



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

TRABAJO PROFESIONAL

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA BIOQUIMICA

QUE PRESENTA:

VIRIDIANA MANCILLA CASTILLO

CON EL TEMA:

**“ESTUDIO DE ESTABILIDAD DE BIODIESEL A
PARTIR DE GRASA DE POLLO”**

MEDIANTE:

OPCION X

(MEMORIA DE RESIDENCIA PROFESIONAL)

TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS

FEBRERO 2015

Dedicatorias

A Dios por iluminar mi camino, por darme salud, vida y haber permitido llegar a este momento profesional de mi vida.

A mi madre por darme la vida, apoyarme en cada etapa de mi vida, gracias por ser una excelente mujer por todos los sacrificios que has hecho por sacarnos a delante y darnos una buena educación. Te dedico esta tesis con todo mi amor porque gracias a ti he cumplido un sueño más en mi vida T.E.A.M.O.

A mi papa por el apoyo y amor brindado a mi hija y a mí.

A mi hija Ariche, por ser mi mayor motivación para culminar esta etapa, gracias por comprender a tu corta edad mi ausencia por largas horas por estar trabajando en la escuela y por recibirme siempre con amor y alegría a mi llegada.

A mi compañero de vida Daniel por los ánimos y deseos que me transmitía para que concluyera esta etapa.

A mis hermanos Luis y Esmeralda por su apoyo incondicional y amor que le han brindado a mi hija.

A mis tíos Ruby y Gerónimo por el apoyo que me han brindado y por estar siempre conmigo en las buenas y en las malas.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca que me otorgaron para realizar mi trabajo profesional.

Me siento orgullosa por formar parte del honorable ITIJ mi alma mater.

Agradecimientos Especiales

A mi maestra Doctora Rocío por haberme permitido trabajar a su lado y por apoyarme en realizar este trabajo profesional.

Al Doc. Arnulfo Rosales Quintero y M.C. Humberto Castañón González por el tiempo dedicado en la revisión de mi trabajo profesional.

A mis maestras QBP. Aura Flores Pérez, QFB. Dulce María Hernández Beristáin, Ing. Jaqueline Leira Hernández, IBQ. Margarita Marcelin Madrigal por los conocimientos brindados.

A mis compañeras de laboratorio ing. Maritza Hernández Cruz, Raquel, Berolina y Martha gracias por sus comentarios sugerencias y apoyo.

Índice

1	Introducción	1
2	Justificación	3
3	Objetivo general.....	4
3.1	Objetivos específicos.....	4
4	Caracterización del área en donde se realizó el proyecto	5
4.1	Historia del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez	5
4.2	Misión.....	6
4.3	Visión.....	6
4.4	Valores.....	6
4.5	Ubicación.....	7
4.6	Descripción del laboratorio en donde se realizó el proyecto.	9
4.6.1	Polo Tecnológico Nacional para el Desarrollo de Investigación y Pruebas Analíticas en Biocombustibles	9
5	Problemas a resolver, priorizándolos.....	10
6	Alcances y limitaciones	10
7	Fundamento teórico.....	11
7.1	Antecedentes	11
7.1.1	Historia del biodiesel.....	11
7.1.2	Actualidad.....	12
7.1.3	¿Qué es el Biodiesel?.....	13
7.2	Ventajas y desventajas del empleo del biodiesel.....	13
7.2.1	Ventajas.....	13
7.2.2	Biodegradabilidad y toxicidad	15
7.2.3	Desventajas	15
8	Control de calidad del biodiesel	18
8.1	Estándares de calidad.....	18
8.2	Propiedades del biodiesel y métodos evaluativos	22
8.3	Contenido de metilésteres (EN 14103)	23
8.4	Contenido de mono-, di-, y triglicéridos (EN 14105).....	24

8.5	Contenido de glicerol libre y total (EN 14105, EN14106)	25
8.6	Contenido de metanol (EN 14111).....	26
8.7	Contenido de agua (EN ISO 12937)	26
9	Fundamento teórico	28
9.1	Índice de saponificación NMX-F-174-SCFI-2006	28
9.2	Transesterificación	28
9.2.1	Métodos catalíticos de producción de biodiesel	30
9.2.2	Transesterificación con catalizador ácido	30
9.2.3	Transesterificación con catalizador alcalino	30
9.2.4	Transesterificación enzimática.....	31
9.2.5	Parámetros que afectan la reacción de transesterificación.....	31
9.2.6	Temperatura de reacción.....	31
9.2.7	Relación molar alcohol: aceite vegetal	32
9.2.8	Tipo de alcohol	32
9.2.9	Tipo de catalizador	33
9.2.10	Tiempo de reacción.....	33
9.3	Estabilidad oxidativa	34
9.4	Índice de acidez.....	36
9.5	Índice de peróxido.....	37
9.6	Densidad.....	38
9.7	Viscosidad.....	38
9.8	Número de Cetano	39
10	Uso de antioxidantes.....	40
10.1	Butilhidroxitolueno (BHT).....	41
10.2	Tert-butilhidroxiquinona (TBHQ)	41
11	PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS.....	42
11.1	Materia prima	42
11.2	Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo	42
11.2.1	Determinación de Estabilidad oxidativa.....	42
11.2.2	Densidad (EN ISO 3675)	42
11.2.3	Viscosidad (EN ISO 3104)	43
11.2.4	Índice de acidez (NMX-F-101-1987)	43

11.2.5	Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006).....	43
11.2.6	Masa molecular promedio	44
11.2.7	Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel.....	45
11.3	Caracterización fisicoquímica del Biodiesel producido a partir de grasa de pollo.....	45
11.3.1	Número de cetano	45
11.4	Adición de antioxidantes.....	45
11.5	Evaluación de los parámetros de calidad de biodiesel en condiciones de almacenamiento al ambiente.	46
11.6	Contenido de metil ésteres mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (EN 14103)	46
12	Resultados.....	47
12.1	Extracción de la grasa de pollo.....	47
12.2	Perfil de ácidos grasos de la grasa de pollo.....	50
12.3	Rendimiento del biodiesel.....	53
12.4	Selección del antioxidante	54
12.5	Densidad.....	56
12.6	Viscosidad.....	57
12.7	Índice de acidez.....	58
12.8	Estabilidad oxidativa	60
13	Contenido de metil ésteres	62
14	Conclusiones.....	65
15	Recomendaciones.....	65
16	Bibliografía	66

Índice de figuras

Figura 1 Ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez.....	7
Figura 2 Croquis del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez	8
Figura 3 Croquis del Polo tecnológico.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 4 Reacción general de saponificación.....	28
Figura 5 Reacciones reversibles consecutivas (Freedman, <i>et al</i> , 1986)	29
Figura 6 Transesterificación con metanol y como catalizador hidróxido de potasio	29
Figura 7 Etapas que comprenden el mecanismo de autoxidación: i) iniciación, ii) propagación y iii) terminación.....	35
Figura 8 Reacción de saponificación.....	36
Figura 9 Mecanismo de reacción índice de peróxido.	37
Figura 10 Butilhidroxitolueno (BHT).	41
Figura 11 Tert-butilhidroquinona (TBHQ)	41
Figura 12 Perfil de ácidos grasos de la grasa de pollo mediante cromatografía de gases.....	52
Figura 13 Comparación de Ácidos grasos presentes en la grasa de pollo estudiada en este proyecto con otra grasa de pollo reportada por Benjumea, <i>et al</i> ., 2009.	52
Figura 14 Evaluación de la estabilidad entre BHT y TBHQ	54
Figura 15 Densidad durante los días de monitoreo de biodiesel con antioxidante.	56
Figura 16 Viscosidad durante los días de monitoreo del biodiesel con y sin antioxidante.....	57
Figura 17 Índice de acidez durante el monitoreo.....	59
Figura 18 Estabilidad oxidativa durante los días de monitoreo	61

Índice de tablas

Tabla 1 Especificaciones de la norma europea EN 14214.....	19
Tabla 2 <i>Requerimientos para diésel según la norma europea (ASTM)</i>	20
Tabla 3 Parámetros obtenidos de la caracterización de la grasa de pollo.....	48

1 Introducción

El biodiesel se define según la ASTM como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivado de lípidos renovables que a través de un proceso de transesterificación ocurre una reacción donde una molécula de triglicérido interactúa con tres moléculas de alcohol de bajo peso molecular (Etanol o Metanol), en presencia de un catalizador (KOH o NaOH), para producir glicerol y ésteres grasos.

La urgencia global para disminuir la contaminación ocasionada por emisiones provenientes del petróleo y la constante fluctuación de precios de los mismos, han generado investigaciones que aportan alternativas para disminuir la contaminación y la dependencia de combustibles de origen fósiles (Britain, 2007). Dentro de las nuevas opciones energéticas que pueden sustituir la dependencia de petróleo se encuentra la de biocombustibles (Romano y Soriechetti, 2011), debido que proviene de fuentes renovables y se puede mezclar con diésel de origen fósil sin presentar alteración en motores (Burton, 2008). A partir de la producción de biocombustibles se han generado numerosas controversias en su producción, debido a que su elaboración depende de fuentes oleaginosas de origen animal o vegetal, hecho que apuntan muchos como un atentado a la seguridad alimentaria debido a que su producción genera competencia en el uso de la tierra para la producción de alimentos (FAO, 2008).

Según Landa (2006), unas de las preocupaciones en la producción de biocombustibles es la degradación en su perfil de ácidos grasos durante su almacenamiento por factores de humedad, presencia de oxígeno y luz que generan peróxidos que posteriormente forman gomas y sedimentos que pueden causar problemas al motor (Burton, 2008). Por esta razón el biodiesel debe ser monitoreado durante el tiempo de almacenamiento y debe cumplir con parámetros iniciales de calidad establecidos.

La oxidación del biodiesel, al igual que la de los demás compuestos lipídicos, es un proceso complejo en el cual juegan un rol decisivo la presencia de un gran número de componentes minoritarios, los que pueden tener un efecto pro- o antioxidante. Algunos de estos compuestos pueden provenir del aceite de partida (pigmentos, antioxidantes naturales, productos de oxidación intermedia) mientras que otros pueden ser incorporados al biodiesel durante su fabricación (trazas de iones metálicos, ácidos grasos libres, humedad, etc) (Mittelbach y Schober, 2003).

Dada la importancia del parámetro de calidad vinculado con la estabilidad oxidativa para el biodiesel y los problemas tecnológicos vinculados con el no cumplimiento del mínimo de calidad requerido (McCormick *et al.*, 2007), este problema ha estado presente tanto en el área académica como en la industria, a los efectos de contar con la información necesaria para aportar soluciones efectivas.

El uso de antioxidantes no previene la oxidación, sólo la retarda 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 ya mencionadas.

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. Alternativamente pueden reaccionar con el radical libre en una reacción de tipo de adición.

Tanto las características estructurales de un antioxidante como su solubilidad en el producto al que se va utilizar 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 sobre el que se lo va a utilizar, la cantidad de antioxidantes naturales presentes en el mismo, así como las condiciones de almacenamiento.

2 Justificación

El impacto ocasionado en el medio ambiente por el uso de combustibles fósiles no renovables como el petróleo ha motivado la necesidad de buscar otro tipo de energías renovables. El biodiesel representa una alternativa para reemplazar parcialmente al diésel de origen mineral.

Uno de los principales problemas del biodiesel es que es susceptible a la oxidación provocada por las altas temperaturas, oxígeno del aire, disminuyendo así el tiempo de almacenamiento y la vida útil. El uso de antioxidantes retarda el proceso de oxidación, el BHT y TBHQ son los más utilizados por su alta eficiencia.

El presente trabajo de investigación ha estudiado la obtención de biodiesel mediante transesterificación, de aceite de pollo y evaluó la estabilidad de biodiesel con los antioxidantes BHT y TBHQ esperando reducir su oxidación y aumentar su vida durante el almacenamiento.

3 Objetivo general

Realizar un estudio de la estabilidad a la oxidación de biodiesel generado a partir de grasa de pollo almacenado en condiciones ambientales, realizando mediciones basadas en la norma EN 14214

3.1 Objetivos específicos

Evaluar la estabilidad del biodiesel, utilizando los antioxidantes BHT y TBHQ a diferentes concentraciones.

Realizar mediciones y comparar algún cambio de índice de acidez, índice de peróxido, número de cetano, densidad y viscosidad durante 5 meses de monitoreo.

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

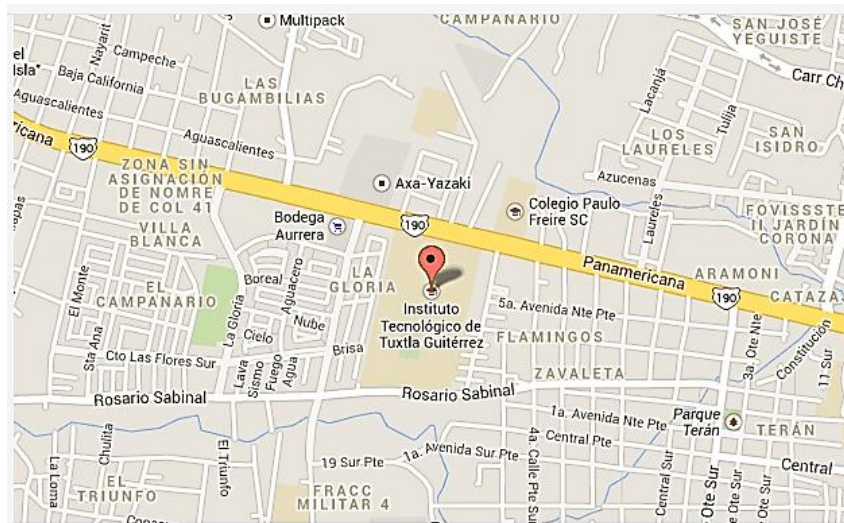


Figura 1 Ubicación del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

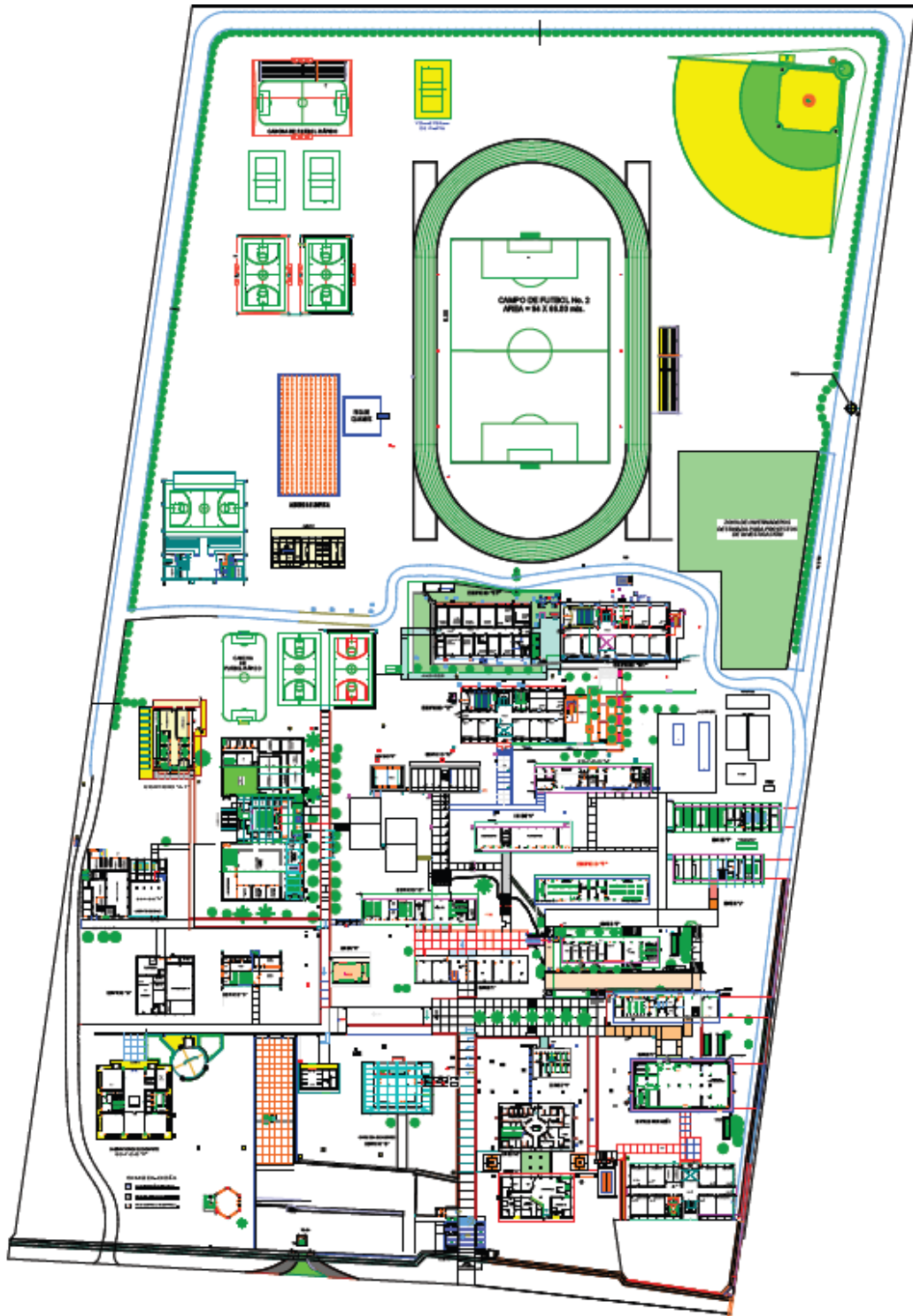


Figura 2 Croquis del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

4.6 Descripción del laboratorio en donde se realizó el proyecto.

4.6.1 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.

