



**BENEMÉRITA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD  
OXIDATIVA DE ACEITES PARA LA SÍNTESIS DE  
BIODIÉSEL”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**Juan García Paz**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez**

**Dra. Ma. Dolores Castañeda Antonio**

**Agosto 2022**

**QUÍMICA**

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a Dios por dirigir mi mente y corazón en cada momento de mi vida.

Mis más sinceros agradecimientos a mis Padres que confiaron en mí y que me apoyaron en mi camino como estudiante dándome los recursos necesarios que ocupe en su momento.

También agradezco a mis hermanos, sobrinas y sobrinos por su apoyo en los días difíciles de mi vida.

A mis amigos que me aconsejaron y me animaron para seguir adelante.

Y por último quiero agradecerles a todos mis Profesores y Profesoras por sus enseñanzas y consejos, la paciencia y comprensión en el camino para llegar a ser un profesionalista.

Gracias a Todos.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	4
Planteamiento del problema.....	4
Justificación .....	6
Objetivos.....	7
Objetivo General.....	7
Objetivos Específicos .....	7
Hipótesis.....	7
CAPÍTULO I .....	8
ANTECEDENTES .....	8
1.1 Aceites como materia prima para el biodiésel.....	8
1.1.1 Aceites vegetales .....	9
1.1.2 Aceites y grasas animales .....	10
1.1.3 Aceites usados.....	10
1.1.4 Aceites producidos por microorganismos y microalgas. ....	10
1.2 Transesterificación .....	11
1.2.1 Etapas del proceso de obtención de biodiesel. ....	11
1.2.2 Catalizadores.....	13
1.2.2.1 Enzimáticos .....	13
1.2.2.2 Heterogéneos.....	14
1.2.2.3 Homogéneos .....	14
1.2.2.4 Ácidos .....	15
1.2.2.5 Básicos .....	15
1.3 Normatividad.....	17
1.4 Rancidez Oxidativa (autooxidación).....	22
1.4.1 Método Rancimat.....	22
1.4.2 Parámetros medidos en el índice de estabilidad oxidativa (OIT) .....	23
-Temperatura .....	23
-Caudal de aire .....	23
-Cantidad de muestra .....	24
1.5 Espectrofotometría de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	25
1.5.1 Técnicas de interacción.....	32

1.5.1.1 ATR .....	32
1.5.1.2 Reflexión difusa.....	32
1.5.1.3 Transmisión.....	32
Bibliografía.....	34
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>38</b>
<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>38</b>
2.1 Evaluación de la Estabilidad Oxidativa .....	39
2.2 Interpretación de los datos .....	40
2.3 Determinación por método gráfico .....	41
2.4 Análisis de las muestras.....	42
2.5 Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	43
2.6 Densidad .....	44
Bibliografía.....	45
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>46</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>46</b>
3.1 Espectros de FTIR-ATR de aceites y BD .....	46
3.2 Espectros de FTIR-ATR de aceite y BD oxidado.....	50
3.3 Evaluación estabilidad oxidativa.....	52
3.4 Conclusiones.....	63
Bibliografía.....	65

## INTRODUCCIÓN

### Planteamiento del problema

La energía juega un papel importante como recurso para el hombre y su progreso sustentable, para el medio ambiente; hoy en día la crisis energética se convierte en uno de los problemas globales a los que nos enfrentamos. Los combustibles son de gran importancia en varios aspectos de la vida diaria ya que dependemos de estos, en particular, para el transporte de mercancía, la movilización de personas y generación de energía.

El biodiésel se genera por la reacción de un aceite o grasa con un alcohol y un catalizador, generalmente una base fuerte, para producir un éster de alquilo de ácido graso, teniendo como principales materias primas los aceites de origen vegetal, grasas animales y aceites de uso de cocina (usados); el resultado, es un combustible renovable amigable al medio ambiente y puede ser utilizado como sustituto o complemento del diésel. El biodiésel está definido por la American Standards for Testing and Materials (ASTM) como “ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, producido a partir de lípidos renovables como lo son aceites vegetales y grasas animales, también denominado como B100” (ASTM D6751, 2020).

En el control de calidad del biodiésel, es de gran importancia la variabilidad es su composición en relación a la materia prima precursora a utilizar para su producción. Por lo anterior, el presente trabajo de tesis se enfoca en caracterizar tres aceites: soya, canola y palma, así como el biodiésel obtenido en cada uno de ellos.

El biodiésel como combustible alternativo al diésel en motores de combustión interna tiene como efecto la disminución de altas emisiones de contaminación como son: MP (material particulado), SO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HC y HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos). Así mismo reduce los efectos perjudiciales que se precipitan al entorno (gases de efecto invernadero) y teniendo repercusión en la salud humana ya que el alto índice de estos materiales suspendidos en el medio ambiente puede generar enfermedades (crónico-respiratorias, asma etc.) inclusive estos contaminantes que

se originan por la combustión del diésel (MP y HC) son cancerígenos y tóxicos (National Renewable Energy Laboratory, 2009).

