

TRABAJO PROFESIONAL

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO BIOQUÍMICO

QUE PRESENTA:

CHRISTIAN ABIUD TORO SANTIAGO

CON EL TEMA:

**“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DEL BIODIESEL
DE ACEITE RECICLADO EN DIFERENTES
CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO”**

ASESORA:

DRA. ROCÍO MEZA GORDILLO

MEDIANTE:

**OPCIÓN X
MEMORIAS DE RESIDENCIA PROFESIONAL**

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS

ENERO 2015

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	5
2. JUSTIFICACIÓN	6
3. OBJETIVOS	7
3.1 Objetivo General	5
3.2 Objetivos Específicos	6
4. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA DONDE REALIZÓ EL PROYECTO	8
4.1 Historia del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez	8
4.2 Misión	9
4.3 Visión	9
4.4 Valores	9
4.5 Ubicación	9
4.6 Croquis De La Institución	10
4.7 Descripción del laboratorio donde se realizó el proyecto	11
5. PROBLEMAS A RESOLVER	12
6. ALCANCES Y LIMITACIONES	13
7. FUNDAMENTO TEÓRICO	14
7.1 Antecedentes del Biodiesel	14
7.2 ¿Qué es el Biodiesel?	15
7.3 Ventajas y desventajas del Biodiesel	15
7.4 Situación actual del Biodiesel a nivel mundial	16
7.5 Situación actual del Biodiesel en México	17
7.6 Materias Primas	17
7.7 Obtención del Biodiesel	18
7.7.1 Transesteficación	18
7.8 Uso de antioxidantes en el Biodiesel	20
7.9 Control de Calidad del Biodiesel	21
7.9.1 Importancia de la calidad	21

7.9.2 Factores que afectan la calidad del Biodiesel.....	23
7.9.2.1 La calidad de materia prima	23
7.9.2.2 Ácidos grasos libres	23
7.9.2.3 Glicerolos libres.....	23
7.9.2.4 Alcohol y catalizador residual	23
7.9.2.5 Agua y sedimentos.....	24
7.9.2.6 Estabilidad de almacenamiento.....	24
7.10 Fundamentos de los análisis para evaluar la calidad del Biodiesel	25
7.10.1 índice de acidez (En 1410)	25
7.10.2 Índice de peróxidos (NMX-F-154-1987).....	25
7.10.3 Estabilidad oxidativa (EN 14112)	26
7.10.4 Viscosidad (EN ISO 3104)	27
7.10.5 Densidad (EN ISO 3675)	27
7.10.6 Número de cetano (EN 14214)	27
7.10.7 Contenido de metil ésteres (EN 14103).....	28
8. PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS .	29
8.1 Obtención de la materia prima	29
8.2 Adición de Antioxidantes	29
8.3 Almacenamiento	29
8.4 Análisis para evaluar la calidad del Biodiesel.....	30
8.4.1 Índice de acidez (EN 14104).....	30
8.4.2 Índice de peróxidos (NMX-F-154-1987).....	30
8.4.3 Estabilidad oxidativa (EN 14112).....	31
8.4.4 Viscosidad (EN ISO 3104)	31
8.4.5 Densidad (EN ISO 3675)	31
8.4.6 Número de cetano	31
8.4.7 Contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases espectrometría de masas (GC-MS) (EN 14103)	32

8.5 Cuantificación de la degradación del BHT	32
9. RESULTADOS Y GRÁFICAS	33
9.1 Selección del antioxidante eficiente	33
9.2 Índice de acidez (EN 14104).....	34
9.3 índice de peróxidos (NMX-F-154-1987).....	36
9.4 Estabilidad oxidativa (EN 14112).....	37
9.5 Viscosidad (EN ISO 3104).....	38
9.6 Densidad (EN ISO 3675)	39
9.7 Número de cetano	41
9.8 Contenido de metil ésteres (EN 14103).....	42
9.9 Degradación del antioxidante	44
9.10 Curva del antioxidante BHT del biodiesel almacenado a temperatura de refrigeración	45
10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	46
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y VIRTUALES	47
12. ANEXOS	50

1. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto de residencia denominado “Estudio de estabilidad del biodiesel de aceite reciclado en diferentes condiciones de almacenamiento”, busca evaluar las condiciones de almacenamiento de dicho biocombustible proveniente de la empresa Biocom Bionergéticos S.A de C.V. de Mérida Yucatán, siguiendo las normas Europeas (EN 14214)

La ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define el biodiesel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos 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.

Este estudio se llevó a cabo en el Polo Tecnológico Nacional para el Desarrollo de Investigación y Pruebas Analíticas en Biocombustibles del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, ya que cuenta con los servicios necesarios para aplicar las normas europeas (EN 14214) y así llevar a cabo un estudio preciso del comportamiento del biodiesel.

La importancia de este estudio fue evaluar el uso de antioxidantes, como lo son el BHT (Butilhidroxitolueno) y TBHQ (terbutil hidroquinona), en el cual el primer antioxidante fue el más eficiente, ya que el segundo su eficiencia se notaba a altas concentraciones lo cual no es factible debido a que el costo del biodiesel aumentaría, por tal razón se decidió evaluar el BHT en diferentes condiciones de almacenamiento, puesto a condiciones ambientales con una temperatura promedio de 34.24°C y una humedad relativa de 75.1%.

Se monitoreó por 162 días, cuantificando los principales parámetros que afectan su estabilidad durante 5 meses como lo son, índice de acidez (EN 14104), índice de peróxido (NMX-F-154-1987), estabilidad oxidativa (EN 14112), viscosidad (EN ISO 3104), densidad (EN ISO 3675), número de cetano (EN 14214) y contenido de metil ésteres (EN 14103), así como también observar la degradación que tiene dicho antioxidante durante el paso de los días.

2. JUSTIFICACIÓN

El biodiesel al estar elaborado a partir de aceites vegetales o grasa animal, tiende a degradarse con el paso del tiempo por varios factores, tales como humedad, temperatura, presencia de aire, luz o por la misma naturaleza del lípido. En el proceso de la transesterificación todas las propiedades del aceite o grasa como tal, son transferidas al biodiesel, de esta manera, el biodiesel sigue similares etapas de degradación que hubiese seguido la materia prima. Los posibles mecanismos de degradación del biodiesel son la autoxidación y la oxidación secundaria, con la formación de ácidos grasos libres (AGL) y cambios en color. Todos estos eventos traen consigo importantes efectos negativos en todos los motores que funcionan a base de biodiesel.

Los aceites vegetales reciclados también son una de las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel. Actualmente la empresa Biocom Bioenergéticos S.A de C.V., produce biodiesel a partir de aceites reciclados, dicho biocombustible cumple con la norma europea (EN 14214), en la densidad, viscosidad, número de cetano e índice de acidez, pero tiene una baja estabilidad oxidativa, por lo cual se pretende adicionar antioxidantes como el BHT (Butilhidroxitolueno) y TBHQ (terbutil hidroquinona), para aumentar el tiempo de almacenamiento.

Es importante recalcar que el uso de antioxidantes no previene la oxidación, solo la retarda hasta que el antioxidante mismo se consume y el proceso de oxidación continua (Monyem y Van Gerpen, 2001).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la estabilidad del Biodiesel con base a la norma EN 14214 obtenido de la empresa Biocom Bionergéticos S.A. de C.V. durante el almacenamiento en condiciones ambientales, usando antioxidantes como aditivos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar la eficiencia de los antioxidantes BHT y TBHQ en el biodiesel proveniente de dicha empresa, para aumentar la estabilidad oxidativa.
- Evaluar la estabilidad oxidativa, índice de acidez, peróxidos, viscosidad, densidad, contenido de ésteres y número de cetano, con el aditivo seleccionado a diferentes concentraciones durante 6 meses de almacenamiento en condiciones ambientales.

4. CARACTERIZACIÓN DEL ÁREA EN 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.

En 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 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 y la Licenciatura en Informática.

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

Carretera Panamericana Km 1080 Terán 29050 Tuxtla Gutiérrez, Chiapas

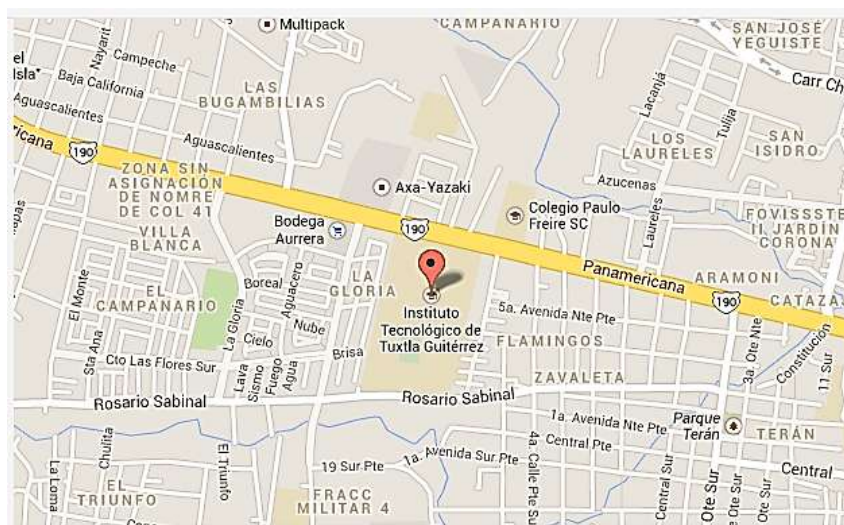
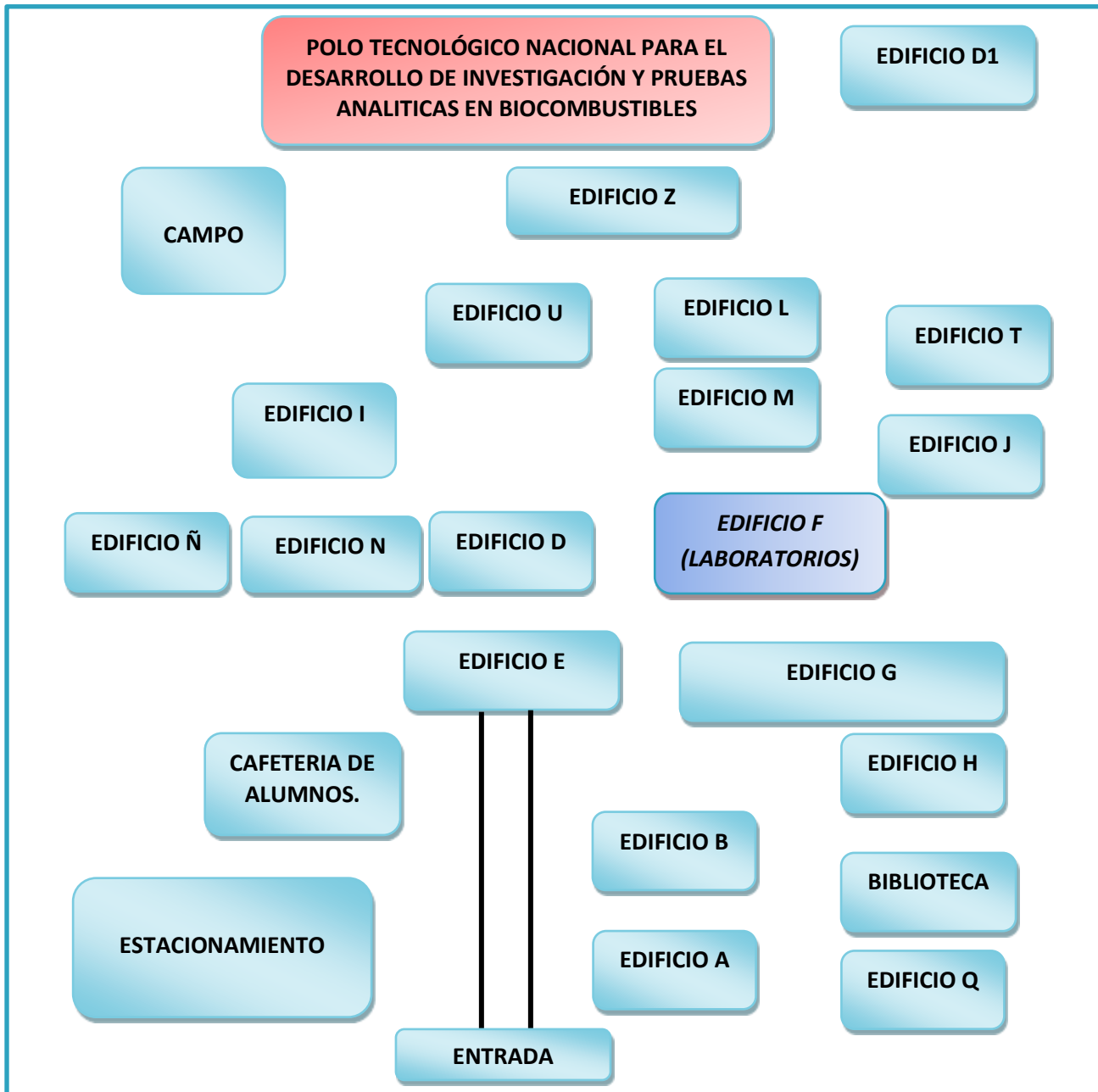


Figura 1: Ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

4.6 Croquis del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez



4.7 Descripción del laboratorio en donde se realizó el proyecto.

Polo Tecnológico Nacional para el Desarrollo de Investigación y Pruebas Analíticas en Biocombustibles

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.