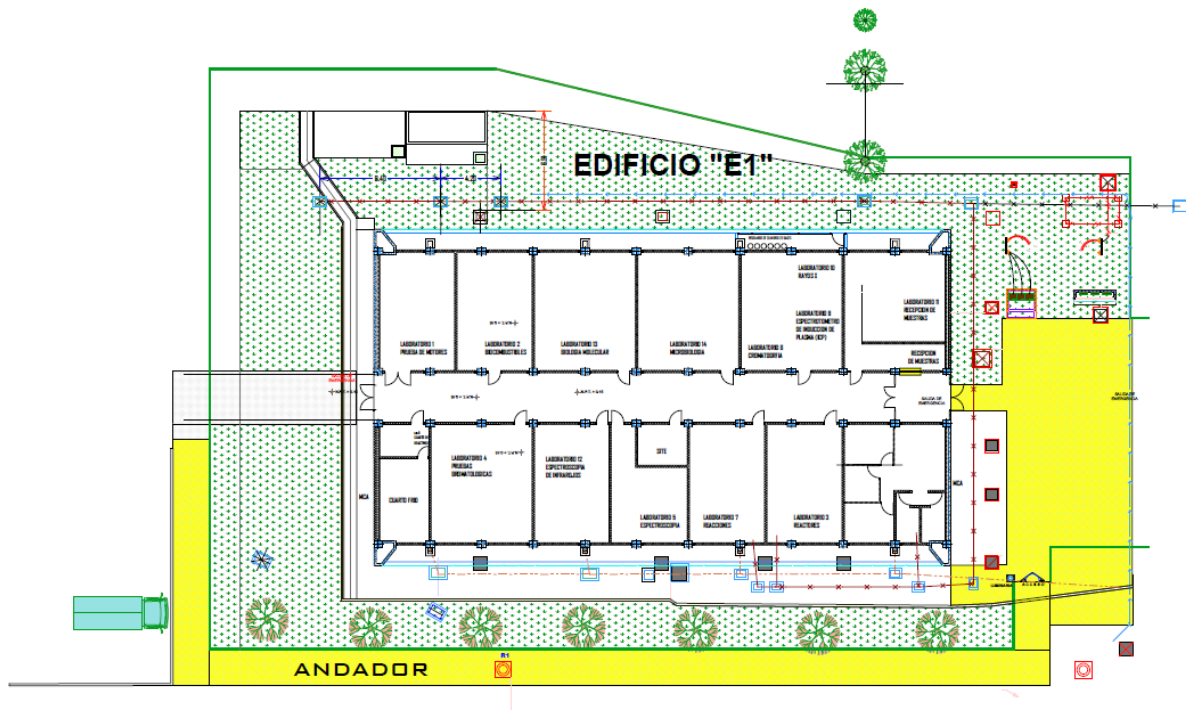


Figura 3 Croquis del Polo tecnológico, dentro de las instalaciones del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

5 Problemas a resolver, priorizándolos

El biodiesel sufre un problema llamado oxidación si permanece almacenado por periodos de más de seis meses. Esto significa que el combustible se oxidará lentamente en un cierto plazo a menos que algún tipo de antioxidantes se mezcle con el biocombustible para evitar dicho proceso, mediante el uso de los antioxidantes BHT y TBHQ se pretende estudiar su eficiencia de cada uno para seleccionar el más eficiente para reducir el proceso de oxidación.

6 Alcances y limitaciones

- Se estudió la estabilidad del biodiesel a partir de grasa de pollo almacenado en condiciones de intemperie con la adición de antioxidantes sintéticos, realizando determinaciones que marca la norma EN 14214.
- No pudo ser evaluado el índice de peróxidos y número de cetano debido a que no se contaban con los reactivos necesarios para cada determinación.

7 Fundamento teórico

7.1 Antecedentes

En 1913 Rudolph Diésel escribió “El uso de aceites vegetales como combustibles puede parecer insignificante hoy, pero con el tiempo pueden convertirse en combustibles tan importantes como el petróleo o el carbón lo son en nuestros días” (Haga, 2004), casi un siglo después, los biocombustibles derivados de extractos vegetales son considerados una alternativa promisoriosa para disminuir el impacto de las actividades humanas en el ambiente.

Biodiesel es el nombre que se aplica a los compuestos derivados de aceites vegetales o grasas animales que pueden ser utilizados como combustible en motores de compresión por ignición o motores diésel. El biodiesel y la glicerina son los dos productos que se obtienen en el proceso químico que sucede de la mezcla de aceite vegetal o grasa animal con un alcohol y un catalizador proceso que se conoce en términos generales como transesterificación (Lapuerta *et al.*, 2008).

7.1.1 Historia del biodiesel

La técnica de transesterificación en aceites vegetales fue desarrollada en 1853 por los británicos E. Duffy y J. Patrick con el principal objetivo de obtener glicerina y utilizarla como materia prima en la producción de jabón, varios años antes de que se hubiera inventado el motor diésel (Demirbas *et al.*, 2008).

Esta técnica fue utilizada primordialmente para producir glicerina a partir de aceites de cacahuete, y maíz; pero actualmente se utiliza para extraer tanto glicerina como biodiesel a partir de una gran cantidad de materias primas como son los aceites de girasol, algodón, linaza, soya, oliva, uva, coco, colza, ricino, piñón y algunas otras especies de plantas, la técnica ha sido aplicada con éxito también en grasas animales y aceite comestible residuales (Balat *et al.*, 2008).

Los primeros motores automotrices modernos fueron desarrollados desde la segunda mitad del siglo XIX. El 10 de agosto de 1893, el francés R. Diésel patentó un nuevo modelo de motor de combustión interna que funcionaba con aceite de cacahuete, invento que le permitió ganar el premio principal de la Feria Internacional de París en 1900 (Demirbas *et al.*, 2008).

Lo que actualmente conocemos como biodiesel (metil-ésteres obtenidos a partir de la técnica de transesterificación) fue utilizado por primera vez en motores automotrices en Europa durante la segunda guerra mundial ante la escasez de derivados del petróleo durante ese periodo especial (Balat *et al.*, 2008). Pero no fue sino hasta finales de la década de los 70's y principios de los 80's que la preocupación por los altos precios del petróleo promovió una extensa experimentación de la técnica de obtención de biodiesel de una gran variedad de aceites vegetales y grasas animales en la búsqueda de fuentes alternativas de energía (Ma *et al.*, 1999).

7.1.2 Actualidad

El biodiesel ha recibido mucha atención en la última década debido a que se reconoce su importancia ambiental, produce menos efectos negativos que el diésel derivado del petróleo ya que proviene de una fuente renovable, produce pocas emisiones de gases corrosivos y de aquellos que producen el efecto invernadero además de ser biodegradable (Díaz, 2006). Actualmente, la producción comercial del biodiesel se ha incrementado y se espera que en los próximos años sustituya parcial pero significativamente la utilización del diésel derivado del petróleo.

La utilización del biodiesel es debatida porque a escala mundial empresas y gobiernos están haciendo una intensa campaña para presentar los biocombustibles (entre ellos el biodiesel) como alternativas ambientalmente amigables, sin embargo, el trasfondo ha sido el de crear nuevas fuentes de negocios en vez de abandonar el uso del petróleo o cambiar los patrones de consumo que producen el cambio climático.

En muchas de estas iniciativas los cultivos para obtener la materia prima necesaria para la producción de biodiesel son monocultivos donde se aplican grandes cantidades de agroquímicos y que además, requieren de grandes extensiones de tierra que pueden ser utilizadas para la producción de alimentos o que sustituyen ecosistemas naturales (Waddell, 2008).

En los últimos años la atención a los biocombustibles, ha aumentado notablemente debido a varios factores, como las alzas y la inestabilidad en el precio de los hidrocarburos y la esperanza de reducir los impactos ambientales del cambio y climático, que obligan a buscar fuentes alternativas de energía.

7.1.3 ¿Qué es el Biodiesel?

El biodiesel se define como un metil éster obtenido a partir de aceites vegetales o grasas animales, de características similares al diésel, que se prestan a sustituirlo total o parcialmente como combustible de motores de combustión interna, puesto que su uso representa una excelente opción desde el punto de vista ecológico al reducir las emisiones de dióxido de carbono y la dependencia de fuentes de energía no renovables (Encinar *et al.*, 2011).

7.2 Ventajas y desventajas del empleo del biodiesel

7.2.1 Ventajas

Actualmente los países de la Unión Europea, Estados Unidos, Francia, Brasil, Argentina y Colombia entre muchos otros, han apoyado la utilización de biocombustibles con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, impulsar la descarbonización de los combustibles del transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento, desarrollar alternativas al petróleo a largo plazo, utilizar tierras ociosas y reforestar la capa vegetal [Singh, S.P., *et al.*, 2010]. Se espera también que el incremento de la producción de biocombustibles ofrezca nuevas oportunidades para diversificar la renta y el empleo en las zonas rurales o de bajos recursos (Castrol *et al.*, 2007).

7.2.1.1 Disminución en emisiones contaminantes

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 *et al.*, 2010). Por otro lado el biodiesel puede aumentar o disminuir los óxidos de nitrógeno (NOx) dependiendo del método de medición y del tipo de motor (Nascimento *et al.*, 2006). Según Knothe (2006) lo que favorece este aumento son los aceites que tienen una gran composición de ácidos insaturados (Knothe *et al.*, 2005).

7.2.1.2 Compatibilidad y seguridad

El biodiesel, además de provenir de una fuente renovable, puede ser almacenado en los mismos lugares donde se almacena el diésel 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 diésel que es aproximadamente 60°C (Van Gerpen, 2005).

7.2.1.3 Lubricidad

El contenido de oxígeno del biodiesel mejora el proceso de combustión y disminuye su potencial de oxidación. La eficiencia de combustión es más alta que el diésel debido al aumento de homogeneidad de la mezcla oxígeno con el combustible durante la combustión. El biodiesel contiene 11% de oxígeno en peso y no contiene azufre. Por esta razón el uso de biodiesel puede extender la vida útil de los motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible de diésel de petróleo, mientras el consumo, encendido, rendimiento, y el par del motor (torque) varían muy poco respecto a sus valores normales (Agarwal, 2007).

7.2.2 Biodegradabilidad y toxicidad

El biodiesel es no tóxico y se degrada cuatro veces más rápido que el diésel 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 diésel sólo lo hizo en un 18% (Demirbas, 2007).

La mezcla de biodiesel con diésel o con gasolina incrementa la biodegradabilidad del combustible, debido a efectos sinérgicos de cometabolismo. Así, el tiempo necesario para alcanzar un 50% de biodegradación se reduce de 28 a 22 días en el caso del B5 (mezcla de 5% de biodiesel y 95% de diésel) y de 28 a 16 días en el caso del B20 (Pasqualino, *et al.*, 2006).

7.2.3 Desventajas

Los problemas técnicos del biodiesel se relacionan con su alta viscosidad, menor poder calorífico, comportamiento deficiente a bajas temperaturas, ligero aumento en las emisiones de NOx, coquización del inyector, desgaste en el motor y mayor dilución en el lubricante del motor. Además su mayor problema es el alto costo y la disponibilidad de la materia prima (Mittelbach *et al.*, 2004). Algunos sectores han hecho cuestionamientos sociales y responsabilizan a este biocombustible el aumento en el precio de los alimentos y la deforestación de zonas selváticas (Pinzi *et al.*, 2009).

7.2.3.1 Mayor viscosidad

Debido a que el biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diésel 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).

7.2.3.2 Desempeño mecánico

La potencia del motor disminuye porque el poder calorífico inferior (P.C.I.) del biodiesel es menor. El calor de combustión se reduce en aproximadamente 12% debido a la presencia de oxígeno dentro de la molécula, esto disminuye el par y la potencia en cerca de 10%, principalmente por la reducción en el calor de combustión. De igual manera esta disminución repercute en un mayor consumo de combustible para lograr el mismo desempeño utilizando combustible diésel (Agarwal, 2007).

7.2.3.3 Emisiones de NOx

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 *et al.*, 2007).

7.2.3.4 Comportamiento a bajas temperaturas

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 (soja, girasol o palma). Los glicéridos saturados producen cristalizaciones a temperaturas relativamente bajas y aumentan el punto de nube y el POFF. Por ejemplo el biodiesel producido a partir de aceite de palma tiene un punto de obstrucción de filtro frío de +11°C y punto de nube +13°C. Estos valores impiden su utilización en temporadas invernales pero sí en verano o en países tropicales (Benjumea *et al.*, 2008).

7.2.3.5 Dilución del lubricante

El aceite de motor (lubricante) puede degradarse mucho más rápido si el combustible utilizado es biodiesel en vez de diésel. El biodiesel tiende a disolverse más fácilmente en el lubricante que el diésel. La dilución que se produce por el biodiesel en el aceite hace que la viscosidad disminuya en las primeras etapas (dilución del combustible).

En etapas posteriores aumenta con el tiempo (oxidación del lubricante) debido a la formación de depósitos y lacas, causadas por la tendencia del biodiesel a la oxidación y polimerización del lubricante, debido a la presencia de dobles enlaces en su estructura (Knothe *et al.*, 2005).

Por estas razones se recomienda utilizar un lubricante que tenga una capacidad dispersante superior a la utilizada con el diésel, de lo contrario se recomiendan cambiar el aceite lubricante en períodos más cortos que utilizando un diésel normal.

7.2.3.6 Problemas de corrosión

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). Algunos materiales se deterioran con el biodiesel: pinturas, plásticos, gomas, etc. Es por eso que las juntas de nitrilo en contacto con el biodiesel se disuelven, por lo que se deben sustituir por las de vitón, teflón u otros que son más resistentes. De igual manera si se utiliza B100 se recomienda que las pinturas del depósito de combustible y demás partes en contacto con el combustible se sustituyan por otras acrílicas (Diaz, 2006).

7.2.3.7 Estabilidad a la oxidación

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. Esto es importante a la hora de almacenar durante mucho tiempo el biodiesel. La utilización de recipientes que contengan cobre, cinc, plomo o alguna combinación de estos tres afecta de manera muy negativa a la estabilidad ya que forma gran cantidad de sedimentos, depósitos en los inyectores y colmatación en los filtros. Por tal motivo se recomienda usar materiales de zinc o acero preferiblemente (Mittelbach *et al.*, 2003).

7.2.3.8 Precio

El biodiesel es una alternativa tecnológica factible al diésel, pero actualmente el costo es 1.5-3 veces más costoso que el diésel 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 (Wassell, 2006; Frodenl *et al.*, 2007).

8 Control de calidad del biodiesel

8.1 Estándares de calidad

La calidad del biodiesel determina el funcionamiento y la vida útil de los equipos de inyección de combustible en los motores diésel, de igual manera determina el éxito en el mercado y la satisfacción o el rechazo de sus consumidores, principalmente a largo plazo. La composición química del biodiesel y del diésel fósil es diferente, dando origen a propiedades similares o diferentes según el caso. El diésel 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 y Remschmidt, 2004).

Tabla 1 Especificaciones de la norma europea EN 14214.

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo	Método
Contenido de éster	% (m/m)	96,5	-	EN14103
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	prEN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10	prEN ISO 20846
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 10370
Contenido en cenizas de sulfatos	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	Horas	6	-	EN 14112
Valor ácido	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
Índice de yodo	-	-	140	EN 14111
Metiléster linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Metiléster poliinsaturado	% (m/m)	-	1	
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerina libre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
Glicerina total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metales grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108
Metales grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	pr EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10,0	EN 14107

Tabla 2 Requerimientos para diésel según la norma europea (ASTM).

Propiedades	Unidades	Mínimos	Máximos	Método
Número de cetano	---	51.0	---	EN ISO 5165
Índice de cetano	---	46.0	---	EN ISO 4264
Densidad (15 °C)	Kg/m ³	820	845	EN ISO 3675
Hydrocarburos poli cíclicos aromático	% p/p	---	11.0	EN 12916
Contenido de azufre	Mg/Kg	---	50	EN ISO 20846
Punto de inflamación	°C	55	---	EN ISO 20847
Residuo carbonoso	% p/p	---	50	EN ISO 20884
Contenido de cenizas sulfatadas	% p/p	---	0.01	EN ISO 2719
Contenido de agua	mg/Kg	---	200	EN ISO 10370
Contaminación total	mg/Kg	---	24	EN ISO 6245
Corrosión a la lámina de Cu	---	Clase 1		EN ISO 12937
Estabilidad de oxidación	g/cm ³	---	25	EN 12662
Lubricidad	mm	---	460	EN ISO 2160
Viscosidad (40°C)	mm ² /s	2.00	4.50	EN ISO 12205
Destilación	---	---	---	ISO 12156-1
Recuperado a 250 °C	°C	---	65	---
Recuperado a 350 °C	°C	85	----	EN ISO 3104
95% V/V recuperado	°C	---	360	---
POFF (España)	°C	---		---
verano	°C	---	0	EN 116
Invierno	°C	---	-10	

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.