## Justificación

Combustibles como la gasolina, gas y el diésel que son altamente demandados para su consumo a nivel mundial, son procedentes de fuentes fósiles y no son renovables. La combustión de estos combustibles ha causado un impacto ambiental en la atmósfera, una alternativa para reducir emisiones de los contaminantes es generar algún combustible que sea amigable con el medio ambiente como lo es el biodiésel (Narayana *et al.*, 2010). El concepto de utilizar diferentes aceites o grasas como reemplazo para la elaboración del diésel fue introducida nuevamente, es así como se evalúan los diversos parámetros de calidad para la producción de biodiésel.

Los aceites guardados durante mucho tiempo pueden sufrir degradación y contaminación, lo que puede ocasionar problemas extremos a la hora de utilizarlos en la síntesis de biodiésel, además guardados durante mucho tiempo pueden sufrir polimerización, oxidación, emulsiones y contaminación bacteriana y fúngica. Los aceites envejecidos y usados en la producción de biodiésel contienen residuos y gomas, los cuales se van a encontrar presentes en el biodiésel al sintetizarlo, esto puede ocasionar graves inconvenientes en los motores y en sus sistemas de combustión en los que son aplicados, para estudiar esto, se da el análisis de la estabilidad oxidativa por Rancimat, y monitoreo por espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR).

La estabilidad oxidativa se encuentra entre los parámetros establecidos para garantizar estándares de calidad en la obtención del biodiésel y están supervisadas bajo normas que dan a la industria y a quienes la soliciten.

## Objetivos

### Objetivo General

- Evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites de canola, soya y palma, así como del producto biodiésel obtenido ellos, a través de técnicas analíticas especializadas, con el propósito de determinar el grado de calidad.

### Objetivos Específicos

- Realizar un estudio en la literatura del índice de estabilidad oxidativa de diversas muestras de aceite, utilizadas en la síntesis de biodiésel, para compararlos con los obtenidos en el laboratorio utilizando el método Rancimat (Norma UNE-EN 14112:2017), para los aceites de soya, canola y palma.
- Evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel obtenido en la síntesis de transesterificación, utilizando como materia prima aceite de soya canola y palma.
- Monitorizar por espectrofotometría de infrarrojo con un dispositivo de atenuación total de la reflectancia (FTIR-ATR), los aceites y biodiésel antes y después del proceso de envejecimiento por Rancimat.

### Hipótesis

La calidad del biodiésel sintetizado por la reacción de transesterificación se rige por la estabilidad oxidativa de los aceites precursores.

## CAPÍTULO I

### ANTECEDENTES

Los principales energéticos como la gasolina, carbón, gas natural y diésel principales combustibles utilizados mundialmente proceden de fuentes no renovables; en su combustión generan altos contaminantes muy perjudiciales a la atmosfera. Para reducir estas emisiones contaminantes es necesario utilizar nuevas alternativas de combustibles y menos dañinos al medio ambiente como lo es el biodiésel (Rao *et al.*, 2010).

Las principales fuentes de materias primas para la obtención del biodiésel se pueden dividir en cultivos oleaginosos, que incluyen la soya, la canola, y árboles oleaginosos como la palma (Celestino *et al.*, 2020). Existen muchas alternativas de cultivos para la obtención de la materia prima de diferentes aceites vegetales para la producción de biocombustibles, el estudio de estos aceites es el objetivo principal para valorar el más óptimo y así reducir costos de producción, así como maximizar los porcentajes de la reacción, hallar alternativas para no usar cultivos comestibles demandados por la humanidad y reducir en gran parte la contaminación al ambiente (Ayadi *et al.*, 2016).

#### **1.1 Aceites como materia prima para el biodiésel**

Anteriormente Rudolf Diésel en la década de 1900 construyó un motor el cual fue impulsado por aceite de cacahuate. No obstante, en esa década, no se le dio gran interés a los biocombustibles por la idea de que los combustibles fósiles eran una fuente inagotable. En un discurso de 1912, Diésel dijo que “el uso de aceites vegetales como combustibles de motor puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden convertirse, en el transcurso del tiempo, tan importantes como el petróleo y los productos de alquitrán de hulla de la actualidad” (Kemp, 2006).