Lab 06 Destilación	Lab 5 Pruebas Combustión	Lab 4 Biología Molecular	Lab 4 Microbiología	Lab 2 Cromatografía	Lab 1 recepción de materias primas	
Pasillo						
Cuarto Frío	Lab 11 Análisis Bromatológicos	Lab 10 IR	Lab 9 UV	Lab 8: Derivatizaciones	Lab 07 Caracterización de M.P.	Oficinas
						WC

Figura 2: Laboratorios del Polo Tecnológico Nacional



Figura 3: Polo Tecnológico Nacional para el Desarrollo de Investigación y Pruebas Analíticas en Biocombustibles

5. PROBLEMAS A RESOLVER

Debido a que el biodiesel que elabora la empresa Biocom Bionergéticos es almacenado y transportado a diferentes destinos, se pretende mediante el uso de antioxidantes reducir el proceso de oxidación.

Definir el antioxidante (BHT y TBHQ) más eficiente y utilizarlo para el estudio de almacenamiento.

Conocer las concentraciones a la cuales el antioxidante es más eficiente.

Definir las condiciones de almacenamiento del biodiesel.

6. ALCANCES Y LIMITACIONES

- Con este proyecto se realizó un estudio de estabilidad del biodiesel a partir de aceite reciclado cuantificando parámetros importantes, gracias a los servicios con que cuentan los laboratorios del Polo se pudo llevar a cabo.
- No se pudieron evaluar otros antioxidantes para tener mayores resultados para su comparación.
- La segunda limitación fue el uso del equipo Karl-Fisher que no se pudo utilizar por estar descalibrado por lo que no se realizó la cuantificación de humedad.

7. FUNDAMENTO TEÓRICO

7.1 Antecedentes del Biodiesel

Los aceites vegetales se usan como combustibles desde hace más de 100 años, cuando Rudolph Diesel desarrolló la primera máquina diesel utilizando aceite vegetal en 1911 (Meher, 2006).

En 1912 Rudolph Diesel probó aceite de cacahuete en su motor de encendido por compresión y dijo: “El uso de aceites vegetales para combustibles de motor puede verse insignificante hoy, pero los aceites, pueden en el transcurso del tiempo ser tan importantes como el petróleo y el alquitrán de hulla, productos del tiempo presente” (Meher, 2006).

Sin embargo la alta viscosidad de los aceites (aproximadamente 10 veces más que en el diesel) fue limitante en su utilización, debido a que esto implicaba una pobre atomización y una combustión incompleta. También debido al alto punto de ignición de los aceites vegetales y su tendencia a oxidarse térmicamente complicó su uso, debido a la formación de depósitos en las boquillas de los inyectores y una disminución de la lubricidad. No obstante se intentó modificar sus propiedades para aproximarse a las del diesel por medio de otros métodos como la dilución o microemulsión, la pirólisis o la transesterificación (Agarwal, 2007). Pero el bajo precio que por entonces tenía el petróleo hizo que enseguida el diesel ocupase el lugar preferencial y se abandonase el aceite como alternativa (Mittelbach, 2004).

Paradójicamente, el resurgimiento de la idea de Diesel de emplear aceites vegetales en sus motores, empezó a cobrar fuerza nuevamente hacia finales del siglo XX, esta vez bajo la forma de biodiesel (que no es sino aceite vegetal modificado) 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 (Girard, 2006).

Fue con el gran aumento de los precios del petróleo a partir del 2004, y en julio de 2008 (133.90 dólares el barril de Brent) que los precios de los aceites vegetales y las grasas animales se empiezan a equiparar con los del diesel y generan este reciente *boom* de los biocombustibles líquidos a nivel mundial (IndexMundi, 2009).

7.2 ¿Qué es el Biodiesel?

El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al aceite diesel derivado del petróleo, es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, donde el grupo alquilo es típicamente metilo o etilo, obtenidos a partir de materias primas de base renovable, como los aceites vegetales (ejemplo: soya, palma), aceite de fritura (aceites vegetales usados), grasas animales o incluso, excremento animal. El biodiesel puro es biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, sin importar significativamente el alcohol y el aceite vegetal que se utilice en la reacción de transesterificación (Choi, 2006).

La ASTM lo define como “Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplean en los motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción”.

7.3 Ventajas y desventajas de usar biodiesel

Las principales ventajas son (Chiriboga, 2007):

- El biodiesel tiene mayor lubricidad que el diesel de origen fósil, por lo que extiende la vida útil de los motores.
- Es más seguro de transportar y almacenar, ya que tiene un punto de inflamación 100 grados centígrados mayor que el diesel fósil. El biodiesel podría explotar a una temperatura de 150 grados centígrados.
- El biodiesel se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diesel fósil y puede ser usado como solvente para limpiar derrames de diesel fósil.
- Prácticamente no contiene azufre, por lo que no genera dióxido de azufre, un gas que contribuye en forma significativa a la contaminación ambiental, evitando las lluvias ácidas.
- Reduce en gran medida los humos visibles durante el arranque.
- Es aproximadamente diez veces menos tóxico que la sal común de mesa.
- Por la similitud de sus propiedades con el combustible diesel no es necesario hacer modificaciones a los motores.

Las principales desventajas son (Chiriboga, 2007):

- El biodiesel presenta problemas de fluidez y congelamiento a bajas temperaturas (0°C), especialmente el que se produce de palma africana (*Elaeis guineensis*) e Higuera (*Ricinus Communis*).
- Los costos de la materia prima son elevados y guardan relación con el precio internacional del petróleo. Dichos costos representan el 70 por ciento

de los costos totales del biodiesel, por lo que este actualmente es un producto relativamente costoso.

- Por su alto poder solvente, se recomienda almacenar el biodiesel en tanques limpios; si esto no se hace, los motores podrían ser contaminados con impurezas provenientes de los tanques.
- El contenido energético del biodiesel es algo menor que el del diesel (12 por ciento menor en peso u 8 por ciento en volumen), por lo que su consumo es ligeramente mayor.
- El biodiesel de baja calidad (con un bajo número de cetano) puede incrementar las emisiones de óxidos de nitrógeno, pero si el número de cetano es mayor que 68, las emisiones de óxidos de nitrógeno serían iguales o menores que las provenientes del diesel fósil.
- La presencia de potasio y sodio pueden causar la precipitación de jabones obstruyendo los filtros. Estos se presentan en el biodiesel debido a un defectuoso proceso de lavado en su producción.
- Posee menor estabilidad a la oxidación que el diesel debido a que posee dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel.

7.4 Situación actual del biodiesel a nivel mundial

La producción de biocombustibles a nivel mundial ha crecido exponencialmente en los últimos años. Su desarrollo ha estado ligado a la subida del precio del petróleo, a las políticas de promoción adoptadas por los distintos países, y a la creciente concientización social desarrollada en torno al cuidado medioambiental.

Según el Departamento de Biocarburantes del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) de España, en los últimos 9 años, la producción mundial de biodiesel se ha multiplicado por 10 hasta alcanzar los 15,000 millones de litros al año en 2009.

La mayor parte de este crecimiento se está produciendo principalmente en Estados Unidos, Brasil y Alemania que aglutinan más de la mitad de la producción de biodiesel. Según los expertos, en los próximos años el sector de los biocombustibles seguirá expandiéndose pero a un ritmo diferente. Las previsiones indican que la tasa acumulativa de crecimiento anual entre 2009 y 2020 será del 10.1% (con un volumen de producción estimado de 45,291 millones de litros en 2020) (Infinita renovables, 2010).

Europa lideró el mercado de biodiesel en 2009, con una cuota de producción del 49.8%. El segundo puesto lo ocupó el continente americano con una cuota cercana al 33%. Los cinco principales países productores a nivel mundial durante

el año 2009 fueron Alemania y Estados Unidos de América (Torres y Carrera, 2010).

Francia, Argentina y Brasil, en su conjunto producen el 68,4% del total del biodiesel del mundo. Australia es el mayor productor en la región Asia-Pacífico, seguido de China y la India (Torres y Carrera, 2010).

7.5 Situación actual del 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* (piñon) que permita evaluar su productividad, rentabilidad y competitividad tanto para el productor como para el industrial.

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).

En 2010 el estado de Chiapas instaló dos plantas de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) y de aceites vegetales usados. (Tuxtla Gutiérrez con 2,000 l/d y Puerto Chiapas con 28,000 l/d), Ese biodiesel se utiliza en mezclas B5 y B20 en 40 vehículos de transporte público de Tuxtla Gutiérrez y Tapachula. En abril de 2011 se llevó a cabo el primer vuelo demostrativo con bioturbotina producida a partir de aceite de *Jatropha* cultivada en Chiapas y en julio el primer vuelo comercial (REM, 2011)

7.6 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, 2005).

7.7 Obtención de biodiesel

7.7.1 Transesterificación

La obtención del biodiesel consiste en una reacción de transesterificación, este tipo de reacción es el proceso de intercambiar el grupo alcoxi (grupo alquilo unido a un átomo de oxígeno, es decir, RO) de un éster por otro alcohol, son frecuentemente catalizadas mediante la adición de un ácido o una base.

Cuando el glicerol se sustituye por el alcohol obtenemos tres moléculas de metil éster (biodiesel) y una molécula de glicerina (Martínez, 2009). En la figura 4 se presenta la reacción general de transesterificación del biodiesel:

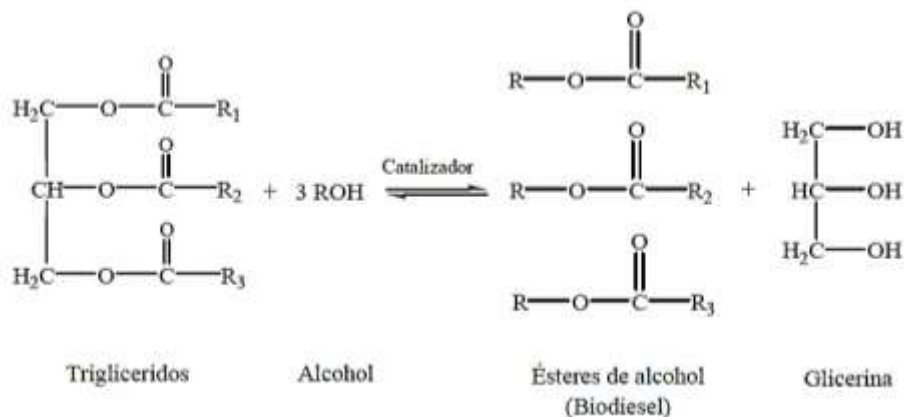


Figura 4. Reacción general de transesterificación (AL-SALIM, 2009).

Donde R es una cadena de alcohol ligero, en el cual ROH es habitualmente metanol cuando se usa para la elaboración con aceites vegetales reciclados. Cuando se utilizan aceites nuevos, es posible la mezcla con etanol. R1, R2 y R3 son cadenas generalmente largas de ácidos grasos (Meher, 2006).

En la metodología descrita por Freedman *et al.* 1984, una molécula de TAG (triacil glicerol) reacciona con un exceso de seis equivalentes molares de metanol (respecto al TAG) y 0.5% en masa (respecto al TAG) de un catalizador básico a 60°C y 1 hora de reacción. El exceso de alcohol se usa para incrementar el rendimiento de la reacción, al desplazar el equilibrio hacia los productos, además, de ayudar a obtener una mejor separación de las fases (Schuchardt, 1998).

