



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

INGENIERÍA BIOQUÍMICA

INFORME TÉCNICO DE RESIDENCIA PROFESIONAL

NOMBRE DEL PROYECTO

“Cinética de Degradación de Antioxidantes Utilizados en Biodiesel de Grasa de Pollo”

ALUMNA: RAQUEL COUTIÑO ALVAREZ

No. DE CONTROL: 09270360

ASESORA: DRA. ROCÍO MEZA GORDILLO

FECHA DE INICIO: 27-ENERO-2014

FECHA DE TÉRMINO: 13-JUNIO-2014

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS

JUNIO 2014

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS..... 5

ÍNDICE DE TABLAS 6

1 Introducción 7

2 Justificación 8

3 Objetivos..... 9

 3.1 Objetivo general..... 9

 3.2 Objetivos específicos 9

4 Caracterización del área donde se realizó el proyecto..... 10

 4.1 Historia del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez 10

 4.2 Misión 11

 4.3 Visión..... 11

 4.4 Valores 11

 4.5 Ubicación 11

 4.6 Croquis de la institución 12

 4.7 Descripción del laboratorio donde se realizó el proyecto..... 13

5 Problemas a resolver 14

6 Alcances y limitaciones 14

7 Fundamento teórico..... 15

 7.1 Antecedentes del biodiesel 15

 7.2 El biodiesel 17

 7.3 Definición de Biodiesel 18

 7.4 Ventajas del biodiesel..... 18

 7.5 Desventajas del biodiesel..... 19

 7.6 Producción mundial de biodiesel 20

 7.7 Biodiesel en México 22

 7.7.1 Principales Materias Primas 22

 7.8 Producción de biodiesel: materias primas e insumos..... 23

 7.8.1 Materias primas: aceites y grasas 24

 7.9 Insumos: catalizadores y alcoholes..... 30

 7.9.1 El alcohol..... 30

7.9.2	El catalizador	32
7.10	Biodiesel: procesos de producción	35
7.10.1	Transesterificación alcalina.....	35
7.10.2	Transesterificación	37
7.11	Antioxidantes.....	39
7.12	Cinética de velocidad de reacción	44
7.12.1	Velocidad de reacción.....	44
7.12.2	Orden de reacción	46
7.13	Control de calidad del biodiesel	47
7.14	Factores que afectan al biodiesel durante su almacenamiento.....	49
7.14.1	Ácidos grasos libres	49
7.14.2	Glicerolés libres	49
7.14.3	Alcohol y catalizador residual	50
7.14.4	Agua	50
7.14.5	Metales.....	51
7.14.6	Luz	52
7.14.7	Oxígeno.....	54
7.14.8	Temperatura.....	54
7.15	Fundamentos de los análisis para evaluar la calidad del biodiesel.....	55
7.15.1	Índice de acidez (EN 14104).....	55
7.15.2	Índice de Peróxido (NMX-F-154-1987)	56
7.15.3	Estabilidad Oxidativa (EN 14112)	57
7.15.4	Viscosidad (EN ISO 3104)	57
7.15.5	Densidad (EN ISO 3675).....	58
7.15.6	Número de cetano (EN 14214).....	58
7.15.7	Contenido de metil ésteres (EN 14103).....	59
8	Procedimientos y descripción de las actividades realizadas	60
8.1	Recolección y obtención de la grasa a partir de residuos del pollo (cuero).....	60
8.2	Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo	60
8.2.1	Índice de acidez (EN 14104).....	60
8.2.2	Densidad.....	60
8.2.3	Saponificación.....	60

8.2.4	Masa molecular promedio	61
8.3	Obtención del biodiesel	62
8.4	Separación de la reacción de transesterificación (glicerina/biodiesel)	62
8.5	Caracterización del biodiesel.....	62
8.5.1	Índice de Acidez (EN 14104)	62
8.5.2	Estabilidad oxidativa (EN 14112).....	63
8.5.3	Viscosidad (EN ISO 3104)	63
8.5.4	Densidad (EN ISO 3675).....	63
8.5.5	Número de Cetano	63
8.6	Elección de la concentración con mejor estabilidad oxidativa	64
8.7	Medición de Estabilidad oxidativa a diferentes temperaturas y adición de antioxidantes	64
8.8	Medición de Contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (EN 14103), con adición de antioxidantes.....	65
9	Resultados.....	66
9.1	Extracción de la grasa de pollo	66
9.2	Caracterización fisicoquímica de la grasa	66
9.3	Masa molecular promedio.....	69
9.4	Perfil de ácidos grasos de la grasa.....	69
9.5	Rendimiento del biodiesel	71
9.6	Caracterización fisicoquímica del biodiesel.....	72
9.7	Adición de los antioxidantes BHT y TBHQ para medir la estabilidad oxidativa....	74
9.8	Cinética de degradación de los antioxidantes	77
9.8.1	Dependencia de la temperatura de un IP estabilizado con BHT y TBHQ.....	77
9.8.2	Determinación de la constante de velocidad de reacción (Kf) para el consumo del BHT	79
9.9	Perfil de ácidos grasos de biodiesel con antioxidante	81
10	Conclusiones y recomendaciones.....	83
11	Referencias bibliográficas y virtuales	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez 12

Figura 2 Croquis del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez 12

Figura 3 Polo Tecnológico Nacional en Pruebas Analíticas en Biocombustibles..... 13

Figura 4 Vista del edificio Polo Tecnológico Nacional en Pruebas Analíticas en Biocombustibles..... 13

Figura 5 Reacción de transesterificación 23

Figura 6 Configuración química del glicerol, ácidos grasos y triglicéridos 28

Figura 7 Proceso de producción de biodiesel por transesterificación alcalina 36

Figura 8 Mecanismo de reacción de BHT con radicales libres. 41

Figura 9 Antioxidantes más comunes 42

Figura 10 Butilhidroxitolueno (BHT) 43

Figura 11 Tert-butilhidroquinona (TBHQ) 43

Figura 12 Hidrólisis de ésteres..... 51

Figura 13 Mecanismo general de oxidación de esteres metílicos por metales. 52

Figura 14 Mecanismo general de oxidación de lípidos por UV 53

Figura 15 Reacción de acidez..... 55

Figura 16 Mecanismo de reacción de oxidación primaria de un ácido graso..... 56

Figura 17 Reacción general de peróxidos..... 57

Figura 18 Perfil de ácido grasos en la grasa de pollo por Cromatografía de gases..... 69

Figura 19 Perfil de ácidos grasos (monoinsaturados, poliinsaturados y saturados) 70

Figura 20 Comparación de la eficiencia de los antioxidantes BHT y TBHQ 75

Figura 21 Variaciones de IP vs Co para el biodiesel a partir de grasa de pollo a diferentes T, evaluado con el antioxidante de mejor estabilidad oxidativa BHT..... 77

Figura 22 Variaciones de IP vs Co para el biodiesel a base de grasa de pollo evaluado con el antioxidante TBHQ. 78

Figura 23 Período de inducción Vs Concentración de antioxidante..... 79

Figura 24 Dependencia del $\ln K_f$ de la T para el consumo de BHT 80

Figura 25 Perfil de ácidos grasos del biodiesel 81

Figura 26 Perfil de ácidos grasos del biodiesel 82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Principales productores de biodiesel en el mundo 21

Tabla 2 Principales cultivos oleaginosos..... 25

Tabla 3 Perfil de ácidos grasos de grasas animales 26

Tabla 4 Ácidos grasos saturados y sus principales características 29

Tabla 5 Ácidos grasos insaturados más importantes 30

Tabla 6 Metanol, transesterificación y razón molar 32

Tabla 7 Etanol, transesterificación y razón molar..... 32

Tabla 8 Requerimientos del biodiesel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN). 48

Tabla 9 Comparación de las propiedades del biodiesel y diesel 49

Tabla 10 Ácidos grasos 59

Tabla 11 Caracterización fisicoquímica de la grasa 67

Tabla 12 Caracterización fisicoquímica de la grasa 72

Tabla 13 Velocidad de reacción para el consumo del BHT 80

1 Introducción

El biodiesel ha atraído mucha atención debido a las ventajas asociadas a su clasificación como energía renovable de recursos, su carácter no tóxico; y su biodegradabilidad (Meher, 2006). La producción de combustibles alternativos de los fósiles a partir de sustancias renovables adquirió en los últimos años un relevante impulso a escala mundial.

El objeto de estudio del presente trabajo es sobre la “Cinética de degradación de antioxidantes usados en el biodiesel de grasa de pollo”, dicho trabajo evaluó las propiedades fisicoquímicas de la materia prima, así como la realización del proceso de transesterificación que dio lugar a la elaboración del biodiesel a partir de la grasa de pollo. Se hicieron las respectivas determinaciones fisicoquímicas, y el estudio de la adición de antioxidantes como el Butilhidroxitolueno (BHT) y Tert-Butilhidroquinona (TBHQ) a diferentes concentraciones, con el fin de definir las concentraciones que serían el objeto de estudio, y por el cual se realizó el estudio de estabilidad oxidativa de dichos antioxidantes, y mediante los datos obtenidos se hizo la cinética de degradación.

Para mejorar la estabilidad a la oxidación de biodiesel, la adición de antioxidantes es un enfoque prometedor para suprimir la auto-oxidación (Meher, 2006). La importancia de este estudio radica en el efecto que tienen los antioxidantes en el biodiesel, donde estos cumplen con la función de retardar el proceso de oxidación que se da por la presencia de ácidos grasos; además, el k_f (coeficiente de velocidad) y C_{cr} (concentración crítica) a diferentes temperaturas (T) (que van desde $110^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$), se ha determinado basándose en una cinética de primer orden. Con este trabajo podemos determinar también la relación que existe entre la temperatura, concentración y el periodo de inducción, donde la temperatura afecta directamente en la velocidad de reacción, ya que entre mayor fue la temperatura menor fue el tiempo de inducción.

2 Justificación

Hoy en día, la industria del biodiesel cobra más importancia y la producción de este pretende ganar auge entre la industria de los biocombustibles, este se obtiene de aceites vegetales o de grasa animal con un proceso de refinamiento.

Uno de los principales aceites que se usan para la producción de biodiesel es la de la soya, pero como sabemos este vegetal también se usa con otros fines y dentro de ellos está la industria alimentaria, así como el aceite de girasol. Es por ello que nace la importancia del estudio de biodiesel a partir de grasa de pollo, puesto que además de ser una materia que no compite con las materias del sector alimentario, conlleva a contribuir a la conservación del medio ambiente, puesto que si se le da uso a la grasa de pollo, ésta (la grasa o cuero de pollo) ya no sería desechado en los camiones de basura, y el aprovechamiento de estos desechos se evita la proliferación de compuestos no deseables y deja de contaminar al medio ambiente.

Actualmente no existen estudios a profundidad sobre este biodiesel (a partir de grasa de pollo), y se pretende demostrar que puede y es una opción viable para la comercialización, ya que actualmente hay empresas que se dedican a hacer biodiesel a partir de aceites reciclados, y el uso de grasa a partir de pollo es una opción que como ya se ha mencionado mantiene muchas ventajas sobre otras materias primas. Dentro de los motivos por los que se han elegido a estos antioxidantes como son el Butilhidroxitolueno (BHT) y Tert- Butilhidroquinona (TBHQ), principalmente es porque estos son más económicos, se encontraban disponibles para dicho experimento; así como también son buenos donadores de protones.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Determinar el proceso y mecanismos de degradación de diversos antioxidantes adicionados a biodiesel producido de grasa de pollo, así como concentraciones óptimas para los mismos.

3.2 Objetivos específicos

- Evaluar las características fisicoquímicas del biodiesel a partir de la grasa de pollo, sin la adición de antioxidantes.
- Determinar el antioxidante más eficiente (BHT y TBHQ), en biodiesel a partir de grasa de pollo.
- Evaluar la estabilidad oxidativa de los antioxidantes BHT y TBHQ, a diferentes concentraciones y condiciones controladas.
- Determinar la cinética degradativa de antioxidantes en el biodiesel a partir de grasa de pollo.

4 Caracterización del área donde se realizó el proyecto

4.1 Historia del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

En la década de los 70's, se incorpora el estado de Chiapas al movimiento educativo nacional y extensión educativa, por intervención del Gobierno del Estado de Chiapas ante la federación. Esta gestión dio origen a la creación del Instituto Tecnológico Regional de Tuxtla Gutiérrez (ITRTG) hoy Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez (ITTG). El día 23 de agosto de 1971 el Gobernador del Estado, Dr. Manuel Velasco Suárez, colocó la primera piedra de lo que muy pronto sería el Centro Educativo de nivel medio superior más importante de la entidad. El día 22 de octubre de 1972, con una infraestructura de 2 edificios con 8 aulas, 2 laboratorios y un edificio para talleres abre sus puertas el Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez con las carreras de Técnico en Máquinas de Combustión Interna, Electricidad, Laboratorista Químico y Máquinas y Herramientas. Hacia el año 1974 dio inicio la modalidad en el nivel superior, ofreciendo las carreras de Ingeniería Industrial en Producción y Bioquímica en Productos Naturales.

En 1980 se amplió la oferta educativa al incorporarse las carreras de Ingeniería Industrial Eléctrica e Ingeniería Industrial Química. En el año de 1987 se abre la carrera de Ingeniería en Electrónica y se liquidan en 1989 las carreras del sistema abierto del nivel medio superior y en el nivel superior se reorientó la oferta en la carrera de Ingeniería Industrial Eléctrica y se inicia también Ingeniería Mecánica. En 1991 surge la licenciatura en Ingeniería en Sistemas Computacionales.

En 1998 se estableció el programa interinstitucional de posgrado con la Universidad Autónoma de Chiapas para impartir en el Instituto Tecnológico la Maestría en Biotecnología.

A partir de 2000 se abrió también la Especialización en Biotecnología Vegetal y un año después dio inicio el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica.

4.2 Misión

Formar de manera integral profesionistas de excelencia en el campo de la ciencia y la tecnología con actitud emprendedora, respeto al medio ambiente y apego a los valores éticos.

4.3 Visión

Ser una institución de excelencia en la educación superior tecnológica del sureste, comprometida con el desarrollo socioeconómico sustentable de la región.

4.4 Valores

- El ser humano
- El espíritu de servicio
- El liderazgo
- El trabajo en equipo
- La calidad
- El alto desempeño
- Respeto al medio ambiente

4.5 Ubicación

Dirección: Carretera Panamericana Km 1080 Terán 29050 Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.

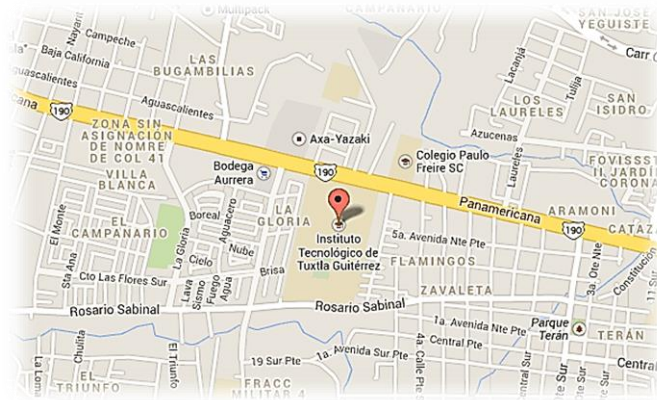


Figura 1 Ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

4.6 Croquis de la institución



Figura 2 Croquis del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

4.7 Descripción del laboratorio donde se realizó el proyecto

Es un edificio de aproximadamente 800 metros cuadrados que cuenta con 11 laboratorios para la verificación de la calidad de biocombustibles, en el cual podrán realizarse 26 métodos de prueba para biodiesel de acuerdo a la norma EN-14214.

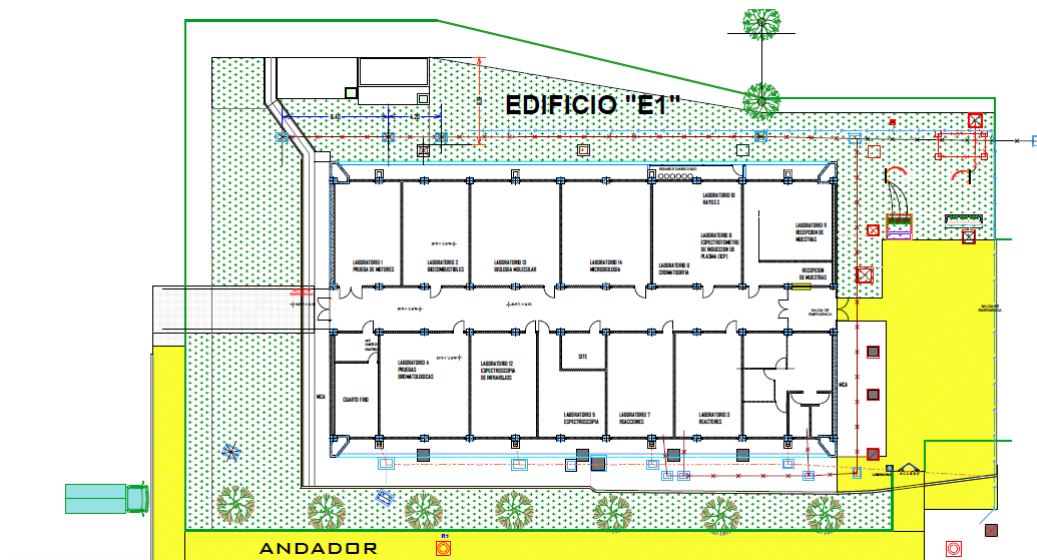


Figura 3 Polo Tecnológico Nacional en Pruebas Analíticas en Biocombustibles



Figura 4 Vista del edificio Polo Tecnológico Nacional en Pruebas Analíticas en Biocombustibles

5 Problemas a resolver

Se pretende evaluar el mejor antioxidante (BHT y TBHQ), mediante su estabilidad oxidativa o tiempo de inducción a diferentes concentraciones que van desde 250 ppm hasta 1000 ppm.

La cinética de degradación de los antioxidantes se describe mediante una ecuación de primer orden, haciendo referencia a que la mayoría de las bibliografías apuntan que esta reacción es la que se ha observado.

Acorde a las normas es deseable cumplir con 6 horas como mínimo, por lo que es necesario estudiar a condiciones controladas en el laboratorio.

6 Alcances y limitaciones

Se realizaron estudios sobre la caracterización fisicoquímica del biodiesel, con equipos especializados en realizar dichas determinaciones (Rancimat, densímetro, número de cetano y viscosímetro). Existieron determinaciones, en donde se realizaron por métodos convencionales (titulación) ya que no se contaba con el equipo y/o reactivos necesarios. Se ha cumplido con el objetivo de dicho tema; aunque cabe mencionar que solo se evaluaron dos antioxidantes ya que son los que estaban disponibles.

7 Fundamento teórico

El combustible diésel juega un papel importante en la economía de un país (Dmytryshyn, 2004). La mayor parte de la energía que consumen los motores de combustión interna (MCI) del autotransporte y del transporte de carga en todo el mundo proviene del petróleo, específicamente del diésel, se sabe que el 14 % del costo total de un producto proviene del transporte que se requiere para su distribución (Guasch, 2011). Con el agotamiento de este recurso, se hace necesaria la búsqueda de combustibles alternativos que sustituyan a los tradicionales en los MCI tanto en motores estacionarios como en el transporte automotor. El biodiésel y el etanol son los biocombustibles que más atención reciben en el mundo en cuanto al desarrollo de su tecnología de producción y uso en MCI (Agarwal, 2007).

7.1 Antecedentes del biodiésel

La idea de usar aceites vegetales como combustible para los motores de combustión interna data de 1895, cuando el Dr. Rudolf Diesel desarrollaba su motor. En la presentación del motor diésel en la Exposición Mundial de París, en 1900, el Ing. Diesel usaría aceite de maní como combustible, o, mejor dicho, como biocombustible. Años después Diesel fue muy claro al señalar que *«el motor diésel puede funcionar con aceites vegetales, esto podría ayudar considerablemente al desarrollo de la agricultura de los países que lo usen así»*. Hacia 1912 afirmaría que *«el uso de los aceites vegetales como combustibles para los motores puede parecer insignificante hoy en día, pero con el transcurso del tiempo puede ser tan importante como los derivados del petróleo y el carbón en la actualidad»* (Shay, 1993).

Las predicciones de Diesel tomarían su tiempo y en este lapso de más o menos un siglo, los motores diésel evolucionarían y se perfeccionarían utilizando fundamentalmente destilados medios de petróleo con mucha menor viscosidad que los aceites vegetales. La principal razón por la que actualmente no podríamos usar aceites vegetales directamente en los motores es, precisamente, su mayor

viscosidad. La química proporciona una solución para disminuir esta viscosidad: la transesterificación. Este proceso fue desarrollado por los científicos E. Duffy y J. Patrick a mediados del siglo XIX, cuarenta años antes que Diesel desarrollara su motor de combustión interna (Castro, 2007).