De este modo, en los países europeos el biodiesel se produce principalmente a partir de aceite de colza, mientras que en los americanos se realiza con aceite de soya, 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 *et al.*, 2007).

Las principales normas técnicas para biodiesel son la europea EN 14214 (European Committee for Standardization, CEN, ver tabla 1 (CEN, 2002) y la estadounidense ASTM D6751 (*American Standard Test Methods*). Además hace poco fue implementada la norma ASTM D7467 para regular la mezcla de biodiesel con diésel de 6 a 20% v/v (B6 a B20).

Por su parte la norma CEN EN 590, (tabla 2), que regula la calidad de los gasóleos y mezclas de hasta el 5% de biodiesel, establece que todo biodiesel mezclado en diésel convencional debe cumplir con los estándares de la EN 14214.

Las diferencias entre ellas no sólo incluyen los estándares de calidad considerados y los valores límites aplicados a cada uno de ellos, sino también los métodos de medida, que aunque en muchos casos se tratan de técnicas similares, emplean procedimientos distintos que implican una difícil comparación entre los valores límite de los estándares.

Otra diferencia esencial entre las especificaciones técnicas europea y norteamericana es que la norma ASTM D6751 se aplica tanto a los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) como a los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE), mientras que la norma EN 14214 sólo es de aplicación para los primeros (FAME)

8.2 Propiedades del biodiesel y métodos evaluativos

Las propiedades del biodiesel dependen tanto del proceso de fabricación como de la naturaleza de los lípidos a partir de los cuales se ha producido.

Los aspectos más importantes que se deben procurar en la producción de biodiesel para asegurar una operación libre de problemas en los motores diésel son:

- Reacción completa (evitar la presencia de mono, di y triglicéridos).
- Eliminación de la glicerina.
- Eliminación del catalizador y otras sustancias.
- Eliminación de alcohol.
- Ausencia de ácidos grasos libres.
- Ausencia de agua en el producto final.

Si alguno de estos aspectos no se logra adecuadamente haciendo que cumplan las especificaciones, se presentan diferentes tipos de problemas en el motor tales como formación de depósitos en las boquillas de inyección, corrosión, etc. Otros aspectos, tales como la eliminación del metanol, son de importancia desde el punto de vista de la manipulación segura del combustible. Por otro lado el biodiesel en función de la naturaleza de la fuente, animal o vegetal, proporcionará unas características particulares al nuevo combustible.

Por estas razones se deben realizar una serie de ensayos para comprobar la calidad del combustible, que dependerá del nivel de impurezas remanentes en el producto final. Las especificaciones propuestas por la normativa EN 14214 son las que se describen a continuación.

8.3 Contenido de metilésteres (EN 14103)

El contenido de metilésteres (% FAME) se mide usando cromatografía gaseosa (CG) con una columna de composición polar como fase estacionaria. Los metilésteres son separados de acuerdo a la longitud de sus cadenas (cantidad de C) y el número de dobles enlaces. La norma estandarizada EN 14103 considera los ésteres contenidos entre el miristato (C14:0) y el metil éster del ácido nervónico (C24:1). Se utiliza metilheptadecanoato (99.5% de pureza) como patrón interno.

Este parámetro nos indica la pureza que tiene el biodiesel. Un biodiesel de calidad debe ser mínimo un contenido 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, escualenos, carotenos e hidrocarburos policíclicos policarbonados) (Moser, B. 2009).

Con este mismo método es posible determinar la composición original del aceite después de la transesterificación (EN 5508 y EN 5509). De igual manera también es posible determinar el contenido de ácido linolénico (C18:3). Este ácido insaturado está limitado por las especificaciones hasta un máximo de 12% p/p debido a que causa baja estabilidad oxidativa y depósitos en el motor. De igual manera sólo admite un máximo de metil ésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces) de 1.0% p/p.

Las normas ASTM no tienen una norma equivalente, siendo uno de los objetivos más importantes y de mayor dificultad a la hora de producir biodiesel.

Este análisis cromatográfico es aplicado a los metilésteres, pero ellos podrían necesitar modificaciones para analizar etil, isopropil o alquilésteres más grandes, donde se presenta un pequeño desplazamiento de picos en los cromatogramas (Knothe *et al.*, 2005).

8.4 Contenido de mono-, di-, y triglicéridos (EN 14105)

La norma EN 14105 se utiliza para determinar simultáneamente el contenido de glicerol, mono-, di y triglicéridos por cromatografía gaseosa (CG), con una columna resistente de alta temperatura de composición no-polar como fase estacionaria. El cromatógrafo debe tener un inyector —on-columnll para la correcta introducción de los triglicéridos en la columna cromatográfica, manteniendo así la representatividad de la muestra. Se necesitan dos patrones internos para calibrar la columna y los análisis: el primer patrón (P1) es el 1,2,4-butanotriol (P1) para determinar y calibrar el contenido de glicerol, y el segundo patrón (P2) es 1,2,3-tricaproylglicerol (tricaprina) que se usa para detectar y analizar el contenido de mono-, di y triglicéridos. Previamente al análisis las muestras son derivatizadas con N-metil–N-trimetilsilil-trifluoracetamida (MSTFA) para mejorar las propiedades cromatográficas de los glicéridos analizados. Sustancias de referencia tales como glicerol, monooleína, monopalmitina, monoestearina, dioleína y trioleína son usadas para obtener curvas de calibración apropiadas.

La presencia de estos glicéridos indica una reacción incompleta, por eso dependen de los procesos de producción. Pueden ser reducidos optimizando las condiciones de la reacción o destilando el producto final (Mittelbach, M., Remschmidt, C. 2004). Un valor alto de mono y diglicéridos puede causar depósitos en los inyectores y en los cilindros, debido a que poseen altos puntos de fusión y cristalizan a bajas temperaturas. Por otro lado valores altos de triglicéridos indican que hay aceite o grasa sin reaccionar, lo que produce un incremento en la viscosidad (Agarwal, 2007). Los valores máximos permitidos son: 0.8% p/p para monoglicéridos y 0.2% p/p para diglicéridos y triglicéridos. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente y por lo tanto no los evalúan.

8.5 Contenido de glicerol libre y total (EN 14105, EN14106)

El glicerol libre es determinado por CG de acuerdo a la norma EN 14105 (sección anterior). El glicerol total es calculado a partir de la contribución del glicerol libre y de las cantidades medidas de mono-, di, y triglicéridos.

La mayoría del glicerol se separa del biodiesel por decantación o centrifugación, pero el glicerol puede permanecer en forma de gotas suspendidas o disuelto en la fase éster. Las grandes cantidades de alcohol aumentan la solubilidad del glicerol en el biodiesel.

Su presencia normalmente se debe a una mala purificación del biodiesel. Se soluciona mejorando o aumentando los pasos de lavado, por lo que se recomienda lavar con agua caliente o con agua acidulada.

Niveles altos de glicerol pueden causar problemas de depósitos en el inyector, así como colmatación de filtros. Pueden dañar los sistemas de inyección debido a los compuestos inorgánicos y jabones que se acumulan en la glicerina.

Si la cantidad de glicerol es superior al 0.5% esta puede afectar al contenido del residuo carbonoso (Knothe *et al.*, 2005).

Para el glicerol libre la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.02% p/p, y para el glicerol total se establece un valor máximo de 0.25% p/p. La norma americana equivalente es la ASTM D6584.

8.6 Contenido de metanol (EN 14111)

Para determinar el contenido de metanol en el biodiesel, las muestras son calentadas a 80°C en viales herméticamente sellados para evaporar el metanol presente. Un volumen de la fase gaseosa es analizado por cromatografía de gases, usando 2-propanol como patrón interno. Metanol libre de FAME es usado como referencia para obtener la curva de calibración.

La mayoría de alcoholes usados en la transesterificación son más solubles en la fase de glicerol que en la fase éster y por eso son eliminados con el glicerol. Sin embargo, después de la separación, casi 2-4% del alcohol permanece en la fase éster. Procesos de evaporación y lavados con agua son usados para eliminar los restos de alcohol. Las cantidades de alcohol en el biodiesel son usualmente bajas y no causan problemas en el funcionamiento del biocombustible pero disminuyen el punto de ignición, y enmascaran la viscosidad y la densidad. Además también pueden causar corrosión en las piezas de zinc y de aluminio (Moser, 2009).

Para el contenido de metanol la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 0.20% p/p. Las normas ASTM no tienen una norma equivalente.

8.7 Contenido de agua (EN ISO 12937)

La medida del contenido de agua se realiza mediante el método Karl Fisher por medio de valoraciones coulombimétricas. La muestra previamente pesada se introduce en el recipiente de valoración de un equipo Karl Fisher que induce la generación de yoduro en el ánodo por oxidación electroquímica. Cuando se ha valorado toda el agua el exceso de yoduro se detecta mediante un electrodo de punto final electrométrico (la ausencia de yodo). De la cantidad de yoduro generado se calcula la cantidad de electricidad requerida de acuerdo con la Ley de Faraday. El contenido de agua es proporcional al yoduro generado.

El biodiesel puede contener pequeñas cantidades de agua disueltas o como gotas suspendidas. El agua se puede formar por condensación en el tanque de almacenamiento, ya que depende de cómo se manipule y transporte el combustible. El biodiesel es muy higroscópico y puede absorber hasta 40 veces más agua que el diésel. Para el contenido de agua la norma europea EN 14214 establece un valor máximo de 500 mg/kg. La norma ASTM establece un valor máximo de 200 mg/kg.

El agua puede provocar dos problemas en el motor:

- Corrosión en los componentes del motor, generalmente herrumbre. El agua se acidifica y acaba atacando a los tanques de almacenamiento.
- Contribución al crecimiento de microorganismos. Forman lodos y limos que pueden colmatar los filtros. Además, algunos de estos microorganismos pueden convertir el azufre que posea el combustible en ácido sulfúrico, que corroe la superficie metálica del tanque.

9 Fundamento teórico

9.1 Índice de saponificación NMX-F-174-SCFI-2006

Es la cantidad de hidróxido de potasio expresado en miligramos, necesario para saponificar un gramo de aceite o grasa.

Este método se basa en la reacción química de los tri-acilgliceroles o triglicéridos con un álcali, formándose jabones o sales alcalinas de los ácidos grasos y glicerina. La reacción química es la siguiente:

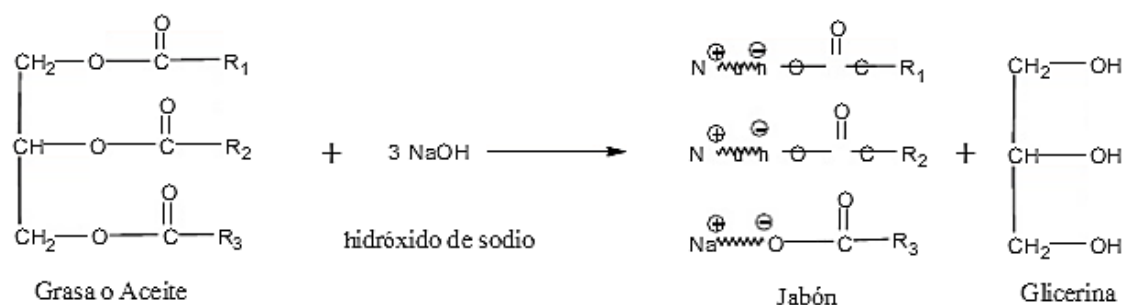


Figura 4 Reacción general de saponificación

9.2 Transesterificación

La reacción de transesterificación con alcohol consiste en reacciones reversibles consecutivas como se aprecia en la figura 5 (Freedman *et al.*, 1986). El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, mientras es seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y de monoglicéridos a glicerol produciendo una molécula de metil éster de cada glicérido por paso (Freedman *et al.*, 1986; Demirbas, 2008).

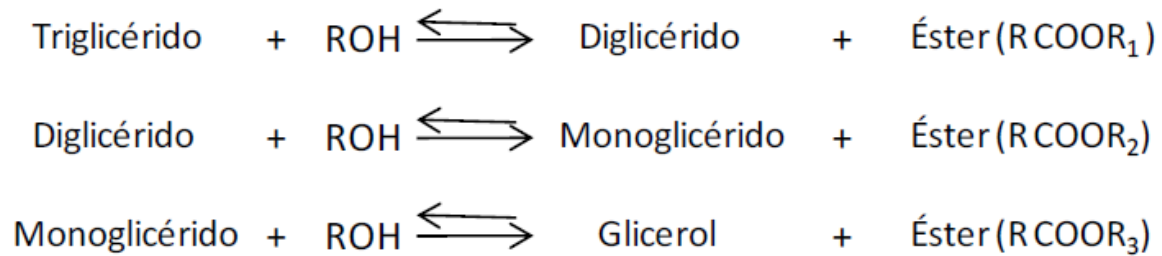


Figura 5 Reacciones reversibles consecutivas (Freedman *et al.*, 1986)

Especialmente el metanol es el alcohol de mayor uso, por ser el de menor costo en comparación a los alcoholes empleados para este proceso, como el etanol e isopropanol. La reacción es reversible, por lo cual se utiliza exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de un triglicérido y 3 moles de alcohol; sin embargo, se usa alcohol en exceso para aumentar la producción de ésteres alquílicos y permitirles separar el glicerol de la fase formada. Los aceites vegetales pueden ser transesterificados calentándolos con un gran exceso de metanol anhidro y catalizador, ver Figura 6.

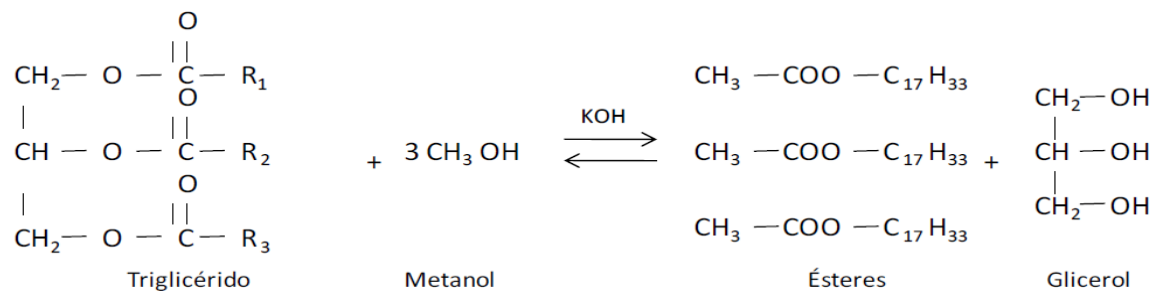


Figura 6 Transesterificación con metanol y como catalizador hidróxido de potasio

La reacción de biodiesel requiere un catalizador; usualmente una base fuerte. Pero existen dos clases de catalizadores que podemos considerar para la reacción. La cual procede bien con catalizadores homogéneos como el hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y ácido sulfúrico o catalizadores heterogéneos como óxidos metálicos o carbonatos. El hidróxido de sodio es muy bien aceptado y extensamente usado.

9.2.1 Métodos catalíticos de producción de biodiesel

La reacción de transesterificación puede ser catalizada por bases, ácidos o enzimas. Los triglicéridos son ésteres de cadenas largas, ácidos carboxílicos combinados con glicerol. Los ácidos carboxílicos $\{R-C(=O)-O-H\}$ pueden ser convertidos dentro de los metil ésteres $\{R-C(=O)-O-CH_3\}$ por la acción de un agente de transesterificación.

Las bases pueden catalizar la reacción quitando un protón del alcohol, haciéndolo más reactivo, mientras que los ácidos pueden catalizar la reacción, por donación de un protón para el grupo carbonilo, haciéndolo más reactivo.

9.2.2 Transesterificación con catalizador ácido

El proceso de transesterificación es catalizado por ácidos Brønsted, preferentemente por ácido sulfónico o sulfúrico. Estos catalizadores dan una muy alta producción de ésteres alquílicos, pero las reacciones son lentas en comparación con catalizadores alcalinos. Catalizada por un ácido es más conveniente para ácidos o grasas que tienen altas cantidades de ácidos grasos libres y humedad. Demirbas, (2008) reportó que es necesario llevar a cabo la transesterificación bajo una condición ácida cuando el componente del aceite fuese de un material de menor grado como el aceite de oliva.

9.2.3 Transesterificación con catalizador alcalino

En el método de transesterificación con metanol vía alcalina, el catalizador (KOH o NaOH) es disuelto en el alcohol en un pequeño reactor. El aceite es transferido al reactor de biodiesel y después la mezcla catalizador/alcohol. La mezcla se agitada a 60 °C de temperatura y una presión ambiente.

Una reacción de transesterificación exitosa produce dos fases líquidas: éster y glicerina cruda (Fukuda, 2001).

La glicerina cruda se recolecta en un contenedor después de algunas horas de sedimentación. La separación de la fase puede ser observada en 10 minutos y completarse en 2 horas aunque la sedimentación puede tomar hasta 20 horas. Después de que la sedimentación finaliza, se agrega agua para lavar el éster.