El mecanismo de transesterificación con catalizador básico que se muestra en la figura 5. El primer paso (1) describe la reacción de la base con el alcohol, produciendo un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del TAG genera un intermediario tetrahédrico (2), a partir del cual, el éster alquílico y el correspondiente anión del diglicérido son formados (3). Este último desprotona el catalizador, regenerándose así las especies reactivas (4). El catalizador está ahora disponible para reaccionar con una segunda molécula de alcohol, empezando otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por la misma vía, en ésteres alquílicos y glicerol (Schuchardt, 1998)

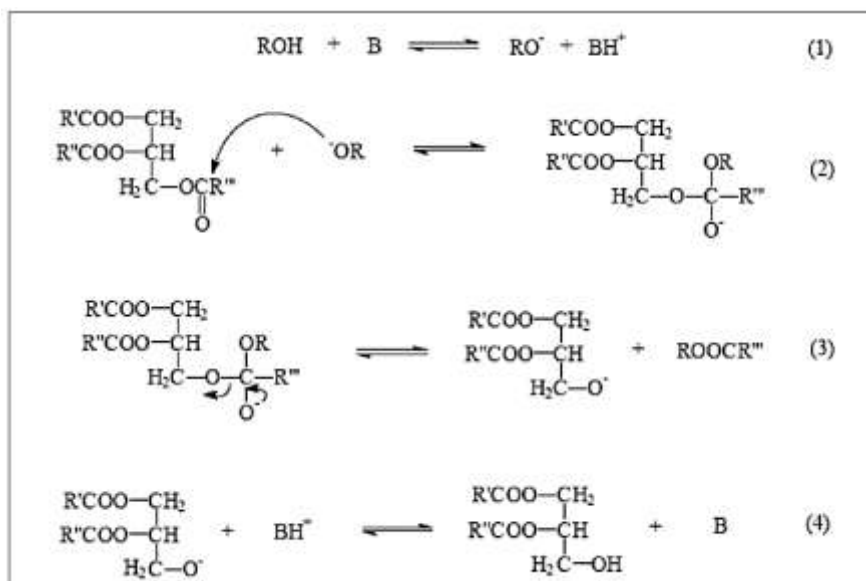


Figura 5. Mecanismo de transesterificación con catalizador básico (Schuchardt, 2006).

Los catalizadores son utilizados para acelerar la reacción de transesterificación. Algunas, de las distintas metodologías desarrolladas para la producción de los ésteres alquílicos (biodiesel), reciben su nombre de acuerdo a la naturaleza química del catalizador que se use (Schuchardt, 1998). Dentro de este grupo encontramos la catálisis alcalina, ácida, enzimática, con bases no iónicas, etc. Existe una gran variedad de catalizadores, estos pueden ser ácidos homogéneos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4) y heterogéneos (zeolitas, resinas sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_3), básicos heterogéneos (MgO , CaO , $\text{NaOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y homogéneos (NaOH , KOH) o enzimáticos (lipasas) (Hanna, 1999).

Actualmente, se desarrollan metodologías en donde no se hace uso de algún tipo de catalizador, en cambio, se emplean alcoholes en condiciones supercríticas, es decir, sometidos a altas temperaturas y presiones (Demirbas, 2005)

La utilización de álcalis, es la opción más utilizada a escala industrial, implica que los glicéridos y el alcohol deben ser anhidros (<0.06 % v/v) para evitar que se produzca la saponificación. Además, los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen también jabones (VIRTUAL PRO, 2007).

7.8 Uso de los antioxidantes en el biodiesel

El uso de antioxidantes no previene la oxidación, solo la retarda hasta que el antioxidante mismo se consume y el proceso de oxidación continua, por lo que siempre su uso debe acompañarse de las medidas preventivas como tenerlo en 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, como la vitamina E (tocoferoles y tocotrienoles: α , β , γ y δ , en cada caso) o pueden ser agregados, para lo que se usa una serie de compuestos sintéticos. Los antioxidantes tipo fenoles o aminas contienen un átomo de hidrógeno que puede ser cedido para interrumpir la reacción en cadena, en el caso de los fenoles se convierten en quinonas (Monyem y Van Gerpen, 2001).

Alternativamente pueden reaccionar con el radical libre en una reacción de adición. Tanto las características estructurales de un antioxidante como su solubilidad en el producto al que se va a adicionar, determinan la efectividad del mismo para prevenir los procesos de deterioro. También la efectividad de un antioxidante depende del perfil de ácidos grasos del material, la cantidad de antioxidantes naturales presentes en el mismo, así como las condiciones de almacenamiento (Monyem y Van Gerpen, 2001).

7.9 Control de Calidad del Biodiesel

7.9.1 Importancia de la Calidad

La calidad del biodiesel es fundamental para el rendimiento y aceptación en el mercado mundial. Obstrucciones en el filtro, pobre fluidez en frío y daños al motor por alto contenido de agua, entre otras razones podrían ocurrir si la calidad del biodiesel no reúne los límites necesarios con respecto a sustancias contaminantes y residuales de las reacciones participantes para su elaboración (Mittelbach, 2004).

La composición química del biodiesel y del diesel fósil es diferente. El diesel no contiene oxígeno y contiene 30-35% de hidrocarburos aromáticos, 65-70% de parafinas y trazas de olefinas, teniendo componentes principalmente en el rango de C10 a C16. El biodiesel contiene ácidos grasos de alquilésteres principalmente en el rango de C16 a C18, con un contenido de oxígeno del 11% p/p (Mittelbach, 2004).

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 1 y la estadounidense ASTM D6751 (American Standard Test Methods).

Tabla 1. Requerimientos del biodiesel según la norma europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN).

Propiedades	Unidades	Mínimos	Máximos	Método
Contenido de metilésteres	% 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 20846
Residuo carbonoso	% p/p	--	0.30	EN ISO 10370
Número de cetano	--	51.0	--	EN ISO 5165
Contenido de cenizas de sulfato	% (m/m)		0.02	EN ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	--	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	--	24.0	EN ISO 12662
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
MetilLinolenato	% p/p	--	12.0	EN 14103
Metilésteres poliinsaturados	% p/p	--	1.00	EN 14103
Contenido de metanol	% p/p	--	0.20	EN 140110
Contenido de monoglicérido	% 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 14105
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

*De acuerdo a la tabla solo se midieron los parámetros que se encuentran en color gris, ya que son los más representativos en la calidad del biodiesel.

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.

Existe una gran variedad de materias primas utilizadas en la producción de biodiesel, y el uso de unas u otras implica importantes diferencias en las propiedades del biodiesel obtenido. A nivel regional esta amplia gama de materias primas se reduce a aquellas que se encuentran con una mayor disponibilidad (Castro, 2007).

De este modo, en los países europeos el biodiesel se produce principalmente a partir de aceite de colza (*Brassica napus*), mientras que en los americanos se realiza con aceite de soya (*Glycine max*), excepto en las zonas tropicales y subtropicales de Centroamérica, donde se produce con aceite de palma al igual que en Indonesia y Malasia. Por esta razón, cada país implementa sus propias normas debido a que copiar estándares extranjeros puede constituir una barrera, ya que en muchos casos estos estándares son diseñados con el objetivo de controlar el mercado en lugar de facilitar su implementación (Castro, 2007).

En la tabla 2 se puede observar las diferencias que existen en el biodiesel y diesel, si se comparan sus principales propiedades.

Tabla 2. Comparación de las propiedades del biodiesel y diésel (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

7.9.2 Factores que afectan la calidad del biodiesel

7.9.2.1 La calidad de la materia prima

Como regla general, mientras más puros sean los triglicéridos en la materia prima, será más fácil convertirla en biodiesel y su costo será más alto. Por otro lado, entre más barata sea la materia prima será más difícil y costoso convertirla en biodiesel. Las materias primas pueden contener diferentes tipos de contaminantes tales como agua, ácidos grasos libres, partículas sólidas y fosfolípidos. Cada uno de estos contaminantes tiene el potencial para alterar la calidad de biodiesel (Knothe, 2004)

7.9.2.2 Ácidos grasos libres

Es necesario cuantificar los ácidos grasos libres en la materia prima utilizada para producir el biodiesel ya que servirá para calcular la cantidad de hidróxido de sodio (NaOH) a agregar al alcohol, ya que un exceso de la cantidad del catalizador sigue rompiendo los enlaces de los ésteres, incluso los del biodiesel. Si sobra mucho NaOH rompe los enlaces del biodiesel. Algunos de esos enlaces se unen al NaOH y forman jabón, pero otros se unen a una molécula de agua y forman nuevos ácidos grasos libres que quedan disueltos en el biodiesel. Esa formación excesiva de ácido graso libre se llama "acid number"

7.9.2.3 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)

7.9.2.4 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.

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.

7.9.2.5 Agua y sedimentos

El agua y sedimentos son dos contaminantes que deben removerse del biodiesel. El agua se puede presentar de dos formas, como agua disuelta o como gotas suspendidas. A pesar que el biodiesel es insoluble en agua, éste presenta mayor contenido de agua que el combustible diesel. El biodiesel posee hasta 1500 ppm de agua disuelta, mientras que el diesel posee un máximo de 50 ppm. El límite permisivo de agua es de 500 ppm tanto para la norma ASTM D 975 (diesel) como para la EN 14214 (biodiesel).

El biodiesel se debe mantener seco, sin embargo es difícil debido a que muchos tanques de almacenamiento para diesel poseen agua en la parte inferior debido al proceso de condensación. El agua suspendida contribuye a la corrosión de las piezas de montaje en el sistema de inyección (Knothe, 2004).

Los sedimentos se encuentran en forma de óxidos suspendidos y partículas o pueden proceder como compuestos insolubles que se forman en la oxidación del biodiesel. La sustitución de combustible a biodiesel incrementa el contenido de sedimentos que provienen de las paredes en los tanques de almacenamiento que trabajaban anteriormente con diesel. Sus propiedades disolventes pueden aflojar los sedimentos y tapar los filtros (Knothe, 2004).

7.9.2.6 Estabilidad de almacenamiento

Se refiere a la capacidad del biocombustible para resistir cambios químicos (oxidación) durante un período de almacenamiento. La composición de los ácidos grasos es un factor determinante para conocer la estabilidad del biodiesel en presencia de oxígeno. A mayor grado de insaturación de los ácidos grasos menor estabilidad oxidativa (Knothe, 2004).

La presencia de ciertos metales (incluyendo el material con el que se diseñan los contenedores) y la luz puede acelerar el proceso de oxidación y el agua puede provocar la hidrólisis de los ésteres a ácidos grasos libres de cadena larga aumentando así, el contenido de ácidos en el producto terminado. Como resultado de la oxidación aparecen hidroperóxidos y éstos a su vez producen ácidos grasos de cadena corta y aldehídos. En virtud de las condiciones adecuadas los hidroperóxidos podrían polimerizarse. Por lo tanto, el proceso de oxidación denota un incremento en el contenido de ácidos y viscosidad además de un oscurecimiento (amarillo a café) y olor a pintura del biodiesel (Knothe, 2004).

7.10 Fundamentos de los análisis para evaluar la calidad del biodiesel

7.10.1 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 el 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 (Castro, 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.

7.10.2 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 instauración 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).

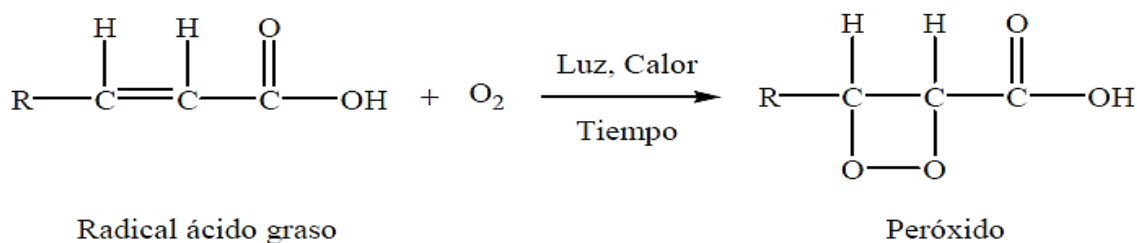
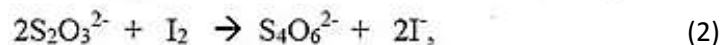
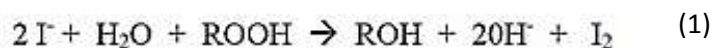


Figura 6: Reacci3n de oxidaci3n de un 1cido graso (Herve, 2007)

La oxidaci3n de las grasas es una de las principales causas de su deterioro, y da lugar a la aparici3n de olores y sabores desagradables, conocidos como enranciamiento (Castro, 2007).

Los per3xidos o compuestos de oxidaci3n 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 1ndice de per3xido mayor oxidaci3n del mismo (Castro, 2007).

El m3todo de prueba con el cual se determina este par1metro es la NMX-F-154-1987. Las reacciones implicadas son las siguientes:



7.10.3 Estabilidad Oxidativa (EN 14112)

El contacto con el aire es la mayor causa de oxidaci3n, produciendo un aumento en el 1ndice de acidez y la viscosidad del biodiesel. Esto tambi3n produce un oscurecimiento en el color y causa mal olor. En los aceites originales existen antioxidantes naturales, pero algunos de ellos son extra3dos durante el refinado, por eso se permite el uso de aditivos para mejorar este par1metro (Mittelbach, 2003). El menor n3mero de dobles enlaces (1cidos poliinsaturados) en el biodiesel favorece la estabilidad a la oxidaci3n (Canakci y Sanli, 2008).

Para la estabilidad a la oxidaci3n la norma europea EN 14214 establece un valor m3nimo de 6.0 horas. Las normas ASTM establecen un valor de 3 horas como m3nimo con el mismo procedimiento.

7.10.4 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.

7.10.5 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.

7.10.6 Número de cetano (EN ISO 5165)

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).

El biodiesel tiene mayor número de cetano que el diesel de origen fósil. Biodiesel altamente saturado, 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.