Los aceites vegetales (y también las grasas animales) están constituidos por moléculas (ésteres) de ácidos grasos y glicerol. A éste último, los aceites y grasas le deben la propiedad de una elevada viscosidad. La transesterificación, en sencillo, consiste en reemplazar el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente (más ligero) usualmente metanol o etanol, formando moléculas más pequeñas (ésteres monoalquílicos, comúnmente denominado biodiesel), con una viscosidad similar a la del combustible diésel derivado del petróleo. Asimismo, se produce glicerina, sustancia que tiene numerosos usos en diversas industrias (Castro, 2007). Durante el siglo XX, algunos intentos se realizaron para utilizar aceites como combustible para vehículos. Antes de la segunda guerra mundial se introdujo el uso de aceites transesterificados como combustible en vehículos pesados en el África. Durante la década de los años 40, los franceses trabajaron con el aceite de piñón (*Jatropha curcas*) como combustible sin tener resultados positivos. Posteriormente se realizaron algunos ensayos en la República Federal de Alemania y Austria con aceite de colza (*Brassica napus*); y en Cabo Verde y en Malí también con aceite de piñón, obteniéndose excelentes resultados. Sin embargo, el resurgimiento de la idea de Diesel, de emplear aceites vegetales en sus motores, empieza a cobrar fuerza nuevamente hacia finales del siglo XX, esta vez bajo la forma de biodiesel, e impulsado, principalmente, por preocupaciones ambientales relacionadas con el cambio climático y la necesidad de encontrar alternativas al uso de combustibles fósiles. Hasta hace pocos años era posible identificar otras motivaciones, además de las ecológicas, para impulsar su uso en diferentes regiones; por ejemplo, los excedentes de la producción de soya en los Estados Unidos, o los excedentes de la producción agraria en Europa que impulsaron la política de poner tierras en descanso para no afectar los precios de los productos agrícolas. En ambos casos, la producción de biodiesel, sea a partir de soya en los Estados Unidos, o de otros cultivos energéticos como la colza o el

girasol en Europa, aparecía como excelente alternativa a estas situaciones específicas, a la vez que contribuía con la mitigación del cambio climático. No obstante, requería aún de importantes subsidios o exenciones tributarias para asegurar su viabilidad, ya que los precios de los aceites vegetales eran sustancialmente mayores que los del diésel. Es con la espectacular subida de los precios del petróleo a partir del 2004, que los precios de los aceites vegetales y las grasas animales se empiezan a equiparar con los del diésel y generan este reciente *boom* de los biocombustibles líquidos a nivel mundial, que incluye también al bioetanol, que es básicamente etanol o alcohol etílico, que puede utilizarse como complemento o sustituto de la gasolina. Y aquí valdría la precisión, a manera de resumen, que, cuando hablamos de biodiesel, básicamente nos referimos a un complemento o sustituto del diésel, pero producido a partir de aceites vegetales o grasas animales (Castro, 2007).

7.2 El biodiesel

El biodiesel es un combustible renovable derivado de aceites o grasas de origen vegetal o animal. El prefijo *bio* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diésel tradicional derivado del petróleo; mientras que *diésel* se refiere a su uso en motores de este tipo. Como combustible, el biodiesel puede ser usado en forma pura o mezclado con diésel de petróleo. Es decir, las propiedades del biodiesel son similares a las del gasóleo de los automotores en cuanto a densidad y número de cetano, pero presenta un punto de inflamación superior, razón por la cual el biodiesel puede mezclarse con el gasóleo para su uso en los MCI (Motor de Combustión Interna) e incluso sustituirlo totalmente si se realizan algunas adaptaciones de los motores (Huber, 2006). El concepto de biodiesel hoy en día se restringe de forma exclusiva a mezclas de mono alquilesteres de ácidos grasos obtenidos a partir de lípidos renovables, como aceites y grasas de origen vegetal o animal (Benjumea, 2009).

7.3 Definición de Biodiesel

La ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define el biodiesel como ésteres monoalquílicos de ácidos de cadena larga derivados de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas de animales, que se utilizan en motores de combustión interna de encendido por compresión (ASTM, 2011).

7.4 Ventajas del biodiesel

Un estudio hecho por la EPA (Environmental Protection Agency) en el año 2002, muestra que la utilización de este biocombustible presenta ventajas medioambientales, ya que usándolo puro se logra una reducción del 90% de hidrocarburos (HC) y una reducción del 75-90% en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). De igual manera reduce las emisiones de dióxido de carbono (78% menos) y dióxido de azufre (SO₂), material particulado (MP), metales pesados, monóxido de carbono (CO), y compuestos orgánicos volátiles (Kumar, 2010). Por otro lado el biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NO_x) dependiendo del método de medición y del tipo de motor (do Nascimento, 2006).

El biodiesel, además de provenir de una fuente renovable, puede ser almacenado en los mismos lugares donde se almacena el diesel de petróleo sin necesitar cambios de infraestructura. Es un combustible más seguro y fácil de manipular debido a su alto punto de ignición (flash point) (aproximadamente 150°C) comparado con el del diesel que es aproximadamente 60°C (Van Gerpen, 1996). El biodiesel es no tóxico y se degrada 4 veces más rápido que el diesel de petróleo. Su contenido de oxígeno mejora el proceso de degradación. Los estudios de biodegradabilidad de varios tipos de biodiesel en ambientes acuáticos reportaron una fácil degradabilidad para todos ellos. Después de 28 días todos los biodiesel fueron biodegradados en un 77%-89%, mientras que el combustible diesel sólo lo hizo en un 18% (Demirbas, 2007).

7.5 Desventajas del biodiesel

Debido a que el biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diesel pueden existir problemas de pérdidas de flujo a través de los filtros e inyectores. Si el spray es alterado por el flujo de combustible se puede generar una coquización del inyector o dilución del lubricante (Demirbas, 2007).

El biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NOX) dependiendo de la materia prima del biodiesel. Se encontró que a mayor grado de insaturación de las materias primas para biodiesel (por ejemplo, colza y soya) se producían mayores emisiones de NOx (Castro, 2007). El biodiesel presenta problemas para funcionar a bajas temperaturas. Generalmente, los Puntos de Congelación (PC), Puntos de Nube (PN), así como el Punto de Obstrucción por Filtros Fríos (POFF) son desde ligeramente superiores a muy superiores dependiendo del origen del éster (soya, girasol o palma). Los glicéridos saturados producen cristalizaciones a temperaturas relativamente bajas y aumentan el punto de nube y el POFF. El aceite de motor (lubricante) puede degradarse mucho más rápido si el combustible utilizado es biodiesel en vez de diesel. El biodiesel tiende a disolverse más fácilmente en el lubricante que el diesel. La dilución que se produce por el biodiesel en el aceite hace que la viscosidad disminuya en las primeras etapas (dilución del combustible) (Knothe G. K., 2005). Pueden aparecer algunos problemas debido a corrosión y partículas de desgaste en el tanque, que hay que tener en cuenta no sólo en lo que afecta al motor, sino también respecto a la instalación especialmente cuando se utiliza biodiesel puro (B100). Si el biodiesel proviene de un aceite con alta concentración de ácido linolénico (C18:3) o en general ácidos insaturados (soya, colza o girasol) presentará problemas de estabilidad a la oxidación debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula (Mittelbach, 2003).

El biodiesel es una alternativa tecnológica factible, pero actualmente el costo es 1.5-3 veces más que el diesel en países desarrollados. La competitividad del biodiesel depende de las políticas que hagan los gobiernos, tales como subsidios y exención de impuestos, porque sin estas ayudas no es factible económicamente (Girard, 2007).

7.6 Producción mundial de biodiesel

Según el F.O. Licht's World Ethanol & Biofuels Report, la producción de biodiesel en el mundo en el 2005 habría superado los 3 mil 500 millones de litros, siendo Alemania el principal productor con 1.920 millones de litros, seguido de Francia (511 millones), Estados Unidos (290 millones), Italia (227 millones) y Austria (83 millones) (Castro, 2007).

Tabla 1 Principales productores de biodiesel en el mundo (Friedrich, 2004)

País	Año	Producción (Millones litros/año)	Insumos	Tipo de uso ¹
Alemania	2005	1920	Colza, girasol, y/o aceite de cocina reciclado.	Uso puro en todo tipo de vehículos.
Francia	2005	511	Colza, girasol, y/o aceite de cocina reciclado.	Mezcla en el diesel: sin etiquetado para uso general (B2) y en flotas cautivas (B30). 10 a 15 millones de automóviles usan B2 en Francia.
Estados Unidos	2005	290	Más del 90% proviene de soya, el resto de grasa amarilla, otros aceites o grasas animales.	B100, B20 y B2 principalmente en flotas cautivas, pero también venta al público y uso en minas subterráneas (por motivos de salud ocupacional).
Italia	2005	227	Girasol, y/o aceite de cocina reciclado.	90% del biodiesel se usa puro o mezclado con 20% de diesel fósil, para uso térmicos como calefacción. Inicios en uso para transporte, especialmente flotas cautivas.
China	2004	138	Colza, semilla de algodón, aceite de cocina reciclado.	Exportado a Hong Kong, uso principal en flotas cautivas.
Australia	2004	36	Aceite de cocina reciclado, grasas animales.	
Austria	2005	30	Colza, y/o aceite de cocina reciclado.	Mezcla de biodiesel de colza con diesel o biodiesel puro con aceite de fritura ² .
España	2002	7	Girasol, aceite de cocina reciclado.	Flotas cautivas.
Reino Unido	2002	5	Principalmente aceite de cocina reciclado, también colza.	Venta directa a flotas o en algunas estaciones de servicio.
Suecia	2002	3	Colza.	Flotas cautivas.
Suiza	2002	1	Principalmente colza.	Uso en cooperativas agrícolas y como B100 en pocas estaciones de servicio.

7.7 Biodiesel en México

El costo de producción de biodiesel es mucho mayor que el del diesel. Sin embargo los insumos menos costosos para la obtención de biocombustibles, son la palma de aceite, el girasol y la colza y actualmente se está generando información y conocimiento preciso sobre las tecnologías productivas de *Jatropha curcas* (piñón) que permita evaluar su productividad, rentabilidad y competitividad tanto para el productor como para el industrial (Castro, 2007).

En México se han desarrollado diferentes proyectos de los cuales el más importante es el proyecto del Grupo Energético S.A., en colaboración con el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM), en el que se instaló una planta productora de biodiesel a partir de grasa animal y desechos de rastros. En julio del 2005, en Nuevo León, se inauguró la planta con una inversión de 1.5 millones de dólares y una capacidad de producción inicial de 500 mil litros por mes. El biodiesel se utiliza como combustible para camiones industriales en el norte de México. Se espera comercializar el producto en la Ciudad de Monterrey, ya que la planta tiene un potencial de producción de 1 millón de litros por mes (SENER, 2008).

7.7.1 Principales Materias Primas

Las principales materias primas para la elaboración de biodiesel son las semillas oleaginosas y sus aceites derivados. Se puede decir que la producción de biodiesel proviene mayoritariamente de los aceites extraídos de semillas oleaginosas tradicionales, especialmente girasol, soya, colza y palma. Sin embargo, cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel (aceites de fritura usados, sebo de vaca, grasa de pollo y de pescado). La producción de aceites vegetales es factible a partir de más de 300 especies diferentes. Sin embargo, las condiciones climáticas, geográficas, el rendimiento de cultivo, el contenido en aceite y la necesidad de mecanizar la producción limitan actualmente las plantas oleaginosas rentables a unas cuantas especies (Díaz, 2008).

7.8 Producción de biodiesel: materias primas e insumos

Como ya se ha mencionado anteriormente, el biodiesel es un biocombustible derivado de aceites o grasas vegetales o animales, que puede ser usado en forma pura o mezclado con diésel de petróleo. Se compone de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos mediante la transesterificación de aceites o grasas vegetales o animales con un alcohol (Castro, 2007).

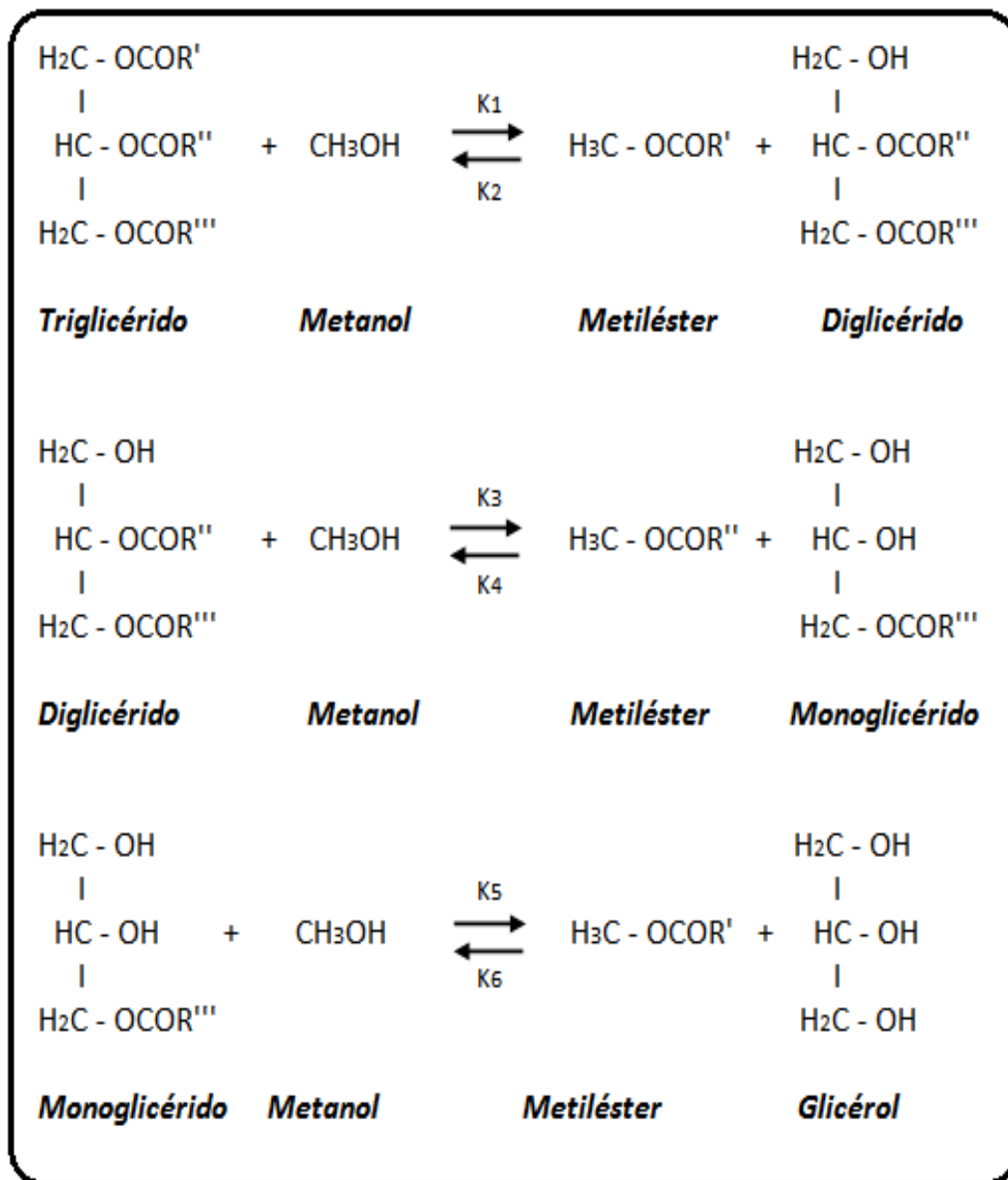


Figura 5 Reacción de transesterificación

A pesar de que esta reacción química puede parecer muy simple en el esquema – finalmente, es sólo cuestión de reemplazar glicerol por metanol o etanol – existen diversos factores que influyen en ella:

1. La calidad de las materias primas
2. El tipo, calidad y cantidad de alcohol utilizado
3. El tipo de catalizador utilizado
4. Las condiciones físicas del proceso: temperatura, agitación, presión, tiempo.

7.8.1 Materias primas: aceites y grasas

7.8.1.1 Fuentes de materia prima

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

1. Cultivos oleaginosos
2. Tejidos adiposos (grasos) de animales beneficiados. Además, se está experimentando en diversos lugares para obtener biodiesel a partir de:
 - ✓ Algas productoras de aceites
 - ✓ Aceites residuales de cocina
 - ✓ Grasas residuales provenientes, por ejemplo, de plantas de tratamiento de aguas o de trampas de separación de grasas (Castro, 2007).

7.8.1.2 Extracción de aceites y grasas

Los aceites vegetales se obtienen a partir de las semillas o frutos que los contienen mediante extracción química con solventes (se utiliza principalmente hexano como solvente) o, en menor medida, por medios físicos como la aplicación de grandes presiones. El aceite de palma y el de oliva aún se obtienen por medios físicos utilizando prensas hidráulicas. La extracción por solventes es el medio más eficiente para obtener el aceite de soya o de la semilla de algodón, lográndose un 9% a 12% más de aceite y con menos impurezas que mediante la presión

mecánica. Con la extracción por solventes se requiere menos calentamiento, obteniéndose un aceite de mejor calidad y ahorrando energía (Lawson, 1994).

Los aceites y grasas de animales, como el sebo de los vacuno y de la industria avícola, pueden utilizarse como materia prima para obtener biodiesel. En comparación con los aceites vegetales, las grasas y aceites de origen animal son de costo más bajo, pero su disponibilidad comercial es más limitada por tratarse de subproductos de la industria cárnica y de la cadena alimentaria de la humanidad. En la Tabla 2 se muestra el perfil de ácidos grasos de las grasas animales más representativas. El cebo de res y la manteca de cerdo son más ricos en ácidos grasos saturados que la grasa de pollo, y llegan a tener proporciones similares o superiores a las del aceite de palma y sus fracciones semisólidas (Montenegro, 2012).

Tabla 2 Principales cultivos oleaginosos (Castro et al., 2007)

Nombre común y científico	Parte oleaginosa	Contenido de aceite (%)	Rendimiento promedio Kg/Ha/año	Principales productores
Palma aceitera (<i>Elaeis guineensis</i>)	Pulpa del fruto (aceite de palma) Semilla (aceite de palmaste)	Pulpa 45- 55 Semilla 44- 57	Pulpa 5 000 Semilla 8 000	Malasia, Indonesia, Nigeria, Tailandia, Colombia, Brasil.
Soya (<i>Glycine máx.</i>)	Semilla	18-20	280-580	E. U. A., Brasil, Argentina, China. Paraguay, Canadá.
Colza y canola (<i>Brassica napus</i>), (<i>Brassica napa</i>)	Semilla	40	700-1500	India, China, Canadá, Alemania, Francia.
Girasol (<i>Helianthus annuus</i>)	Semilla	45-55	600-950	Federación Rusa, Ucrania, India, China, Argentina, E.U.A.
Algodón (<i>Gossyplum hirsutum</i>)	Semilla	18-25	300	India, China, E.U.A., Pakistán, Uzbekistán, Brasil.
Higuerilla (<i>Recinus communis</i>)	Semilla	45-55	1 200	China, India, B
Piñon (<i>Jatropha curcas</i>)		24-34 incluye cáscara	1 590	

Tabla 3 Perfil de ácidos grasos de grasas animales (Benjumea, 2009)

Tipo de ácido graso	Contenido de ácidos grasos en porcentaje por peso (%)			
	Cebo de res	Manteca de cerdo	Grasa de pollo	
Saturados	C10:0	0.1	0.1	-
	C12:0	0.1	0.1	-
	C14:0	1,4 – 1,7	1,4 – 1,7	1,3
	C16:0	23,1 – 28,3	23,1 – 28,3	23,2
	C17:0	1	0.5	0.3
	C18:0	7,0 – 26,5	11,7 – 24,0	6,4
	C20:0	0.9	0.2 – 0.3	-
	C22:0	0 – 0.1	0 – 0.4	-
	C24:0	0 – trazas	0 – 0.5	-
		TOTAL	31,2	
Monoinsaturados	C14:1	0.8 – 2,5	0 – 0.1	0.2
	C16:1	2,3 – 9,1	1,8 – 3,3	6,5
	C18:1	30.4 – 48,0	29,7 – 45,3	41,6
	C20:1	0.3 – 1,7	0.8 – 1,3	-
	C22:1	0 – trazas	Trazas – 0.1	-
	C24:1	0	0 – 0.5	-
		TOTAL	48,3	
Poliinsaturados	C18:2	0.6 – 1,8	8,1 – 12,6	18,9
	C18:3	0.3 – 0.7	0.7 – 1,2	1,3

7.8.1.3 Composición de los aceites y grasas

Los aceites y grasas vegetales o animales están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos (o triacilgliceroles), que son ésteres de tres ácidos grasos unidos a un glicerol. Se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares (Lawson, 1994).

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales (terminan con un radical carboxilo -COOH) de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud. Pueden ser saturados (cuando no contienen dobles ni triples enlaces entre los átomos de carbono) o insaturados (cuando contienen uno o más dobles o triples enlaces entre los átomos de carbono) (Arango, 2002). Los dobles enlaces entre átomos de carbono son más reactivos que los enlaces simples y pueden, por ejemplo, reaccionar con hidrógeno para transformarse en enlaces simples. Un ácido graso con dos o más insaturaciones (poliinsaturado) es más inestable y

reacciona con hidrógeno, oxígeno y otros elementos aún más fácilmente que los ácidos grasos monoinsaturados (Lawson, 1994).

El glicerol es un trioxialcohol, 1,2,3-propanotriol, es decir, está formado por una cadena de tres carbonos, cada uno unido a un grupo alcoholico (OH) (Mortimer, 1998). Cuando todos los ácidos grasos de un triglicérido son idénticos, éste se denomina triglicérido simple. Sin embargo, los más comunes son los triglicéridos mixtos, en los cuales se encuentran presentes dos o tres ácidos grasos diferentes (Lawson, 1994). Cuando los triglicéridos han perdido uno o dos de sus ácidos grasos, se denominan di- y monoglicéridos, respectivamente, y éstos pueden estar presentes también en aceites no refinados o ya degradados (Lawson, 1994).