9.2.4 Transesterificación enzimática

En la transesterificación química usando un catalizador alcalino o ácido el proceso da un alto nivel de conversión de triglicéridos a sus correspondientes metil ésteres en cortos tiempos de reacción, pero la reacción tiene varias desventajas: utiliza gran cantidad de energía, la recuperación de glicerol es difícil, el catalizador ácido o alcalino tiene que separarse del producto, el residuo de agua alcalina requiere de tratamiento, los ácidos grasos libres y el agua interfieren con la reacción.

Otra alternativa de catálisis es el empleo de enzimas denominadas lipasas. Algunas de las lipasas más utilizadas en numerosos estudios de producción de biodiesel son la *Candida*, *Penicillium* y las *Pseudomonas*.

9.2.5 Parámetros que afectan la reacción de transesterificación

Los parámetros que afectan la reacción de transesterificación se pueden dividir en dos:

- 1) Las condiciones de reacción
- 2) Las características del aceite

La transesterificación de aceites vegetales depende de las condiciones de reacción utilizadas en el proceso, tales como: temperatura y tiempo de reacción, concentración molar alcohol:aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo y concentración de catalizador, tiempo de reacción y contenido de ácidos grasos libres y humedad.

9.2.6 Temperatura de reacción

La alcoholólisis ocurre a variadas temperaturas dependiendo del aceite y alcohol empleado. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol/aceite/biodiésl (Liu *et al* , 2008). Para el aceite de ricino la metanolólisis con NaOH (0.35% peso de aceite) procede eficientemente entre 20°C y 35°C, para el aceite de soya entre 45°C y 60°C (NaOH 1% peso, 1

hora), y para el aceite de fritura a 95°C en catálisis ácida (sulfato férrico 2% peso, 4 horas) (Wang *et al.*, 2006).

9.2.7 Relación molar alcohol: aceite vegetal

En la alcoholisis química se utilizan relaciones molares mayores a la estequiometría (> 3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción (Meher *et al.*, 2006). La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (rendimientos > 93%) en la metanólisis de aceite de soya, girasol y algodón (Tomasevic, 2003). En la alcoholisis en dos etapas del aceite de tabaco se utilizó una relación molar de 18:1 en la 1ra. Etapa, y 6:1 en la 2da. (Veljkovic *et al.*, 2006), y para aceite de jatropha se empleó una relación volumétrica de 0.28:1 en la 1ra. Etapa, y de 0.16:1 en la 2da. Esto indica que la catálisis ácida requiere mayor relación molar que la catálisis básica.

9.2.8 Tipo de alcohol

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado, aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol (Lang, 2001). La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación, y que provenga de fuentes renovables (Sharma *et al.*, 2008). Se ha encontrado que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases (Meher *et al.*, 2006).

Esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Se ha reportado que la etanólisis mejora cuando se utiliza NaOH, debido a que se incrementa la solubilidad del alcohol en el aceite (Cervero *et al.*, 2008).

El contenido de ácidos grasos libres y la humedad son parámetros fundamentales para determinar la viabilidad del proceso de transesterificación de aceites vegetales. Para llevar la reacción catalizada a la terminación se necesita un valor de ácidos grasos inferior al 3%.

9.2.9 Tipo de catalizador

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado (contenido de AGL y humedad) y de su precio. Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y humedad se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación (Freedman *et al.*, 1986). Sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol:aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroe menos los equipos y tuberías (Chalita *et al.*, 2007). Los catalizadores básicos más eficientes son los alcóxidos de sodio, pero por su elevado costo son industrialmente menos utilizados.

El metóxido de sodio ha sido reportado como más eficaz que el hidróxido de sodio, porque una pequeña cantidad del agua es producida sobre la mezcla NaOH y MeOH.

Sin embargo, el hidróxido de sodio e hidróxido de potasio son también capaces de catalizar la transesterificación y debido a que son muy baratos, extensamente son usados en la industria de producción de biodiesel (Fukuda *et al.*, 2001).

Concentración de catalizador

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales (Meher *et al.*, 2006), la emulsificación de la mezcla, y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado (Tomasevir, 2003) que los mayores rendimientos en la metanólisis de aceite de soya con KOH se obtienen a una concentración de 1% peso (relación molar de 6:1, 20 °C, 0.5 hora); mientras que con Ca(OCH₃) al 4% peso se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 horas (Liu X *et al.*, 2008).

9.2.10 Tiempo de reacción

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción (Karaosmanoglu *et al.*, 1996). Se ha reportado que la conversión aumenta de 87.81% a 88.90%, con tiempos de reacción de 50 y 90 minutos, respectivamente, cuando se transesterifica aceite de ricino (catalizador al 0.5% peso, relación molar 3:1, a 63 °C) (Chalita *et al.*, 2007). También se ha encontrado que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con

similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento (Meneghetti *et al.*, 2006).

Contenido de AGL y humedad.

9.3 Estabilidad oxidativa

Tanto los aceites vegetales como los ésteres metílicos de ácidos grasos son relativamente inestables durante el almacenamiento porque se oxidan lentamente con el oxígeno del aire. Este parámetro es importante para asegurar que el combustible pueda ser almacenado durante largo tiempo sin riesgo para su calidad, asegurar la estabilidad durante la circulación del biodiesel en el sistema de combustible del motor, bajo altas temperaturas y presiones (Scrimgeour, 2005).

Un biodiesel oxidado tendrá alta acidez y viscosidad, y generará gomas y sedimentos que pueden taponear filtros y afectar todo el sistema de combustible y de inyección. La estabilidad depende principalmente del aceite que da origen al biodiesel, a mayor nivel de insaturación, menor estabilidad a la oxidación. Los procesos de blanqueado, desodorización o destilación del aceite vegetal o animal, biodiesel pueden eliminar los antioxidantes naturales que ayudan a retrasar este proceso (Castro *et al.*, 2007). La oxidación es un proceso complejo, pero que básicamente involucra las etapas de iniciación, propagación y terminación (Scrimgeour, 2005) (figura 7).

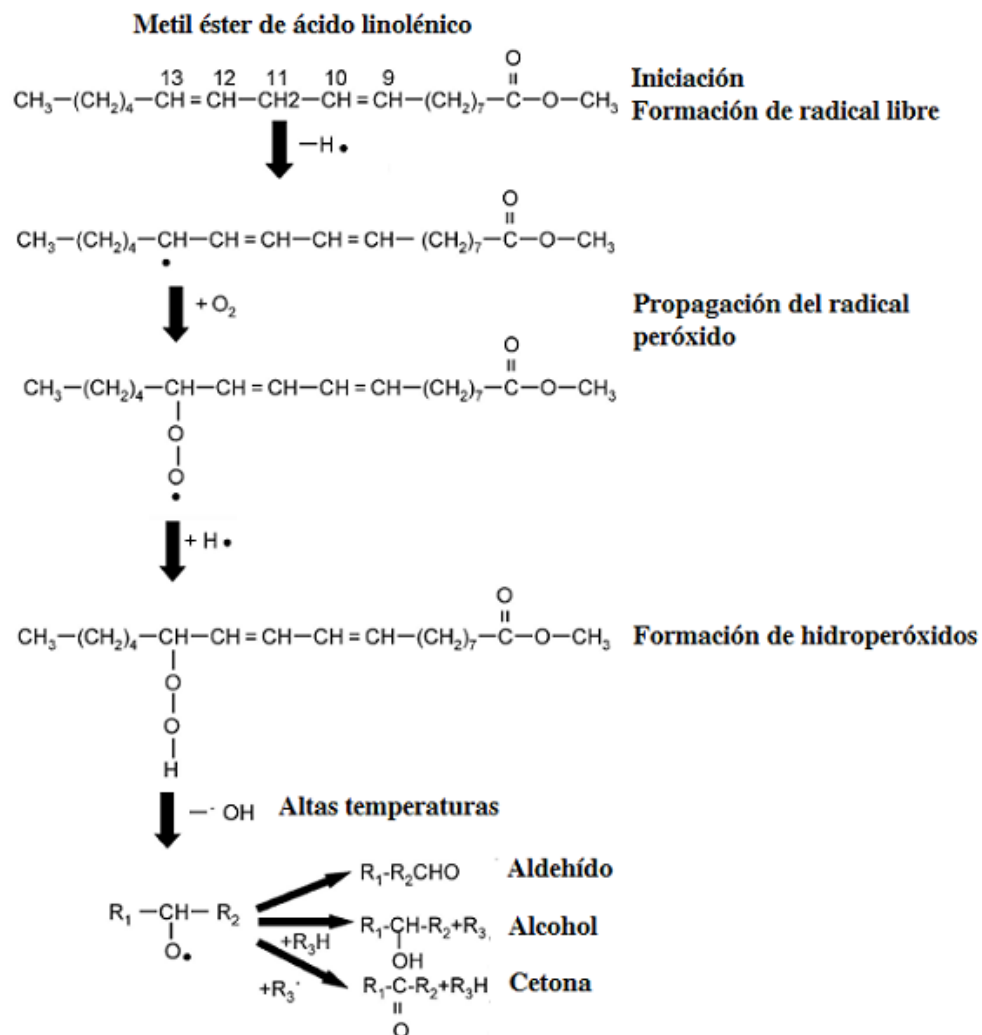


Figura 7 Etapas que comprenden el mecanismo de autoxidación: i) iniciación, ii) propagación y iii) terminación.

9.4 Índice de acidez

El índice de acidez del biodiesel depende del contenido en ácidos grasos libres del aceite o grasa de partida, del tiempo de almacenamiento y del proceso de transesterificación. Este índice es particularmente importante para el proceso de producción de biodiesel (transesterificación), ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador de la transesterificación (NaOH o KOH) formando jabones (figura 8), lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción. La saponificación no sólo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que además los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación del biodiesel (Robalino, 2009)

Altos índices de acidez han sido asociados a depósitos en el sistema de combustible y a una menor vida útil de bombas y filtros de combustible, además causa problemas de corrosión en el motor.

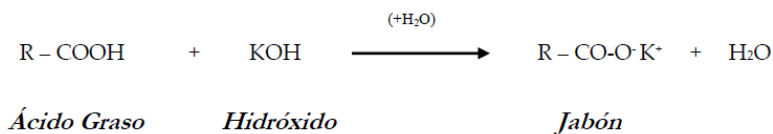
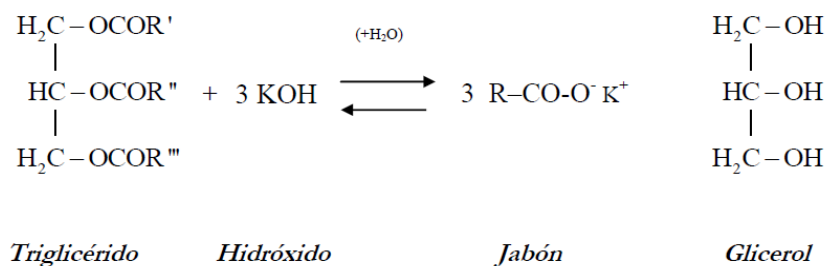


Figura 8 Reacción de saponificación.

9.5 Índice de peróxido

El índice de peróxido (IP) mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite (figura 6). Los peróxidos son los productos de descomposición primaria de la oxidación de las grasas, cualquiera sea su composición. Se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos (Robalino, 2009).

El índice de peróxidos no se encuentra regulado por la normas, Dunn (2005) reporta que el aumento del índice de peróxido aumenta el número de cetano, reduciendo su tiempo de ignición (el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible en el cilindro y el inicio de la ignición). Esto es debido, a que los hidroperóxidos son más reactivos y aceleran la combustión de la mezcla (Zuleta *et al.*, 2012).

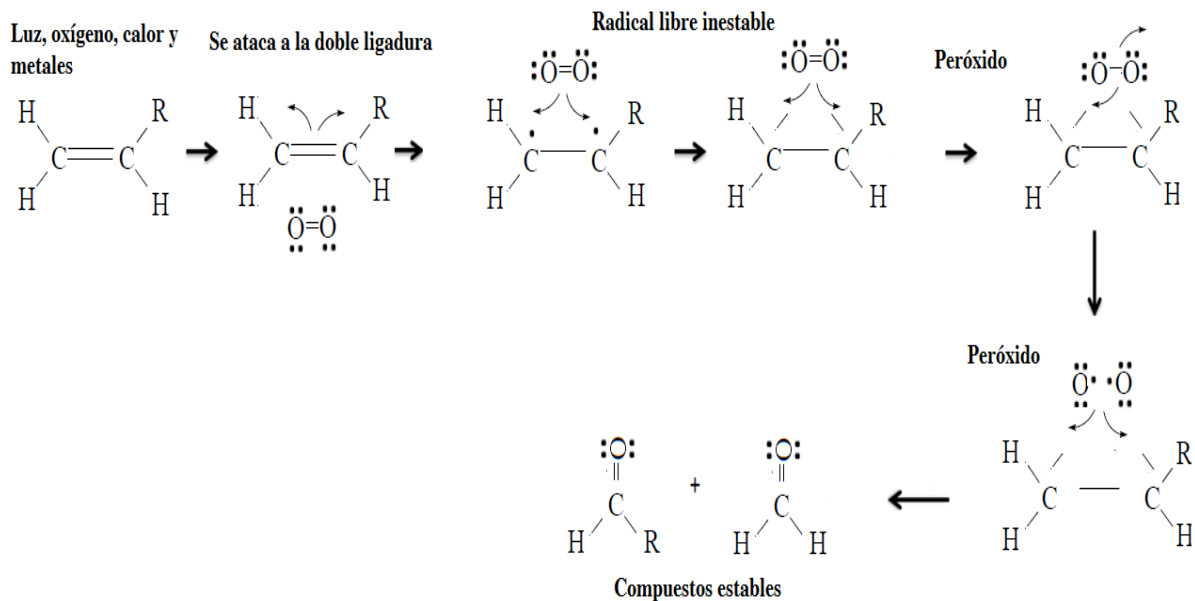


Figura 9 Mecanismo de reacción índice de peróxido.

9.6 Densidad

Se define como la masa por unidad de volumen a una temperatura determinada (EN 14214, 2003). El biodiesel generalmente es más denso y menos compresible que el diésel, esta diferencia afecta el poder calorífico y el consumo del combustible. La densidad del biodiesel depende de la materia prima que se utilice en la transesterificación para su obtención, 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 o gomas (Mittelbach y Remschmidt, 2004; Canakci y Sanli, 2008).

La densidad es un parámetro determinante del porcentaje de biodiesel máximo en la mezcla. Por tanto se puede dar el caso de mezclas que no cumplen con la norma. Eso ocurrirá con mezclas que contengan un alto porcentaje de biodiesel, o aquellas en las cuales la densidad de diésel sea próxima al límite superior permitido (Pasqualino, 2006). La norma EN 14214 especifica valores para la densidad en el rango de 860- 900 kg/ m³ a 15 °C.

9.7 Viscosidad

La viscosidad es una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia del combustible a fluir, cuando la temperatura aumenta, la viscosidad disminuye. Se infiere midiendo el tiempo que fluye por efecto de la gravedad un volumen fijo de muestra por un tubo capilar de un viscosímetro calibrado a una temperatura determinada (Robalino, 2009). La viscosidad cinemática es igual al producto de este tiempo por la constante de calibración del viscosímetro y se expresa en mm²/s. La medición de acuerdo a la norma Europea se realiza a una temperatura de 40 °C. La viscosidad de los aceites oscila entre 35 a 40 mm²/ s y del biodiesel entre 3.5 – 5 mm²/s. En general, la viscosidad de los aceites desciende con un incremento en la insaturación y con un decremento del peso molecular de sus ácidos grasos (EN 14214, 2003).

La viscosidad de un carburante es una propiedad que afecta directamente al funcionamiento de los sistemas de inyección. Si es demasiado baja, los inyectores se tendrán que reparar con frecuencia, y si es demasiado alta, los inyectores sufren una presión excesiva, que se traduce en una mala atomización del

combustible, lo que lleva a mala combustión y formación de depósitos. El valor alto de viscosidad que presentan los aceites, es el principal responsable de que no puedan utilizarse directamente como combustibles. La viscosidad del biodiesel viene determinada por el aceite de origen, y por su contenido en mono-, di- y triglicéridos. La transesterificación completa de estos aceites con metanol para formar ésteres metílicos reduce considerablemente el valor de la viscosidad (García *et al.*, 2006).

9.8 Número de Cetano

Es un parámetro adimensional que sirve como medida de la calidad de la ignición de un combustible para un motor diésel. 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. Algunos aditivos como los peróxidos pueden ser utilizados para aumentar el NC del combustible (Avellaneda, 2010).

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).

El biodiesel tiene mayor número de cetano que la mayoría de los diésel 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).

10 Uso de antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias, sintéticas o naturales, usadas para preservar alimentos retardando el deterioro, la rancidez o la decoloración debido a la oxidación (Madhavi *et al.*, 1996). Entre los antioxidantes sintéticos que más se utilizan en alimentos se encuentran: terbutil hidroxianisol (BHA); terbutil hidroxitolueno (BHT); Propilgalato (PG) y terbutil hidroxiquinona (TBHQ). Estos antioxidantes dado su origen sintético, son cuestionados en medicina preventiva. Por esta razón se ha incrementado substancialmente la producción de antioxidantes naturales derivados de vegetales como es el caso de alfa tocoferol (Inform, 1998), flavonoides y de extractos naturales obtenidos de tomillo u hojas o frutos de olivo (Mou-Tuan Huang, *et al.*, 1992; R.M. Duran, Hartzallah *et al.*, 1991) entre otros.