7.10.7 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 unas condiciones de reacción no apropiadas, o la presencia de contaminantes tales como alcohol residual, glicéridos, glicerol, metales o componentes menores como tocoferoles, fosfolípidos, esteril glucósidos (fitoesteroles), clorofilas, grasas solubles, vitaminas e hidrocarburos (alcanos, carotenos e hidrocarburos policíclicos policarbonados) (Moser, B. 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 3, estos son transformados a ésteres de metilo (FAME).

Tabla 3. Fórmula estructural para los ácidos grasos presentes en el biodiesel

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
Esteárico	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
Euríico	C _{22:1}	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH

8.- PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

8.1 Obtención de la materia prima

La materia prima (el biodiesel) fue obtenida de la empresa Biocom Bionergéticos S.A. de C.V. ubicado en Anillo Periférico Manuel Berzunza número 13,950 Colonia Francisco de Montejo. C.P. 97200, Mérida, Yucatán, México.

8.2 Adición de antioxidantes

Se prepararon muestras con BHT y TBHQ a concentraciones de 250 ppm, 750 ppm, 1000 ppm, 1250 ppm y 1500 ppm, para evaluar su eficiencia como antioxidante.

8.3 Almacenamiento

Como se describirá posteriormente, debido a que se observó mejor eficiencia con el antioxidante BHT a concentraciones de 250 ppm y 750 ppm, se sometieron a monitoreo muestras de biodiesel adicionadas con BHT a esas concentraciones incluyendo un control negativo.

Para eso se colocaron 18 litros de biodiesel en recipientes de acero recubiertos con estaño de 20 L y fueron colocados a la intemperie (34.25°C y 75.1% humedad ambiental relativa promedio) para simular el almacenamiento que manejan en dicha empresa y así poder realizar el monitoreo.



Figura 07: Almacenamiento del Biodiesel en condiciones ambientales.

8.4 Análisis para evaluar la calidad del biodiesel

8.4.1 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, durante 30 segundos.

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

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

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.

El resultado se expresó en mL KOH/g de muestra.

8.4.2 Índice de peróxidos (NMX-F-154-1987)

Se pesaron 10 g de biodiesel en un matraz Erlenmeyer y enseguida se adicionaron 30 mL de solución de ácido acético/ cloroformo y se homogenizo hasta que la mezcla quedó completamente disuelta, se le adicionaron 0.25 mL de solución de yoduro de potasio (KI) saturada y se dejó reposar por 2 minutos.

Posteriormente se le adicionó 30 mL de agua destilada y se tituló con tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) al 0.01N, agitando constantemente, hasta que se observó una coloración amarillo pálido. En seguida se le agregó 0.25 mL de la solución de almidón al 1% y se continuó con la titulación hasta que la coloración azul desapareció por completo.

Se registró el volumen gastado de tiosulfato de sodio y se aplicó en la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{A - A1 \ N \ 1000}{M}$$

Donde:

A = Mililitros de solución de tiosulfato de sodio gastados en la titulación de la muestra.

A1= mL de solución de tiosulfato de sodio gastados en la titulación del blanco.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

M = Masa de la muestra en gramos.

8.4.3 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 vaso 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.

8.4.4 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 la muestra evitando la formación de burbujas y se introdujo al equipo.

8.4.5 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.

8.4.6 Número de cetano (EN ISO 5165)

El número de cetano se determinó con el equipo Irox Diesel de acuerdo al método de prueba EN ISO 5165

8.4.7 Contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (EN 14103)

7.4.7.1. Preparación de la muestra:

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

7.4.7.2. Procedimiento

Se inyectó por triplicado 1 μ L 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 cromatógrafo 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, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25 μ m de espesor de película. La temperatura de inicio fue de 150°C, la cual se mantuvo durante 5 min, posteriormente la temperatura se elevó hasta 210°C usando una rampa de calentamiento de 30°C/min. De 210°C pasó a 213°C a una velocidad de 1°C/min, finalmente de esta temperatura pasó a 225°C a una velocidad de 20°C/min, durante 40 min haciendo un total de 50.6 min por corrida para cada muestra. 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 (Taha y Hassanein, 2007; Lin *et al.*, 2010; Zuleta *et al.*, 2012).

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 dato HP Chemstation-NIST MS Library y versión A.00. 1995

8.5 Cuantificación de la degradación del BHT

Utilizando el método de cromatográfico anteriormente descrito se determinó la degradación del BHT al paso de los días, para lo cual se realizó una curva de calibración preparándose soluciones del antioxidante a concentraciones de 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm.

9. RESULTADOS Y GRÁFICAS

9.1 Selección del antioxidante

Se determinó la eficiencia entre los antioxidantes BHT y TBHQ, para así seleccionar el que generó mayor estabilidad a menor concentración para después realizar su evaluación.

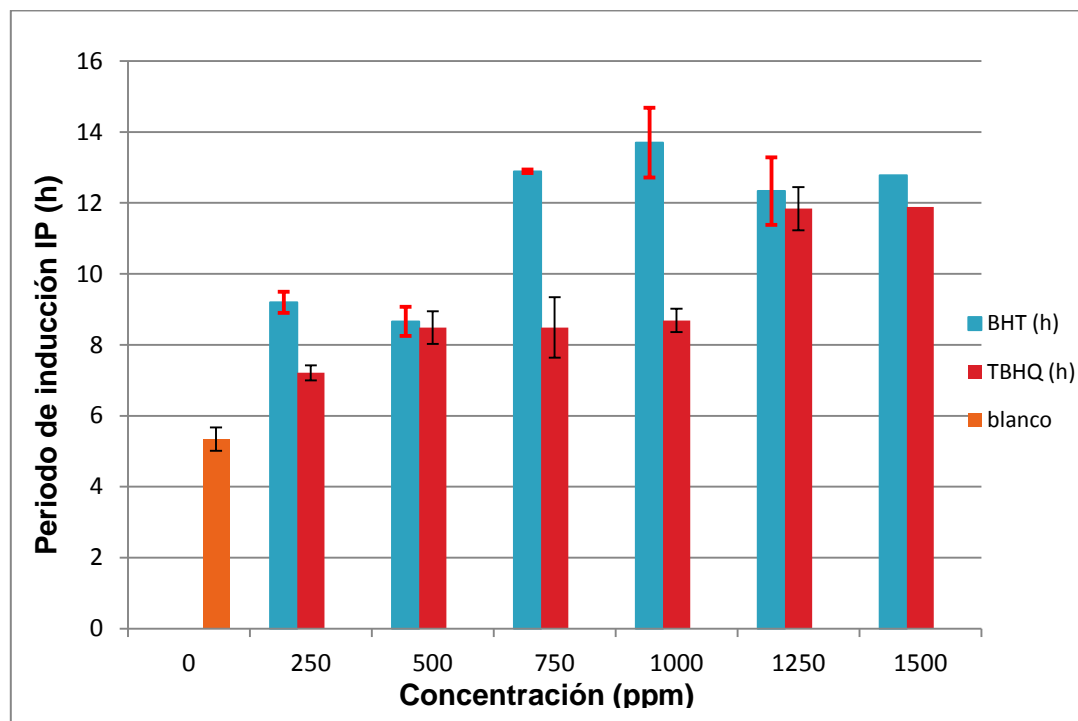


Figura 8: Determinación de la eficiencia entre los antioxidantes BHT y TBHQ

Como se observa en la figura 8, el BHT es el que genera mayor estabilidad (IP) al proceso de oxidación del biodiesel, en comparación con el TBHQ a concentraciones menores de 1000 ppm. En concentraciones de 1250 y 1500 ppm el TBHQ presenta aumento en el periodo de inducción pero no logrando superar la eficiencia del BHT.

Esto puede deberse a que el biodiesel inicialmente tenía un contenido de agua de 786 ppm, superior a la que marca la norma, lo cual es favorable para el BHT ya que es 25% más soluble en agua que el TBHQ (1 %).

Esto coincide con lo que menciona Shahidi y Zhong (2005), en donde establecen para que los antioxidantes cumplan con su función, estos deben ser solubles en la fase lípida, ya que de otra manera no podrían actuar sobre los radicales libres. Cada uno de éstos compuestos tiene una relación hidrófila-lipófila que determina su solubilidad. Aquellos que son hidrófilos como el galato de propilo y en menor

grado el TBHQ son adecuados para sistemas con muy poca agua, como lo son los aceites y las grasas puras, a comparación del BHT y TBA que son más solubles en agua.

Debido a los resultados anteriores se decidió elegir BHT a concentraciones de 250 ppm y 750 ppm. Se eligió a concentraciones de 750 ppm y no la 1000 ppm debido a que no existe diferencia estadística significativa entre los valores IP generados por estas dos concentraciones.

9.2 Índice de acidez (EN 14104)

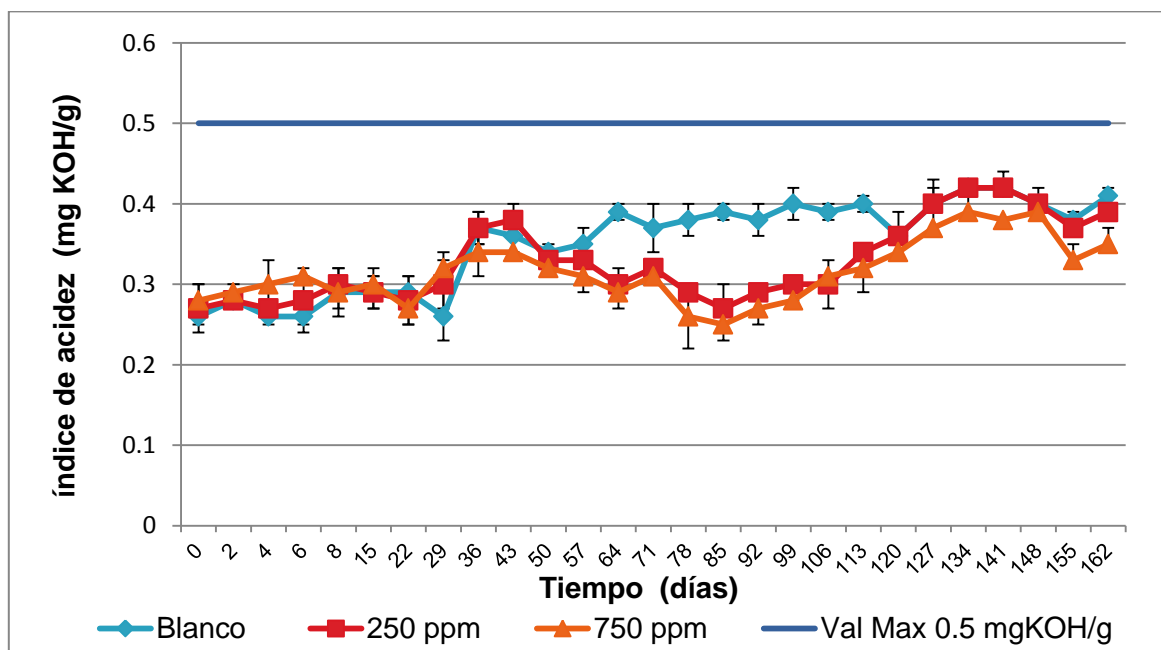


Figura 9: índice de acidez durante el periodo de monitoreo

Como se puede observar en la Figura 9, el índice de acidez en las tres muestras se mantuvo dentro de los límites permitidos por la norma Europea EN 14104 (0.50 mg KOH/g) durante todo el tiempo de monitoreo.

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 periodos de almacenamiento (Mittelbach, 2004).