Los aceites y grasas animales y vegetales son mezclas de triglicéridos diferentes, los cuales a su vez están compuestos frecuentemente por ácidos grasos diferentes. Sus propiedades físicas y químicas están relacionadas directamente con el número y estructura química de los ácidos grasos unidos al glicerol, así como con el grado de saturación de los ácidos grasos y su longitud de cadena.

Comúnmente, las grasas se clasifican en aceites y mantecas. Los aceites son líquidos a temperatura ambiente y contienen una mayor proporción de ácidos grasos insaturados, mientras que las mantecas son sólidas a temperatura ambiente y contienen mayor proporción de ácidos grasos saturados (Mortimer, 1998). En la Figura 6 se puede observar la configuración química del glicerol, de un ácido graso saturado, un ácido graso insaturado y un triglicérido.

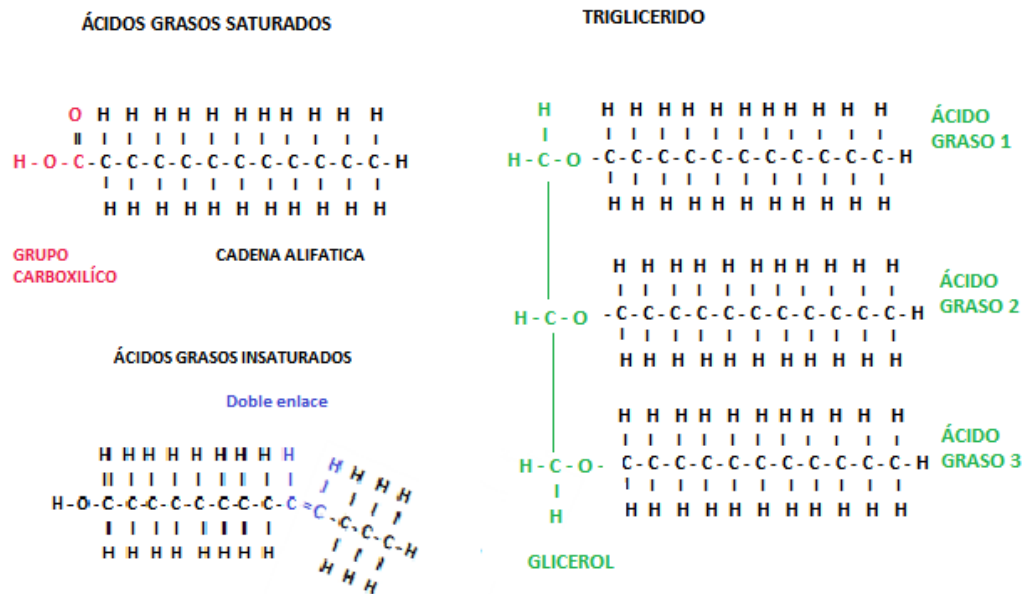


Figura 6 Configuración química del glicerol, ácidos grasos y triglicéridos

Cualquier ácido graso no unido a glicerol o a alguna otra molécula en un aceite o grasa se denomina ácido graso libre (AGL). La mayoría de aceites no refinados contienen cantidades relativamente altas de AGL. El aceite de soja crudo, por ejemplo, contiene típicamente entre 0.5 y 1,5%. El aceite crudo de palma contiene entre 3% y 5% de ácidos grasos libres. Los aceites y grasas refinados para uso alimenticio deben tener un nivel de AGL inferior al 0.05% (Lawson, 1994).

Los aceites o grasas recién extraídos de los animales o semillas oleaginosas se denominan brutos o crudos. Además de los triglicéridos, contienen cantidades variables de otras sustancias presentes naturalmente, como ácidos grasos libres, proteína, fosfolípidos, fosfátidos, ceras, resinas y pigmentos. Aunque estén presentes en cantidades relativamente pequeñas, estas sustancias aportan colores, olores y sabores extraños, inestabilidad y formación de espuma y humo durante la fritura de alimentos. Por eso, para aceites de uso comestible todas estas sustancias deben ser retiradas (Lawson, 1994). El caso es diferente cuando se produce biodiesel: algunas de estas sustancias son desfavorables para la producción de este combustible, pero otras pueden permanecer sin alterar su calidad o estabilidad.

7.8.1.4 Ácidos grasos

Debido a que constituyen la parte predominante y químicamente activa de los triglicéridos, los ácidos grasos que los constituyen son los que determinan sus propiedades fisicoquímicas (Castro, 2007).

7.8.1.4.1 Ácidos grasos saturados

Los ácidos grasos saturados que se encuentran en los aceites y grasas se indican en la Tabla 4, indicando sus puntos de fusión y ebullición (Castro, 2007).

Tabla 4 Ácidos grasos saturados y sus principales características (Lawson, 1994)

Ácido	Número de átomos de carbono	de Fórmula	Punto de ebullición 16mm (°C)	Punto de fusión a (°C)
Butírico	4	C ₃ H ₇ COOH	163 (a 760 mm)	-8
Caproico	6	C ₅ H ₁₁ COOH	107	-3,4
Caprílico	8	C ₇ H ₁₅ COOH	135	16,7
Caprílico	10	C ₉ H ₁₉ COOH	159	31,6
Láurico	12	C ₁₁ H ₂₃ COOH	182	44,2
Mirístico	14	C ₁₃ H ₂₇ COOH	202	54,4
Palmítico	16	C ₁₅ H ₃₁ COOH	222	62,9
Estearico	18	C ₁₇ H ₃₅ COOH	240	69,6
Aráquico	20	C ₁₉ H ₃₉ COOH	-	75,4
Behénico	22	C ₂₁ H ₄₃ COOH	-	80,0
Lignocérico	24	C ₂₃ H ₄₇ COOH	-	84,2

7.8.1.4.2 Ácidos grasos insaturados

Los ácidos grasos insaturados que se encuentran en los aceites y grasas, dada la relativa dificultad de su aislamiento y su caracterización, son conocidos con menos seguridad que los saturados. En general, los ácidos de un grado limitado de insaturación han sido más o menos identificados pero existe gran incertidumbre en lo que respecta a los miembros más insaturados. Los ácidos grasos intensamente insaturados, con cuatro o más enlaces dobles, que se encuentran en los aceites marinos, son particularmente difíciles de estudiar por la facilidad con que se

isomerizan o polimerizan por acción del calor o de los agentes químicos. En la Tabla 5 encontramos una relación de los ácidos grasos insaturados más importantes.

Tabla 5 Ácidos grasos insaturados más importantes (Lawson, 1994)

Nombre común	Nombre de Ginebra	Número de átomos de carbono	Número de dobles enlaces	Fórmula
Miristoleico	Tetradecenoico	14	1	C ₁₃ H ₂₅ COOH
Palmitoleico	Hexadecenoico	16	1	C ₁₅ H ₂₉ COOH
Oleico	Octadecenoico	18	1	C ₁₇ H ₃₃ COOH
Linoleico	Octadecadienoico	18	2	C ₁₇ H ₃₁ COOH
Linolénico	Octadecetrienoico	18	3	C ₁₇ H ₂₉ COOH
Araquidónico	Eicosatetraenoico	20	4	C ₁₉ H ₃₁ COOH
Erúxico	Docosenoico	22	1	C ₂₁ H ₄₁ COOH

7.9 Insumos: catalizadores y alcoholes

7.9.1 Alcohol

El alcohol es el principal insumo para la producción de biodiesel. En volumen, representa alrededor del 10-15% de los insumos consumidos. Los alcoholes que más comúnmente se utilizan para producir biodiesel son metanol y etanol. Se puede utilizar otros alcoholes – propanol, isopropanol, butanol y pentanol – pero estos son mucho más sensibles a la contaminación con agua (es decir, la presencia de agua en mínimas cantidades inhibe la reacción) (Bradshaw, 2007).

El metanol es tóxico cuando se ingiere, se inhala o al contacto con la piel, y además altamente inflamable – sus gases se encienden a una temperatura de 12°C. Por encima de esta temperatura las mezclas de aire y vapor de metanol (con al menos 6% de metanol) son explosivos. Existe riesgo de explosión e incendio cuando el metanol está expuesto al calor, chispas, llamas o descargas de energía estática. Además, el metanol arde con una llama incolora, de manera que no es fácil notar si se enciende. Medidas de seguridad contra incendios son necesarias al trabajar con metanol, así como adecuada ventilación y etiquetado,

sistemas cerrados de manipulación y equipamiento de protección personal para evitar el contacto, inhalación o ingestión de este alcohol (Castro, 2007).

El etanol es menos tóxico, pero también es altamente inflamable. Su uso requiere de menores medidas de seguridad ocupacional, pero sí de seguridad contra incendios. La desventaja de su uso para producir biodiesel es que es mucho menos reactivo que el metanol, y la transesterificación se ve afectada principalmente por cualquier cantidad de agua presente en los insumos. Se requiere entonces que el etanol utilizado tenga una pureza superior al 99%, y que los otros insumos (aceite y catalizador) sean igualmente de muy alta pureza. Es por esto que en la mayoría de plantas de producción de biodiesel aún se utiliza metanol pese a su toxicidad. Cabe mencionar además que el metanol se obtiene principalmente de fuentes fósiles no renovables: del gas natural o gas metano. También es posible obtenerlo mediante destilación seca de la madera, pero este proceso aún no se aplica a gran escala. El etanol, en cambio, proviene de materias primas renovables: caña de azúcar, remolacha azucarera, papa, otros vegetales celulósicos, etc. (Castro, 2007).

Una de las variables más importantes que afectan el rendimiento de la transesterificación es la razón molar entre el alcohol y los triglicéridos. Por razón molar se entiende la cantidad de moléculas de alcohol necesarias para reaccionar con una molécula de triglicérido o aceite. Se requieren 3 moléculas de alcohol y una de triglicérido para producir 3 moléculas de biodiesel y una de glicerol. Sin embargo, la transesterificación es una reacción de equilibrio reversible, es decir, se necesita un gran exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la derecha (es decir, hacia los productos buscados, biodiesel y glicerol). Por esto, en la práctica, cuando se trabaja con metanol se recomienda una razón molar de 6:1 para asegurar una conversión máxima de los triglicéridos a ésteres (Freedman, 1984). En el caso del etanol, algunos estudios indican que una razón molar de 9:1 sería la más apropiada (Meher, 2006).

Tabla 6 Metanol, transesterificación y razón molar

	Metanol	Aceite de palma
Fórmula	CH ₃ OH	-
Peso molecular	32 u	807 u
Peso de 1 mol de producto	32 g	807 g
Razón molar recomendada 6:1	6 moles	1 mol
Peso requerido para reacción (g)	192	807
Relación en peso (g)	1	4,2
Es decir, por cada 4,2 g de aceite de palma se requiere 1 g de metanol para que la reacción sea completa.		

Tabla 7 Etanol, transesterificación y razón molar.

	Metanol	Aceite de palma
Fórmula	CH ₃ CH ₂ OH	-
Peso molecular	46 u	807 u
Peso de 1 mol de producto	46 g	807 g
Razón molar recomendada 9:1	9 moles	1 mol
Peso requerido para reacción (g)	414	807
Relación en peso (g)	1	1,9
Es decir, por cada 1.9 g de aceite de palma se requiere 1 g de etanol para que la reacción sea completa.		

7.9.2 El catalizador

La transesterificación de los triglicéridos puede ser realizada mediante diferentes procesos catalíticos. Los catalizadores utilizados pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- Catalizadores alcalinos – hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metilato de sodio (NaOMe).
- Catalizadores ácidos – ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico.
- Catalizadores enzimáticos – lipasas
- Catalizadores heterogéneos – catalizadores en fase sólida.

El proceso más conocido, utilizado y hasta el momento más efectivo es el que emplea catalizadores alcalinos (Ma. y Hanna, 1999). Sin embargo, si el aceite tiene un alto contenido de ácidos grasos libres, la catálisis alcalina no es

apropiada debido a que los hidróxidos reaccionan con los ácidos grasos formando jabones, lo cual reduce el rendimiento de producción de biodiesel. En este caso, se requiere otro tipo de transesterificación, o un pretratamiento con catalizadores ácidos (Castro, 2007).

7.9.2.1 Catalizadores alcalinos

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en un estado anhidro. Debe evitarse su contacto prolongado con el aire, pues éste disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono (Meher, 2006). Los tres catalizadores cáusticos tienen ventajas y desventajas, que describiremos a continuación, y su elección depende de cada caso concreto.

- 1. Hidróxido de sodio (NaOH):** el NaOH viene en forma de cristales que deben ser disueltos en el metanol antes de la transesterificación. Es un producto muy barato y fácil de conseguir, pero es cáustico e irritante, y su manipulación directa sin protección respiratoria y para la piel debe evitarse. Al igual que en el caso del KOH, la manipulación de este insumo sólido puede ser complicada (especialmente en plantas de producción grandes, donde se quieren evitar operaciones manuales). Además, el NaOH es muy higroscópico (absorbe humedad del ambiente), lo cual hace que los cristales se peguen entre sí y sean más difíciles de manipular, y además reduce su eficacia. Finalmente, la reacción con el metanol es exotérmica, genera calor, y el tanque donde se realiza esta disolución debe mantenerse refrigerado para evitar que se evapore el alcohol (causando pérdidas de este insumo y riesgos de incendio y para la salud de los trabajadores) (Matthys, 2003).

2. Hidróxido de potasio (KOH): muy similar al hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio viene también en forma de cristales que deben ser disueltos en el metanol antes de la transesterificación. Es un producto barato y disponible en la mayoría de lugares. Debido a su mayor peso molecular, se necesita mayor cantidad de KOH que de NaOH para hacer el mismo trabajo, lo cual puede elevar costos (Matthys, 2003). Las dificultades de operación y riesgos son similares a los que existen con NaOH, sin embargo, algunos estudios han demostrado que utilizando KOH se obtienen mejores rendimientos de transformación que con NaOH (Tomasevic, 2003). Además, el KOH se disuelve más fácilmente que el NaOH en el metanol, lo cual facilita el primer paso previo a la transesterificación. Los jabones de potasio son líquidos, a diferencia de los de sodio que son sólidos. Esto hace que el glicerol crudo sea más fácil de drenar luego de la separación del biodiesel cuando se trabaja con KOH. Por otra parte, las sales de potasio obtenidas como subproducto de la purificación de la glicerina pueden ser utilizadas como fertilizante agrícola, lo cual no es el caso con las sales de sodio.

7.9.2.2 Catalizadores ácidos

Los catalizadores ácidos pueden ser utilizados tanto para la esterificación de ácidos grasos libres – con el fin de convertirlos directamente en ésteres – o para la transesterificación de los triglicéridos. Cuando la materia prima es un aceite con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), la esterificación ácida está recomendada como un primer proceso para tratar estos AGL, pero debe ser seguida por la transesterificación alcalina (con NaOH o KOH como catalizadores) para convertir los triglicéridos subsistentes. Los catalizadores ácidos también pueden ser utilizados directamente para la transesterificación, pero esta reacción es extremadamente lenta (Bradshaw, 2007y Meher, 2006) y requiere de un exceso aún mayor de alcohol, lo cual la torna poco económica.

7.9.2.3 Catalizadores enzimáticos

A pesar de que la transesterificación utilizando catalizadores alcalinos permite una alta tasa de conversión en tiempos de reacción lentos, este proceso tiene algunos inconvenientes:

- ◇ Consume alta energía (calor y agitación constantes durante todo el proceso).
- ◇ La recuperación del glicerol es difícil, ya que es contaminado por las sales producidas por los catalizadores.
- ◇ El catalizador (ácido o básico) debe ser removido del combustible, requiriendo un proceso de purificación y lavado posterior a la transesterificación.
- ◇ Se producen efluentes (aguas residuales) alcalinos, que deben ser tratados antes de verterlos a los desagües.
- ◇ La presencia de ácidos grasos libres y/o agua interfiere con la reacción (Meher, 2006).

7.10 Biodiesel: procesos de producción

7.10.1 Transesterificación alcalina

La transesterificación alcalina es el proceso más simple y más utilizado para fabricar biodiesel. Sin embargo, requiere de un aceite con bajo contenido de ácidos grasos libres, agua y otras impurezas, o de procesos adicionales de pretratamiento de la materia prima para asegurar esta calidad. Además, requiere de pasos posteriores de pos-tratamiento del biodiesel para reducir su contenido de impurezas procedentes del proceso, principalmente restos de catalizador, y de pos tratamiento de la glicerina para purificarla parcialmente e incrementar su valor de mercado. Es por esto que otros procesos han sido desarrollados para aceites menos puros, para mejorar el rendimiento de la transesterificación, o para intentar acelerarla, pero sin embargo su uso aún no está generalizado. Las etapas del proceso de producción de biodiesel por transesterificación alcalina, se pueden observar en la Figura 7.

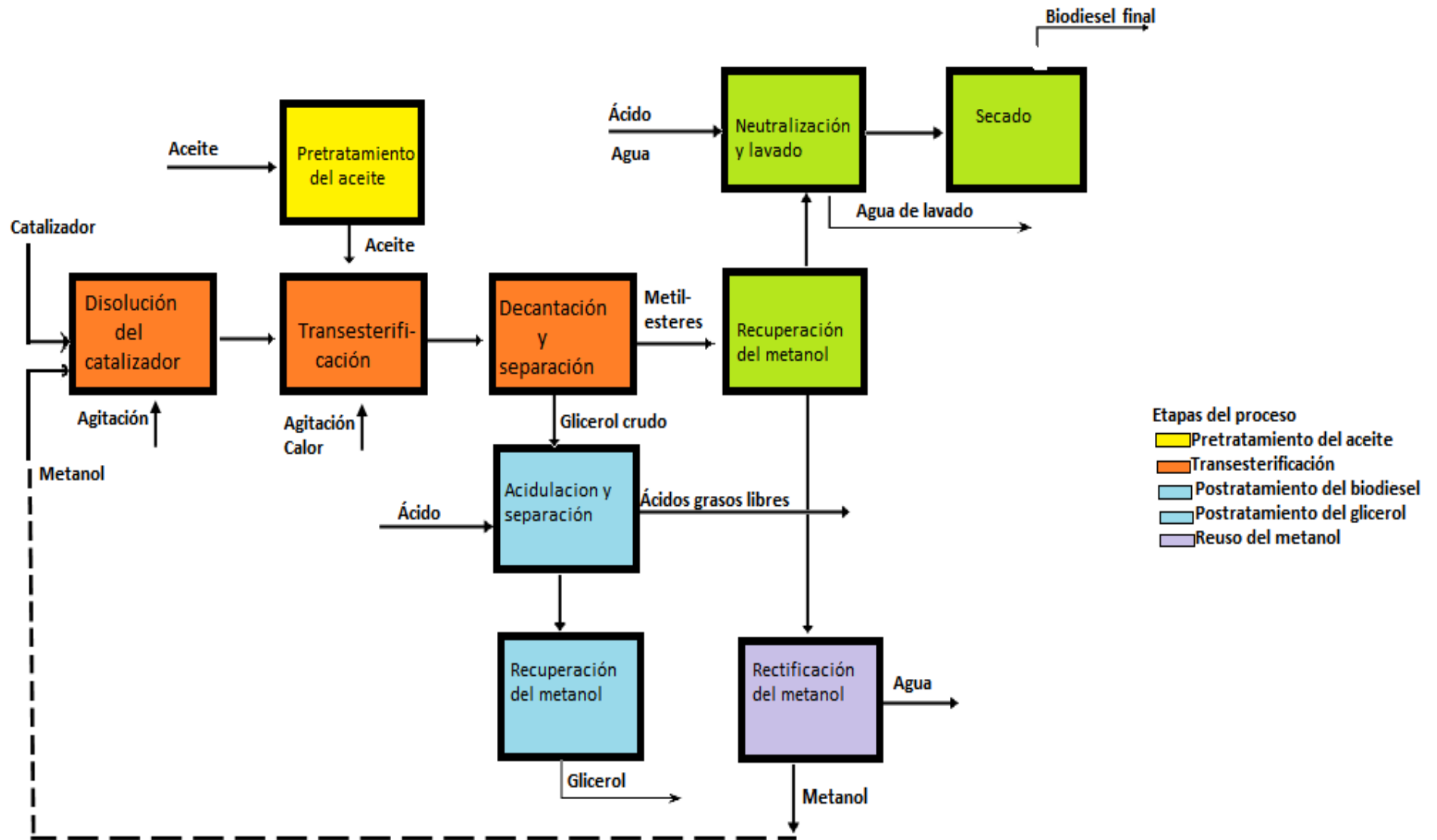
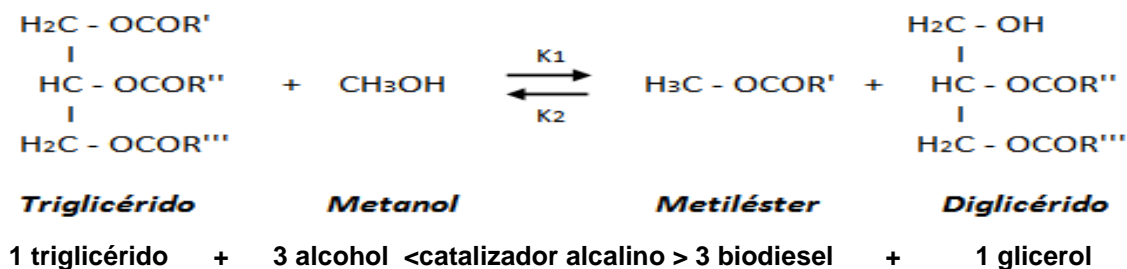


Figura 7 Proceso de producción de biodiesel por transesterificación alcalina

7.10.2 Transesterificación

Volviendo a la reacción química de la transesterificación, hemos visto que químicamente ésta equivale a:



Sin embargo, en la práctica se necesita más de 3 alcoholes por cada triglicérido para que la reacción ocurra completamente. Si no se usa este exceso de alcohol, el producto obtenido no será biodiesel puro: consistirá en una mezcla de biodiesel, triglicéridos sin reaccionar, y productos intermedios como los monoglicéridos y diglicéridos. Estas impurezas pueden afectar las características del combustible, de manera que no cumpla con las normas técnicas de calidad, además de tener efectos indeseados como producir depósitos carbonosos en el motor, taponeo de los filtros, combustión incompleta, etc. Para que la reacción se lleve a cabo, se necesita la presencia de un catalizador y de ciertas condiciones de reacción (tiempo, temperatura, agitación). Asimismo, hemos visto que la calidad del aceite es uno de los condicionantes más importantes para que la transesterificación se lleve a cabo adecuadamente y que debe asegurarse con un análisis químico previo y, si es necesario, con un pretratamiento adecuado (Castro, 2007).