La producción de biodiésel (en adelante BD) a partir de aceites vegetales refinados ha sido ampliamente explorada; no obstante, esta estrategia genera inquietud debido a que, con el incremento a la demanda de biocombustibles y la

industrialización para la obtención de estos, se verá afectado el sector alimenticio ya que estos en su producción también requieren los mismos recursos que los cultivos para biocombustibles como lo son las tierras fértiles y el agua. Adicionalmente, algunos autores señalan que el costo más significativo para la generación de biodiésel es la materia prima pues representa aproximadamente un 75% y 88% del costo total. Para una rentabilidad de este producto es necesario minimizar estos costos (Demirbas,2008). Para esto, se han hallado materias primas alternativas (Tabla1.1), las cuales generen biodiésel con las mismas propiedades o similares a los producidos por aceites vegetales refinados, pero no compitan por tierras que son utilizadas para cultivos de uso alimenticio. Cabe mencionar que los residuos grasos animales como vegetales, son de entre las materias primas alternativas, las más económicas por su condición de residuo además con su reutilización se evita más contaminación hacia el medio ambiente (Sharma *et al.*,2008).

**Tabla 1.1.** Fuentes de materias primas para la elaboración del biodiésel (Ramírez *et al.*,2012).

Aceites vegetales convencionales	Aceites vegetales alternativos	Otros orígenes
Girasol Conola Soya Coco Palma	<i>Brassica carinata</i> <i>Cynara curdunculus</i> <i>Camelina sativa</i> <i>Crambe abyssinica</i> <i>Pogianus</i> <i>Jatropha curcas</i>	Semillas genéticamente alteradas Grasas origen animal Aceites de fritura usados Aceites producidos por microorganismos y microalgas

### 1.1.1 Aceites vegetales

Entre las materias primas más empleadas para la obtención del BD, tenemos las provenientes de los aceites de semillas o frutos oleaginosos como la canola y el girasol (Europa), la soya (USA), coco (Filipinas y palma (Malasia e Indonesia).Dependiendo de la adaptación y condiciones medio ambientales se presentan otras especies mucho mejor aclimatadas a las condiciones de cada país,

así estas especies son una mejor opción como cultivo energético en comparación que cultivos tradicionales como se muestra en la Tabla 1.1, llamados aceites vegetales alternativos (Restrepo y Vélez, 2008), destacados por no competir con los productos alimenticios.

### **1.1.2 Aceites y grasas animales**

Los aceites y grasas de origen animal (tejidos oleaginosos), como el sebo de los vacunos y de la industria avícola, pueden utilizarse como materia prima para obtener biodiésel. En comparación con los aceites vegetales, las grasas y aceites de origen animal son de costo más bajo, pero su disponibilidad comercial es más limitada por tratarse de subproductos de la industria cárnica y de la cadena alimentaria de la humanidad (Montenegro *et al.*,2012), aunado a las circunstancias de manejo previo a la producción del BD.

### **1.1.3 Aceites usados**

Los aceites de frituras usado tienen una ventaja sobre las demás alternativas como fuente en la obtención del biodiesel ya que es una fuente más económica, y con su reutilización se minimizan los costos de tratamiento como deshecho, no presenta grandes alteraciones y tiene un buen manejo para uso como biocombustible. Por otra parte, usar aceites usados causa dificultad logística ya que no presenta una trazabilidad y control de calidad debido a su condición de deshecho. (Restrepo y Vélez, 2008).

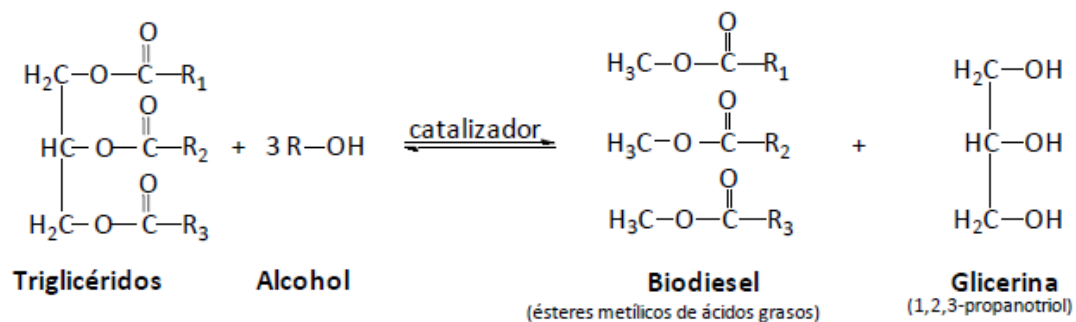
### **1.1.4 Aceites producidos por microorganismos y microalgas.**

Otras fuentes estudiadas para la obtención del biodiésel proviene de los aceites producidos por microorganismos (algas, bacterias y levaduras). Bacterias y levaduras del grupo llamado actinomicetos pueden sintetizar triglicéridos intracelulares equivalente en un 80%de peso seco, usando diferentes fuentes de carbono (aceites, alcoholes, ácidos orgánicos, azúcares entre otros) y manteniéndolas a específicas condiciones de cultivo (Kosa and Ragauskas,2011). Sin embargo, el uso de microorganismos como fuente alternativa para la producción del biodiésel es costoso por un consumo elevado de oxígeno. Por último, las microalgas son una mejor opción que las levaduras y bacterias, entre sus ventajas

tienen un crecimiento acelerado, se pueden cultivar en cualquier época del año y cultivarlas no necesita tierras arables ni agua limpia también se puede manejar la composición de lípidos a través de ciertos compuestos en su alimentación, finalizando tiene un más alto rendimiento que otros cultivos (Chen *et al.*,2011; Demirbas,2011).