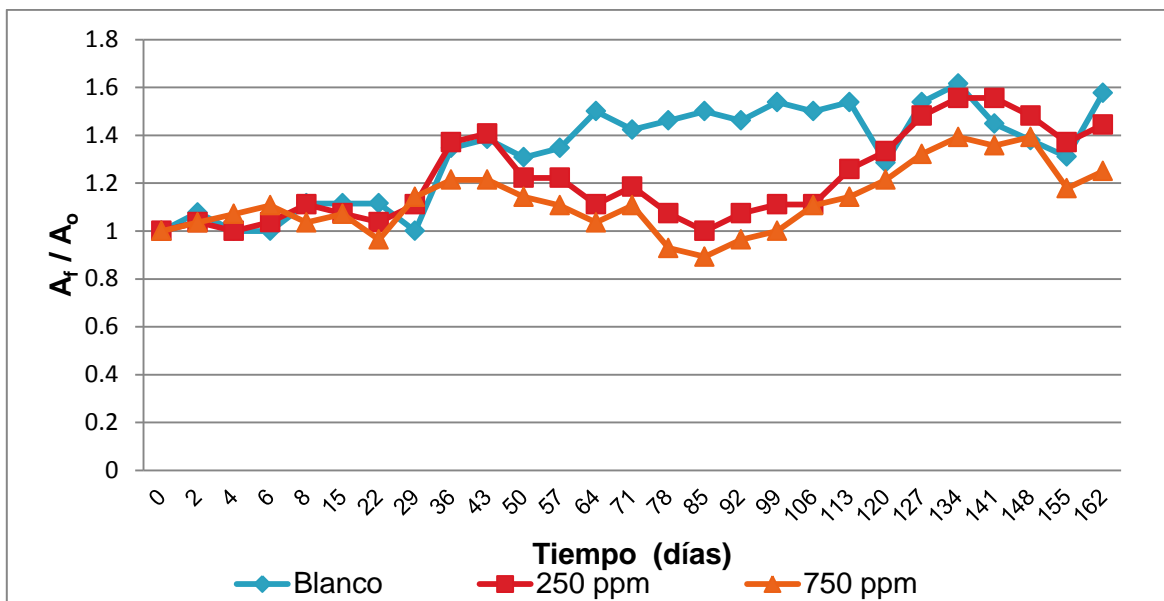


Figura 10: Variación del índice de acidez con respecto al tiempo

Como se puede observar en la figura 10 la acidez incrementa al paso de los días, esto es debido a que durante el almacenamiento del biodiesel se liberan ácidos grasos por hidrólisis de los ésteres debido a altas temperaturas y humedad. Se nota cómo el blanco presentó un incremento notable de 0.115 mg KOH/g en el día 8 hasta llegar a un incremento final de 0.15 mg KOH/g, es decir se tuvo una acidez final de 0.41 mg KOH/g muy cercano al valor máximo que marca la norma (0.5 mg KOH/g)

El comportamiento de 250 ppm con BHT tuvo una acidez inicial de 0.27 mg KOH/g llegando al día 43 con un incremento de 0.11 mg KOH/g (0.38 mg KOH/g) con respecto al día inicial y posteriormente se observa una acidez final de 0.39 mg KOH/g, lo que representa un incremento de 0.12 mg KOH/g con respecto al día cero.

Para el de concentración de 750 ppm su comportamiento que inició con un valor de acidez 0.28 mg KOH/g, alcanzó una acidez final de 0.35 mg KOH/g, lo que significa un incremento de 0.07 mg KOH/g con respecto al primer día de monitoreo, siendo el experimento que menor incremento presentó. Esto indica que el BHT a 750 ppm es más eficiente para retardar la oxidación del biodiesel.

9.3 Índice de peróxidos (NMX-F-154-1987)

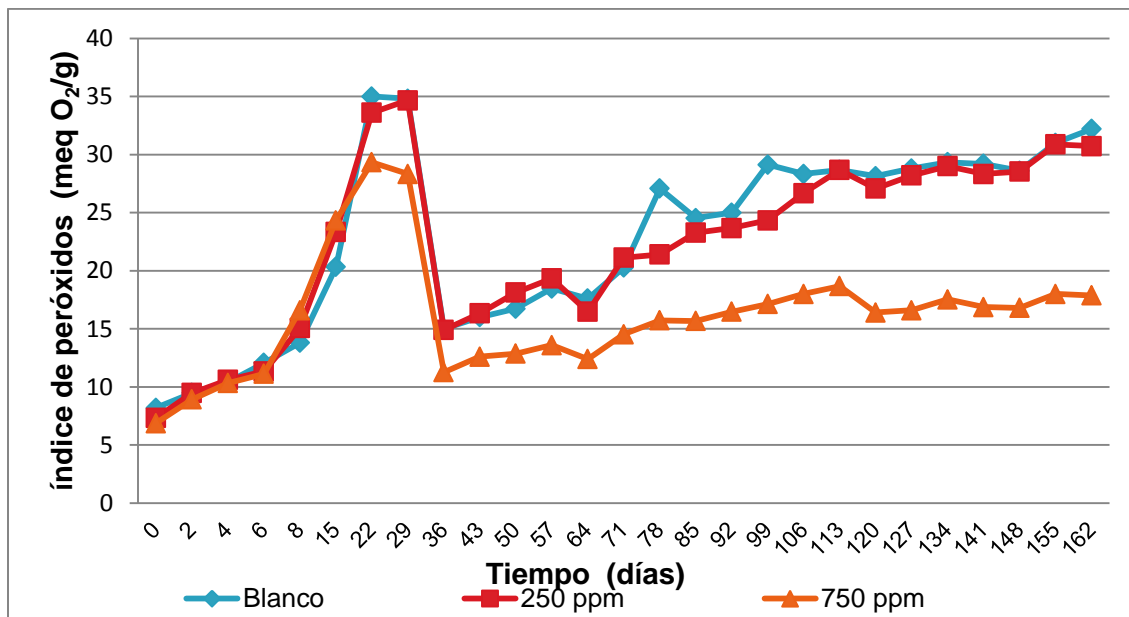


Figura 11: índice de peróxidos durante el periodo de monitoreo

Como se observa en la figura 11, el comportamiento de los peróxidos fue similar en la muestra que contenía 250 ppm de antioxidante y el control negativo, ambas presentan mayores valores, lo que significa que las especies oxidadas están presentes en una mayor concentración, que las muestras que contienen 750 ppm de BHT.

El aumento que se observa en las tres muestras entre los días 22 y 29, coincide con lo que describe Baduí, (2006), el menciona que los peróxidos forman hidroperóxidos como etapa inicial del proceso de oxidación, hasta que en un momento éstos tienden a romperse formando otros compuestos con bajo peso molecular como son los aldehídos, cetonas y ácidos, es por eso que después se observa una disminución del índice. Por tal razón el índice de peróxidos no necesariamente refleja el grado de oxidación de una grasa, ya que depende del momento en que éste se determina.

9.4 Estabilidad oxidativa (EN 14114)

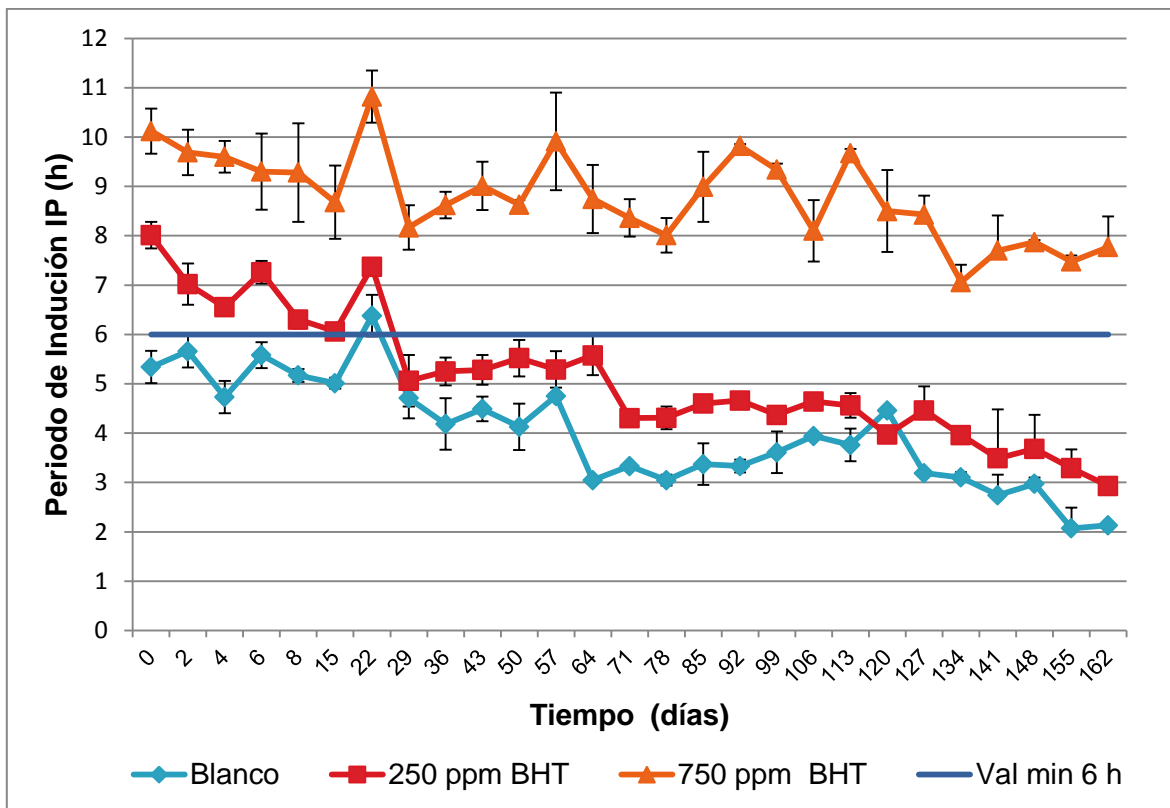


Figura 12: Estabilidad oxidativa durante el periodo de monitoreo

Como se puede observar en la figura 12, el biodiesel sin adición de antioxidante se encontraba fuera de la norma Europea EN 14114 (6 horas mínimo).

Al adicionar 250 ppm de BHT el periodo de inducción aumentó a 8.01 horas, y al paso de los días fue disminuyendo hasta que al día 21 dejó de cumplir con la especificación para este parámetro (5.06 h).

La muestra que tenía 750 ppm inició con un periodo de inducción de 10.21 h y aunque el mayor descenso se observó a partir del día 134, el resultado final de 7.77 horas al día 162, hace que este parámetro esté dentro de las especificaciones (6 h).

9.5 Viscosidad (EN ISO 3104)

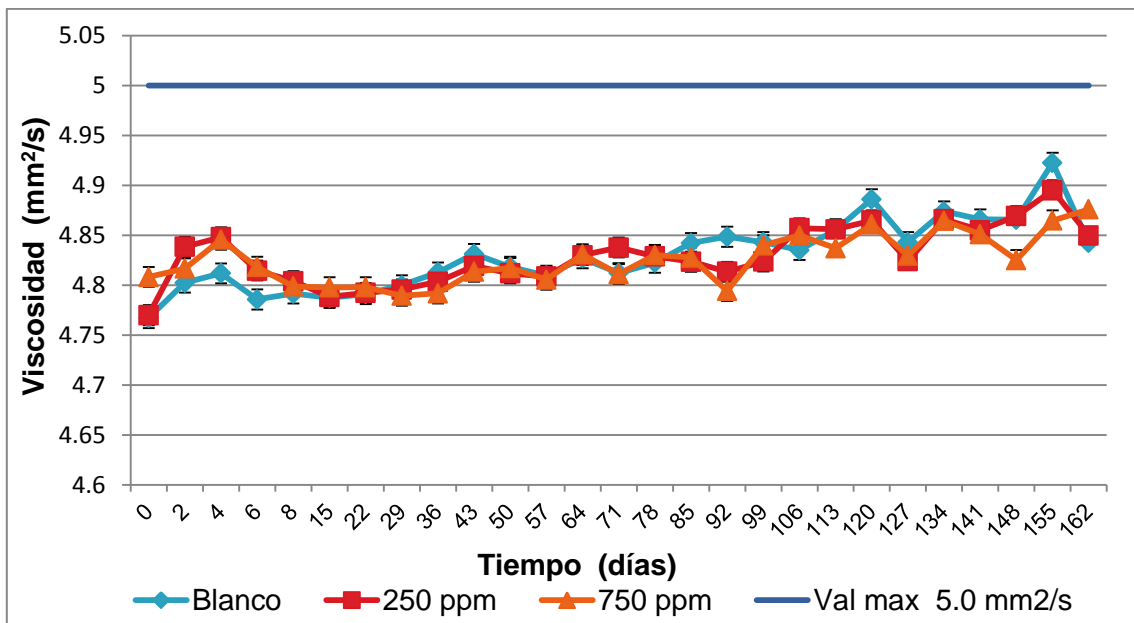


Figura 13: Viscosidad durante el periodo de monitoreo

Como se puede observar en la Figura 13, la viscosidad cinemática en las tres muestras se mantuvo dentro de los límites permitidos por la norma Europea EN ISO 3104 (3.5-5.0 mm²/s) durante el tiempo de monitoreo y no hay diferencia estadística significativa en ninguno de los tratamientos al final del experimento.

Los cambios de viscosidad se deben a la aparición de los hidroperóxidos por la presencia del oxígeno disuelto y estos a su vez producen nuevos radicales para la síntesis de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, y aunque en nuestros experimentos se observó la presencia de peróxidos, estos no fueron suficientes para modificar significativamente la viscosidad.

La viscosidad es un parámetro importante en el biodiesel ya que este determina la capacidad de flujo del biocombustible, a una alta viscosidad el tiempo de ignición en el motor sería muy alto y provocaría mayor cantidad de residuos carbonosos que los permitidos por la norma. La adición de antioxidantes, específicamente el BHT, no afecta el valor de viscosidad descrito en la norma para biodiesel.