Los siguientes pasos de la transesterificación alcalina, tal como se aprecian en la Figura 7, son:

La primera operación consiste en disolver el catalizador sólido (hidróxido de sodio o potasio – NaOH o KOH) en el alcohol (metanol o etanol). La cantidad de catalizador a utilizar depende de la acidez del aceite, pero suele variar entre un 0.5 y 1% (Srivastava y Prasad, 2000). Se necesita aproximadamente media hora de agitación constante para lograr una disolución completa. Si se trabaja con un catalizador líquido (metilato de sodio) no se requiere este paso.

Luego se realiza la transesterificación propiamente dicha. Para ello, se necesita un reactor cerrado herméticamente, con agitación constante y calor. En plantas de producción pequeñas este proceso se realiza por lotes, pero en plantas de gran escala se realiza en reactores de flujo continuo. En este reactor se mezclan el aceite y el metanol con el catalizador disuelto y se agita durante una hora. Para que la reacción sea completa se requiere un tiempo de reacción de 1 hora a 60°C ó de 4 horas a 32°C (Freedman, 1984).

La transesterificación resulta en la separación de dos fases: una fase más viscosa y densa, que consiste en una mezcla de glicerol, jabones, catalizador, metanol y agua (denominada glicerol crudo en la Figura 7), y una fase más liviana, que consiste en los metil-ésteres (el biodiesel), también con metanol, una menor proporción de catalizador, jabones, mono y diglicéridos (en caso que la reacción no haya sido completa). Se requiere de un tanque decantador donde ambas fases se puedan separar por gravedad, o de una centrífuga para separarlas más rápidamente. Asimismo, se puede añadir agua luego de la transesterificación para mejorar la separación del glicerol. A partir de este punto, se separan dos líneas de proceso: una para purificar los metil-ésteres, y otra para purificar y recuperar el glicerol (Castro, 2007).

7.10.2.1 Transesterificación en dos etapas

Muchas plantas de producción, sobre todo en Europa donde los estándares de calidad para el biodiesel son más exigentes, realizan la transesterificación del aceite en dos etapas. El objetivo de este método es reducir la cantidad de metanol que interviene en la transesterificación, y mejorar la eficiencia de la reacción, consiguiendo altas tasas de transformación del aceite en biodiesel y una mayor pureza del producto. Este proceso consiste en agregar sólo una parte de la mezcla de alcohol y catalizador en cada etapa y separar el glicerol después de cada etapa (Bradshaw, 2007). Usualmente, se agrega primero un 80% del alcohol y catalizador al aceite, se realiza la transesterificación, se separa el glicerol, y el

producto se lleva a una segunda reacción con el 20% de alcohol y catalizador restante (Van Gerpen, 2005).

7.10.2.2 Transesterificación alcalina con etanol

En muchos países se está experimentando con la transesterificación utilizando etanol en lugar de metanol. Las ventajas de este proceso serían la procedencia renovable del alcohol (caña de azúcar, remolacha, maíz, etc.) y su mucha menor toxicidad. Sin embargo, la producción de ésteres etílicos es difícil en comparación con la de ésteres metílicos, debido principalmente a la fácil formación de emulsiones estables que dificultan severamente la separación del biodiesel y el glicerol y la purificación del biodiesel (Zhou, 2003). Se requiere mucho mayor cuidado con la pureza de los insumos así como con los parámetros de reacción – tiempo, temperatura, agitación – para asegurar el éxito.

7.11 Antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias que no previenen la oxidación, solo la retardan hasta que el antioxidante mismo se consume y el proceso de oxidación continúa, por lo que siempre su uso debe acompañarse de las medidas preventivas como evitar el contacto con el aire con materiales pro-oxidantes, evitar su exposición a elevadas temperaturas y protegerlo de la incidencia de luz directa (Monyem y Van Gerpen, 2001). Los antioxidantes pueden estar presentes naturalmente en los lípidos provenientes de aceite vegetal virgen, como la vitamina E (tocoferoles y tocotrienoles: α , β , γ y δ), polifenoles, flavonoides, carotenoides, tocoles y aminas. Los hay también de origen sintético tales como el butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), tert-butilhidroquinona (TBHQ), entre (Ito, 1986).

La efectividad de un antioxidante depende de sus características estructurales, así como de su solubilidad en el producto en el que se va a utilizar. La efectividad también depende de las características del producto al que se le adicionará, en el caso del biodiesel depende del perfil de ácidos grasos de la materia prima

utilizada, el proceso de elaboración, la cantidad de antioxidantes naturales presentes en el mismo, así como las condiciones de almacenamiento (Coppen, 1983; Hercberg, 1999).

Para mejorar la estabilidad a la oxidación de biodiesel, la adición de antioxidantes es un enfoque prometedor para suprimir la auto-oxidación. Los dos tipos más comunes de los antioxidantes sintéticos son tipos fenólicos y tipos amínicos. El antioxidante contiene hidrógeno altamente lábil que es más fácil abstraerse por un radical peroxi en comparación con el de hidrógeno de FAME. La resultante del antioxidante es reaccionar para formar una molécula estable que interrumpe la reacción en cadena de la oxidación (Chen & Lou, 2011).

Los antioxidantes sintéticos son propiamente donadores de protones, como el butilhidroxianisol (hidroxianisol butilado, BHA), el butilhidroxitolueno (hidroxitolueno butilado, BHT), la 2, 4,5-trihidroxi-buti-rofenona (THBP), el 4-hidroximetil-2,6 ditertbutilfenol, la tertbutilhidroquinona (butilhidroquinona terciaria, TBHQ) y los galatos (Figura 8); no detienen la formación de los radicales, sino que reaccionan con ellos, los estabilizan y producen radicales del antioxidante menos activos. Es decir, se consumen en la reacción y, por lo tanto, la estabilidad del lípido siempre va a depender de la cantidad residual. Además de los compuestos antes mencionados, los agentes secuestradores también inhiben la oxidación, pero por una ruta distinta a la de donación de protones (Badui, 2006)

Los antioxidantes contienen una o más funciones hidroxilo y actúan en la iniciación y propagación de la oxidación al ceder un átomo de hidrógeno a los radicales ácido graso ($R\bullet$) y a los hidroperóxidos ($ROO\bullet$), restaurando el ácido (RH) y el hidroperóxido ($ROOH$) (Badui, 2006).

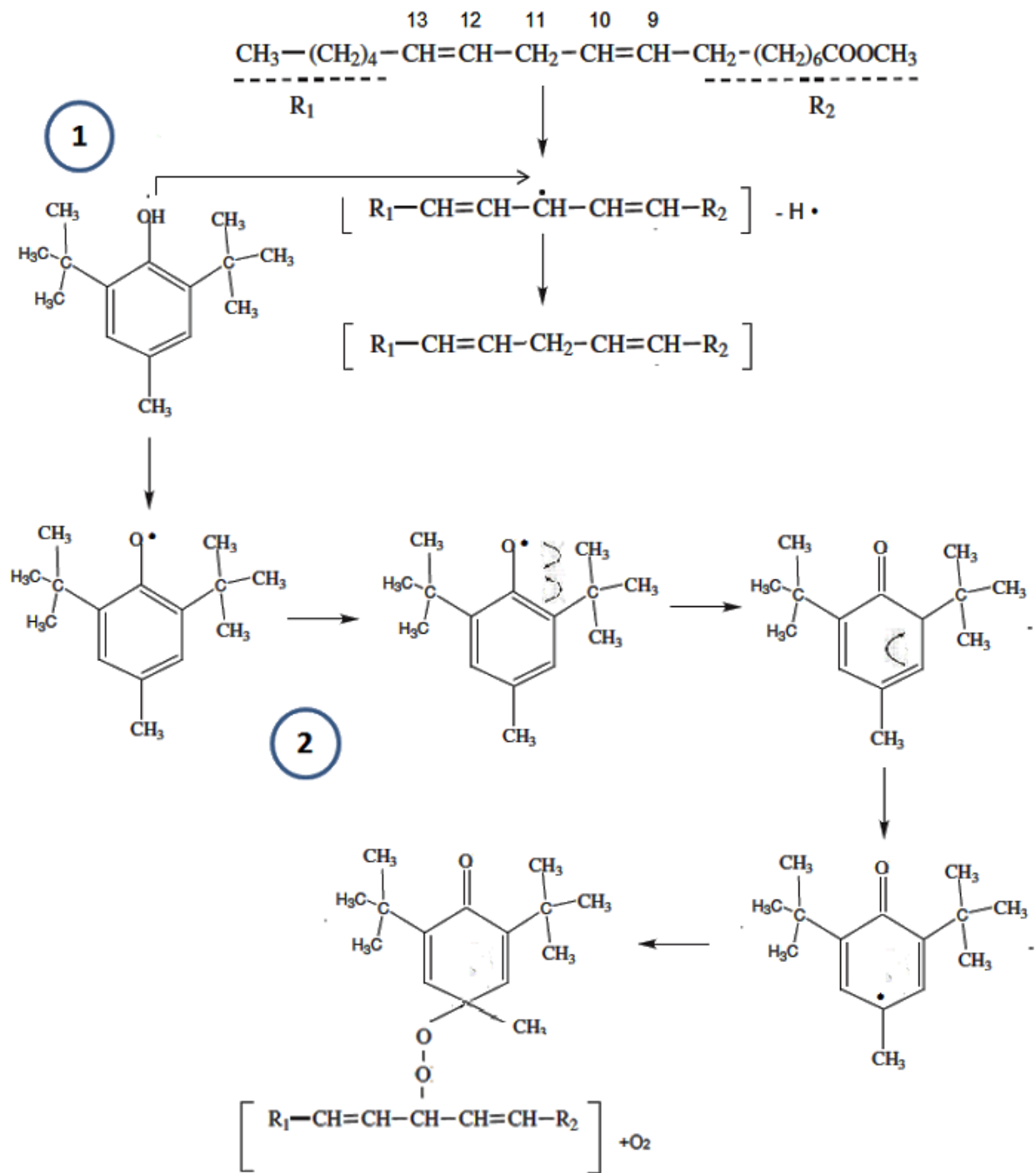


Figura 8 Mecanismo de reacción de BHT con radicales libres.

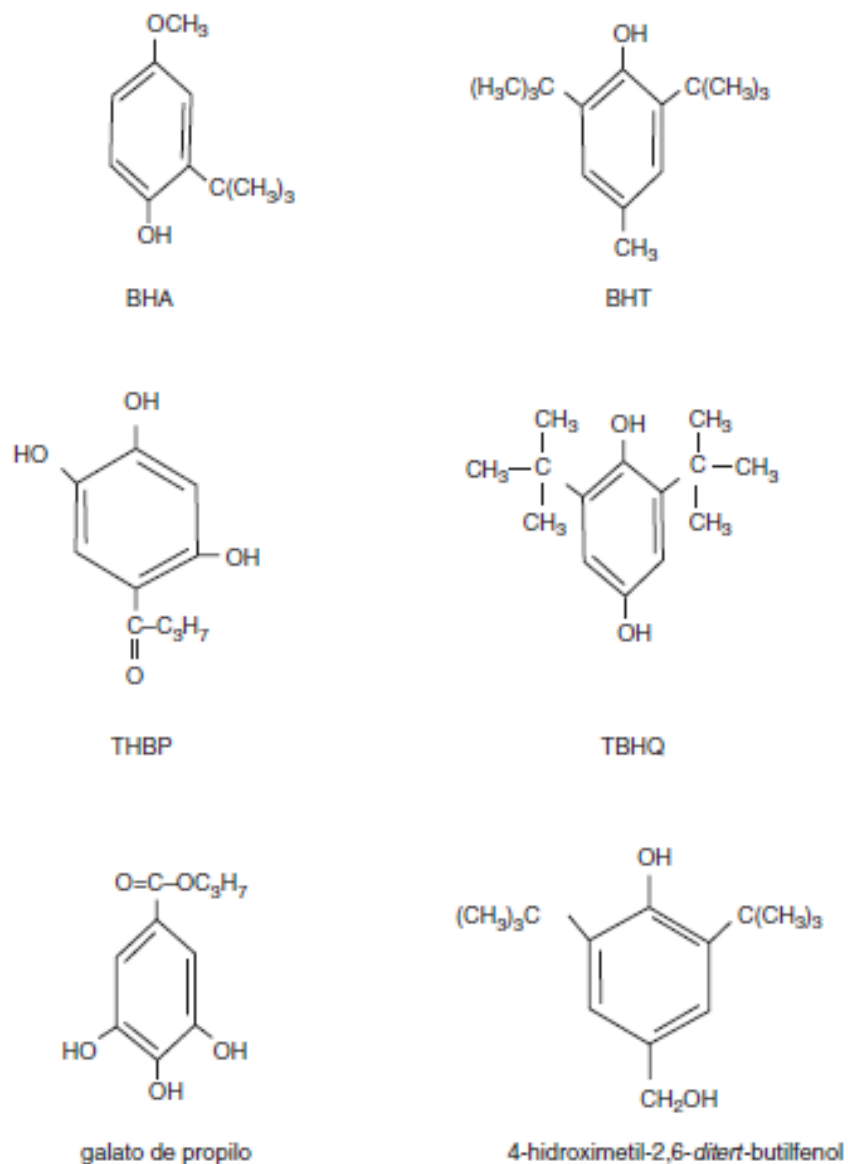


Figura 9 Antioxidantes más comunes

7.11.1.1 Butilhidroxitolueno (BHT)

Conocido también con el nombre IUPAC 2,6-bis(1,1 -dimethylethyl)-4-methylphenol, y su fórmula es C₁₅H₂₄O.

El BHT (Figura 9) se desarrolló inicialmente como un antioxidante para su uso con el petróleo y productos de caucho. Actualmente es uno de los más utilizados tanto en la industria de los aceites comestibles como en el área del biodiesel (Xin,

2009). Es un antioxidante muy eficiente en grasa de pollo, aceites obtenidos de semillas de algodón, soya y cártamo, También es eficiente cuando se combina con galatos de propilo, tocoferoles y butilhidroxianisol (Madhavi, 1995).

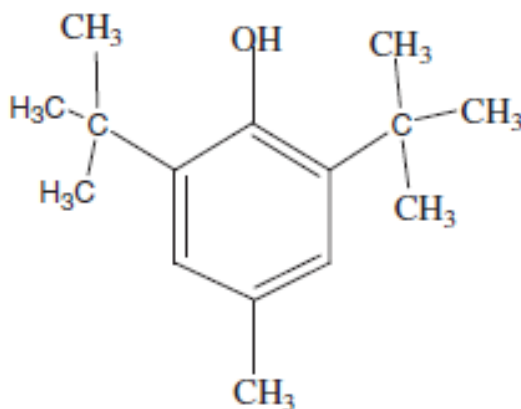


Figura 10 Butilhidroxitolueno (BHT)

7.11.1.2 Tert-butilhidroquinona (TBHQ)

Su nombre IUPAC es 2-(1,1 –Dimethylethyl)-1,4-benediol, y su fórmula molecular es $C_{10}H_{14}O_2$. Conocido como antioxidante E-319 (Figura 10), es un fenol muy eficaz, derivado de la hidroquinona. En alimentos se utiliza como conservante para aceites vegetales y grasas animales insaturadas, además industrialmente se utiliza como un estabilizador para inhibir la auto-polimerización de peróxidos orgánicos (Xiu-Qin, 2009).

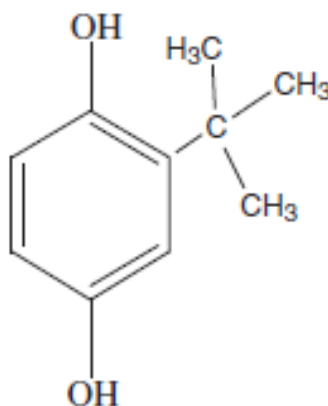


Figura 11 Tert-butilhidroquinona (TBHQ)

7.12 Cinética de velocidad de reacción

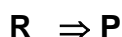
La cinética química trata principalmente 'del estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. Para los químico-físicos, es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades.
2. Para los químico-orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los compuestos les sirve de guía sobre su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta.
3. Por otra parte, es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos (Levenspiel, 1986).

Los objetivos de la cinética química son la determinación experimental de la rapidez de las reacciones y su dependencia con algunos parámetros tales como la concentración, temperatura y catalizadores, así, como la comprensión del mecanismo de las reacciones, es decir, el número de etapas (o pasos) involucradas en la naturaleza de los intermediarios que se forman (Chang, 2007).

7.12.1 Velocidad de reacción

La rapidez o velocidad de una reacción se expresa como el cambio en la concentración de los reactivos con el tiempo. Considere la reacción estequiométricamente simple



Suponga que las concentraciones (en mol L⁻¹) de R en los tiempos t_1 y t_2 ($t_2 > t_1$) son $[R]_1$ y $[R]_2$. La rapidez de la reacción en el intervalo ($t_2 - t_1$) está dada por

$$\frac{[R]_2 - [R]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \text{ --- ec. 1}$$

Debido a que $[R]_2 < [R]_1$ se pone un signo negativo para que la rapidez resulte una cantidad positiva:

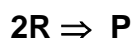
$$\text{rapidez} = \frac{\Delta[R]}{\Delta t} \text{ --- ec. 2}$$

La rapidez también puede expresarse en términos de la aparición de un producto

$$\text{rapidez} = \frac{[P]_2 - [P]_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta[P]}{\Delta t} \text{ --- ec. 3}$$

Por lo general, las unidades de la rapidez son $M s^{-1}$ o $M min^{-1}$

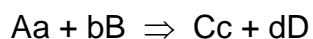
En el caso de las reacciones con estequiometría más complicada, la rapidez debe expresarse de una forma no ambigua. Suponga que la reacción de interés es



Las derivadas $-d[R]/dt$ y $d[P]/dt$ en este caso se expresa la rapidez de cambio del reactivo y del producto, respectivamente, pero no son iguales entre sí debido a que el reactivo desaparece dos veces más rápido que la aparición del producto. Por esta razón, la rapidez de esta reacción se describe

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{2} \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} \text{ --- ec. 4}$$

En general, en la reacción



La rapidez esta dada por

$$\text{rapidez} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \text{ --- ec. 5}$$

Donde las expresiones entre corchetes se refieren a las concentraciones de los reactivos y de los productos en el tiempo t después de que se ha iniciado la reacción (Chang, 2007).

7.12.2 Orden de reacción

La relación entre la rapidez de una reacción química y las concentraciones de los reactivos es tan complicada que debe determinarse de forma experimental. Sin embargo, si hacemos referencia a la ecuación general anterior, se observa que, por lo general (pro no siempre) la rapidez de la reacción se puede expresar como

$$\text{rapidez} \propto [A]^x [B]^y = k [A]^x [B]^y \text{ - - - - ec. 6}$$

Esta ecuación (ec. 6) conocida como la ley de rapidez, indica que la rapidez de una reacción no es constante, sino que su valor, en cualquier momento t, es proporcional a las concentraciones de A y B elevadas a alguna potencia. La constante de proporcionalidad k, se denomina constante de rapidez. La ley de rapidez se define en términos de las concentraciones de los reactivos, pero la constante de rapidez de una reacción en particular no depende de las concentraciones de los reactivos. La constante de rapidez se ve afectada solo por la temperatura (Chang, 2007).

7.12.2.1 Primer orden

Una reacción de primer orden es aquella en la que la rapidez de la reacción depende solo de la concentración del reactivo, elevada a la primera potencia:

$$\text{rapidez} = \frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ - - - - ec. 7}$$

Donde $k(s^{-1})$ es la constante de rapidez de primer orden. Al reorganizar la ecuación a obtenemos, obtenemos

$$\frac{d[A]}{[A]} = k dt \text{ - - - - ec. 8}$$

Al hacer la integración entre $t=0$ y $t=y$ entre las concentraciones $[A]_0$ Y $[A]$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k dt \text{ --- ec. 9}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -[kt] \text{ --- ec. 10}$$

O bien

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \text{ --- ec. 11}$$

Un gráfico de $\ln ([A]/ [A]_0)$ contra t produce una línea recta cuya pendiente, que es negativa, esta dada por $-k$. En las reacciones de primer orden, se observa una disminución de la concentración del reactivo con el tiempo, es exponencial (Chang, 2007).