Debido el amplio uso de éstos compuestos con características antioxidantes, es importante conocer la composición y concentración de los mismos, a los fines de caracterizar su acción. Es conocida la influencia que tienen sobre la estabilidad del aceite componentes con características antioxidantes (fenoles o polifenoles), por lo que su cuantificación, tanto en aceites como en extractos naturales presenta un interés particular (Carelli, 2000).

10.1 Butilhidroxitolueno (BHT)

El BHT (figura 10) 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 *et al.*, 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 *et al.*, 1995).

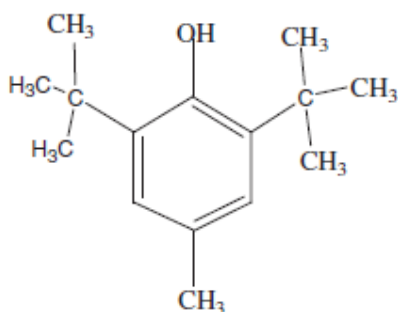


Figura 10 Butilhidroxitolueno (BHT).

10.2 Tert-butilhidroxiquinona (TBHQ)

Conocido como antioxidante E-319 (figura 11) 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 autopolimerización de peróxidos orgánicos (Xiu-Qin *et al.*, 2009).

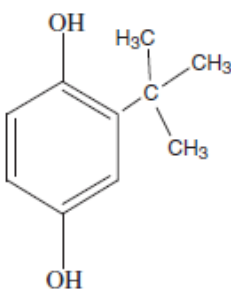


Figura 11 Tert-butilhidroxiquinona (TBHQ)

11 PROCEDIMIENTO Y DESCRIPCIÓN DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS

11.1 Materia prima

Se recolectaron 70 kg de residuos de pollo en los mercados Díaz Ordaz y Santa Cruz ubicados en el municipio de Tuxtla Gutiérrez Chiapas, posteriormente se separaron las vísceras de la piel con grasa, de donde se obtuvieron 56 kg, se extrajo la grasa mediante calor directo durante dos horas y fue filtrada 3 veces con tela de algodón a temperatura ambiente. Posteriormente, fue almacenada en frascos oscuros a 4 °C, esto con el fin de evitar su oxidación.

11.2 Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo

Se realizaron las siguientes determinaciones a la grasa de pollo de acuerdo con las normas indicadas.

11.2.1 Determinación de Estabilidad oxidativa

Esta prueba se determinó en el equipo 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm®), se llenaron los recipientes de conductividad con 80mL de agua tridestilada y se instaló el electrodo. Se pesaron 3.0 g de biodiesel y fueron colocados cuidadosamente en el fondo del tubo de reacción evitando que no quedara muestra sobre las paredes del tubo. Posteriormente se llevó a una temperatura de 110°C, una vez alcanzada la temperatura programada en ambos bloques del equipo se conectaron los vasos de conductividad al igual que los tubos de reacción ya con la muestra. La determinación concluye automáticamente cuando el punto de inflexión es alcanzado.

11.2.2 Densidad (EN ISO 3675)

Se realizó la determinación de densidad de acuerdo a la norma EN ISO 3675, utilizando un equipo marca (Anton Paar®) modelo DMA 5000 M®, tomándose 10 mL de muestra y se fija la temperatura a 15 °C. La determinación se realiza de manera automática.

11.2.3 Viscosidad (EN ISO 3104)

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

11.2.4 Índice de acidez (NMX-F-101-1987)

Se pesaron 10 g de grasa de pollo en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se le adicionaron 50 mL de etanol, la mezcla se agitó para homogenizar. Posteriormente se añadió 1 mL de fenoltaleína como indicador. La mezcla fue titulada con una solución de hidróxido de potasio (KOH) 0.01N, hasta alcanzar una coloración rosa pálido durante al menos 10 segundos, tomando el volumen gastado de hidróxido de potasio.

Expresión de resultados

El resultado de índice de acidez se expresó en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 \times N \times V}{P} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

56.1 es el equivalente químico del hidróxido de potasio, N es la normalidad de la solución de hidróxido de potasio (0.01N), V son los mililitros de la solución de hidróxido de potasio gastados en la titulación y P es el peso de la muestra en gramos (10g).

11.2.5 Índice de saponificación (NMX-F-174-SCFI-2006)

Se pesaron 5 g de grasa de pollo en un matraz Erlenmeyer, se adicionaron 50mL de hidróxido de potasio (KOH) en solución alcohólica (4 gramos de hidróxido de potasio en 100mL de etanol al 96%). Posteriormente se colocó el refrigerante de reflujo sobre el matraz en un baño maría hirviendo durante 60 min, agitándolo frecuentemente.

Una vez terminada la saponificación se añadió 1 mL de la solución de fenolftaleína al 1% tomando un color púrpura, en seguida se tituló con una solución de ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de 0.5 N, una vez que desapareció el color púrpura se consideró el punto final de la determinación, utilizando un testigo de referencia.

El índice de saponificación (IS) se expresó en mg de hidróxido de potasio por gramo de grasa, y se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{IS} = (V-M)(N)(56.1) / P \text{ Ecuación 2}$$

Donde, IS es el índice de saponificación, V son los mililitros de solución gastada de ácido clorhídrico 0.5 N requeridos en la titulación del testigo, M son los mililitros de solución de ácido clorhídrico requeridos en la titulación de la muestra, N la normalidad en la que se encuentra el ácido clorhídrico, P es la masa de la muestra en gramos (5g) y 56.1 son los miligramos de hidróxido de potasio equivalente a 1mL de ácido clorhídrico 0.5N.

11.2.6 Masa molecular promedio

La masa molecular promedio de la grasa se obtiene de la siguiente fórmula (Akintayo, 2004)

$$\text{Masa molecular promedio} = \frac{168}{\text{IS}} \text{ Ecuación 3}$$

Dónde:

168= son las 3 moles de hidróxido de potasio necesarias para la transesterificación

IS = Índice de saponificación de la grasa

11.2.7 Reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel

Colocamos un volumen de grasa de pollo en un vaso de precipitado de 5L y lo llevamos a una temperatura de 60°C, posteriormente se le adicionó el metóxido y se mantuvo la temperatura durante 120 min. Se utilizó 1g de hidróxido de potasio por cada 100g de grasa, posteriormente se añadió un volumen de metanol de acuerdo a la masa molecular promedio obtenida de la grasa de pollo.

Una vez completada la reacción, la mezcla fue colocada en embudos de separación de 500mL y se mantuvo durante 24 horas, donde se formaron dos fases, en la parte superior corresponde a los ésteres y en la inferior a la glicerina (Bhatti y col, 2008).

11.3 Caracterización fisicoquímica del Biodiesel producido a partir de grasa de pollo

Una vez obtenido el biodiesel se realizaron las siguientes determinaciones: índice de acidez, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa de acuerdo a la metodología anteriormente descrita.

La determinación de número de cetano se describe a continuación.

11.3.1 Número de cetano

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

11.4 Adición de antioxidantes

Se prepararon soluciones de BHT y TBHQ a 1500 ppm y se agregaron los volúmenes correspondientes al biodiesel para obtener concentraciones finales de 1000, 750, 500 y 250 ppm. Se realizaron determinaciones de estabilidad oxidativa a las diferentes mezclas y de acuerdo a su eficiencia se eligió el antioxidante BHT a 1000 y 500 ppm.

Para la generación de nuestras unidades experimentales, estas cantidades de antioxidante fueron agregadas a 5 L de biodiesel y colocadas en recipientes de acero recubiertos con estaño de 20 L. Posteriormente fueron colocados en condiciones al ambiente a 25-34 °C aproximadamente con una humedad de 75.1%, para su almacenamiento y monitorear su estabilidad. Se utilizó un control negativo. El muestreo se realizó cada tercer día, durante 5 semanas.

11.5 Evaluación de los parámetros de calidad de biodiesel en condiciones de almacenamiento al ambiente.

Una vez listas las unidades experimentales se realizaron las siguientes determinaciones: estabilidad oxidativa, índice de acidez, densidad, viscosidad, índice de saponificación, de acuerdo a la metodología anteriormente descrita.

La cuantificación de metil ésteres se describe a continuación.

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

Se adicionó 1 mL de muestra y se diluyeron en 99 mL de hexano grado HPLC. Se inyectó 1 μ L por triplicado de cada muestra de biodiesel. Para esta determinación 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, la corrida duró 25 min. 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 espectrometría de masas (GC-MS). Esta determinación también se le realizó a la materia prima.

12 Resultados

12.1 Extracción de la grasa de pollo

Se obtuvo un rendimiento en el proceso de extracción de la grasa de desperdicio de pollo del 65 %, dándonos un total de 36.4 kg de grasa. Tovar *et al.*, (2013) estudió la extracción de dos diferentes tipos de grasa de origen animal, pollo y cerdo, y reportó un rendimiento para la grasa de pollo de 70.5% y para la grasa de cerdo de 90%. El método de extracción utilizado en ese estudio para la grasa de pollo fue durante la fundición en mufla a 75 °C durante 1.30 h, seguidamente la grasa fue sometida a un proceso de winterizado, que consistió en enfriar la grasa obtenida a 7 °C durante 8 horas, con la finalidad de separar por precipitado las gomas y mucilagos con lo cual se logra mejorar su apariencia lográndose un color amarillo intenso y transparente , el rendimiento en este proceso fue del 85 %, para la grasa de cerdo el proceso se utilizó un recipiente metálico y se llevaron directamente a una estufa, hasta fundir toda la grasa, manteniendo la temperatura constante en 60 °C, con agitación periódica, para homogenizar el proceso y obtener mejores resultados. Cualquiera de los dos métodos, resultan ser una alternativa viable ya que permiten dar valor agregado a este desecho orgánico, generando un subproducto que puede ser transformado a uno comercializable. Mediante el proceso de extracción utilizado en este trabajo, el residuo es menor en peso y volumen, lo que hace que disminuya la contaminación generada en la industria de pollo.

12.2 Caracterización de la grasa de pollo

Los resultados de la caracterización de la grasa de pollo se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 Parámetros obtenidos de la caracterización de la grasa de pollo.

Parámetro	Grasa de pollo	Aceites y grasas	EN 14214 Biodiesel	
			Min.	Max.
Densidad	0.9101 g/cm ³	máximo 0.916 g/cm ³	860	900 kg/m ³
Viscosidad	37.1785 mm ² /s	-----	3.5	5.0
Estabilidad Oxidativa	0.75 h	-----	6 h	-----
Índice de acidez	2.71 mg de KOH / g	-----	-----	0.5 mg de KOH / g
Índice de saponificación	169 mg de KOH / g	185-210 mg de KOH / g	-----	-----

Como podemos observar, el valor de índice de acidez obtenido de la grasa de pollo fue de 2.71. Tejada *et al.*, (2012) obtuvo resultados similares reportando 2.77 mg de KOH/g para el índice de acidez para el mismo tipo de grasa, lo que le permitió obtener buenos resultados en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel. Con este valor se puede garantizar 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 para obtención de biodiesel, según Moser, (2009) se pueden lograr buenos resultados (> 90 %) con índices de

acidez menores o iguales a 0,5 % en masa, que es un valor mayor al obtenido en nuestra muestra de grasa.

La densidad obtenida en la grasa de pollo cumple con la NMX-F-590-SCFI-2008, lo cual favorece los procesos de separación (Tejada *et al.*, 2012). Alptekin *et al.*, (2012) utilizó la grasa de pollo para la obtención de biodiesel del cual se determinaron propiedades físicas y químicas, reportando un valor similar para la densidad (0.932g/mL).

Este parámetro influye notablemente en la calidad del biodiesel producido, ya que a mayor densidad en el aceite de partida, mayor será la densidad de los metil ésteres (biodiesel) obtenidos. Si la mayoría de las cadenas de los ácidos grasos constituyentes de los triglicéridos (en el aceite) son largas, la densidad del biocombustible aumentará proporcionalmente, generándose así problemas de fluidez. (Saraf *et al.*, 2007)

Como se observa en la tabla 3, el valor obtenido en la viscosidad del aceite de pollo fue 37.1785 mm²/s, el cual es menor al reportado por Galeano, (2011) (43.3855 mm²/s) utilizando la misma grasa. Este parámetro afecta directamente la calidad del biodiesel, ya que esta depende directamente de la composición de triglicéridos en el aceite de partida, es decir, a mayor viscosidad del aceite, más viscoso será el biocombustible producido, generándose así, pérdidas de potencia y disminución en la lubricidad del mismo (Alptekin *et al.*, 2012)

Se obtuvo un índice de saponificación de 169.14 mg KOH/g de aceite. Galeano, 2011 obtuvo un índice de saponificación más alta siendo este de 170.94 mg KOH/g de aceite. Este parámetro es directamente proporcional a la masa molecular media de los ácidos grasos presentes en el aceite. Sin embargo, en cuanto a la calidad de este, a medida que se incrementa el promedio de los ácidos grasos, se obtiene un biodiesel con mayor índice de cetano correlacionado con menores emisiones de NO_x según estudios realizados por Knothe *et al.*, (2003) y Lee *et al.*, (1998).

12.2 Perfil de ácidos grasos de la grasa de pollo

El contenido de metil ésteres de la grasa de pollo, se determinó por cromatografía de gases. En la figura 12 se observa el contenido de ácidos presentes en la grasa de pollo encontrando los diferentes ácidos grasos: mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico siendo los más abundantes palmítico (30.91%) y oleico (32.85 %) en la grasa de pollo. Con los resultados del perfil de ácidos grasos, se clasificaron a los ácidos grasos presentes, de acuerdo a su grado de insaturación. En esta se observa la clasificación de los ácidos grasos saturados monoinsaturados y poliinsaturados encontrados en la grasa de pollo, presentando en mayor proporción ácidos grasos monoinsaturados (40.69 %) y en menor proporción los ácidos saturados (36.62 %).

Con esta determinación se comprueba que esta materia prima es factible para la producción de biodiesel por su alto contenido en ácidos grasos monoinsaturados, lo cual proporciona mayor estabilidad al producto final, independientemente del método de producción utilizado (Lee *et al.*, 2002). En la figura 13 se observa la clasificación de los ácidos grasos saturados. Esta mayor estabilidad se debe a la composición de los ácidos, el tamaño de cadena y la presencia de insaturación afectando directamente a la estabilidad oxidativa (Frankel, 2005), los compuestos di y tri insaturados tales como ésteres metílicos de ácidos grasos linoleico y linolénico, tiene mayor susceptibilidad a la oxidación conteniendo sitios activos a la iniciación de la reacción oxidativa. Sin embargo la estabilidad oxidativa no solo se relaciona con el número de dobles enlaces, pero con el número total de bis-alílico sitios (CH metileno adyacente a dos dobles enlaces) (Knothe, 2002). La posición de bis-alílico es más reactivo que el alílico (metileno adyacente a un enlace sencillo y un doble), por lo tanto la velocidad de oxidación del ácido oleico que está presente en mayor proporción es baja con respecto a los ácidos linoleico y linolénico (RL McCormick, Ratcliff, Moens y Lawrence, (2007)

Archile *et al.*, (1997) determinan el perfil de ácidos 3 diferentes grasas animales (ave, cerdo y bovino) y de aceites vegetales de diferentes marcas comerciales que fueron analizadas mediante cromatografía de gases.

Los resultados muestran que la grasa de bovino posee mayor porcentaje de ácidos grasos saturados con un 55.19 %, seguido de la grasa de cerdo y ave con 34.44 % y 28.78% respectivamente. De los ácidos grasos saturados, el ácido palmítico fue el que se encontró en mayor proporción en los tres tipos de grasa animal seguido por el ácidos esteárico, no se encontró diferencia significativa en los porcentajes de ácido palmítico obteniéndose porcentajes para la grasa de ave 22.94 % y cerdo 24.08%, pero si para la grasa de bovino obteniendo la mayor cantidad 26.37 %, en cuanto a al ácido esteárico, se encontró en la grasa de bovino mayor porcentaje con 26.30 %, seguida de la grasa de cerdo con 10.36 % y en menor cantidad la grasa de ave con 5.84 %.

Ramirez *et al.*, (2001) investigó la producción de biodiesel a partir de aceite de maíz usado en freidora utilizando un reactor intermitente, utilizando mezcla de tacaolinita como un catalizador sólido ácido, determinaron el contenido de ácidos grasos del aceite encontrando los ésteres metílicos presentes son (C16-C18) incluyendo ácidos grasos saturados e insaturados, este aceite está compuesto de seis ácidos grasos: mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico, siendo el linoleico el que se encuentra en mayor cantidad con un valor de 51.12%, y el contenido total de ácidos grasos saturados e insaturados del aceite fue de 13.9% y 84.3 % respectivamente (palmítico 11.69% ácido graso saturado predominante).