9.6 Densidad (EN ISO 3675)

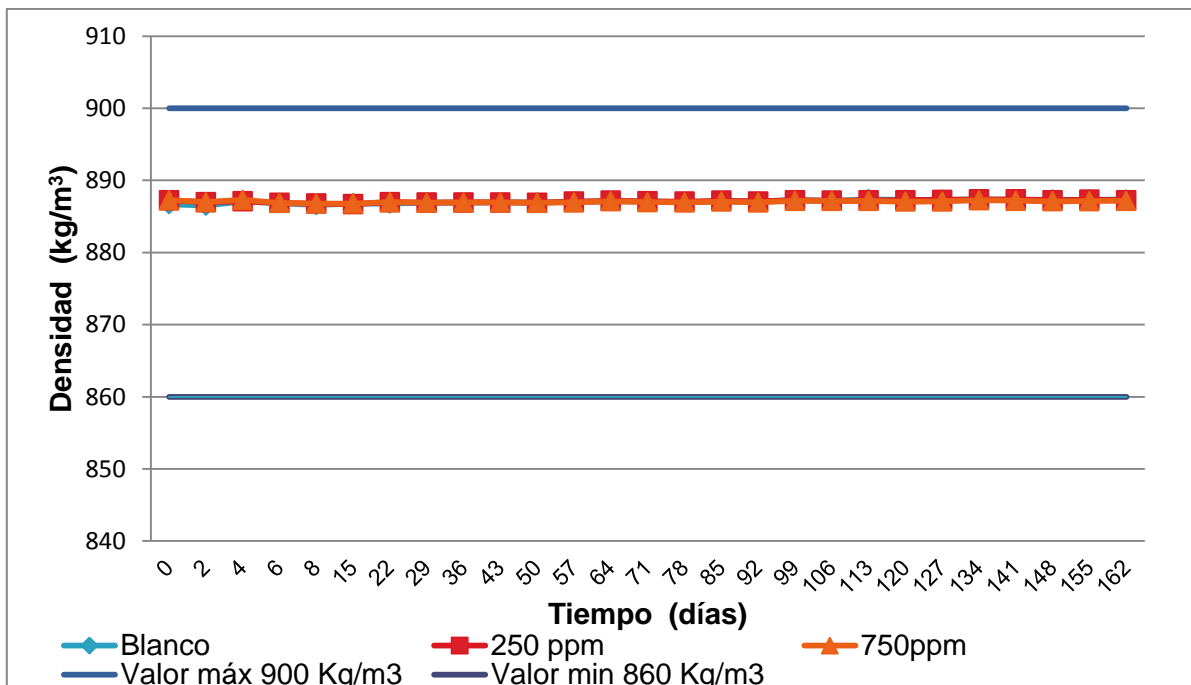


Figura 14: Densidad durante el periodo de monitoreo

Como se puede observar en la Figura 14, la densidad en las tres muestras se mantuvo constante durante todo el periodo del monitoreo del biodiesel, dicho valor se encontró dentro de los límites establecidos por la norma EN ISO 3675 (860-900 Kg/m³), tanto en el testigo negativo, como en los tratamientos con antioxidante.

Esto se debió a que las condiciones de almacenamiento no afectaron a este parámetro, ya que para que hubieran cambios en la densidad, las muestras debieron estar sometidas a temperaturas elevadas (mayores a 45°C), en presencia de aire, humedad y luz continua, ya que esos son los principales factores que provocan la formación de peróxidos e hidroperóxidos y estos a su vez forman compuestos con alto peso molecular como pueden ser los dímeros, polímeros y gomas, y este tipo de compuestos modifican la densidad del biodiesel (Fennema y Tannenbaum, 2000).

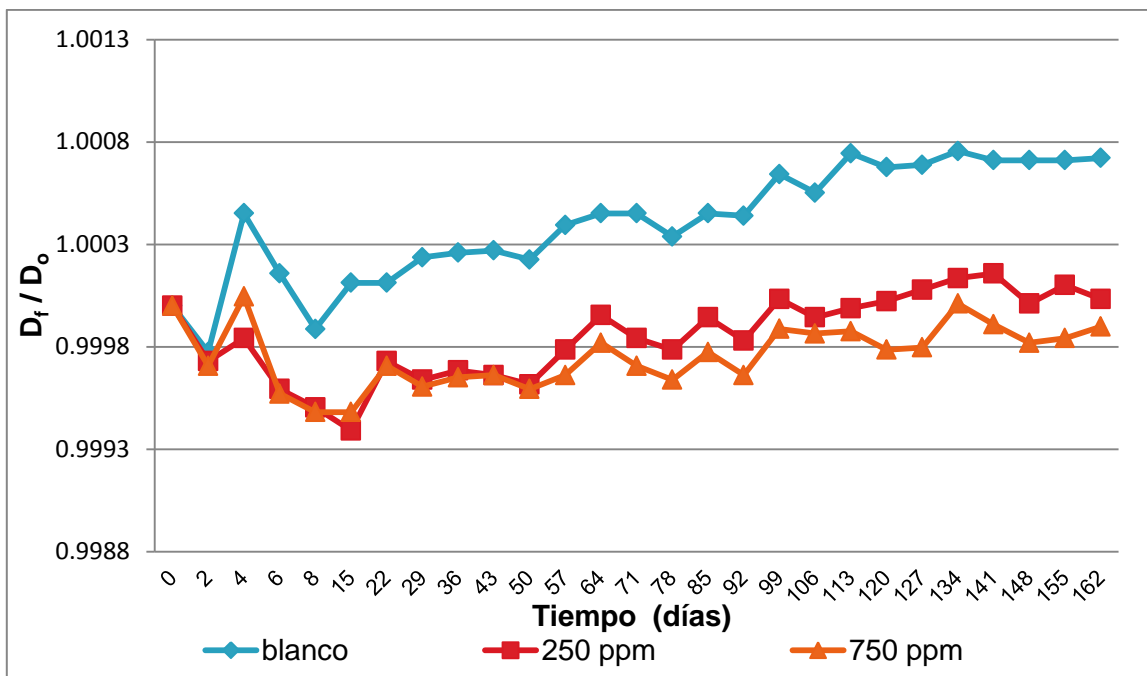


Figura 15: Variación de la densidad con respecto al tiempo

Sin embargo si relacionamos el valor inicial de la densidad (D_0) con el valor de la densidad de la muestra (D_t) como se muestra en la figura 15, podemos ver que la densidad del control negativo es la que presenta el mayor aumento en comparación con los tratamientos que contienen antioxidante. Con respecto a las muestras con concentraciones de 250 ppm y 750 ppm de BHT, aunque la diferencia es mínima, se observa que el menor incremento de densidad los presentan el tratamiento con 750 ppm.

9.7 Número de Cetano (EN 14214)

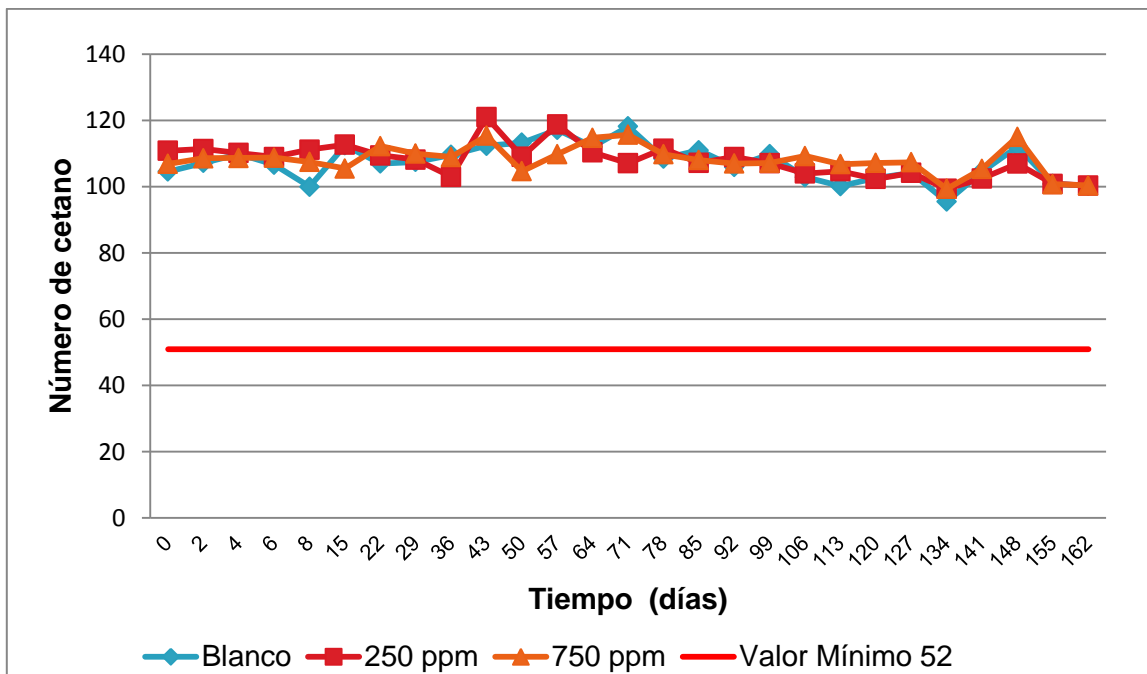


Figura 16: Cinética del número de cetano durante el periodo de monitoreo

En la figura 16 se observa el comportamiento que tuvo el número de cetano en los tratamientos, se ve cómo este se mantiene estable y se encuentra dentro de la norma Europea en ISO 10370 (mínimo 52)

El número de cetano 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).

El NC de los metilésteres aumenta con la longitud de la cadena del ácido graso (o del éster) y disminuye con el número de dobles enlaces. El NC aumenta con el tiempo, así como algunos productos formados durante la oxidación son considerados como mejoradores del número de cetano (Moser, 2009).

9.8 Contenido de metil ésteres (EN 14103)

En la tabla 4 se muestra el perfil de metil ésteres presentes en el biodiesel, en la cual se observa que el éster de mayor proporción es el del ácido oleico (34.63 %), en segundo lugar se encuentra el del ácido linoleico (33.31 %) y en tercer lugar el del ácido palmítico (15.67 %).

Al estar presente en mayor cantidad los ácidos grasos insaturados (76.60%) hacen que el biodiesel tenga una menor estabilidad por lo tanto su oxidación es más rápida y su tiempo de almacenamiento más corto pero estos ácidos grasos permiten que dicho biodiesel tengan una mayor fluidez, mejor número de cetano y cumplan con la viscosidad y densidad.

Tabla 4: Perfil de metil éster presentes en el biodiesel

Metil éster	Proporción %
Metil éster del ácido palmítico (C16:0)	15.67
Metil éster del ácido esteárico (C18:0)	6.45
Metil éster del ácido oleico (C18:1)	34.62
Metil éster del ácido linoleico (C18:2)	33.31
Metil éster del ácido linolénico (C18:3)	8.67
Total ésteres saturados	22.12
Total ésteres insaturados	76.60

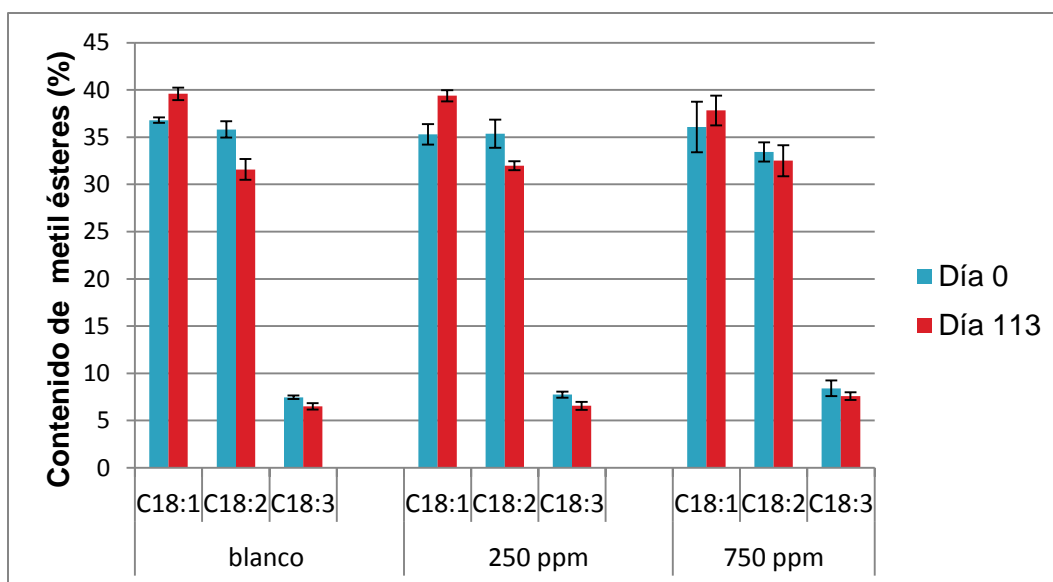


Figura 17: Resultado inicial y final del contenido de metil éster

Se monitoreó el contenido de ésteres durante el almacenamiento, para esto se compararon al inicio y al final del estudio los ésteres metílicos del ácido oleico, linoleico y linolénico, por ser los más propensos al proceso de oxidación al ser insaturados (Yamane *et al.*, 2007; Jain y Sharma, 2012) y por ser los más abundantes (76.6 %). En la Figura 17 se puede ver el cambio durante el almacenamiento. En el blanco disminuyeron los ésteres metílicos del ácido linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3) 11.85 y 12.70 %, respectivamente, mientras que el éster metílico del ácido oleico (C18:1) aumentó 7.61 %; en la muestra con 250 ppm de BHT disminuyeron los ésteres metílicos del ácido linoleico y linolénico 9.66 y 15.31 %, mientras que el éster metílico del ácido oleico aumentó 11.59 %; en la muestra con 750 ppm de BHT no hubo diferencia estadística significativa de los ésteres durante todo el monitoreo. Estos cambios se deben principalmente a la saturación que sufren los ésteres metílicos insaturados (Figura 18) durante el proceso de oxidación, por el contenido de agua y ácidos grasos libres (Fennema y Tannenbaum , 2000; Moure *et al.*, 2001).

