castor and cottonseed oil blends by homogeneous and heterogeneous catalysis. *Energy Technology*, page 2500287, 2025.
- [72] Earl D Christensen and Robert L McCormick. Water Contamination Impacts On Biodiesel Antioxidants And Storage Stability. *Energy & Fuels*, 37(7):5179–5188, 2023.
- [73] Hüseyin Çamur and Ahmed Muayad Rashid Al-Ani. Prediction of oxidation stability of biodiesel derived from waste and refined vegetable oils by statistical approaches. *Energies*, 15(2), 2022.
- [74] Ned A Porter. A Perspective On Free Radical Autoxidation: The Physical Organic Chemistry Of Polyunsaturated Fatty Acid And Sterol Peroxidation. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(8):3511–3524, 2013.
- [75] Anubhav Pratap Singh, Farahnaz Fathordoobady, Yigong Guo, Anika Singh, and David D Kitts. Antioxidants Help Favorably Regulate The Kinetics Of Lipid Peroxidation, Polyunsaturated Fatty Acids Degradation And Acidic Cannabinoids Decarboxylation In Hempseed Oil. *Scientific Reports*, 10(1):10567, 2020.

- [76] Sallevelt, Gudde, Pozarlik, and Brem. The Impact of Spray Quality on the Combustion of a Viscous Biofuel in a Micro Gas Turbine. *Applied Energy*, 132:575–585, 2014.
- [77] Cordero-Ravelo and Schallenberg-Rodriguez. Biodiesel Production As A Solution To Waste Cooking Oil (WCO) Disposal: Will Any Type Of WCO Do For A Transesterification Process. A Quality Assessment. *Journal of Environmental Management*, 228:117–129, 2018.
- [78] S. Y. Mohamed, H. S. Seleem, A. M. El-Nahas, M. N. Nasr, and M. A. Abdel-Rahman. Effect Of The Beta-Hydroxy Group On Ester Reactivity: Combustion Kinetics Of Methyl Hexanoate And Methyl 3-Hydroxyhexanoate. *Fuel*, 348:128503, 2023.
- [79] André Valente Bueno, Mariana Paulinia Bento Pereira, João Victor de Oliveira Pontes, Francisco Murilo Tavares de Luna, and Célio Loureiro Cavalcante Jr. Performance And Emissions Characteristics Of Castor Oil Biodiesel Fuel Blends. *Applied Thermal Engineering*, 125:559–566, 2017.
- [80] Cheng Cheng, Yong Hu, and Yong Jiang. Investigation Of Evaporation And Combustion Characteristics Of Diesel And Fatty Acid Methyl Esters Emulsified Fuel Droplets. *Fuel*, 360:130609, 2024.
- [81] Syed Muhammad Syed Masharuddin, Zainal Ambri Abdul Karim, Mior Azman Meor Said, Nur Hazira Amran, and Mhadi A Ismael. The Evolution Of A Single Droplet Water-In-Palm Oil Derived Biodiesel Emulsion Leading To Micro-Explosion. *Alexandria Engineering Journal*, 61(1):541–547, 2022.