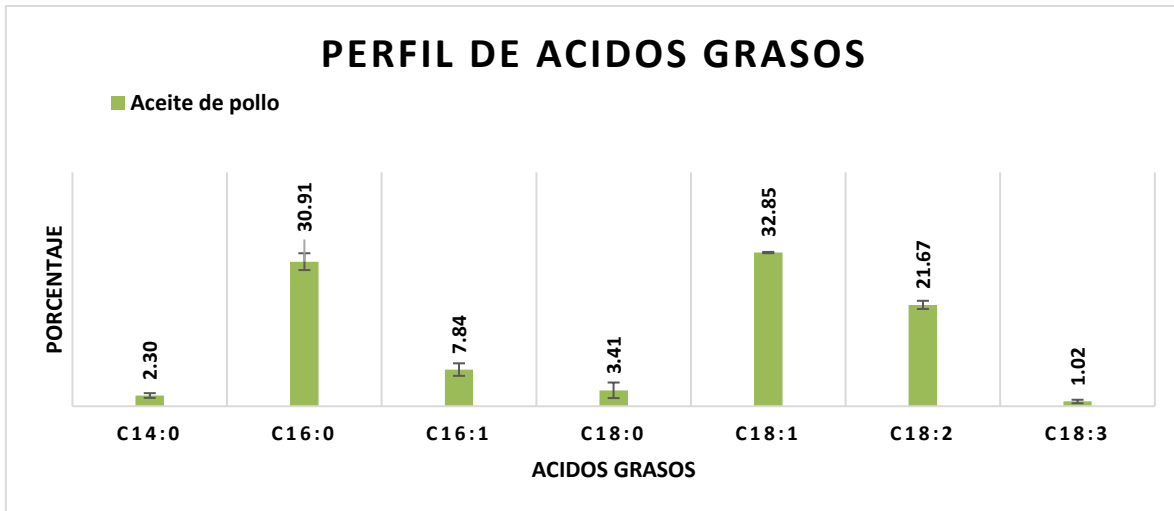


Figura 12 Perfil de ácidos grasos de la grasa de pollo mediante cromatografía de gases

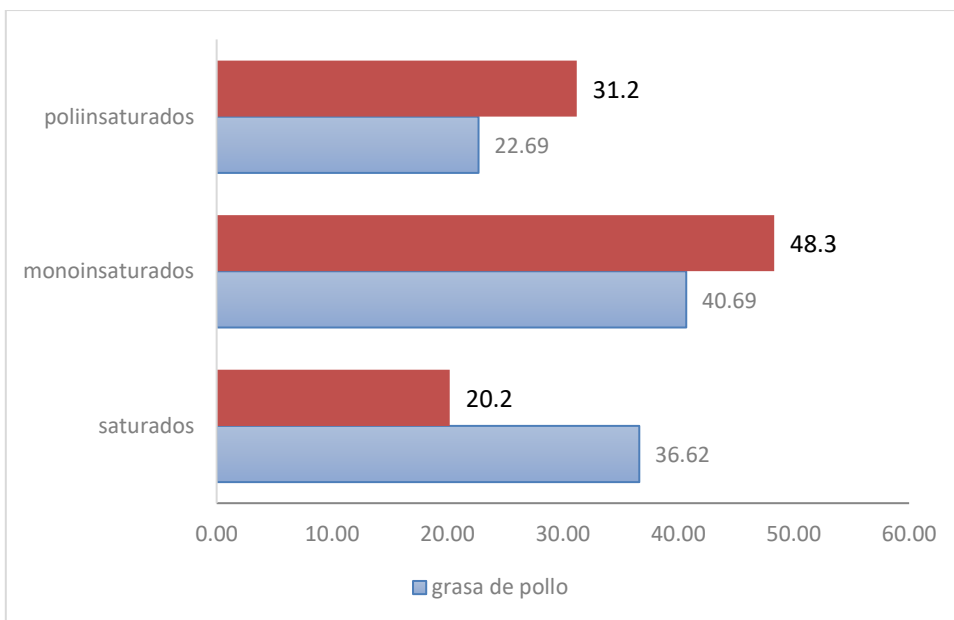


Figura 13 Clasificación de los ácidos grasos presentes en la grasa de pollo

Benjumea, P. A., 2008 estudio el aceite de palma para la producción de biodiesel reportando el contenido de ácidos grasos presentes en la grasa obteniendo mayores porcentajes en los ácidos monoinsaturados y en menor porcentaje los ácidos poliinsaturados.

12.3 Rendimiento del biodiesel

En el proceso de transesterificación para la obtención del biodiesel se obtuvo un rendimiento del 98%.

Tabla 4.- Caracterización del Biodiesel a partir de grasa de pollo

Parámetro	Biodiesel	Especificaciones	Unidades
		EN 14214	
Densidad a 15°C	0.8791	0.86-0.90	g/cm ³
Viscosidad a 40 °C	4.0633	3.50 – 5.00	mm ² /s
Estabilidad Oxidativa en horas	2.89	Min. 6	Horas.
Índice de acidez	0.25	Max. 0.50	mg KOH /g
Número de cetano	34	Min. 51	-----

Como se observa en la tabla 4 se obtuvo biodiesel con una densidad de 0.8791 g/m³, el cual se encontró dentro de los límites establecidos por la norma Europea EN-14214 2003. La densidad refleja las propiedades de los compuestos químicos (metil ésteres) componentes del biodiesel, además, de proporcionar información acerca del contenido de energía del combustible, es decir, mayores densidades indican mayor energía térmica y una mejor economía de combustible.

La viscosidad obtenida del biodiesel fue de 4.06 mm²/s, el cual está dentro de los límites establecidos por la EN 14214 (3.50 – 5.00 mm²/s), siendo un resultado bueno ya que si fuera más alto puede ocasionar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección, poca lubricidad y depósitos en el sistema de inyección de combustibles, así como combustiones incompletas y mayores emisiones de humo (Demirbas, 2009).

El valor obtenido de viscosidad es similar al de Galeano, (2011) y Canakci *et al.*, (2010) que reportan 4.5384 mm²/s y 4.9400 mm²/s respectivamente, de biodiesel elaborado con grasa de pollo.

Obtuvimos una estabilidad oxidativa de 2.89 h lo que no cumple con la norma EN-14214, esto puede deberse a la composición de ácidos grasos de la grasa, a mayor grado de insaturaciones de los ácidos grasos menor estabilidad oxidativa. Como resultado de la oxidación se generan hidroperóxidos y estos a su vez producen ácidos grasos de cadena corta y aldehídos. El proceso de oxidación detona un incremento en el contenido de ácidos y viscosidad además de un oscurecimiento (amarillo a café) y olor a pintura del biodiesel (Knthe, 2004).

El número de cetano que se obtuvo fue bajo, por lo cual no cumple con las especificaciones de la norma EN-14214 que marca como mínimo 51, este factor es muy importante en la calidad del biodiesel ya que sirve como medida de ignición de un combustible para un motor diésel. Un número de cetano bajo indica una combustión incompleta, lo que genera mayores emisiones de gases y partículas, además aumenta los depósitos en el motor (Avellaneda, 2010).

12.4 Selección del antioxidante

Se evaluó la eficiencia de cada antioxidante BHT y TBHQ para seleccionar el que generara mayor estabilidad al biodiesel a menor concentración.

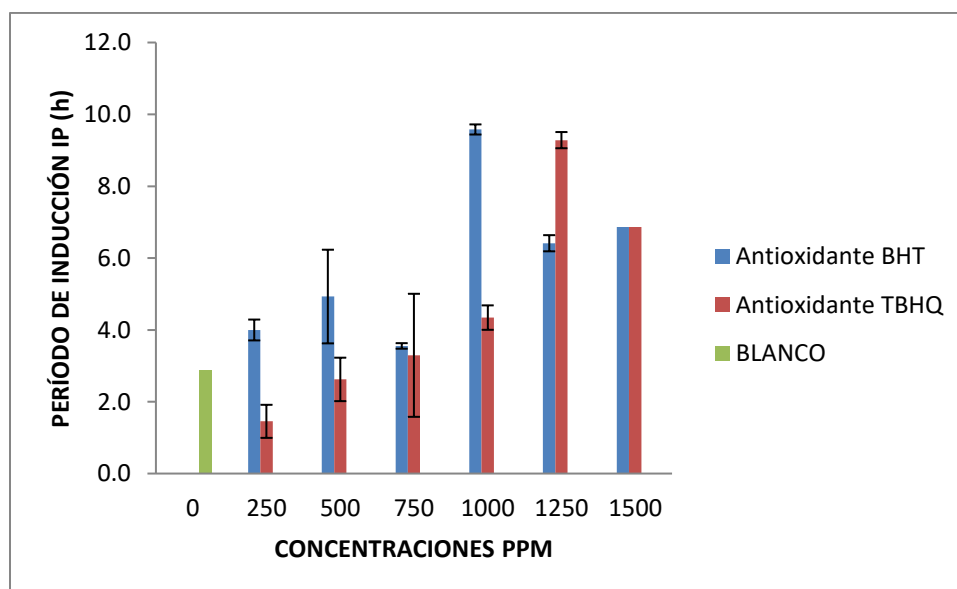


Figura 14 Evaluación de la estabilidad entre BHT y TBHQ

El biodiesel presentó una estabilidad inicial de 2.89 h, con lo que no cumple con la norma Europea EN 14214 que marca como límite de 6h.

En la figura 14 podemos observar la estabilidad oxidativa del biodiesel con los antioxidantes BHT y TBHQ, dando como resultado el antioxidante BHT tiene mayor estabilidad oxidativa al aumentar su concentración en 500 ppm y 1000ppm en comparación con TBHQ mostrando un aumento poco significativo en la concentración de 1000ppm.

Sierra *et al.*, (2012) estudiaron la estabilidad oxidativa de la mezcla de biodiesel de *Jatropha* y de palma en Colombia mediante la adición de antioxidantes BHT y TBHQ y XP3, mostrando los mejores resultados empleando 500 ppm de BHT ya que XP3 mostro una estabilidad de 6 hrs con una contracción de 1500 ppm.

Los antioxidantes mejoran la estabilidad del biodiesel al aumentar la concentración en la muestra. Resultados similares reporto Tang *et al.*, (2008), dando resultados similares en la estabilidad del biodiesel a partir de grasa de pollo, el BHT fue el más eficiente que TBHQ pero en concentraciones de 250- 1000p ppm.

También se puede observar una disminución de la estabilidad oxidativa con el incremento de concentración de 1500 ppm. (Martinez y Jachmanian, 2013) demostraron que la eficiencia másica de todos los antioxidantes disminuyo con el incremento de la concentración, por lo que la determinación de la misma aparece como un parámetro interesante para la evaluación del costo de incrementar la estabilidad del producto.

El biodiesel fue almacenado en condiciones de ambiente y se adiciono el antioxidante BHT siendo este el de mayor estabilidad en concentraciones de 500 y 1000 ppm dejando un control (blanco), se monitoreo durante 5 meses el blanco y 500 ppm con excepción de 1000 ppm fue monitoreado durante 4 meses ya que este no tenía el mismo aspecto que los demás (esto pudo deberse a que el recipiente que lo contenía se filtró agua debido al clima).

12.5 Densidad

En la figura 15 se observa que no hubo un cambio significativo de la densidad de las muestras de biodiesel durante el monitoreo. Se mantuvo en un rango de 878 a 883 Kg/m³ por lo cual cumple con la norma EN ISO 3675 (860-900 Kg/m³). Montenegro *et al.*,(2012) reporta resultados similares en la densidad (8589 Kg/m³) del biodiesel a partir de grasa de pollo cumpliendo con la norma EN ISO 3675 pero no con los estándares de la norma EN 14214 con la que se trabajó en esta investigación.

La densidad es un parámetro determinante del porcentaje de biodiesel máximo en la mezcla. Por tanto se puede dar el caso de mezclas que no cumplen con la norma. Eso ocurrirá con mezclas que contengan un alto porcentaje de biodiesel, o aquellas en las cuales la densidad de diésel sea próxima al límite superior permitido (Pasqualino, J. 2006).

La densidad del biodiesel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces, dependiendo también de su pureza, ya que disminuye con contaminantes de baja densidad como el metanol o gomas (Freedman, 1986; Benavides *et al.*, 2007).

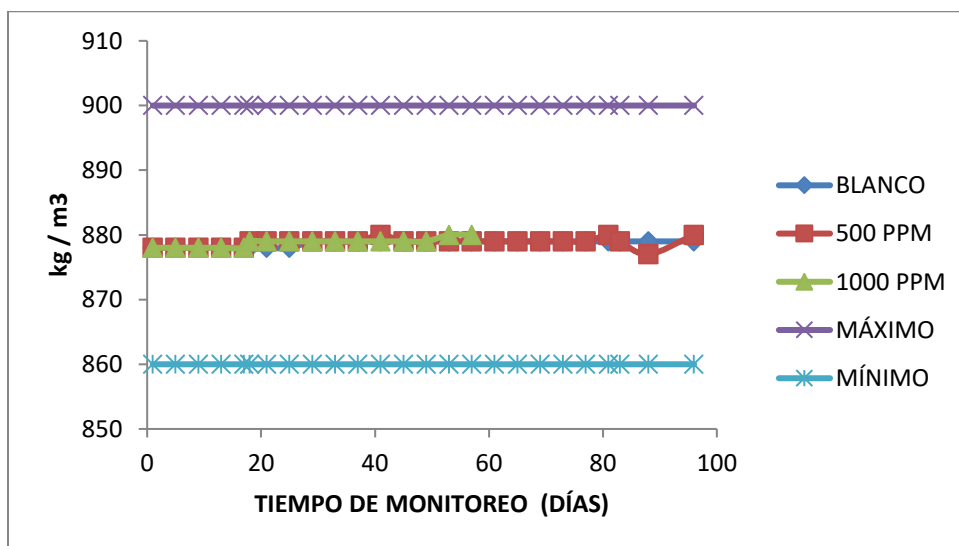


Figura 15 Densidad durante los días de monitoreo de biodiesel con antioxidante.

12.6 Viscosidad

En la figura 16 se observan los valores de viscosidad del biodiesel durante el periodo de almacenamiento, las cuales se mantuvieron constantes y dentro de los límites de la norma EN ISO 3104 (3.5-5 mm²/s). Resultados similares presentaron Bouaid *et al.*, (2007) trabajando con Biodiesel a partir de aceite reciclado reportando un valor de viscosidad de 4.10 mm²/s cumpliendo con los estándares de la norma. Sierra Lopez (2012) trabajo con biodiesel a partir de aceite de girasol con BIO-OIL como aditivo obteniendo una viscosidad de 4.2 mm²/s. El Biodiesel debe permanecer con una viscosidad mínima para evitar pérdida de potencia debida a fugas en la bomba de inyección y en el inyector. También se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características del sistema de inyección (Demirbas, 2007).

La viscosidad del biodiesel aumenta con la longitud de la cadena del éster y el grado de saturación, una alta viscosidad puede afectar la atomización del combustible por lo que causa una mala combustión y formación de depósitos en el motor. La alta viscosidad también puede facilitar la dilución del lubricante (Knothe, Krahl, Van Gerpen, 2005).

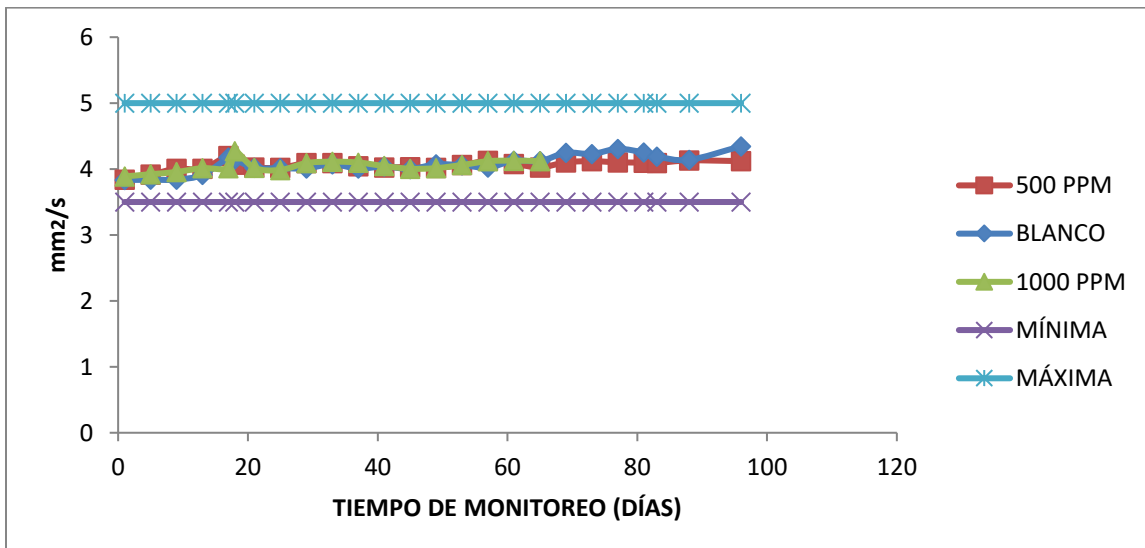


Figura 16 Viscosidad durante los días de monitoreo del biodiesel con y sin antioxidante.