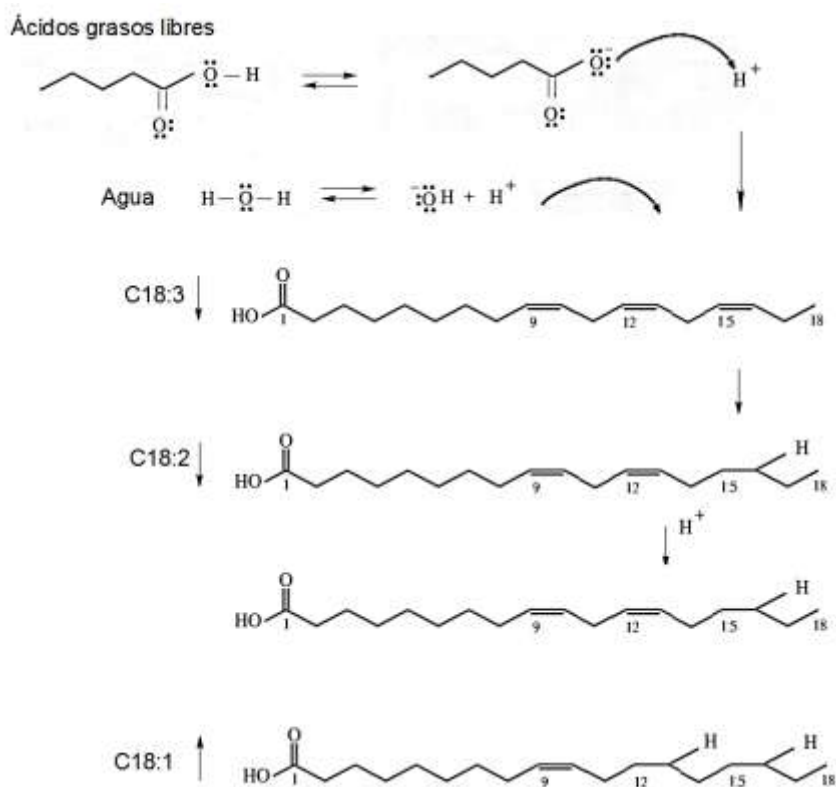


Figura 18. Saturación de ácidos grasos libres (Fennema y Tannenbaum ,2000; Moure *et al.*, 2001).

9.9 Cuantificación de la degradación del antioxidante

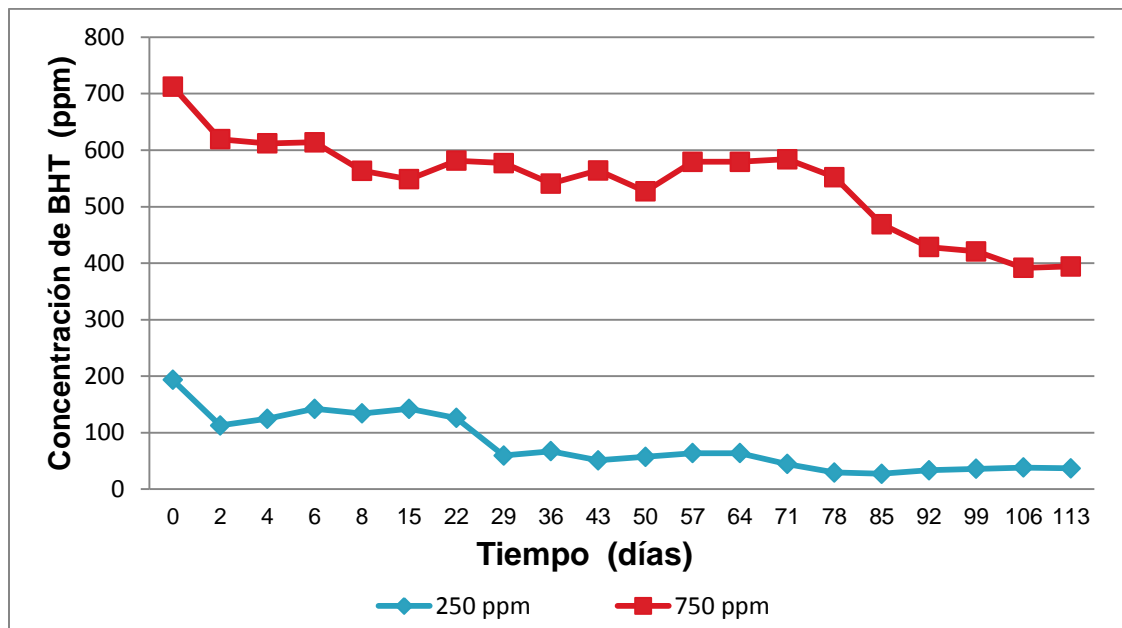


Figura 19: Degradación del BHT con respecto a los días.

Como se puede ver en la figura 22 la degradación del BHT (Butil-hidroxitolueno) con respecto al tiempo, se observa cómo la muestra adicionada con una concentración de 250 ppm, éste presentó una degradación del 88.22%, pasando de una concentración de 250 a 29.45 ppm. La que contenía inicialmente 750 ppm tuvo un consumo final de 37.46%, pasando de una concentración de 750 a 469.07 ppm.

Estos resultados se ven reflejados en la estabilidad oxidativa ya que como se vio en la figura 12, la cinética de almacenamiento de 250 ppm tuvo una estabilidad menor que la de 750 ppm. Los antioxidantes como el BHT son donadores de protones que no detienen la formación de los radicales, sino que reaccionan con ellos, los estabilizan y producen radicales del antioxidante menos activo. Es decir, se consumen en la reacción y, por lo tanto, la estabilidad del lípido siempre va a depender de la cantidad residual (Baduí, 2006).

BHT es un antioxidante fenólico que posee un anillo aromático y un grupo hidroxilo unido. Es un antioxidante primario ya que su principio de acción se basa en el secuestro y estabilización de radicales libres, lo cual logra cuando el grupo OH dona su hidrógeno al radical libre y lo estabiliza. Por medio de la formación de estructuras de resonancia, se estabiliza el exceso de carga negativa. El antioxidante no puede invertir la acción de la oxidación ni regenerar un biodiesel oxidado (Choe y Min, 2006).

9.10 Curva del antioxidante de BHT del Biodiesel almacenado en refrigeración.

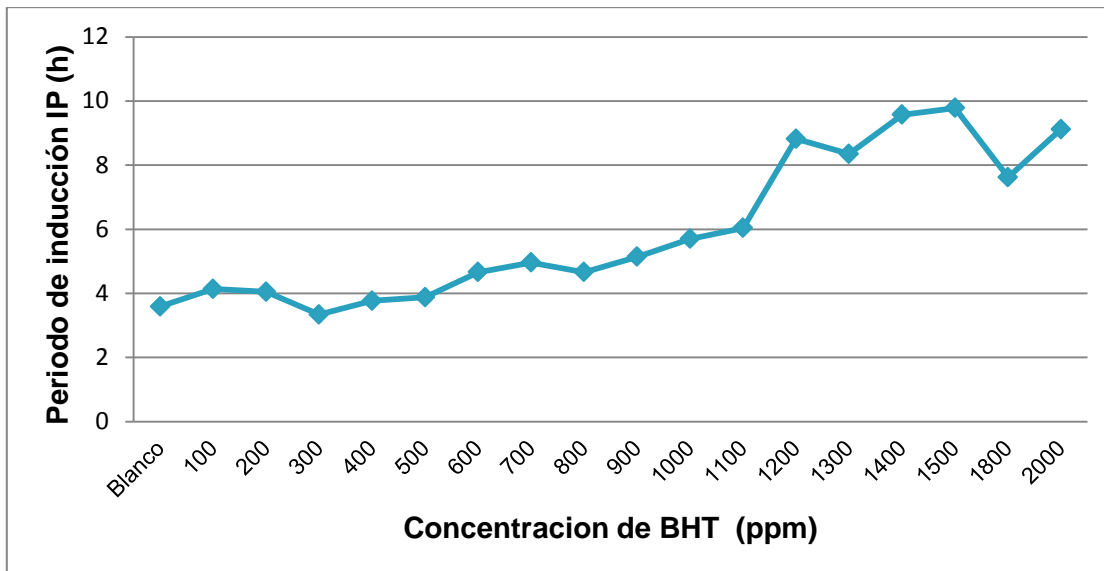


Figura 20: Curva de antioxidante BHT a varias concentraciones.

Se almacenó una muestra de biodiesel a temperatura de refrigeración (4°C) desde el inicio del monitoreo para que al final se realizara un análisis adicionando diferentes concentraciones de antioxidantes y así observar su comportamiento.

Se puede ver en la figura 20, la estabilidad en el blanco fue de 3.59 horas muy por debajo al dato obtenido hace 4 meses, (5.35h) esto fue debido a que durante el tiempo del almacenamiento el biodiesel se fue oxidando por naturaleza propia y por la presencia contenida (786.56 ppm), por lo que aunque se mantenga en refrigeración éste se empieza a oxidarse.

Por tal motivo se decidió agregar antioxidante a dicho biodiesel y observar si su estabilidad aumenta, y se puede observar que sube lentamente llegando a las 6.04 horas con la concentración de 1100 ppm y llegando así a un punto óptimo de 9.78 horas a concentración de 1500 ppm.

10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los datos obtenidos se puede concluir que los antioxidantes BHT y TBHQ, incrementan la estabilidad a la oxidativa del biodiesel, siendo el BHT el más eficiente.

A mayor concentración del antioxidante BHT, el biodiesel se mantiene más estable, evitando así la degradación rápida de ésteres y formación de peróxidos, así como también otros polímeros de alto peso molecular. La adición de antioxidantes no detiene la formación de ácidos grasos libres, por tal motivo, este índice aún tienden a aumentar lo cual este parámetro podrá afectar en unas de las especificaciones de la norma.

Los datos obtenidos de densidad, viscosidad y número de cetano se mantienen constantes después de los 162 días de monitoreo en las tres muestras de biodiesel.

Además el biodiesel con concentración de 750 ppm de BHT después de 162 días de almacenamiento conserva aún, todos parámetros cuantificados dentro de las especificaciones de la calidad del biodiesel que es la estabilidad oxidativa, lo cual se puede decir que el uso de este antioxidante alarga la vida de almacenamiento de dicho biocombustible por 6 meses.

El método de conservación de biodiesel a temperatura de refrigeración (4°C) no detuvo el proceso de oxidación por mucho tiempo, debido a la existencia de agua (786.56 ppm).

En el transcurso del proyecto se observaron algunos detalles que son de gran importancia para el estudio de estabilidad y a continuación se mencionan:

- ✓ Realizar monitoreos una vez a la semana, ya que cuando se realizaba la evaluación cada dos días, no había variación entre los resultados, por lo que al realizarlos por semana, se ahorraría el uso de reactivos.
- ✓ Para un estudio como el que se llevó a cabo en este proyecto, es indispensable que los monitoreos programados desde un principio sean realizados por la misma persona para disminuir el margen de error que pueda originarse por la participación de otras personas.
- ✓ Hacer uso de otros antioxidantes para observar si el BHT es aún más eficiente en comparación a otros.

11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y VIRTUALES

- Agarwal, A. (2007). Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 233-271.
- Badu, S. (2006). *Química de los Alimentos*. México: Pearson Educación.
- Canakci, M. S. (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: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*, 208-217.
- Carrera, P. Torres, X. (2010). *Biocombustibles 2010 informe, España*. Obtenido de <http://www.torresycarrera.com/newcorp/wp-content/uploads/2011/04/Informe-Biocombustibles-2010.pdf>
- Castro, P., Coello, J., Castillo, L. (2007). *Opciones para la producción uso de biodiesel en el Perú*. Lima (Perú): Ediciones Soluciones prácticas.
- Ciria, J. (2007). Propiedades y características de combustibles Diesel y Biodiesel. *Wearcheck Ibérica*, Virtual Pro.
- Chiriboga, J.H. (2007). Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles. *IICA: ISBN13*.
- Choi, C., Q. (2006). Biodiesel is Better. *Scientific American Vol. 295 Issue*
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 169-186.
- Demirbas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol. *Journal of Scientific & Industrial Research Vol. 64*, 858-865.
- Diaz, M.A.L. (2005) *El biodiesel una alternativa al transporte*. 1ª Edición ed. España: Ediciones MADU S.A.