7.13 Control de calidad del biodiesel

La calidad del biodiesel es generalmente controlada en base a ciertos parámetros físicos y químicos establecidos por normas técnicas aprobadas en cada país. Las principales normas técnicas para el biodiesel son la europea (EN 14214) y la estadounidense (ASTM D6751-07).

Es importante recalcar que aunque es necesario garantizar una adecuada calidad para que los usuarios se animen a consumir el producto, los estándares de calidad deben estar de acuerdo con la realidad nacional. En la Tabla 8 se presenta la norma técnica europea (EN 14214).

Las principales normas técnicas para biodiesel son la europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN) (CEN, 2002) que se puede observar en la tabla 8.

Tabla 8 Requerimientos del biodiesel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN).

Propiedades	Unidades	Mínimo	Máximos	Método
		s		
Contenido de metil ésteres	% p/p	96.5	--	EN 14103
Densidad (15°C)	Kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	3.50	5.00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	--	EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	--	10.0	EN ISO 20884
Residuo carbonoso	% p/p	--	0.30	EN ISO 5165
Número de cetano	--	51.0	--	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	--	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	--	24.0	EN ISO 2160
Corrosión a la lámina de cobre	--	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad oxidativa	h (110°C)	6.00	--	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	--	0.50	EN 14104
Número de Yodo	g I ₂ /100g	--	120	EN 14111
Metil Linolenato	% p/p	--	12.0	EN 14103
Metil ésteres poliinsaturados	% p/p	--	1.00	EN 14103
Contenido de metanol	% p/p	--	0.20	EN 140110
Contenido de monoglicéridos	% p/p	--	0.80	EN 14105
Contenido diglicéridos	% p/p	--	0.20	EN 14105
Contenido de triglicéridos	% p/p	--	0.20	EN 14105
Glicerol libre	% p/p	--	0.02	EN 14106
Glicerol total	% p/p	--	0.25	EN 14105
Grupo I metales (Na + K)	mg/kg	--	5.00	EN 14108
Grupo II metales (Ca + Mg)	mg/kg	--	5.00	EN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg	--	10.0	EN 14107

Las normas estandarizadas son documentos aprobados y reconocidos por un grupo de expertos de cada país para asegurar la alta calidad del biodiesel, y se basan en una serie de parámetros físicos y químicos establecidos para medir sus propiedades. El cumplimiento de éstos es necesario para que el biodiesel pueda ser comercializado.

En la tabla 9 se puede observar las diferencias que existen en el biodiesel y diesel, si se comparan sus principales propiedades.

Tabla 9 Comparación de las propiedades del biodiesel y diesel (Ciria, 2007)

Propiedades	Biodiesel	Diesel
Metil éster	95.5->98%	--
Carbono (%peso)	77	86.5
Azufre (%peso)	0.0024	0.05 máx.
Agua (ppm)	0.05% máx.	161
Oxígeno (%peso)	11	0
Hidrógeno (%peso)	12	13
Número de cetano	48-55	48-55
Viscosidad cinemática (40°C)	1.9-6.0	1.3-4.1
Punto de inflamación (°C)	100-170	60-80
Punto de ebullición (°C)	182-338	188-343
Gravedad específica (Kg/L) (60°C)	0.88	0.85
Relación aire/combustible	13.8	15

7.14 Factores que afectan al biodiesel durante su almacenamiento

7.14.1 Ácidos grasos libres

Los ácidos grasos libres desactivan la catálisis del proceso, forman jabones y producen agua cuando son transformados en ésteres, sin embargo no afectan la acidez del biodiesel como producto terminado.

7.14.2 Gliceroles libres

Los gliceroles son insolubles en el biodiesel por lo que es fácil eliminar la mayoría por centrifugación o precipitación. Parte del glicerol permanece suspendido en forma de gotas y otras pequeñas cantidades se mezclan en el biodiesel (gliceroles libres). La mayor parte de glicerol se debería remover durante el proceso de lavado con agua. En el agua de lavado es raro encontrar glicerol libre, sobre todo si es agua caliente. Durante la destilación del biodiesel se suele arrastrar glicerol

libre y si se encuentra en cantidades excesivas suele causar problemas en los tanques de almacenamiento, ya que se forma una mezcla bastante viscosa que puede tapar los filtros y alterar la combustión en el motor (Knothe, 2004).

7.14.3 Alcohol y catalizador residual

Ya que el metanol y el catalizador alcalino (hidróxido de sodio) son solubles en la fase polar del glicerol, la mayor parte se elimina al removerse el glicerol del biodiesel. A pesar de esto, aún podría quedar de 2 a 3 por ciento del alcohol en el producto terminado, que constituye el 40 por ciento de exceso de metanol en la reacción. Ese porcentaje se recupera calentando el biodiesel. Cualquier remanente de metanol luego del calentamiento se deberá remover por el proceso de lavado (Castro, 2007).

Las pruebas realizadas han demostrado que tan solo 1 por ciento de metanol en el biodiesel puede reducir la temperatura de inflamación de 170 grados centígrados hasta 40 grados centígrados. Esta reducción presenta un peligro potencial para la seguridad ya que el biodiesel se tendría que tratar como gasolina, que posee una baja temperatura de inflamación, por lo que la norma EN 14214 exige un contenido de alcohol menor a 0.2 por ciento y una temperatura de inflamación de 120 grados centígrados. El alcohol restante no afectará a la eficiencia del motor ya que la cantidad será muy pequeña (Knothe, 2004). Con respecto al contenido del catalizador en el biodiesel este debe ser bajo, ya que un nivel alto se verá limitado por el contenido de cenizas sulfatadas. De tal forma que, a mayor cantidad de cenizas mayor será los niveles de desgaste abrasivo y depósitos en el motor.

7.14.4 Agua

Los ésteres se hidrolizan en presencia de agua, produciendo ácidos grasos y alcohol (Figura 12); los ácidos que se forman durante este proceso promueven reacciones de degradación y oxidación (Fang, 2006); (Mittelbach, 2003). El agua en la muestra puede promover el crecimiento microbiano, conducir a la corrosión

de tanques, participar en la formación de emulsiones, causar hidrólisis y oxidación hidrolítica de los metil ésteres (Knothe G. , 2006).

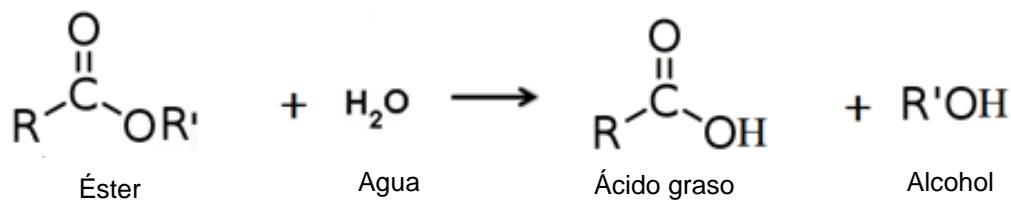
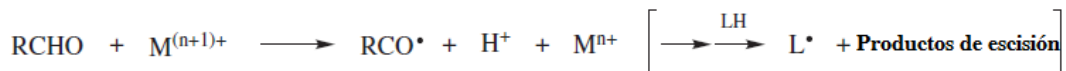
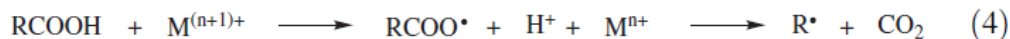
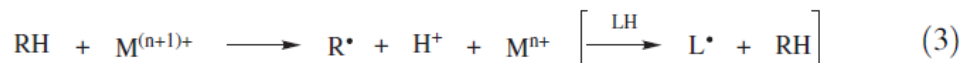
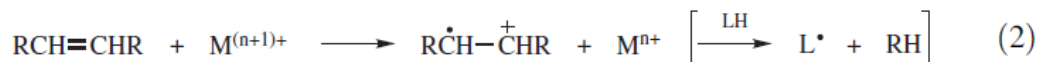


Figura 12 Hidrólisis de ésteres

7.14.5 Metales

La presencia de metales tiene un efecto perjudicial en la estabilidad oxidativa del biodiesel por la naturaleza catalítica de los mismos, siendo los de mayor efecto el cobre, hierro, níquel y estaño, así como aleaciones de estos metales como el latón (Bannister, 2011). Knothe y Dunn (2003) realizaron pruebas de los efectos de cobre, hierro y níquel en la estabilidad oxidativa de ésteres metílicos del ácido oleico en almacenamiento a largo plazo y observaron que las muestras que estuvieron en contacto con el cobre disminuyeron significativamente su estabilidad oxidativa.

Los mecanismos y los tiempos de iniciación de la oxidación catalizada por los metales son determinados por una mezcla de factores: el tipo de metal y el tipo de complejos que forma, el agente quelante o complejante, el potencial redox del metal, su poder disolvente, la localización de fase del metal y la disponibilidad de oxígeno o hidropéroxidos preformados. Las reacciones descritas a continuación muestran el mecanismo en lípidos (Schaich, 2005), el cual involucra la transferencia directa de electrones del metal a los enlaces múltiples (2), en general del enlace C-H de cualquier hidrógeno lábil en las moléculas de lípidos (por ejemplo, hidrógenos alílicos) (3), o por medio de reacciones secundarias, como la abstracción de hidrógeno (reacciones en corchetes) (Figura 13) (Schaich, 2005).



L[•] Radical libre.
n electrones de valencia. (5)

Figura 13 Mecanismo general de oxidación de ésteres metílicos por metales.

Las reacciones 2 y 3 se han propuesto como el principal modo de catálisis para el cobalto, magnesio y cromo. También se pueden formar radicales por la transferencia de electrones análoga, que implican el grupo de ácido carboxílico de los ácidos grasos (4) o productos de oxidación de lípidos, tales como aldehídos catalizada por cobre, cobalto y magnesio (5) (Schaich, 2005).

7.14.6 Luz

La luz es un factor significativo en la oxidación de biodiesel a pesar de que la mayoría de los recipientes de almacenamiento de combustible y tanques están sellados (Chen X. A., 1998). Ghazali (2006) realizaron un estudio con espectroscopia de infrarrojo para observar el efecto de la exposición a la luz de la oleína de palma. Se monitorearon los cambios en el índice de yodo, peróxido y acidez, encontrando que el índice de acidez aumentó respecto al control; también observaron que la exposición a la luz reduce significativamente la eficiencia de un antioxidante contenido en la muestra. La oxidación de los lípidos se puede llevar a cabo por exposición directa a la luz ultravioleta, por una disposición directa de energía suficiente para romper los enlaces covalentes o mediante la transformación de la energía luminosa en energía química que puede catalizar la reacción (Schaich, 2005). Aunque la luz ultravioleta es termodinámicamente capaz de producir radicales directamente en los lípidos, en solución, la ionización generalmente requiere energías de unos 5-6 eV, disponibles sólo en longitudes de

onda <230 nm. Cuando la ionización se produce, los radicales se recombinan y no inician cadenas. Los principales absorbentes de luz en los lípidos son los dobles enlaces o los peróxidos (O-O) y los carbonilos (RCOOR'), los dos últimos son los más importantes. El mecanismo por el cual la luz ultravioleta inicia la oxidación es indirecto, es llevada a cabo mediante la escisión homolítica de cualquier hidroperóxido formado previamente para generar los radicales iniciadores (Figura 14) (Schaich, 2005).

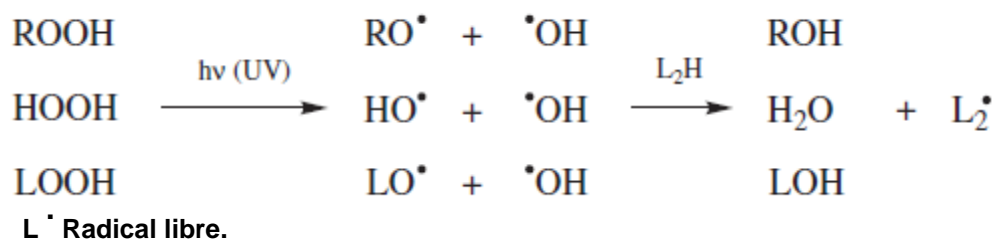


Figura 14 Mecanismo general de oxidación de lípidos por UV

Bouaid (2007) llevaron a cabo pruebas de almacenamiento a largo plazo (30 meses) en muestras de biodiesel de aceite de girasol y reciclado, en muestras expuestas a la luz y a la sombra. Se midieron los índices de peróxidos, acidez y viscosidad. Observaron que las muestras expuestas a la luz tenían un valor más alto del índice de peróxido y acidez durante los primeros 6 meses de almacenamiento, el biodiesel protegido no sufrió cambios significativos. Después de este período, la descomposición fue acelerada en las muestras expuestas. Sin embargo, en cuanto a la viscosidad, los valores de las dos muestras se mantuvieron con valores similares. Esto indica que la exposición a la luz promueve la formación de peróxidos, pero tiene poco efecto sobre la formación de oligómeros (Schaich, 2005).

7.14.7 Oxígeno

La molécula de oxígeno puede existir en dos formas: en estado triplete y el estado diatómico. Durante la reacción de autooxidación el oxígeno más reactivo es el que se encuentra en estado triplete, sin embargo, durante la fotoxidación, el oxígeno en estado diatómico reacciona más rápidamente. Por ejemplo, la reacción fotoxidativa del éster metílico de ácido oleico es 30 000 veces más rápida que la autooxidación, mientras que para el éster metílico de ácido linoleico es 1500 y 900 veces más reactivo, respectivamente. El tipo específico de oxidación también forma diferentes peróxidos y productos secundarios de oxidación como resultado (Knothe, 2006).

7.14.8 Temperatura

La temperatura es un factor importante que influye en la estabilidad del biodiesel (Pérez, 2000). El aumento de la temperatura acelera la reacción de oxidación en los lípidos, dando como resultado una disminución en la estabilidad oxidativa. Dunn (2002) determinó el efecto de la temperatura en la estabilidad oxidativa de biodiesel reciclado, la estabilidad disminuyó con un aumento en la temperatura, de 6 h a 60 °C, a 1 h a 80 °C. Las altas temperaturas tienen suficiente energía para romper los enlaces covalentes C-C o C-H para formar radicales alquilo que inician las reacciones de oxidación. Las temperaturas moderadas tienen menos energía, por lo que actúan principalmente en la ruptura de enlaces O-O en los peróxidos e hidroperóxidos formados por otras reacciones, en particular metales, lipoxigenasas o fotosensibilizadores. Efectos del aumento de la descomposición de hidroperóxidos se amplifican por el aumento del rompimiento de enlaces H causado por los radicales y peróxidos, que se refleja en la duplicación de la velocidad de oxidación por cada 10 °C en la temperatura (Schaich, 2005).

7.15 Fundamentos de los análisis para evaluar la calidad del biodiesel

7.15.1 Índice de acidez (EN 14104)

El índice de acidez es la cantidad de KOH que se necesita para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) y los ácidos minerales presentes en un gramo de biodiesel, y es indicado como mg KOH/g muestra.

Este valor depende de la materia prima y del proceso de refinado del aceite y de producción del biodiesel, pero puede también ser causada por el uso de catalizadores ácidos y la presencia de agua después de largos tiempos de almacenamiento. Valores altos de acidez producen corrosión en diversas partes del motor y aumentan la velocidad de degradación del biodiesel (Mittelbach, 2004). El valor del índice de acidez permite decidir el método para la producción de biodiesel, cuando la materia prima tiene valores de acidez mayores de 2%, en una primera etapa se realiza la esterificación de los ácidos grasos libres utilizando como catalizador ácido sulfúrico y en una segunda etapa la reacción de transesterificación de los aceites o grasas usando como catalizador una base (Paula, 2007).

Para el índice de acidez la norma europea EN 14214 establece un máximo permitido de 0.50 mg KOH/g. La norma americana equivalente es la ASTM D664.

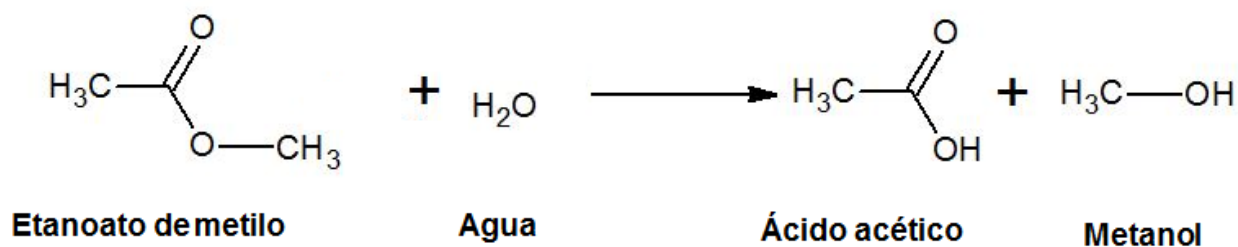


Figura 15 Reacción de acidez

7.15.2 Índice de Peróxido (NMX-F-154-1987)

El índice de peróxido mide el estado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite, expresa el número de miliequivalentes de oxígeno por kilogramo de grasa. Se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbono de los ácidos grasos, esta prueba se efectúa valorando el yodo liberado con una solución de tiosulfato de una cantidad de muestra conocida (NMX-F-154-1987).

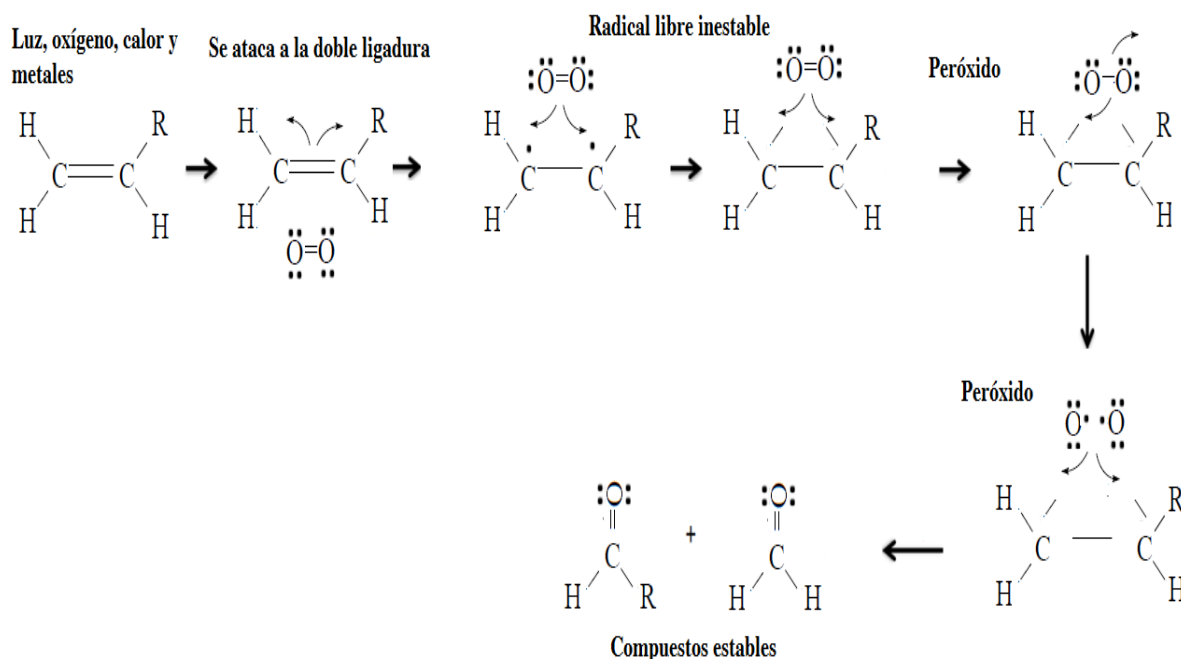


Figura 16 Mecanismo de reacción de oxidación primaria de un ácido graso

La oxidación de las grasas es una de las principales causas de su deterioro, y da lugar a la aparición de olores y sabores desagradables, conocidos como enranciamiento (Castro, 2007). Los peróxidos o compuestos de oxidación inicial se originan si el aceite o el biodiesel no se protege de la luz y el calor, o no se almacena en envases adecuados, como consecuencia de ello, a mayor índice de peróxido mayor oxidación del mismo (Castro, 2007).

El método de prueba con el cual se determina este parámetro es la NMX-F-154-1987. Las reacciones implicadas son las siguientes:

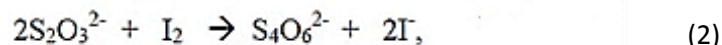
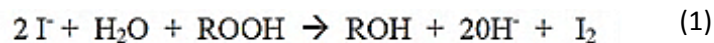


Figura 17 Reacción general de peróxidos

7.15.3 Estabilidad Oxidativa (EN 14112)

El contacto con el aire es la mayor causa de oxidación, produciendo un aumento en el índice de acidez y la viscosidad del biodiesel. Esto también produce un oscurecimiento en el color y causa mal olor. En los aceites originales existen antioxidantes naturales, pero algunos de ellos son extraídos durante el refinado, por eso se permite el uso de aditivos para mejorar este parámetro (Mittelbach, 2003). El menor número de dobles enlaces (ácidos poliinsaturados) en el biodiesel favorece la estabilidad a la oxidación (Canakci, 2008). Para la estabilidad a la oxidación la norma europea EN 14214 establece un valor mínimo de 6.0 horas. Las normas ASTM establecen un valor de 3 horas como mínimo con el mismo procedimiento.