12.7 Índice de acidez

En la figura 17 se observa el índice de acidez de las tres muestras de biodiesel se encontraron dentro de los parámetros de la norma EN 14214 (máx. 0.5 mg KOH/g) en las 3 muestras de biodiesel presentaron un índice de acidez inicial de 0.27 mg KOH/g, durante el periodo de almacenamiento hubo un incremento de cada muestra: el biodiesel sin antioxidante presentó un índice de acidez en el día 25 de 0.35 mg KOH/g , mientras que el biodiesel con 500 ppm de BHT al día 25 de 0.28 mg KOH/g, biodiesel 1000 ppm con BHT al día 25 de 0.30 mg KOH/g, esto puede deberse a las altas temperaturas en el periodo de su almacenamiento aumentando el índice de acidez, presentando valores de desviación estándar parecidos en el control negativo, 500 y 1000 ppm (0.0032-0.0064) ya que es elaborado por grasas naturales que por su naturaleza se degradan a altas temperaturas en presencia de oxígeno y agua (Robalino, 2009; Mittelbach y Schober, 2003).

Al llegar al día 61 se observa en la figura 17 que el biodiesel sin antioxidante tubo un aumento de 0.57 mg KOH/ g dejando de cumplir con los parámetros de la norma EN 14214, mientras los demás 500 y 1000 ppm seguían dentro de los parámetros (0.33 y 0.35 mg de KOH/g respectivamente). Al llegar al día 83 el biodiesel con 500 ppm de antioxidante se observa el aumento de índice de acidez de 0.58 mg KOH/g saliendo de los parámetros. La acidez también aumenta cuando los restos de agua en el biodiesel provocan la hidrólisis de los esteres produciendo ácidos grasos libres (Bouaid et al., 2007). C. Zuleta et al., (2012). Evaluaron el efecto de los materiales metálicos y poliméricos en biodiesel de palma durante 360 días, el biodiesel expuesto al cobre fue el que presento mayor índice de acidez de 0.65 mg KOH/g, este incremento se puede explicar por la gran concentración de peróxidos formados, ya que estos se transforman en aldehídos, que a su vez se oxidan en ácidos orgánicos (Bouaid et al., 2007; Monyem et al., 2000).

También de este valor depende de la materia prima y del proceso de refinado del biodiesel, pero puede ser también 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).

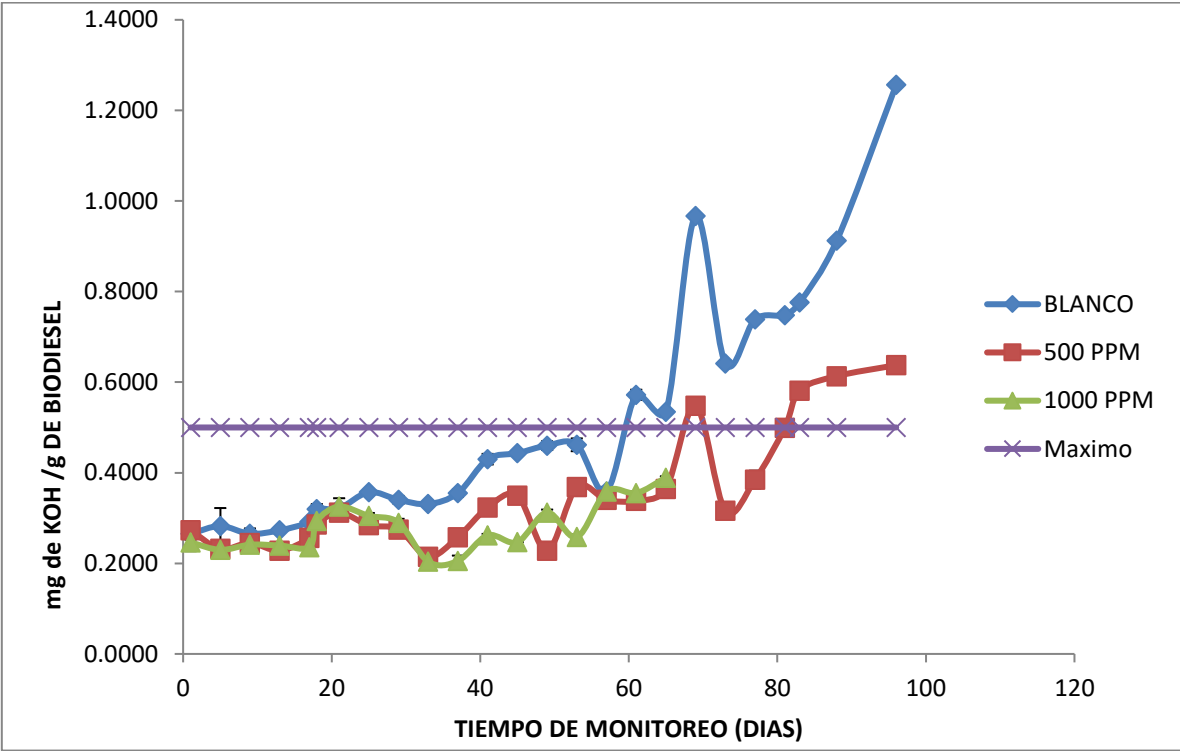


Figura 17 Índice de acidez durante el monitoreo

En la figura 17 podremos observar los resultados de índice de acidez realizados a cada concentración y control negativo, manteniéndose las 3 muestras dentro de los límites de la norma europea EN 14214 durante 4 meses de monitoreo, sin embargo a los 5 meses de monitoreo la acidez incremento biodiesel sin antioxidante en las muestras con Biodiesel sin antioxidante 1.25 mg KOH/g y en 500ppm 0.63 mg KOH/g estando fuera de los parámetros de la norma EN 14214 (máx. 0.5 mg KOH/g).

12.8 Estabilidad oxidativa

La figura 18 se muestra la estabilidad oxidativa del biodiesel con y sin antioxidante con respecto al tiempo observándose la disminución al paso de los días. El biodiesel sin antioxidante presenta una estabilidad menos a una hora durante su monitoreo en el tiempo de almacenamiento esto se debe a que está expuesto a altas temperaturas y a la presencia del oxígeno que acelera su oxidación. El biodiesel con 500 ppm con BHT presento una estabilidad de 5.28 hrs que con el tiempo de monitoreo (5 meses) disminuyo a 1.55 horas, esto se debe a que el uso de los antioxidantes no previenen la oxidación, solo la retarda hasta que el antioxidante se consume y el proceso de oxidación continua (Martinez G. et al., 2013). El biodiesel más estable fue el de 1000 ppm con BHT, observándose que permanece dentro de los parámetros de la norma EN 14214 (6 hrs mínimo) hasta el día 65 (8.17 hrs) último día de monitoreo para esta concentración. Con esto podemos decir que la mejor adición del antioxidante fue la de 1000ppm siendo que esta cumple con los parámetros de la norma EN 14214 que establece una estabilidad oxidativa de 6 horas como mínimo.

Udomsap *et al.*, (2009) evaluaron la estabilidad de biodiesel a partir de aceite usado originado a partir de soja con dos diferentes antioxidantes BHT y BHP en concentraciones que van desde 0 a 600 ppm, los resultados muestran que pueden aumentar la estabilidad de oxidación, sin embargo el más eficaz fue el BHP que el BHT en comparación de las mismas concentraciones, esto se debe a su estructura química, el BPH puede contribuir con dos átomos de hidrogeno por molécula, mientras el BHT puede contribuir solo un átomo de hidrogeno por molécula para interrumpir el radical libre para romper el proceso de oxidación. Dándoles como resultado que al menos 300 ppm y 600 ppm del antioxidante de BHT o BPH son necesarias para cumplir con la norma Europea EN 14214.

C. Zuleta et al., (2012) evaluaron la estabilidad oxidativa del biodiesel de palma africana bajo condiciones de almacenamiento prologando, y en presencia de materiales metálicos y poliméricos que se encuentran tanto en los sistemas de almacenamiento y transporte de combustibles durante 360 días.

Basándose en normas nacionales e internacionales que rigen la calidad de biodiesel, a los 20 días de almacenamiento el biodiesel expuesto a cobre presentó un tiempo de inducción de 2.63 horas, muy por debajo del valor para los biodiesel expuesto a los demás materiales (18 hrs en promedio) y de los parámetros requeridos por las normas internacionales (3 hrs en EEUU y 6 hrs en Colombia y la Unión Europea).

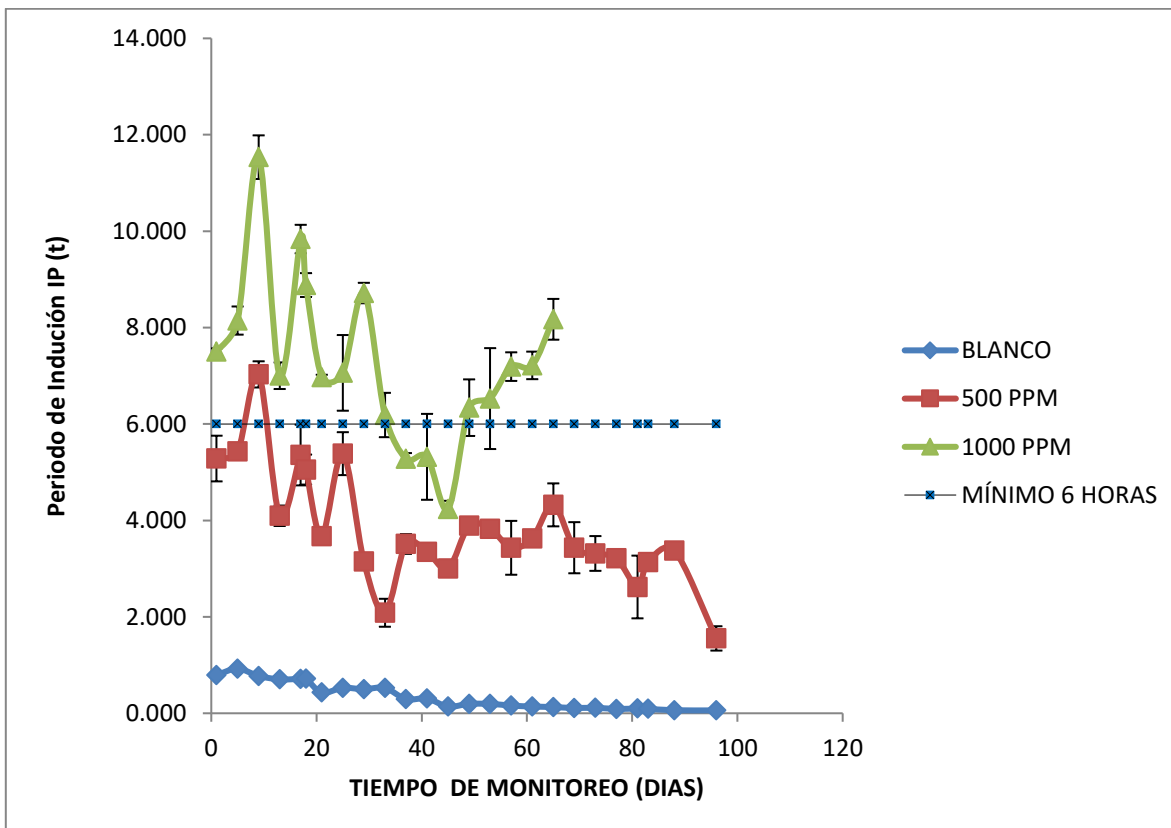


Figura 18 Estabilidad oxidativa durante los días de monitoreo

Los antioxidantes que se utilizan actualmente son compuestos fenólicos monohidroxi o polihidroxi con varios anillos. Estos compuestos antioxidantes tienen baja energía de activación de donar hidrógeno con el fin de interrumpir la propagación de la cadena de los radicales libres.

En otras palabras, los compuestos pueden retrasar el comienzo y / o retardar la velocidad de reacción de oxidación. Los radicales libres antioxidantes resultantes no iniciar otro radical debido a la estabilización de la deslocalización de electrones de radicales libres, y también puede reaccionar con lípidos radicales libres para formar compuestos complejos estables (Mittelbach y Schober, 2003). Biodiesel oxidado puede tener algunos efectos negativos sobre la calidad del combustible, lo que resulta en negativos en el motor (Yamane *et al.*, 2007).

13 Contenido de metil ésteres

Se determinó el contenido de metil ésteres durante el almacenamiento del biodiesel, comparando el inicial y el final de las 3 muestras estudiando el contenido de esteres metílicos del ácido oleico, linoleico y linolénico.

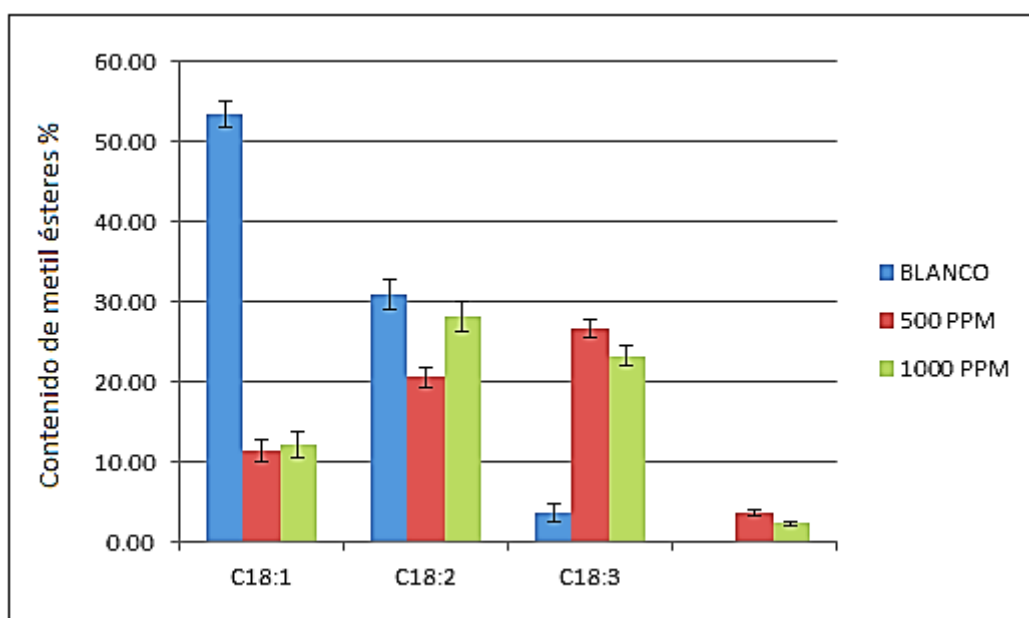


Figura 19 Perfil de ácidos grasos inicial (% m/m)

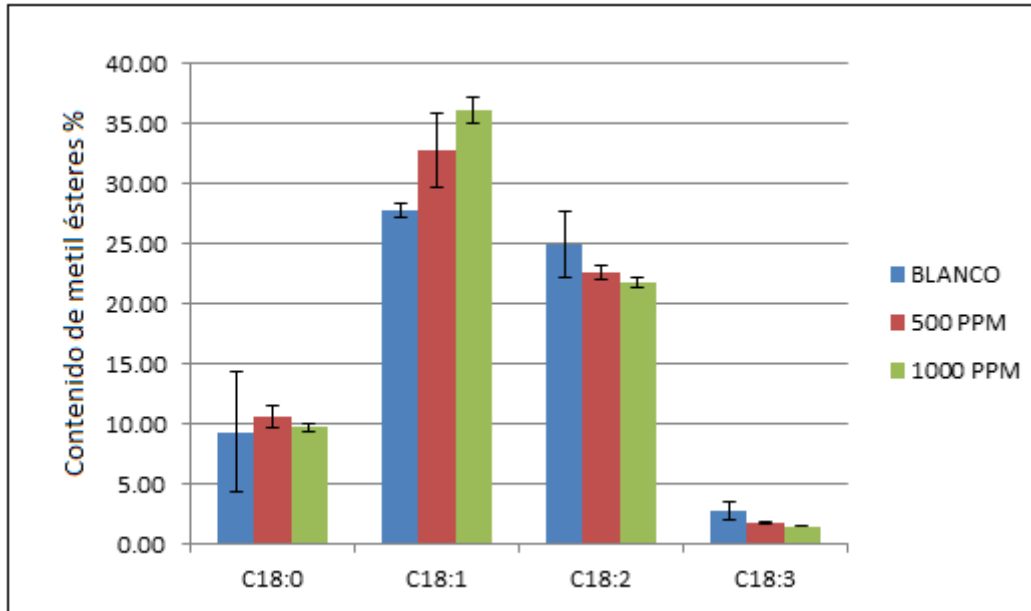


Figura 20 Perfil de ácidos grasos final (% m/m)

En la figura 19 y 20 se observan los ésteres presentes en el biodiesel, se aprecia que en el biodiesel sin antioxidante hubo una disminución de ácidos esteárico en el ultima determinación, mientras que los ácidos oleico y linoleico aumentaron en las muestras de 500 ppm y 1000 ppm, observándose también que el ácidos linolenico disminuyo (figura 20). . 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 *et al.*, 2001).

Galeano, C., *et al.*, 2011 estudio el uso de residuos grasos de pollo como materia prima para la producción de biodiesel, reportando el perfil de ácidos grasos del biodiesel, las muestras analizadas se diluyeron sucesivamente en diclorometano (grado HPLC) con un factor de 400 (50L de muestra en 950 L de diclorometano cada vez), mostrando los metilésteres en el biodiesel obtenido a partir de grasa de pollo encontrando 9 compuestos entre los cuales se presenta buena resolución y separación (C8-C18), entre los de mayor proporción se encontraron los ácidos palmítico (21.21 %) ,oleico (38.10 %) y linoleico (27.54%), siendo el predominante oleico. Con los datos reportados en la figura 20 se puede demostrar que el biodiesel obtenido contiene un porcentaje mayor de metil ésteres monoinsaturados.