- Fennema. O.R. & Tannenbaum. S. R. (2000). Introducción a la química de los alimentos. University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts.
- Ganduglia. F. (2009). Manual de Biocombustible. Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe.
- Girard, P., Fallot, A. (2006). Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries. *Energy for Sustainable Development* 10, 92-108.
- Herve, J. (2007). Diseño conceptual de una planta de biodiesel, Trabajo de grado (ingeniero civil). Universidad de Chile. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Chile.
- Infinita Renovables, (2010). *Informe sectorial 2010*. Obtenido de http://www.biodieselpain.com/articulos/informe_infinita_2010.pdf
- IndexMundi. (2009). *Historical commodity prices: Petróleo crudo Brent*. Obtenido de IndexMundi: <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancio=petroleo-crudo-brent&meses=120>
- Jain S, Sharma MP (2012) Oxidation, thermal, and storage stability studies of *Jatropha curcas* biodiesel. ISRN Renew Energy.
- Knothe, G. (2004). "Biodiesel Production Technology", National Renewable Energy Laboratory, Tyson, K.S. Tech. Report. NREL/SR-510-36244
- Lin, C. Y., y Chiu, C. C. (2010). Burning characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions. *Energy Conversion and Management*, 1464-1467.
- MA, F. Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresourse Technology* Vol. 70, 1-15.
- Martinez, H. (Agosto de 2009). *Modificación de la resolución 182142 de 2007: en relación con el programa de mezcla de biocombustibles para uso en motores diesel*. Obtenido de Ministerio de minas y energía: http://www.fendipetroleo.com/web_fendipetroleo/pdf/resolucion_181318_06-08-1009.pdf
- Meher, S. Naik. (2006). Aspects of biodiesel production by transesterification. -a review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 248-268.

- Mittelbach, M. Remschmidt, C. (2004). *Biodiesel The comprehensive handbook 1st.*Mittelbach, M.
- Monyem A., Van Gerpen J.H. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* 20:317–325
- Moser, B. (2009). Biodiesel production, properties and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant* 45, 229-266.
- Moure A, Cru, ranco D, Domngue , Sineiro , Dom ngue , Núñez MJ, Parajó JC (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem.*, 145-171.
- Peña R. Romero R. Martínez S.L., Ramos. M.J., Martínez, A., Natividad, R. (2009). Trsnsesterificacion of Castor Oil: effect of Catalyst and Co-Solvent. . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1186-1189.
- *Secretaria de Energía (SENER)*. (2008). Obtenido de <http://www.energia.gob.mx>
- Schuchard, U. S. (1998). Trasnsesterificacion of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society Vol 9*, 199-210.
- Taha F.S., Hassanein M.M. (2007). Pretreatment of cottonseed flakes with proteases and an amylase for higher oil yields. *Journal of .the Science of Food and Agriculture*, 297-306.
- Yamane K., K. Kawasaki, K. Sone, T. Hara, and T. Prakoso, (2007) “Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics,” *International Journal of Engine Research*, vol. 8, 307–319.
- Zuleta, E. C., Rios, L. A., y Calderón, J. A. (2012). Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiésel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices. *Revista Ingeniería y Competitividad*, 83-90.

12. ANEXOS

12.1 Datos de monitoreo

12.1.1 Índice de acidez (EN 14104)

Días	250 ppm	250 ppm	750 ppm
	mgKOH/g	mgKOH/g	mgKOH/g
0	0.26	0.27	0.28
2	0.28	0.28	0.29
4	0.26	0.27	0.30
6	0.26	0.28	0.31
8	0.29	0.30	0.29
15	0.29	0.29	0.30
22	0.29	0.28	0.27
29	0.26	0.30	0.30
36	0.35	0.37	0.34
43	0.36	0.38	0.34
50	0.34	0.33	0.32
57	0.35	0.33	0.31
64	0.39	0.30	0.29
71	0.37	0.32	0.31
78	0.38	0.29	0.26
85	0.39	0.27	0.25
92	0.38	0.29	0.27
99	0.40	0.30	0.28
106	0.39	0.30	0.31
113	0.40	0.34	0.32
120	0.36	0.36	0.34
127	0.40	0.40	0.37
134	0.42	0.42	0.39
141	0.42	0.42	0.38
148	0.40	0.40	0.39
155	0.38	0.37	0.33
162	0.41	0.39	0.35

12.1.2 Índice de peróxidos (NMX-F-154-1987)

Días	Blanco	250 ppm	750 ppm
	meqO ₂ /g	meqO ₂ /g	meqO ₂ /g
0	8.20	7.33	6.87
2	9.47	9.47	8.93
4	10.60	10.60	10.33
6	12.07	11.33	11.13
8	13.80	15.07	16.60
15	20.33	23.33	24.33
22	35.00	33.60	29.33
29	34.80	34.67	28.33
36	15.00	14.93	11.27
43	16.00	16.33	12.60
50	16.73	18.13	12.87
57	18.47	19.33	13.60
64	17.60	16.47	12.40
71	20.27	21.13	14.53
78	27.07	21.40	15.73
85	24.53	23.27	15.67
92	25.00	23.67	16.47
99	29.13	24.33	17.13
106	28.33	26.67	18.00
113	28.67	28.67	18.67
120	28.13	27.07	16.40
127	28.67	27.93	16.53
134	29.33	28.87	17.53
141	29.20	28.33	16.87
148	28.60	28.53	16.80
155	31.00	30.87	18.00
162	31.73	30.73	17.87

12.1.3 Estabilidad oxidativa (En 14112)

Días	BLANCO	250 ppm	750 ppm
	horas	horas	horas
0	5.35	8.01	10.12
2	5.66	7.02	9.69
4	4.73	6.55	9.60
6	5.58	7.26	9.30
8	5.17	6.30	9.28
15	5.01	6.06	8.68
22	6.38	7.37	10.82
29	4.71	5.06	8.17
36	4.19	5.25	8.62
43	4.52	5.28	9.01
50	4.13	5.52	8.63
57	4.75	5.29	9.91
64	3.05	5.58	8.75
71	3.33	4.31	8.66
78	3.05	4.31	8.01
85	3.37	4.60	8.99
92	3.33	4.66	9.82
99	3.61	4.37	9.34
106	3.94	4.64	8.10
113	3.76	4.56	9.67
120	4.46	3.97	8.50
127	3.19	4.46	8.43
134	3.10	3.96	7.06
141	2.74	3.49	7.70
148	2.97	3.68	7.87
155	2.07	3.29	7.48
162	2.13	2.93	7.71

12.1.4 Viscosidad (EN ISO 3104)

Días	Blanco	250 ppm	750 ppm
	mm ² /s	mm ² /s	mm ² /s
0	4.7671	4.77	4.8082
2	4.8025	4.8384	4.8167
4	4.8118	4.848	4.8455
6	4.7857	4.8146	4.8183
8	4.7916	4.804	4.7987

15	4.7873	4.7883	4.7978
22	4.791	4.7923	4.7979
29	4.7999	4.7957	4.7895
36	4.8128	4.8034	4.7918
43	4.8134	4.8193	4.8312
50	4.8183	4.8119	4.8171
57	4.8096	4.8086	4.8056
64	4.827	4.83	4.8308
71	4.8122	4.8377	4.8111
78	4.8224	4.8288	4.8302
85	4.8421	4.8235	4.8278
92	4.8485	4.8134	4.7942
99	4.843	4.8238	4.8399
106	4.8351	4.857	4.8499
113	4.8555	4.856	4.8371
120	4.886	4.8648	4.8609
127	4.8431	4.8242	4.8297
134	4.8739	4.866	4.8646
141	4.8658	4.855	4.851
148	4.8656	4.8692	4.8252
155	4.9226	4.895	4.8648
162	4.8423	4.8498	4.876

12.1.5 Densidad (EN ISO 3675)

Días	Blanco	250 ppm	750 ppm
	Kg/m3	Kg/m3	Kg/m3
0	886.7	887.24	887.26
2	886.5	887	887
4	887.1	887.1	887.3
6	886.84	886.88	886.88
8	886.6	886.8	886.8
15	886.8	886.7	886.8
22	886.8	887	887
29	886.91	886.92	886.91
36	886.93	886.96	886.95
43	886.94	886.94	886.96
50	886.9	886.9	886.9
57	887.05	887.05	886.96
64	887.1	887.2	887.1
71	887.1	887.1	887
78	887	887.05	886.94

85	887.1	887.19	887.06
92	887.09	887.09	886.96
99	887.27	887.27	887.16
106	887.19	887.19	887.14
113	887.36	887.23	887.15
120	887.3	887.26	887.07
127	887.31	887.31	887.08
134	887.37	887.36	887.27
141	887.33	887.38	887.18
148	887.33	887.25	887.1
155	887.33	887.33	887.12
162	887.34	887.27	887.17

12.1.6 Número de cetano (EN ISO 5165)

Días	Blanco	250 ppm	750 ppm
0	104.6	110.9	106.9
2	107.2	111.4	108.6
4	109.9	110.2	108.7
6	106.7	109	108.8
8	100	111.2	107.5
15	112.5	112.7	105.5
22	107	109.5	112.3
29	107.5	108.2	110
36	109.6	103	109
43	112.4	121	115.4
50	113.3	109.1	104.7
57	117.2	118.8	109.8
64	112.1	110.4	114.8
71	118.2	107.1	115.7
78	108.5	111.5	109.8
85	111	107.2	108.1
92	106	109	107
99	109.8	107.1	107.2
106	102.9	104	109.3
113	100.2	104.7	106.8
120	102.6	102.4	107.2
127	104.2	104.2	107.4
134	95.5	99.4	99.4
141	104.6	102.5	105.4
148	112.1	107	115.1
155	100.9	100.9	100.8
162	100.3	100.4	100.4

12.2 Resultados de la curva patrón.

Se realizó una curva estándar a varias concentraciones de antioxidantes para que en base a ella se pudiera determinar la degradación del antioxidante.

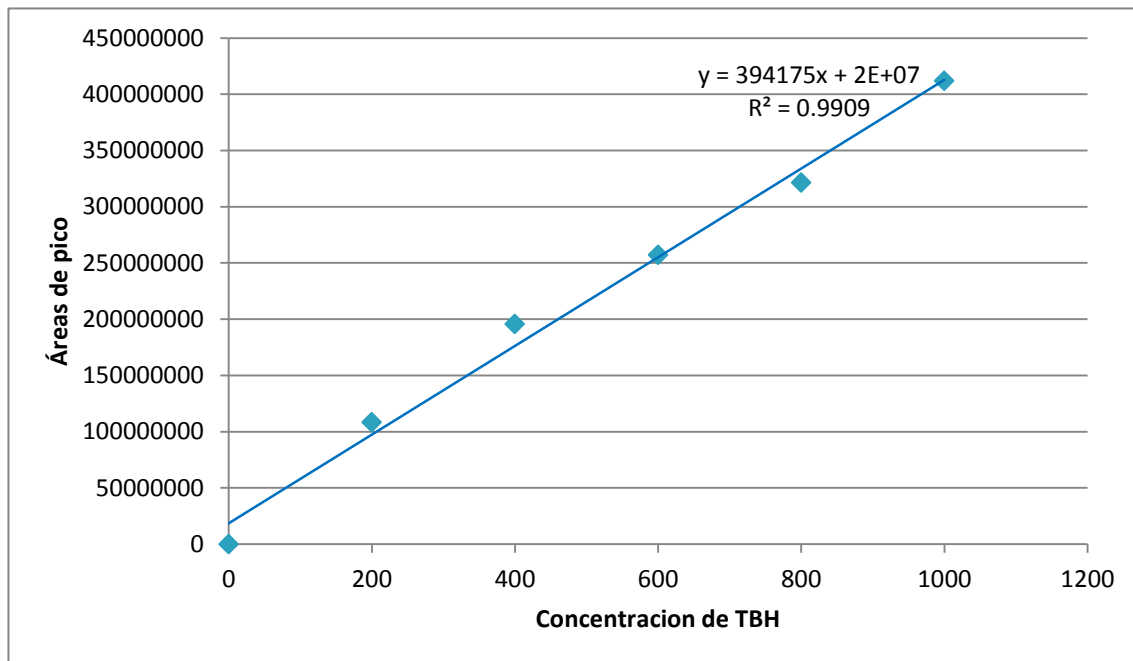


Figura 21: Curva patrón de antioxidante BHT

De acuerdo a la formula obtenida con la regresión lineal se despejó X para obtener, los valores de la degradación de antioxidante, de acuerdo a las áreas obtenidas por el cromatografía.

$$Y = 394175x + 2e^7$$

Donde:

$$X = \frac{y - 2e^7}{394175}$$