7.15.4 Viscosidad (EN ISO 3104)

La viscosidad cinemática es una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia a fluir de los líquidos. Se trata de otra de las propiedades más importantes, puesto que, afecta a la atomización del combustible en la inyección del mismo en la cámara de combustión y, con ello, a la formación de depósitos en el motor (Peña, 2009). De hecho, es la principal razón por la cual las grasas y los aceites son transesterificados a biodiesel. Con ello, se consigue que la viscosidad del biodiesel se reduzca sustancialmente (Canoira, 2010). Se considera que el biodiesel debe poseer una viscosidad mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, le da características de lubricidad al sistema de combustible. Por otra parte también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los

motores, y en las características del sistema de inyección (Herve, 2007). Para la viscosidad (40°C) la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 3.5 – 5.00 mm²/s. La norma americana equivalente es la ASTM-D445 y acepta un intervalo entre 1.9 – 6.0 mm²/s.

7.15.5 Densidad (EN ISO 3675)

El biodiesel generalmente es más denso y menos compresible que el diesel, esta diferencia afecta el poder calorífico y el consumo del combustible. La densidad del biodiesel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces. De otra manera depende de su pureza, ya que disminuye con contaminantes de baja densidad como el metanol (Mittelbach, 2004). Para la densidad la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 860-900 kg/m³ a 15°C. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

7.15.6 Número de cetano (EN 14214)

Es un parámetro adimensional que sirve como medida de la calidad de la ignición de un combustible para un motor diesel. Un mayor número de cetano indica una menor demora entre la inyección y la ignición del combustible. De esta manera se asegura un buen encendido en frío, una arrancada suave y un funcionamiento más silencioso del motor. Un número de cetano (NC) bajo, indica una combustión incompleta, lo que genera mayores emisiones de gases y partículas, además aumenta los depósitos en el motor (Moser, 2009). Biocombustibles altamente saturados, como el que proviene del procesamiento de grasa animal y aceite de fritura reciclado, pueden tener un número de cetano de 70 o mayor. En el otro extremo, el biodiesel de base insaturada, que contiene altos niveles de ácidos grasos de C18:2 y C18:3 y en el que se incluye el de soya, girasol y colza, tendrá un número de cetano bastante menor - del orden de 47 o ligeramente mayor (Ganduglia, 2009). Para el número de cetano la norma europea EN 14214

establece un valor mínimo de 51. La norma americana equivalente es la ASTM D613 y acepta un mínimo de 47.

7.15.7 Contenido de metil ésteres (EN 14103)

Este parámetro nos indica la pureza que tiene el biodiesel. Un biodiesel de calidad debe contener un mínimo de metilésteres del 96.5% p/p cuando es puro. Un bajo contenido de metilésteres indica condiciones de reacción no apropiadas, o la presencia de contaminantes tales como alcohol residual, glicéridos, glicerol, metales o componentes menores como tocoferoles, fosfolípidos, estéril glucósidos (fitoesteroles), clorofilas, grasas solubles, vitaminas e hidrocarburos (alcanos, carotenos e hidrocarburos policíclicos policarbonados) (Moser, 2009). Las normas ASTM no tienen una norma equivalente. El combustible típico contiene cerca de 14 diferentes tipos de ácidos grasos como se muestra en la Tabla 10, estos son transformados a ésteres de metilo (FAME).

Tabla 10 Ácidos grasos

Ácidos Grasos	Carbonos y dobles enlaces	Estructura química (= denota los dobles enlaces)
Caprílico	C ₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH
Cáprico	C ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH
Láurico	C ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH
Mirístico	C ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Palmítico	C _{16:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Palmitoleico	C _{16:1}	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Estearico	C _{18:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Oleico	C _{18:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linoleico	C _{18:2}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Linolénico	C _{18:3}	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH(CH ₂) ₇ COOH
Araquídico	C _{20:0}	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH
Eicosenoico	C _{20:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH
Beénico	C _{22:0}	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH
Euríco	C _{22:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH

8 Procedimientos y descripción de las actividades realizadas

8.1 Recolección y obtención de la grasa a partir de residuos del pollo (cuero)

Se recolectaron 70 Kg de residuos de pollo (cuero de pollo, mollejas, patas, etc.), que posteriormente se separaron, quedando el residuo graso (cuero de pollo). Al terminar con el proceso de limpieza o separación de residuos, se procedió a pesar la materia prima donde se obtuvieron 56 Kg de residuo graso; posteriormente se extrajo la grasa mediante calor directo durante 2 horas y así obtener el residuo graso. Al terminar el tiempo transcurrido se realizaron 3 filtrados, con el fin de que no quedara ninguna materia extraña, para proceder a la medición de la grasa que se obtuvo.

8.2 Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo

8.2.1 Índice de acidez (EN 14104)

Se llevo a cabo mediante el procedimiento que se describe en el punto 8.9 cambiando la normalidad de la solución de NaOH a 0.01 N.

8.2.2 Densidad

La densidad se determinó con el equipo DMA 5000 M® (AntonPaar®) según la norma EN ISO 3675 a 15°C, y posteriormente se llenaron viales con biodiesel y se colocaron en el equipo de medición.

8.2.3 Saponificación

Este proceso es importante ya que se debe realizar para saber el peso molecular de la grasa; este método se basa en la reacción química de los triglicéridos con un álcali. Se procedió a colocar por triplicado el blanco que contenía 50 mL de disolución de hidróxido de potasio (KOH) alcohólica, conectando el condensador y

se llevó a ebullición lenta, donde transcurrieron aproximadamente 2 horas (esto fue con el fin de que la muestra estuviera completamente saponificada), se dejó enfriar la muestra y se le agregaron aproximadamente 1 mL del indicador de fenolftaleína y se tituló con la solución 0.5 N de HCl. Este procedimiento se repitió con la muestra de grasa donde se pesaron 5 grs. de ésta, y se le agregaron los 50 mL de disolución de hidróxido de potasio (KOH) alcohólica, para que repetir el proceso que ya se ha explicado; donde también se realizó por triplicado.

Se registró el volumen de HCl gastado y se procedió a sustituirlo en la siguiente fórmula para obtener el índice de acidez.

$$\text{Índice de saponificación} = \frac{(B - M) * (N)(56.1)}{P}$$

Donde:

B = Volumen, mL 0.5 N HCl requeridos para titular el blanco

M = Volumen, mL 0.5 N HCl requeridos para titular la muestra

N = Normalidad de la solución de HCl

P = Peso de la muestra en gramos

56.1 = Equivalente del hidróxido de potasio

8.2.4 Masa molecular promedio

Para realizar este cálculo se debe obtener el índice de saponificación, para sustituir en la siguiente fórmula:

$$I. S. = \frac{168}{P. M.}$$

Donde:

P.M. = Peso molecular

I.S. = Índice de saponificación

8.3 Obtención del biodiesel

El biodiesel se obtuvo por un proceso de transesterificación, en una relación molar 6:1 (metanol/grasa), empleando metanol y usando como catalizador al hidróxido de sodio (NaOH) al 1% en masa. Se sometió a una temperatura en un rango entre 60-65° C, y agitación constante durante 2 horas.

8.4 Separación de la reacción de transesterificación (glicerina/biodiesel)

Una vez finalizada la reacción de transesterificación, la mezcla resultante (biodiesel/ glicerina) se trasladó a un embudo de separación, donde permaneció durante 24 horas, para que se observará la separación glicerina/biodiesel.

8.5 Caracterización del biodiesel

8.5.1 Índice de Acidez (EN 14104)

Se pesaron 10 g de biodiesel en un matraz Erlenmeyer y se le adicionaron 50 mL de etanol al 96%, con el fin de homogenizar la muestra. Posteriormente se añadieron 0.5 mL de fenolftaleína en solución alcohólica. Finalmente la mezcla se tituló con una solución de hidróxido de potasio (KOH) al 0.01 N y se detuvo la titulación cuando la muestra viró de amarillo a rosa pálido. Se registró el volumen de KOH gastado y se procedió a sustituirlo en la siguiente fórmula para obtener el índice de acidez (el resultado se expresó en mL KOH/g de muestra).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(56.1)(N)(V)}{P}$$

Donde:

56.1 = Equivalente químico de la potasa.

N = Normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V = mL de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P =Masa de la muestra en gramos.

8.5.2 Estabilidad oxidativa (EN 14112)

La estabilidad oxidativa se determinó en un equipo 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm®), siguiendo la norma EN 14112 en el cual se utilizaron 3 g de muestra de biodiesel, que se analizaron con calentamiento a una temperatura de 110°C y el flujo de aire constante de 10 L/h. En el Rancimat, el flujo de aire pasa a través de la muestra y posteriormente burbujea en un matraz que contiene 80 mL de agua tridestilada. El flujo de aire extrae los ácidos carboxílicos volátiles (productos de la oxidación), que solubilizan y aumentan la conductividad del agua. La respuesta obtenida es una curva de conductividad frente al tiempo en el que para construir dos tangentes se cortan en un punto correspondiente en la escala de tiempo, que es el momento de la inducción o la estabilidad oxidativa.

8.5.3 Viscosidad (EN ISO 3104)

Para determinar la viscosidad se utilizó un equipo SVM 3000® (AntonPaar®), de acuerdo a la norma EN ISO 3104 a 40°C. Con ayuda de una jeringa se tomaron 5 mL de la muestra evitando la formación de burbujas y se introdujo al equipo.

8.5.4 Densidad (EN ISO 3675)

La densidad se determinó con el equipo DMA 5000 M® (AntonPaar®) según la norma EN ISO 3675 a 15°C, y posteriormente se llenaron viales con biodiesel y se colocaron en el equipo de medición.

8.5.5 Número de Cetano

El número de cetano se determinó con el equipo Irox Diesel de acuerdo al método de prueba EN 14112:2003.

8.6 Elección de la concentración con mejor estabilidad oxidativa

Al realizar estas pruebas se procedió a medir la estabilidad oxidativa en el equipo 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm®), siguiendo la norma EN 14112; se estudiaron los antioxidantes: BHT y TBHQ, a concentraciones de 250 ppm, 500 ppm, 750 ppm, 1000 ppm, 1250 ppm y 1500 ppm (cabe mencionar que nos hemos basado en bibliografías reportadas para estudiar estas concentraciones), se graficaron los datos obtenidos con sus respectivas desviaciones estándar, para elegir las concentraciones a las cuales tuvieron mejor estabilidad oxidativa estos antioxidantes.

8.7 Medición de Estabilidad oxidativa a diferentes temperaturas y adición de antioxidantes

Se midió la estabilidad oxidativa el biodiesel a partir de la grasa de pollo adicionando como antioxidante al BHT, cada una de las concentraciones elegidas que fueron 250 ppm, 500 ppm y 1000 ppm; a temperaturas de 100, 110 y 120° C, siguiendo el procedimiento que marca la norma europea EN 14112, descrita en el punto 9.5., dichos datos se sustituyeron en la ecuación que a continuación se muestra:

$$\ln C_0 = K_f (IP - IP_{ORIG}) + \ln C_{cr}$$

Donde posteriormente se graficaron los datos de la ecuación, para observar el seguimiento que sigue la velocidad de reacción de los antioxidantes a las temperaturas ya mostradas.

8.8 Medición de Contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (EN 14103), con adición de antioxidantes.

Esta medición se realizó en dos concentraciones y el blanco, con el antioxidante de mejor estabilidad oxidativa.

-Preparación de la muestra:

Se tomaron 0.1 mL de biodiesel y se diluyeron con 0.99 mL de hexano grado HPLC

-Procedimiento

Se inyectó por triplicado 1mL de cada una de las muestras. La separación de los compuestos se realizó mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS). Para el análisis se utilizó un cromatografía de gases marca Agilent Technologies, modelo 5975 inert XL (Net work GC system), equipado con una columna DBWax (Agilent Technologies) de 60 metros de longitud. La temperatura de inicio fue de 150°C, la cual se mantuvo para todas las corridas que se realizaron por triplicado por 25 minutos. Se usó helio como gas acarreador a un flujo de 1 mL/min, la temperatura del inyector fue 250°C y el modo de inyección split, con una relación de 50:1.

Una vez obtenido el cromatograma, la identificación de cada uno de las señales cromatográficas se llevó a cabo mediante espectrometría de masas empleando un espectro de masas marca Agilent (Technologies modelo 5975 inert XL. Los espectros de masas se obtuvieron mediante ionización por impacto electrónico a 70 eV y para la identificación se compararon los espectros de masas obtenidos para cada compuesto con la base de datos HP Chemstation-NIST MS Library y versión A.00. 1995.

9 Resultados

9.1 Extracción de la grasa de pollo

En el proceso de obtención de grasa de pollo de los 56Kg pesados antes de la extracción se obtuvieron 40 L. de grasa de pollo (36.4 Kg); teniendo un rendimiento de la grasa del 65%. De acuerdo a la bibliografía consultada según Tejada (2013) el rendimiento que tuvieron en el proceso de extracción tanto de desechos del pollo y de la grasa de cerdo, fueron de 70,5% y 90% respectivamente, por lo que el autor considera estas materias primas se plantean como alternativas viables para la elaboración del biodiesel; en comparación a otro estudio realizado por Galeano y Guapacha (2011) obtuvieron un rendimiento de grasa de pollo de 64.9%, dicho resultado fue llevado a cabo por triplicado con una desviación estándar de 0.43, haciendo el resultado confiable. El rendimiento obtenido como se ha mencionado fue menor en comparación con el de Tejada (2013), esto puede deberse a que existen diversos métodos de extracción en este caso se obtuvo por calor directo; y existen otros dos métodos que la bibliografía reporta según Galeano y Guapacha (2011) obtuvieron la grasa por el método de extracción de grasas con agua en ebullición, en el cual, los residuos grasos son depositados en un recipiente de alta presión y luego lo sometieron a un calentamiento, así también se ha usado soxhlet como método de extracción para la misma materia prima (Kirk y Egan, 2000) .

9.2 Caracterización fisicoquímica de la grasa

Como se observa en la tabla 11, el valor obtenido para la densidad de la grasa de pollo fue de 0.910 g/cm³ a 15° C, valor que en comparación con el parámetro con el proyecto de norma Proy-nmx-f-590-scfi-2008 para aceites y grasas vegetales o animales, cumple con lo establecido; estudios realizados por Tejada (2013) reporta la densidad obtenida de 0.0.876 g/mL para la grasa de pollo; por lo que se puede establecer que tanto la grasa que se experimentó como las mencionadas cumplen con los rangos de la norma mexicana. Este parámetro influye

notablemente en la calidad del biodiesel producido, ya que a mayor densidad de la grasa, mayor será la cantidad de metilésteres (biodiesel) obtenidos.

Tabla 11 Caracterización fisicoquímica de la grasa

Determinación	PROY-NMX-F-590-SCFI-2008			Resultados
	Unidad	Mínimo	Máximo	
Densidad a 15 °C	g/cm ³		0.916	0.910
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	-	.	37.1785
Estabilidad oxidativa	Horas	-	-	0.75
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0.5	2.71
Índice de saponificación	mg KOH/g	185	210	169

Respecto a la viscosidad, se reportó un valor de 37.1785mm²/s, el cual es menor frente al reportado por Galeano y Guapacha (2011) que fue de 59.20 mm²/s, estudiando la misma materia prima (grasa de pollo). En lo que respecta a este parámetro, su importancia radica directamente en la calidad que pueda tener el biodiesel, ya que depende directamente de la composición (longitud de las cadenas) de los triglicéridos en el aceite/grasa de partida, es decir, a mayor viscosidad de la materia prima, más viscoso será el biocombustible producido (Galeano y Guapacha, 2011).

La estabilidad oxidativa dio como resultado 0.75 h, aunque no es un parámetro requisitado por la norma Proy-nmx-f-590-scfi-2008, es importante estudiarlo, ya que entre menor estabilidad oxidativa indica un alto número de peróxidos, por lo tanto el resultado de estabilidad puede ser favorable para la actividad del catalizador, indicando menor de cantidad de ácidos grasos libres.

El valor del índice de acidez fue de 2.71 mg KOH/g como se muestra en la tabla 11 se puede deducir que con respecto a lo que marca la norma Proy-nmx-f-590-scfi-2008, esta señala su parámetro de un 8 en porcentaje; sin embargo, Galeano y Guapacha (2011) reportaron un índice de acidez en grasa de pollo de 0.362 %(g ácido oleico/100g de aceite); así como también Tejada (2013) indican en sus

estudios un índice de acidez en grasa de pollo de 2.77 mg KOH/g, y en grasa de cerdo de 1.13 mg KOH/g; Tejada (2013) dedujo que estos resultados son de baja acidez lo que les permitió experimentalmente obtener buenos resultados en la reacción de transesterificación, puesto que al usar un catalizador básico con materias primas de baja acidez se reduce la formación de jabones, y la saponificación del catalizador que puede tener lugar paralelamente a la transesterificación. Así como Matissec (1992) concluye que el aceite analizado presenta bajos niveles de impurezas y que ha sufrido pocas reacciones de degradación ya que no ha sido sometido a tratamiento alguno.

Además, con relación al valor de índice de acidez obtenido para el aceite de pollo, se puede afirmar que presenta un bajo contenido de ácidos grasos libres, lo cual, es ventajoso para el proceso de transesterificación, ya que se minimiza la formación de jabones y agua que afectan tanto en la separación de la mezcla biodiesel/glicerina como en la hidrólisis y degradación del biocombustible. En cuanto a rendimientos de reacción, según Mattingly (2006) se pueden lograr buenos resultados (> 90 %) con índices de acidez menores o iguales a 0.5 % en masa. Sin embargo, estos rendimientos pueden disminuir un 6 % con un aumento en el contenido de ácidos grasos libres a 5.3 % en masa.

Como último punto de la tabla 11 que es el índice de saponificación se encuentra en el rango que establece la norma, como resultado se obtuvo 169 mg KOH/g de grasa. Este parámetro es directamente proporcional a la masa molecular media de los ácidos grasos presentes en el aceite (Matissec, 1992), por lo que no tiene mayor relevancia en lo que implica el proceso de producción del biodiesel. Sin embargo, en cuanto a la calidad de éste, a medida que incrementa el promedio en la longitud de las cadenas de los ácidos grasos, se obtiene un biodiesel con mayor índice de cetano correlacionado con menores emisiones de NOx según estudios realizados por (Knothe., 2003; Lee, 1998).

9.3 Masa molecular promedio

El resultado de masa molecular o peso molecular de la grasa de obtuvo como mediante la relación del índice de saponificación es igual a el peso de los 3 triglicéridos entre su peso molecular (Galeano y Guapacha, 2011) menciona que en la reacción de saponificación el jabón que se forma es por la por hidrólisis básica de las grasas, que son ésteres de la glicerina con ácidos carboxílicos de cadena larga (ácidos grasos) obteniendo el peso de los ácidos grasos que lo conforman), despejando esta fórmula y teniendo los datos del índice de saponificación se obtuvo este dato dando un peso molecular de 995 g/mol. En comparación con los estudios de (Galeano y Guapacha, 2011) el peso de su grasa fue de 982 g/mol, por lo que se puede considerar que el peso de nuestra grasa esta aproximado a este resultado.

9.4 Perfil de ácidos grasos de la grasa

El contenido de metilésteres (% ácidos grasos) se midió usando cromatografía de gases. Los metilésteres son separados de acuerdo a la longitud de sus cadenas (cantidad de C) y el número de dobles enlaces.

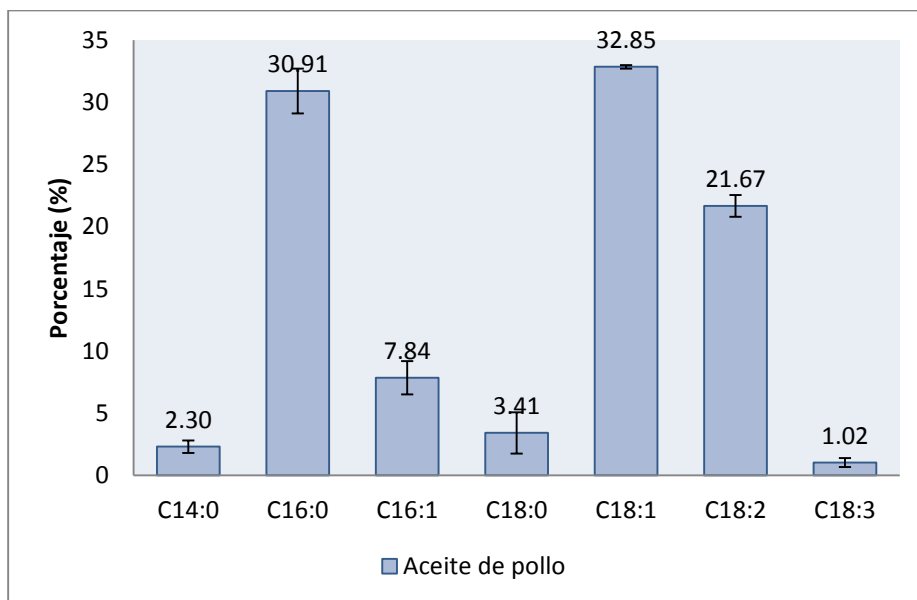


Figura 18 Perfil de ácido grasos en la grasa de pollo por Cromatografía de gases

Se tomaron en cuenta los ésteres metílicos de los ácido: mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico, los cuales fueron los que se presentaron un mayor porcentaje de área. Observando la Figura 18, se puede deducir que los ésteres metílicos en mayor proporción son los del ácido palmítico, el ácido linoleico así como también el ácido oleico. Cabe mencionar que la grasa se ha tomado en cuenta como materia prima para la producción de biodiesel, ya que como se comprueba en este estudio el ácido oleico, además de estar presente, el contenido de este (oleico) es uno de los de mayor proporción.