14 Conclusiones

El biodiesel es una buena alternativa como un combustible ya que puede ser obtenido de recursos renovables como aceites vegetales y animales. Los residuos grasos de animales tienen una gran cantidad de ácidos grasos esterificables y tienen un rendimiento mayor a 65%, lo que son ideales para la producción de biodiesel, disminuyendo los costos de producción, además también ayudando los problemas ambientales asociados con la acumulación de los desechos de productos secundarios en las industrias alimentarias.

La caracterización tanto de la grasa de pollo tiene una acidez baja, dándonos una buena reacción de transesterificación por un alto rendimiento de biodiesel.

Los antioxidantes alargan la vida de almacenamiento del biodiesel lo cual retardan (6 meses) la oxidaciones de los ésteres y la formación de ácidos grasos libres mas no los eliminan, por lo tanto esto afectara al biodiesel.

El uso de antioxidantes BHT y TBHQ, si incrementaron su estabilidad oxidativa cumpliendo con las especificaciones de la norma Europea EN 14214, siendo el más eficaz BHT que a menor concentración tiene mayor estabilidad oxidativa.

De las caracterizaciones realizadas al biodiesel los parámetros obtenidos de la densidad, viscosidad, índice de acidez y estabilidad oxidativa se encuentra dentro de las especificaciones de la norma Europea EN 14214.

15 Recomendaciones

- Se recomienda el uso de más antioxidantes para comparar y ver si el BHT sigue siendo el más eficiente.
- En las pruebas de caracterización se recomienda que una sola persona realice las técnicas para que los resultados tengan menor margen de error.
- En los reactivos utilizados para las determinaciones es recomendable que se realicen el mismo día que se llevara a cabo las pruebas realizadas al biodiesel.

16 Bibliografía

- Agarwal, A.K. (2007) *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*. Progress in Energy and Combustion Science 33 (3): p. 233-271.
- Archile A., Benitez, B., Rangel, L., Izquierdo, P., Huerta-Leidenz, N., Marquez, E. (1997). Universidad de investigación en ciencia y tecnología de los alimentos. Perfil de ácidos grasos de las principales grasas y aceites disponibles para consumo en la ciudad de Maracaibo.
- Avellaneda. F. (2010). Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tarragona, 244p. Universitat Rovira I Virgili. Departament d'Enginyeria Química.
- Balat M., H. Balat. 2008. A critical review of bio-diésel as a vehicular fuel. Energy Conversion and Management 49: 2727-2741.
- Belitz HD, Grosch W. (1997). "Química de los Alimentos" . Ed. Acribia . España.
- Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2008) Basic properties of palm oil biodiesel-diésel blends. Fuel 87 (10-11): p. 2069-2075.
- Benjumea, P., Agudelo, J., Agudelo, A. (2009) *Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diésel engine*. Fuel 88 (4): p. 725-731.
- BHATTI, H. HANIF, M. QASIM, M. REHMAN, A.(2008). Biodiesel production from waste tallow. Vol. 87, pp 2961–2966.
- Bouaid, A., Martinez, M., Aracil, J.(2006). Department of chemical engineerin, faculty of chemistry, complutense university, 2840 Madrid, spain. Long storage stabilitu of biodiesel from vegetable and used fryin oils.
- Britain, G. 2007. Are biofuel sustainable united kingdom. 200 p.
- Burton, R. 2008. An overview of ASTM D6751 Biodiesel standard and testing Methad s. 35p.
- C. Zuleta E., A. Rios L., A. Calderon J., (2012). Grupo procesos fisicoquímicos aplicados, sede de investigación universitaria, universidad de

Antioquia, Medellín, Colombia. Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiesel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices.

- Canakci, M., y Sanli, H. (2008). Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of industrial microbiology & biotechnology*, 35(5), 431-441.
- Carelli, A., Bodnariuk, P., Crapiste, G. (2000), Aceites y Grasas, junio, 227-231.
- Castro, P., Coello, J., Castillo, L. (2007) *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú*. Perú: Soluciones Prácticas -ITDG. p. 173.
- Cerveró J., C.J., Luque S., (2008). *Production of biodiesel from vegetable oils*. Revista Grasas y Aceites., **Vol. 59**: p. 76-83.
- Chalita R., C.O., Harold M., Jiménez M., (2007). *Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de Ricino*. Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), **Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe**.
- Demirbas A.. 2008. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* 49: 2106–2116.
- Demirbas, A. (2007) *Importance of biodiesel as transportation fuel*. *Energy Policy* 35 (9): p. 4661-4670.
- Demirbas, A.,(2008). Biodiesel a realistic fuel alternative for diésel engines. SPRINGER,.**Cap. 5**. 141-150.
- Díaz Fernández A. 2006. Biodiesel como sustituto del gas natural o diésel en calentadores a fuego directo. Tesis UNAM. México. 97 pp.
- Díaz Ma F. y Hanna M. (1999). Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology* 70: 1-15.
- Diaz, M.A.L. (2005) *El biodiesel una alternativa al transporte*. 1ª Edición ed. España: Ediciones MADU S.A. p.

- do Nascimento, M.A.R., Silva Lora, E.E., Sierra Ramírez, G.A., Rendón, M.A. (2006) *El biodiesel de palma como combustible para microturbinas a gas: una evaluación experimental*. Biomassa & Energía 3 (2): p. 73-82.
- Dunn, R. O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1071-1085.
- EN 14112:2003, Fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), Comité Europeén de Normalisation, Brussels. Esters from Transesterified Vegetable Oils. JAOCS 1984, Vol.16, No.10.
- EN 14214 Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diésel engines - Requirements and test methods. 2002.
- Encinar, J. M.; Sánchez, N.; Martínez, G. y García, L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 102, 10907-10914.
- Fangrui Ma.; Milford Encinar, J. M.; Sánchez, N.; Martínez, G. y García, L. (2011). Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 102, 10907-10914.
- FAO. 2008. La producción de biocombustibles a gran escala. Disponible en: <http://www.fao.org/newsroom/es/news/2008/1000830/index.html>.
- 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.
- Frankel,(1998). *Lipid Oxidation*. Dundee, Scotland: The Oil Press.
- Freedman B.; Pryde E.H.; Mounts T.L.,(1986). *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. J. Am. Oil Chem. Soc.
- Frondel, M., Peters, J. (2007) *Biodiesel: A new Oildorado?* Energy Policy 35 (3): p. 1675-1684.
- Fukuda H., K.A., Noda H., *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*.
- G. Knothe,(2002). Structure Indices in FA Chemistry. How Relevant Is the Iodine Value? *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9), pp.847-854.

- Galeano Leon, Guapacha, E. (2011). Universidad tecnológica de Pereira facultad de tecnologías Escuela de tecnología química. Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos del pollo para la producción de un biocombustible (Biodiesel).
- Ganduglia. F. (2009). Manual de Biocombustible. Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en Latinoamérica y el caribe.
- García. J. M. y García. J. A. (2006) Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Informe de vigilancia tecnológica. www.madrimasd.org.
- Girard, P., Fallot, A. (2006) *Review of existing and emerging technologies for the production of biofuels in developing countries*. Energy for Sustainable Development 10 (2): p. 92-108.
- Haga N. 2004. Vegetable Oils as fuels in diésel generating sets. 10a Conferencia Internacional Ambiental. Estambul Higuierilla como combustible alternativo para motores Diésel. Dyna rev fac nach http://www.wearcheckiberica.es/boletinMensual/PDFs/EQUIPAMIENTO_BIODISEL
- Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tuter, M., Ertekin, S. (1996). Investigation of the refining step of biodiesel production., Energy & Fuels, Vol. 10, , pp. 890-895.
- Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J. (2005) *The biodiesel handbook*. Champaign (Illinois) USA: AOCS Press. p. 4,16.
- Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C.P. (2010) *Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production ass.*
- Landa, Í. 2006. Caracterización del biodiesel (principales parámetros de calidad).
- Lang X., (2001). *Preparation and characterization of biodiesel from various bio-oils*. Bioresource Technology., **Vol. 80**: p. 53-62.
- Lapuerta M., J. Rodríguez-Fernández y J.R. Agudelo. 2008. Diésel particulate emissions from used cooking oil biodiesel. Bioresource Technology 99: 731–740.
- Lee T, Foglia T, Chang KS. (2002). Production of alkyl esteras biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. JAOCS 79, 191-195

- LEE, R., HOBBS, C.H. and PEDLEY, J.F. (1998). Fuel quality impact on heavyduty diésel emissions: a literature review, , SAE technical paper series 982649. E. N.
- Liu X., P.X., Wang Y., Zhu S., He H.(2008). Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterication of soybean oil to biodiesel with methanol **Vol. 87**: p. 1076-1082.
- Madhavi, D. L., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (1995). Technological aspects of food antioxidants. *FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY-NEW YORK-MARCEL DEKKER-*, 159-266.
- Madhavi, D.L., S.S. Deshpande, D.K.Salunkhe, (1996). “Food Antioxidants” Marcel Dekker, Inc.New York.
- Martinez, N., Jachmanian, I. (2013). Efecto de la concentración de diferentes antioxidantes sintéticos sobre la estabilidad oxidativa del biodiesel. Laboratorio de grasas, Facultad de química, Universidad de la Republica.
- MATTINGLY, B. (2006). Production of Biodiesel from Chicken Fat Containing Free Fatty Acids. University of Arkansas. August.
- Meher LC.; Vidya SD.; Naik S., (2006). *Technical aspects of biodiesel production by transesterification. -A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 10, p. 248-268.
- Meneghetti S. M. P., W.M.R., Silva E. C., Lima G. E. S., Silva L., Serra T. M., Cauduro F., Oliveira L. G., (2006). *Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis.* Energy & Fuels, **Vol. 20**: p. 2262-2265.
- Mittelbach, M. (2004) Fatty acid methyl esters from animal fat as oleochemical feedstock. Abstracts of Papers of the American Chemical Society 227: p. 049.
- Mittelbach, M., Schober, S. (2003) *The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel.* Journal of the American Oil Chemists Society 80 (8): p. 817-823.

- Monyem, A., Van Gerpen, J. & Canakci, M. (2000). Investigation of Biodiesel Thermal Stability Under Simulated In-use Conditions. *Applied engineering in agriculture* 16, 373-378
- Moser, B. (2009). Biodiesel production, properties, and feedstock. In *Vitro Cellular & Developmental Biology*. From ProQuest Biology Journals. Vol. 45, No. 3, pp 229-266.
- MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstock. In *Vitro Cellular & Developmental Biology* 2009, Vol. 45, No. 3, pp 229-266. From ProQuest Biology Journals
- Moure A, Cru , ranco D, Dom ngue , Sineiro , Dom ngue , Núñez MJ, Parajó JC (2001). Natural antioxidants from residual sources. *Food Chem.*, 72(2): 145-171.
- Mou-Tuan Huang . Eds. (1992). “Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health. Vol I y II- Antioxidant and Cancer Prevention”. ACS Symposium Series 507, American Chemical Society.
- Narasimharao, K. Strull, J. Misra, M. Susanta, K.M. A Green. (2009). Process for Producing Biodiesel from Feather Meal: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society, Vol. 57, No.14, , pp 6163–6166.
- NMX-F-154-SCFI-2010. ALIMENTOS – ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES - DETERMINACIÓN DEL VALOR DE PERÓXIDO – MÉTODO DE PRUEBA
- NMX-F-174-SCFI-2006 Alimentos-Aceites y grasas vegetales o animales-Determinación del índice de saponificación – Método de prueba. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 24 de julio de 2006.
- NMX-F-174-SCFI-2006. ALIMENTOS – ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES – DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION – METODO DE PRUEBA
- NMX-F-590-SCFI-2009 aceites y grasas vegetales o animales -aceite de jatrofa – especificaciones.

- Pasqualino, J.C. (2006). *Cynara cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Ph.D. dissertation. Universitat Rovira i Vigili, Tarragona, Spain.
- Pasqualino, J.C., Montané, D., Salvadó, J. (2006) *Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels*. *Biomass and Bioenergy* 30 (10): p. 874-879.
- Pinzi, S., Garcia, I.L., Lopez-Gimenez, F.J., de Castro, M.D.L., Dorado, G., Dorado, M.P. (2009). *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications*. *Energy & Fuels* 23: p. 2325-2341.
- PROY-NMX-F-590-SCFI-2008. ACEITES Y GRASAS VEGETALES O ANIMALES ACEITE DE JATROFA - ESPECIFICACIONES
- R. L. McCormick, M. Ratcliff, L. Moens, & R. (2007). Lawrence, Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, 88(7), pp. 651-657. doi: 10.1016/j.fuproc.2007.01.006.
- R.M.Duran, R.B.Padilla. (1993). *Grasas y Aceites*, 44, 2, 101. b) M.A. Gordon. *Chem. in Britain*, Nov. 1991, 1020.
- Ramirez-Ortiz, J., Medina-Valtierra, J., Martinez Rosales, J. (2011). Universidad de Guanajuato. Obtención de biodiesel con aceite de maíz usado en frituras y metacaolinita como catalizador.
- Robalino. C.S. (2009). *Elaboración de un Manual de Operación de un Reactor Experimental de Transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de Aceite Vegetal*". Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral.. Guayaquil-Ecuador.
- Romano, S; Soriechetti, P.(2011). *Dielectric spectros copy in Biodiesel production and characterization*.
- SARAF, S. THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 85, No 5, 2007, pp 360-364, ISSN 0957-5820.
- Saydut A., M. Z. Duz, C. Kaya, A. Beycar Kafadar y C. Hamamci. 2008. *Transesterified sesame (Sesamum indicum L.) seed oil as a biodiesel fuel*. *Bioresource Technology* 99: ANIMALES – DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ESTABILIDAD OSI — MÉTODO DE PRUEBA.SEL.asp.

- Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*.
- Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of fatty acids. *Bailey's industrial oil and fat products*.
- Sharma Y. C., S.B., Upadhyay S. N.(2008). *Advancements in development and characterization of biodiesel: A review.. Vol. 87:* p. 2355-2373.
- Sierra Lopez, M. (2012). Escuela de ingeniería y arquitectura.departamento de ingeniería química y tecnologías del medio ambiente. Estudio de la estabilidad a la oxidación y otras propiedades del biodiesel empleando BIO-OIL como aditivo.
- Sierra, M., Quiñones Cantor, L., Rodriguez, M. (2010). Uso potencial de las mezclas de biodiesel de jatrhopa y palma de Colombia.
- Singh, S.P., Singh, D. (2010) *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diésel: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (1): p. 200-216.
- Tang, H., Wang, A., O. Salley , S., Simon Ng, K.,(2008). The effect of natural and synthetic Antioxidants on the oxidative stability of biodiesel.
- Tomasevic A. V., S.-M.S.S.(2003). *Methanolysis of used frying oil.* Fuel Processing Technology.,. **Vol. 81:** p. 1-6.
- Udomsap, P., Chollacoop, N., Topaiboul, S., & Hirotsu, T. (2009). Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability of Waste Cooking Oil Based Biodiesel under Different Storage Conditions.
- Van Gerpen J., B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements y G. Knothe. 2004. Biodiesel Production Technology. National Renewable Energy Laboratory. EUA. 106 pp.
- Van Gerpen, J. (2005) *Biodiesel processing and production.* Fuel Processing Technology 86 (10): p. 1097-1107.
- Veljkovic V. B., L.S.H., Stamenkovic O. S., Todorovic Z.B., Lazic, M. L. (2006). *Biodiesel production from tobacco (Nicotiana tabacum L.) seed oil with a high content of free fatty acids.. Vol. 85:* p. 2671-2675.
- Vicente G., M. Martínez y J..Aracil. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. Bioresource Technology 92: 297–305.

- Waddell R. (2008). The Biodiesel debate. *Billboard* 120: 28.
- Wang Y., O.S., Liu P., Xue F., Tang S. (2006). *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **Vol. 252**: p. 107–112.
- Wassell, C.S., Dittmer, T.P. (2006). *Are subsidies for biodiesel economically efficient?* *Energy Policy* 34 (18): p. 3993-4001.
- WEARCHECKIBERICA. Nuevo Equipamiento para análisis de Biodiesel. Boletín mensual sobre lubricación y mantenimiento. [En Línea], No7, Septiembre, 2004, España. Disponible en: http://www.wearcheckiberica.es/boletinMensual/PDFs/EQUIPAMIENTO_BIODIE.asp. Consultado 20 de Agosto 2010. DEMIRBAS, A. Characterization of Biodiesel Fuels. *Energy Sources, Part A* 2009, Vol. 31, pp 889-896.
- Xiu-Qin, L.; Chao, J.; Yan-Yan, S.; Min- Li, Y.; Xiao-Gang, C. *J. Food Chem.* 2009, 113, 692–700.
- Yamane, K., Kawasaki, K., Sone, K., Hara, T., and Prakoso, T., (2007). Oxidation stability of biodiesel and its effects on diésel combustion and emission characteristics. *International Journal of Engine Research*, Vol. 8, pp. 307-319.
- Zuleta, E. C., Rios, L. A., y Calderón, J. A. (2012). Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiesel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices. *Revista Ingeniería y Competitividad*, 14(2), 83-90.