Este estudio coincide con el realizado por Montenegro (2012) pues según sus resultados en la grasa de pollo, el perfil de ácidos grasos revelo como metilésteres más representativos en la grasa de pollo y en mayor porcentaje son oleico, linoleico y, palmítico.

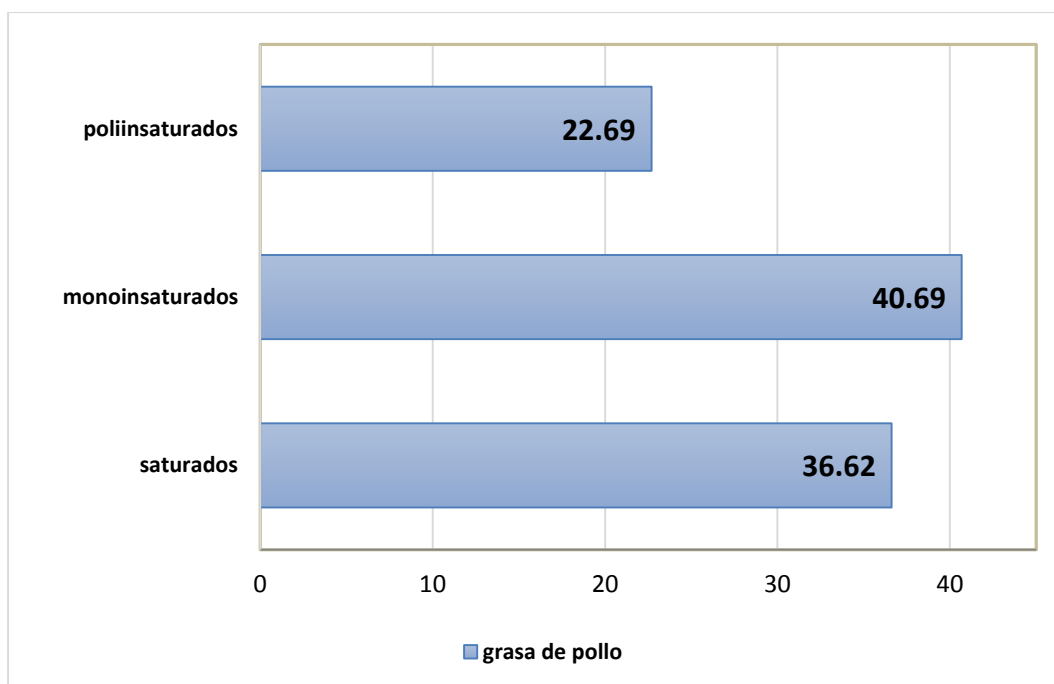


Figura 19 Perfil de ácidos grasos (monoinsaturados, poliinsaturados y saturados)

Mediante el análisis de la composición de ácidos grasos (Figura 19) se estableció que los insaturados constituyen el 63.38% y los saturados el 36.62%. En comparación con estudios realizados por Benjumea (2008) en el aceite de palma un porcentaje de 51.24% de ácidos grasos saturados y 48.76 de

insaturados, donde los ácidos grasos de mayor proporción son el palmítico, oleico y el linoleico; por lo tanto, en la grasa de pollo, el tener mayor proporción de ácidos grasos insaturados, es de mayor beneficio para la estabilidad del biocombustible. Una ventaja de ello que uno de los ácidos grasos predominantes es el oleico; y al tener un mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados, le confiere al biodiesel una mejora en las propiedades del combustible, como la viscosidad, la fluidez en el producto final (Montenegro, 2012).

Por consiguiente, a medida que un ácido graso es más saturado, éste presenta una mayor estabilidad a la degradación. Sin embargo, esta cualidad se contrapone con la fluidez necesaria para que el combustible fluya con facilidad. Cuando el biodiesel no fluye correctamente, es susceptible a obstruir conductos y motores en especial bajo condiciones de bajas temperaturas. En contraparte, el biodiesel proveniente de materias primas con mayor proporción de ácidos grasos insaturados, presentarán una buena fluidez en frío pero baja estabilidad a la oxidación y de ahí la importancia de su evaluación.

9.5 Rendimiento del biodiesel

De los 40 L que se obtuvieron de grasa, el rendimiento fue del 98% teniendo en cuenta la siguiente relación:

<p>1 Litro de grasa 222 mL de metanol 9.10 g de KOH</p>	}	<p>Se obtuvieron 980 mL de biodiesel.</p>
---	---	---

Tejada y colaboradores, (2013) mencionan en sus estudios un rendimiento de la grasa de pollo del 96%, y en la grasa de cerdo de un 91.2%, por lo que se considera un buen rendimiento desde el punto de vista técnico y económico, además de que no tuvo ningún costo y la obtención de la grasa no necesita de un proceso sofisticado para su obtención.

9.6 Caracterización fisicoquímica del biodiesel

La tabla 12 muestra los resultados de la caracterización realizada al biodiesel a partir de la grasa de pollo, además que al referirnos a la norma se atribuye a los estándares permitidos en la norma Europea EN 14104.

Tabla 12 Caracterización fisicoquímica de la grasa

Determinación	Norma Europea			Resultados
	Unidad	Mínimo	Máximo	
Densidad a 15 °C	g/cm ³	0.86	0.9	0.88
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3.5	5	4
Estabilidad oxidativa	Horas	6	-	3
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0.5	0.5
Núm. de cetano	-	51	-	51

La determinación de la densidad en el equipo ya antes mencionado dio como resultado un valor de 0.88 g/cm³, por lo cual, este valor cumple con la norma europea; el estudio realizado por Tejada (2013) para dos tipos de grasa animal se encontraron valores de 0.93 (densidad relativa) tanto para la grasa de pollo como de cerdo, el autor menciona que aunque la densidad del biodiesel debe ser inferior a 0.90, el punto de inflamación es alto, lo que reduce el peligro de incendio durante el uso o almacenamiento del mismo, por tanto ambos biodiesel son viables para su uso como combustible (Tejada, 2013).

Otro autor Galeano y Guapacha (2011) establece que en la determinación de densidad con la grasa de pollo obtuvo un resultado de 0.8758 (g/mL), la incompatibilidad en estos resultados, puede radicar tanto del lugar de obtención de los desechos del cuero como también del tiempo que se había tenido la materia prima o como ya se había mencionado anteriormente puede estar relacionado con la cantidad de metil ésteres.

La tabla 12 muestra el resultado de viscosidad es 4 mm²/s, el valor se encuentra dentro de lo establecido por la norma Europea EN ISO 3104 en un rango de 3.5-5.0 mm²/s. Contrastando con algunos resultados de Tejada (2013), a partir de grasa de pollo y de cerdo (4.26 y 3.48, respectivamente); existe una diferencia significativa en relación a la grasa de pollo, sin dejar de mencionar, que estas también cumplen con la norma. En comparación, la viscosidad cinemática del biodiesel es entre 10 y 15 veces más grande que el diesel, debido a que su masa molecular es mayor.

La viscosidad del biodiesel puede variar dentro de un intervalo muy amplio dependiendo de la clase de ácidos grasos a partir de los cuales se haya producido, es decir, incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena carbonada y el grado de saturación en la misma (Knothe, 2005 y Murugesan, 2009); además de que el aumento de viscosidad nos indica que los peróxidos han llegado a un cierto nivel en el cual se lleva a cabo la dimerización y polimerización los cuales aumentan la viscosidad (Fennema y Tannenbaum, 2000).

Asimismo, parte de la caracterización implica la determinación de la estabilidad oxidativa donde se obtuvo una media de 3 horas, en consecuencia este parámetro no cumple con la norma pues como sabemos sin adición de un antioxidante es inevitable la oxidación de la grasas que conforman nuestro objeto de estudio, sobre todo si recordamos que para su obtención a partir del residuo, se utilizó el método de calentamiento directo, de ahí la importancia y relación con la formación de peróxidos, ya que si hubiese un resultado de peróxidos alto, nos indicaría que habría una pobre estabilidad oxidativa, y por lo tanto, afectará directamente la calidad del biodiesel.

De la caracterización realizada a la grasa de pollo se puede deducir que el índice de acidez igual a 0.5 mg KOH/g, cumplió con los límites de la norma. Este es un parámetro importante en la calidad del biodiesel ya que altos contenidos de ácidos

grasos libres producen corrosión en diversas partes del motor y aumentan la velocidad de degradación del biodiesel, además de que estos se forman por la presencia de agua después de largos períodos de almacenamiento (Mittelbach, 2004).

El resultado que se obtuvo del número de cetano fue de 34, lo que nos indica que no cumple con las especificaciones de la norma. El número de cetano utilizado como parámetro de la calidad del combustible diesel y biodiesel, está relacionado con el tiempo de encendido del motor y la calidad de la combustión. Altos índices de cetano mejoran las propiedades de ignición (Meher, 2006).

Estudios realizados en el biodiesel a partir de aceite reciclado, se obtuvieron datos del número de cetano en un rango de 100 a 120 (Trejo, 2014), pues la bibliografía reporta que el número de cetano del biodiesel, en general, es alto y aumenta con el tiempo, así como algunos productos formados durante la oxidación son considerados como mejoradores del número de cetano (Moser, 2009). Asimismo, niveles altos de hidroperóxidos aumentan el índice de cetano (Van Gerpen, 1996). Aunque el número de cetano del biodiesel depende de la materia prima utilizada en su producción. Entre más larga sea la cadena de ácidos grasos y menor el grado de insaturación, el número de cetano será mayor (Bajpai, 2011; Demirbas, 2005; Knothe, 1998).

9.7 Adición de los antioxidantes BHT y TBHQ para medir la estabilidad oxidativa.

La eficiencia de los antioxidantes se determinó mediante la adición de éstos al biodiesel, el propósito fue determinar el mejor antioxidante en cuestión de estabilidad oxidativa o período de inducción. Ambos antioxidantes mostraron un alto período de inducción a elevadas concentraciones, aunque no significa que los dos hayan tenido la misma eficiencia, resultado que se puede observar en la Figura 20.

En particular, el IP del biodiesel mejoró significativamente con la adición del BHT mientras que TBHQ fue menos eficiente en comparación con el antioxidante mencionado.

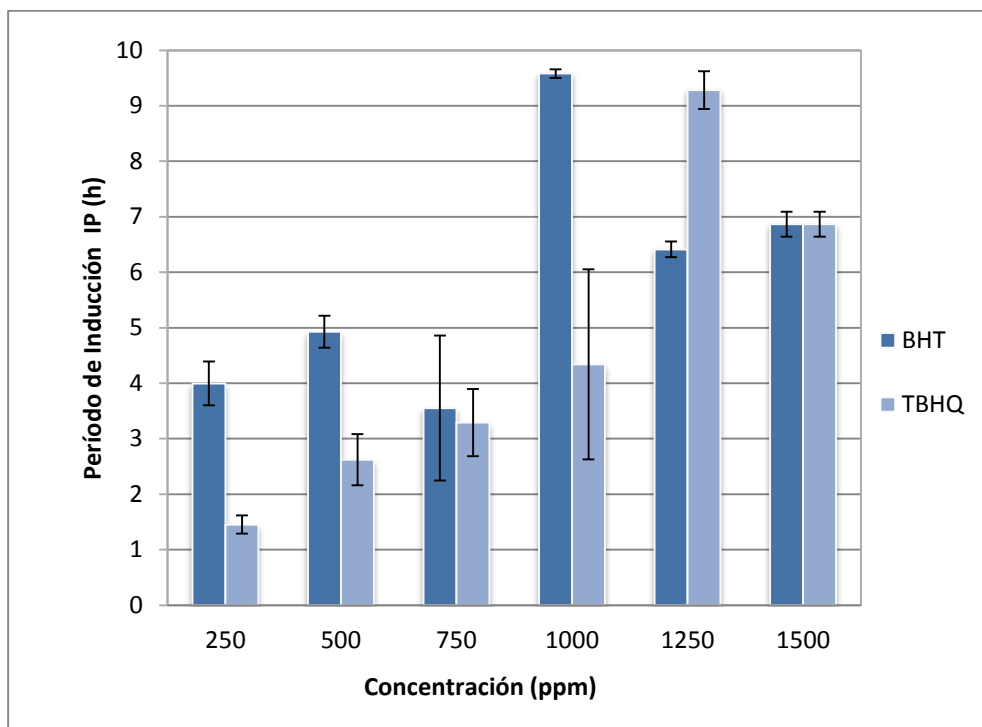


Figura 20 Comparación de la eficiencia de los antioxidantes BHT y TBHQ

Según Chen y Lou (2011) los diferentes niveles de eficacia de los antioxidantes se pueden atribuir a su estructura química. Por ejemplo, antioxidantes fenólicos como el BHA, BHT, DTBHQ, PG, PY, y TBHQ tienen por lo menos dos diferentes grupos funcionales en los orto, posiciones para los meta, y del anillo de benceno. En otros estudios según Oliveira (1995), la acción de TBHQ era superior en comparación con la de BHT en soya, girasol, canola y palma de la mano, en relación a la estabilidad oxidativa, esto puede deberse al tipo de materia prima. Esto queda corroborado por el estudio realizado por Chen y Lou (2011) determinó que hubo mejor eficiencia en el biodiesel derivado de ácidos grasos libres por el BHA tuvo una mayor la eficacia de BHT en la estabilización de la biodiesel. TBHQ y DTBHQ fueron menos eficaces que el BHA y BHT porque su grupo hidroxilo en

su posición para un aceptor de electrones es más débil que el grupo OCH_3 de BHA o el grupo CH_3 del BHT enlazados en la misma posición.

Las concentraciones que se eligieron fueron las de 250ppm, 500 ppm, y 1000ppm; pues estas nos muestran un período de inducción donde no hubo diferencia estadística significativa, además de ello el elegir los periodos de inducción mas altos implica concentraciones altas de antioxidantes, lo cual afecta directamente a la parte económica, pues también se busca abaratar costos; asimismo, Chen y Lou (2011) coincide en que una concentración de acuerdo a los estudios que realizaron concluyó que a una concentración de 1000ppm los antioxidantes mostraron un impacto positivo medible en el IP del biodiesel a base de ácidos grasos libres. Para Frankel (1994), métodos estabilidad acelerada tiene una validez limitada, porque, como la muestra se somete a calentamiento, la luz o el contacto con el metal, cambia el mecanismo de la oxidación. Por lo tanto, los resultados sufren desviaciones de los valores reales, ya que el comportamiento de aceite en estas condiciones será diferente de las condiciones normales de almacenamiento. Las pruebas llevadas a cabo a temperatura ambiente se encuentran cerca de la real de almacenamiento, pero son demasiado largos para ser de valor.

Tang (2008) reportó resultados similares en la estabilidad del biodiesel elaborado de grasa de pollo, BHT fue más eficiente que TBHQ en concentraciones de 250 – 1000 ppm. Domingos (2007) evaluó la estabilidad del biodiesel de aceite de soya, adicionando BHT, TBHQ y BHA. Concluyen que BHT es el más eficiente en concentraciones de 200 a 7000 ppm. TBHQ mostró una mayor eficiencia en concentraciones más altas (8000 ppm) (Mittelbach y Schober, 2003).

9.8 Cinética de degradación de los antioxidantes

9.8.1 Dependencia de la temperatura de un IP estabilizado con BHT y TBHQ

De acuerdo a la Figura 21 y 22, se muestra el efecto de las distintas concentraciones con respecto al período de inducción y como varían conforme a las temperaturas que va de 100 a 120 °C, en dos diferentes antioxidantes como son el BHT y TBHQ, en estas figuras (21 y 22) nos muestra como el período de inducción del BHT es mejor, comparado con el del TBHQ aun cuando se variaron las temperaturas, el BHT siguió siendo mejor.

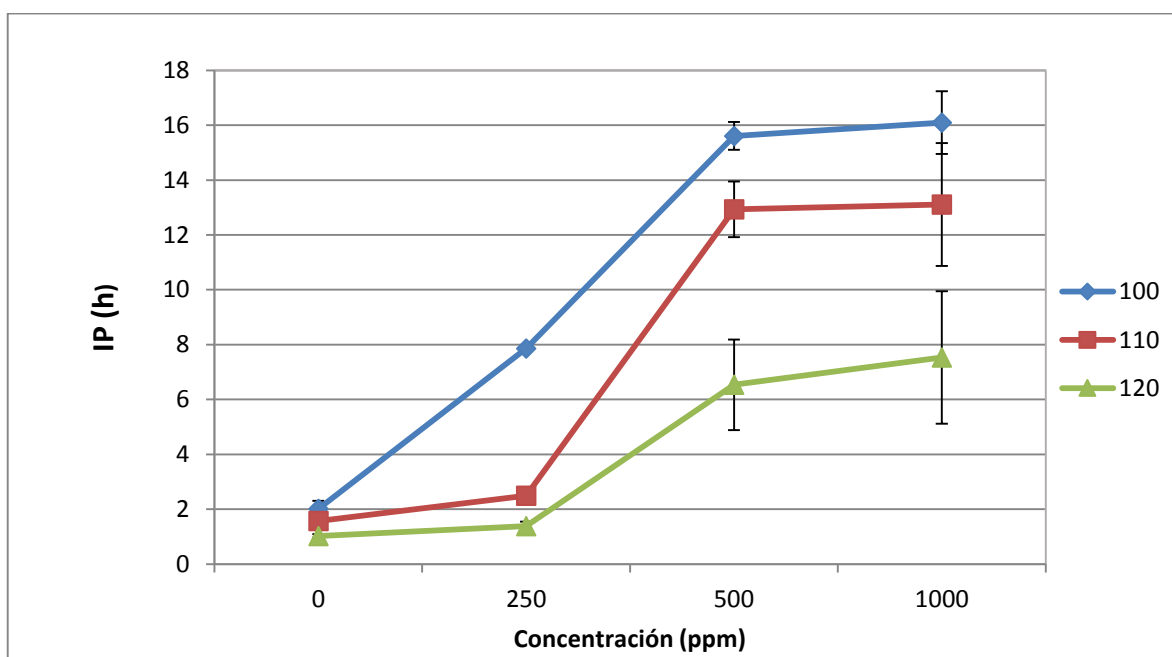


Figura 21 Variaciones de IP vs Co para el biodiesel a partir de grasa de pollo a diferentes T, evaluado con el antioxidante de mejor estabilidad oxidativa BHT.

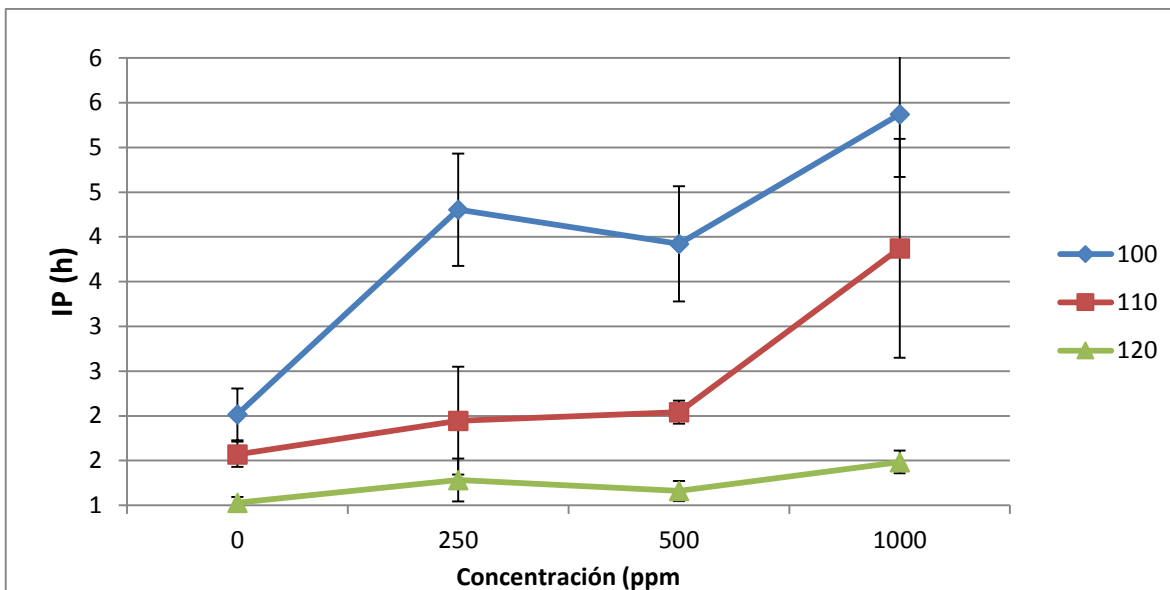


Figura 22 Variaciones de IP vs Co para el biodiesel a base de grasa de pollo evaluado con el antioxidante TBHQ.

Como se observa, a una temperatura más baja el período de inducción es mayor, pues existe una diferencia entre la línea que representa la temperatura de 100°C y la de T a 120°C, así como también varía en cuestión de la concentración. Chen y Lou (2011) reportó sobre la influencia de la C_0 del Ethanol 4760E en la IP del biodiesel a partir de FFA vs T (100 °C, 110 ° C, y 120 ° C), la IP del biodiesel a base de FFA aumentó conforme se incrementó la concentración de antioxidantes y la disminución en las temperaturas altas de la prueba. Este resultado, donde apreciamos claramente la influencia que ejerce la temperatura sobre le tiempo de inducción se puede refutar de acuerdo lo que menciona Chang (2007): un aumento de temperatura supone una mayor energía de las moléculas reaccionantes pues aumenta su energía cinética por lo que se moverán a mayor velocidad, lo que trae, como consecuencia, un aumento en el numero de colisiones, y por lo tanto, una mayor velocidad de reacción. Ya que un aumento de de temperatura excesivo, suele ser perjudicial pues se produce la descomposición de los productos.

9.8.2 Determinación de la constante de velocidad de reacción (Kf) para el consumo del BHT

La Figura 23 muestra la influencia de la temperatura en el período de inducción del biodiesel a partir de grasa de pollo, en las 3 temperaturas y sus respectivas concentraciones se puede apreciar como varían también con respecto a la concentración, aunque entre las temperaturas de 100 y 110° C y concentración de 500 ppm y 1000 ppm, se ve diferencia significativa en el período de inducción (ver tabla 13). La Kf (cte. de velocidad) se determinó mediante el primer orden de cinética como en un estudio realizado sobre el biodiesel a partir de FFA (ácidos grasos libres) por (Chen y Lou, 2011).

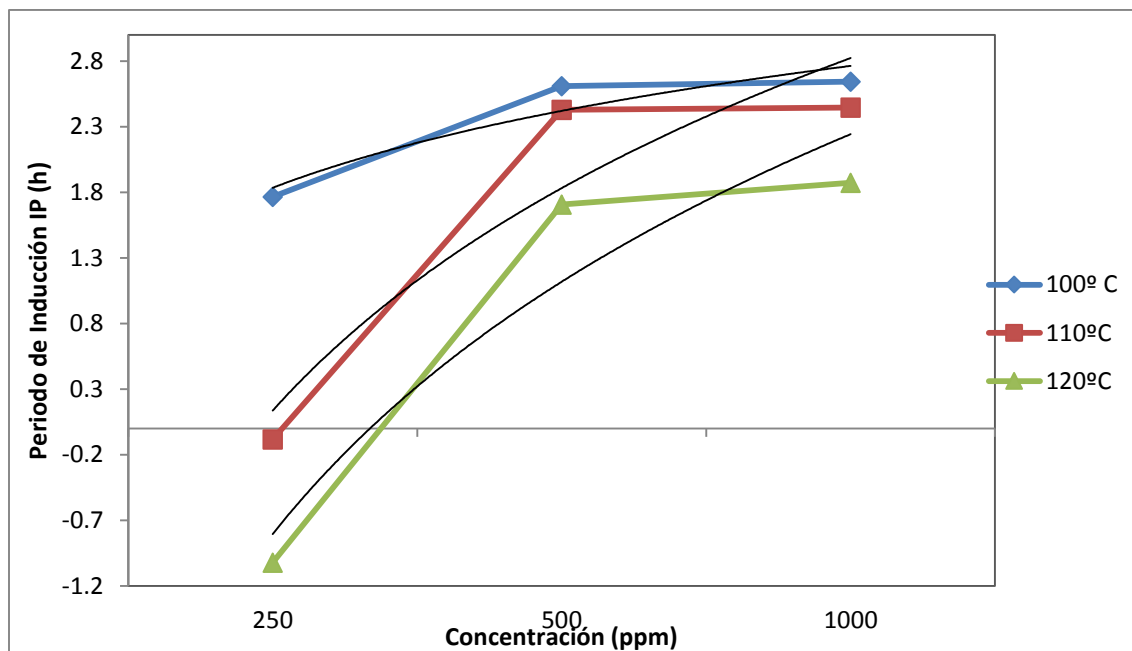


Figura 23 Período de inducción Vs Concentración de antioxidante

Como se muestra en la Tabla 13, la Kf (constante de velocidad igual al valor de la pendiente m) del biodiesel a partir de la grasa de pollo aumentó conforme se aumentó la T, dicho comportamiento se presentó en el biodiesel a base de FFA, se puede observar que la KF a 120 ° C fue 8.6 veces más grande que a 90 ° C (Chen y Lou, 2011). La Kf superior indica una tasa de consumo más rápido y menor efectividad al aumentar el período de inducción, lo que resulta en un factor de estabilización más pequeño (Chen y Lou, 2011), donde el factor de

estabilización se ha determinado dividiendo el período de inducción con antioxidante entre el periodo de inducción sin antioxidante. Además, la Ccr (concentración crítica, que es igual al valor de b) en diferentes temperaturas (T), son 1.83, 0.14 y 0.80, lo cual vemos como el valor a la temperatura de 110° C fue el menor valor de Ccr (ver Tabla 13).

Tabla 13 Velocidad de reacción para el consumo del BHT

T (°C)	IP orig	Factor de estabilización (IP/IPorig)	Kf (h ⁻¹) (m)	Ccr (ppm)(b)	R ²
100	2.02	7.98	0.8454	1.83	0.82
110	1.57	8.35	2.4447	0.14	0.79
120	1.03	7.31	2.7741	0.80	0.88

La Figura 24 muestra las variables de T y la constante de velocidad, ln Kf Vs T⁻¹ para la ecuación de Arrhenius del BHT. Como resultado, la variación de la Kf se adecuo con la ley de Arrhenius, con una R² de 0.8229.

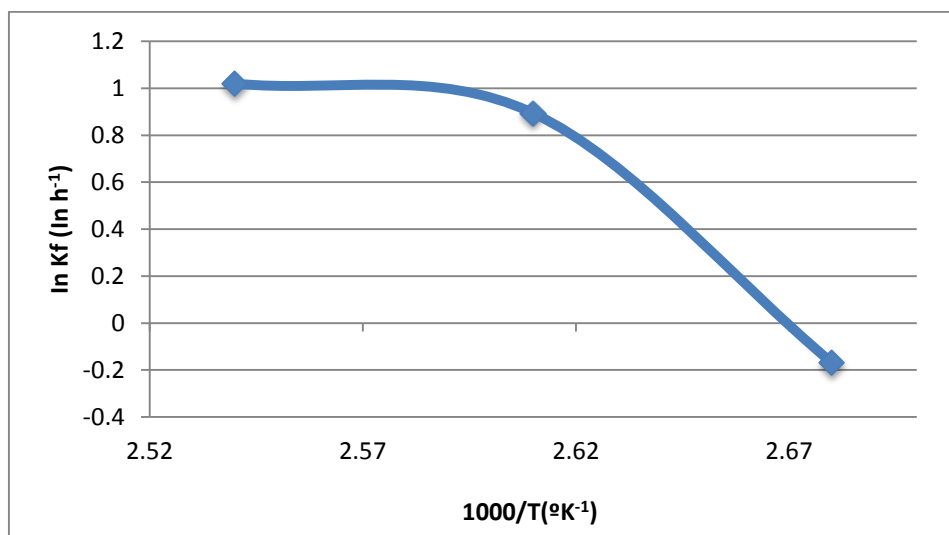


Figura 24 Dependencia del ln Kf de la T para el consumo de BHT

9.9 Perfil de ácidos grasos de biodiesel con antioxidante

La Figura 25 y 26 nos muestran contenido de metil ésteres en la etapa inicial y final del monitoreo, dichos resultados se obtuvieron mediante cromatografía de gases, en donde al igual que la grasa se puede observar que los ácidos grasos predominantes siguen siendo los mismos, por lo que, coincidimos con un reporte de Vivas (2010) en donde nos menciona que la composición de ácidos grasos en la grasa es similar a la del biodiesel, indicando que no hubo degradación o transformaciones alternas considerables paralelas a la transesterificación, por tales resultados, también se puede deducir que los ácidos grasos encontrados en la grasa fueron satisfactoriamente esterificados.

Podemos observar como en el blanco final aumentaron los ésteres metílicos del ácido linoleico, contrario a este sucedió con el ácido linoleico, ya que este disminuyó al igual que el ácido linolénico; en las muestras de 500 ppm el ácido oleico y linoleico tuvieron un ligero incremento, pero el ácido linolénico aumentó significativamente.

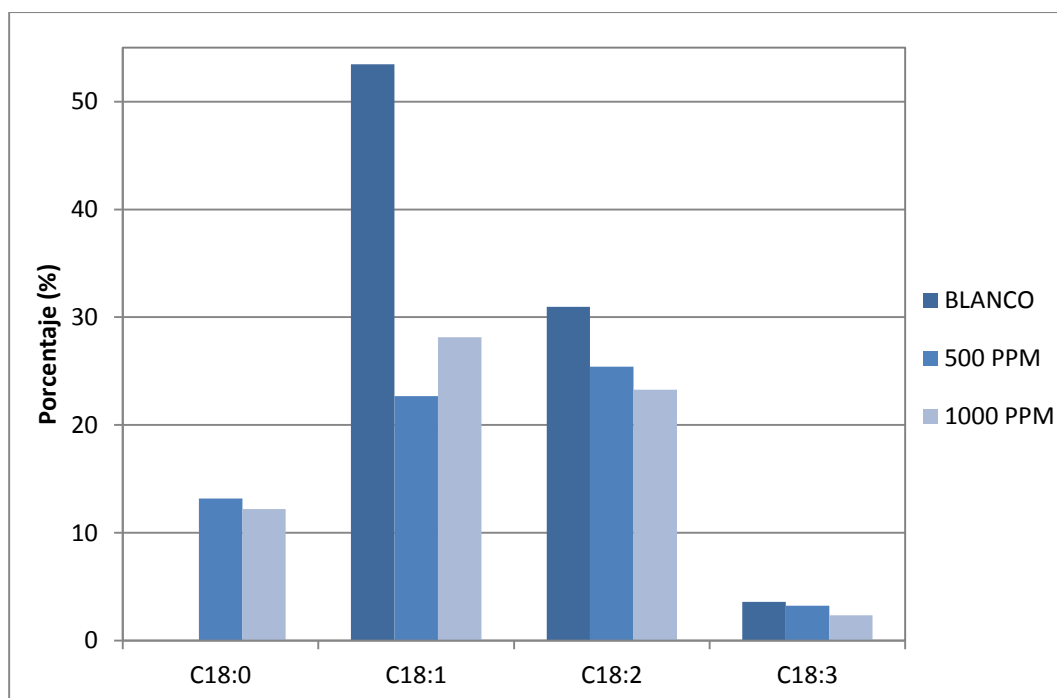


Figura 25 Perfil de ácidos grasos del biodiesel inicial

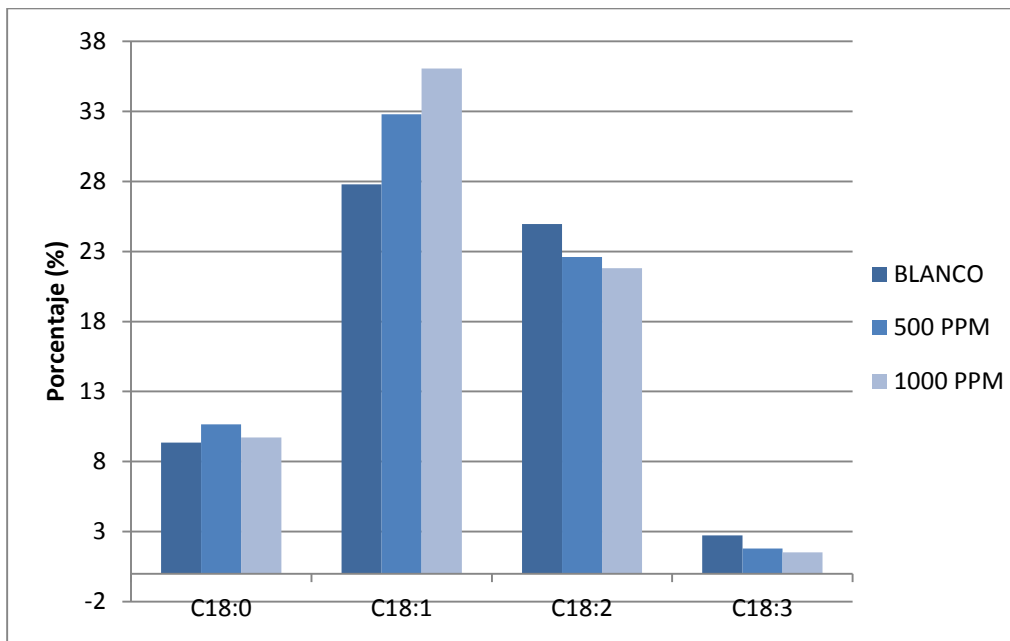


Figura 26 Perfil de ácidos grasos del biodiesel final

Estos cambios se deben principalmente a la saturación que sufren los ésteres metílicos durante el proceso de oxidación, por los altos contenidos de agua y ácidos grasos libres (Fennema y Tannenbaum ,2000; Moure, 2001).

10 Conclusiones y recomendaciones

1. El rendimiento de la materia prima se reduce cerca del 50% en residuos grasos, pero es de importancia el uso que se le está dando pues obtiene un valor agregado pues son desechos orgánicos.
2. Al darle uso como materia prima para la producción de biodiesel, se evita otro modo de contaminación generada por los desechos.
3. Respecto a la caracterización de la grasa y del biodiesel, estos cumplieron tanto con la norma mexicana como con la europea, a excepción de la acidez en la grasa, pues esta no cumple, aunque autores mencionan que la grasa puede ser procesada adicionándole mayor proporción de catalizador de modo que los ácidos grasos libres reaccionen con el exceso, de modo que si hubiese existido ésta pérdida, fue significativa ya que se obtuvo un rendimiento del 98%, cuyo resultado coincide con el de los autores.
4. En relación a la eficiencia de los antioxidantes pudimos observar que estos variaron no solo por el tipo de antioxidante, sino también en las concentraciones que se estudiaron, esto puede deberse a que para todo antioxidante existe un momento en el que aunque se aumente su concentración este ya no podrá realizar el mecanismo que efectúa, pues también al que dar expuesto con un radical, tiende a formar otros compuestos que pueden impedir su efecto, en la decisión del mejor antioxidante por el periodo de inducción que mostró se optó por el BHT.
5. De ahí la importancia del efecto que se tuvo con la temperatura pues la variación del periodo de inducción contra la concentración de antioxidante se predijo por la cinética de velocidad de reacción, donde se pudo apreciar como la constante de velocidad varía en cuestión de la temperatura, y nuevamente se pudo comparar el efecto que tiene el BHT sobre el biodiesel a partir de la grasa de pollo fue mejor con respecto al de TBHQ.

11 Referencias bibliográficas y virtuales

- Agarwal, A. K. (2007). Biofuels (alcohols and biodiésel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustión Science*, 233-271.
- ASTM. (2011). American Section of the International Association for Testing Materials. *D6751 Standar Specification for Biodiésel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Destillate Fuels*. Pennsylvania, U.S.A.: West Pennsylvania.
- Badui D., S. (2006). *Química de los Alimentos*. México: PEARSON.
- Bajpai, D. a. (2011). Biodiésel: Source, production, composition, properties and its benefits. *J. Oleo Scii*, 487-502.
- Bannister, C. D. (2011). Oxidative stability of biodiesel fuel. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. *Part D: Journal of Automobile Engineering*, 99-114.
- Benjumea P. N., A. J. (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y carcterización*. Medellín: Universidad de Antioquia y Grupo de Manejo Eficiente de la Energía.
- Benjumea, P. A. (2008). Basics properties of palm oil biodiesel-diesel. *Fuel*, 2069-2075.
- Bouaid, A. M. (2007). Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*, 86(16), 2596-2602.
- Bradshaw, G. B. (1942). *Patente nº U.S. Patent No.2, 271, 619*.
- Canakci, M. y. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties . *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 431-441.
- Canoira, L. G. (2010). Fatty acid methyl ester (FAMES) from castor oil: Produccion process assessmente and synergictic effets in its properties. *Renewable Energy*, 208-217.
- Castro, P. C. (2007). *Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú*. Perú: Soluciones Prácticas.
- Chang, R. (2007). *Fisicoquímica*. Mc Graw Hill.

- Chen, X. A. (1998). Antioxidant activities of six natural phenolics against lipid oxidation induced by Fe²⁺ or ultraviolet light. . *J Ameir Oil Chem Soc*, 1717-21.
- Chen, Y., & Lou, Y. (2011). Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics. *El Servier*.
- Demirabas, A. (2005). Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. . *J. Progress Ener Combust Sci*, 466-487.
- Demirbas, A. (2007). Importance of biodiésel as transportation fuel. *Energy Policy*, 4661-4670.
- Díaz, J. A.-F. (2008). Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. . 3572-3578.
- Dmytryshyn, S. L. (2004). Synthesis and caracterización of vegetable oil derived esters: evaluation for their diésel additive properties. *Bioresource Tchnology*, 92(1), 55-64.
- do Nascimento, M. S. (2006). El biodiésel de palman como combustible para microturbinas a gas: una evaluación experimental. *Biomassa & Energía*, 73-82.
- Domingos, A. K. (2007). The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). . *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 416-423.
- Dunn, R. O. (2002). Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9), 915-920.
- Fang, H. &. (2006). Spectroscopic study of biodiésel degradation pathways. *SAE technical paper*, 01-3300.
- Frankel, E. (1994). Tendencias Food Sci Technol.
- Freedman, B. P. (1984). Variables affecting the yields of fatty. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1638-1643.
- Galeano, C. A., & Guapacha, E. (2011). *Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos del pollo para la producción de biocombustible (biodiésel)*. Pereira: Facultad de Tecnologías.

- Ganduglia, F. (2009). Manual de Biocombustible. *Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe*.
- Ghazali, Z. W. (2006). The Effect of light on the oxidative stability of Palm olein. .
- Guasch, J. L. (2011). *La logística como motor de la competitividad en América Latina y el Caribe*. Santo Domingo: Banco Interamericano de Desarrollo.
- Huber, G. I. (2006). *Synthesis of transportation fuels from Biomass: chemistry, catalysts and Engineering*. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Ito, N. H. (1986). Studies on antioxidants: their carcinogenic and modifying effects on chemical carcinogenesis. *Food and Chemical Toxicology*, 1071-1082.
- Kirk R., S., & R. Egan, H. (2000). *Composición y Análisis de alimentos de Pearson*. México: Grupo Patria Cultural S.A. de C.V.
- Knothe, G. (2005). *Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid*.
- Knothe, G. (2006). Analyzing biodiesel: Standards and other methods. . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 823-833.
- Knothe, G. H., & Dunn, R. O. (2003). Influence of compound structure, concentration and presence of metals on oxidative stability of fatty compounds by the oil stability index method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. , 1021-1026.
- Knothe, G. K. (2005). The biodiesel handbook. USA:AOCS Press.
- Knothe, G. M. (2003). Cetane of number . 971-975.
- Kumar, D. K. (2010). Fast easy ethanolysis of coconut oil biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 555-559.
- Lawson, H. (1994). Aceites y grasas alimentarios. En *Tecnología, utilización y nutrición* (pág. 333). Ed. Acribia.
- Lee, R. H. (1998). Fuel quality impact on heavyduty. *SAE technival paper series*.
- Levenspiel, O. (1986). *Ingeniería de las reacciones químicas*. Barcelona: Reverte.
- Madhavi, D. L. (1995). Technological aspects of food antioxidants. *Food Science and Technology- New York Marcel*, 159-266.

- Matissec, R. S. (1992). *Análisis de los alimentos: Grasas y sustancias acompañantes*. Berlín, Alemania: Springer-Verlag.
- Matthys, D. (2003). Producing Biodiesel A Simple Affair A Practical Guide To Read Before Building Your Plant. *Ghent, Bélgica: American Soybean Association*, 23.
- Mattingly, B. (2006). *Production of Biodiesel from Chicken Fat Containing Free Fatty*. University of Arkansas.
- Meher, L. D. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable Sustainable Energy*, 248-268.
- Metrohm. (2011). *Análisis de biocarburantes. Control de calidad de biocarburantes*.
- Mittelbach M., S. S. (2003). The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 817-823.
- Mittelbach, M. &. (2003). Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 573-577.
- Montenegro M., M. S. (2012). Production and characterization of biodiesel from chicken fat.
- Mortimer, C. (1983). *Química*. D. F.: Iberoamericana.
- Moser, B. (2009). Biodiesel production properties and feedstock. In *Vitro Cellular & Developmental Biology. From ProQuest Biology Journals*, 229-266.
- Murugesan, A. U. (2009). Production and Analysis of. *A review. Renewable and Sustainable Energy*.
- Oliveira, J. (1995). Food for Thought. 987-988.
- Peña, R. R. (2009). Transesterification of Castor Oil: effect of Catalyst and Co-Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1186-1189.
- Schaich, K. M. (2005). Lipid oxidation: theoretical aspects. *Bailey's industrial oil and fat products*.
- Shay, E. (1993). Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, 227-42.

- Tang, H. D. (2008). The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*, 249-252.
- Tejada, T. C. (2013). Obtención de Biodiésel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. *LunaAzul.edu*, 58,59.
- Tomasevic, A. V. (2003). Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technology*, 1-6.
- Trejo F., G. (2014). Evaluación de la estabilidad de biodiésel de aceite reciclado en diferentes condiciones de almacenamiento. Tuxtla Gtz., Chiapas, México.
- Van Gerpen, J. (1996). In Proceedings, Third Liquid Fuel Conference: Liquid Fuel and Industrial Products from Renewable Resources. *Cetane number testing of biodiésel*, 197-206.
- Vivas, C. A. (2010). Estudio y obtención de Biodiésel a partir de residuos grasos de origen ovino. *Universidad Tecnológica de Pereira* , 80-81.
- Xin, J. I. (2009). Kinetics on the oxidation of biodiésel satabilizado with antioxidant. *Fuel*, 282-286.
- Xiu-Qin, L. C.-Y.-L.-G. (2009). *Food Chem*, 692-700.
- Zhou, W. K. (2003). Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 367-71.