## 1.2 Transesterificación

En la reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, produciendo ésteres (biodiesel) y glicerina, tal como se muestra en la reacción (Figura 1.1). Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio (Marchetti *et al.*, 2007).



**Figura 1.1.** Reacción de transesterificación de un aceite o grasa animal (Marchetti *et al.*, 2007).

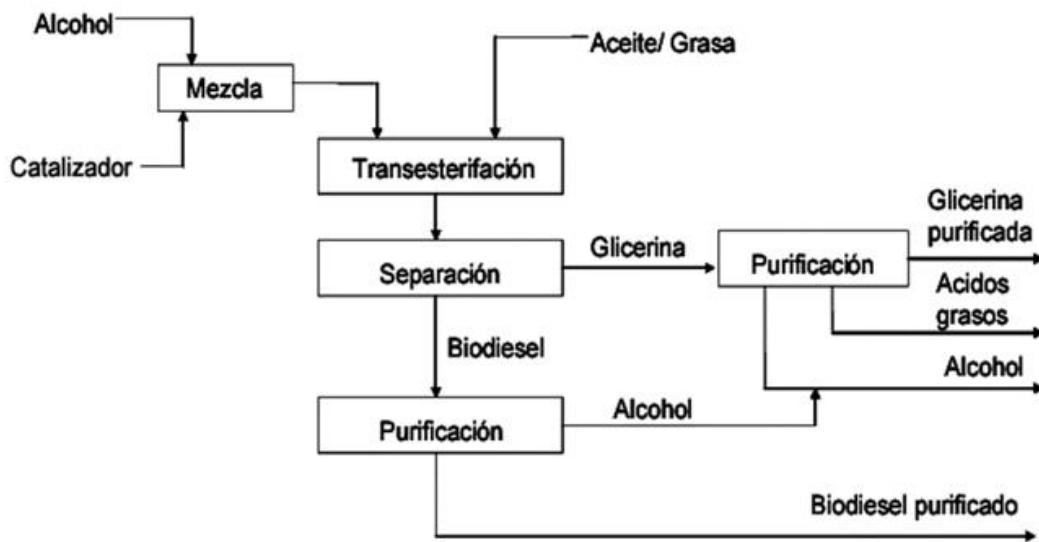
### 1.2.1 Etapas del proceso de obtención de biodiesel.

Obtención del BD por medio alcalina dividido en seis etapas principales básicas: Figura 1.2 (Agudelo y Benjumea, 2004).

- Primer paso se hará mezclar el alcohol y/o catalizador por medio de una agitación haciendo que el catalizador se disuelva en el alcohol, así sucesivamente se mezclara con el aceite. La reacción de mezclado es exotérmica.
- Durante la reacción de transesterificación el mezclado del alcohol-catalizador y el aceite, nuevamente se agitarán produciendo así un contacto

entre los compuestos químicos. La reacción se realiza a cierta temperatura y a presión atmosférica.

- Finalizando la reacción anterior da paso a una mezcla de glicerina y alquilésteres, utilizando el método de decantación se separarán dejándolos reposar por algunas horas. El compuesto más denso (glicerina) quedara en el fondo del recipiente.
- En el proceso de lavado la glicerina y el biodiésel se lavarán con agua, esto ayudara a quitarlos residuos de alcohol y jabones que se forman por reacciones secundarias. Se agrega algún ácido a los alquilésteres para su neutralización, en dados casos.
- El BD deberá someterse a un proceso de secado ya que puede contener agua de procesos anteriores. El secado se lleva a cabo a un tiempo y temperaturas dadas.
- Por último, la glicerina se someterá a una purificación para que pueda ser utilizada directamente ya que su alto contenido de alcalinidad, metanol y algunos ácidos grasos no permiten su uso.



**Figura 1.2.** Esquema global del proceso de obtención del BD (Agudelo y Benjumea, 2004).

### 1.2.2 Catalizadores

Entre los catalizadores usados para el proceso de obtención del BD se encuentran los homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

Catalizadores homogéneos, están en una sola fase puede ser líquida o gaseosa, y son solubles en el medio de reacción, mientras los catalizadores heterogéneos existen en dos fases y una superficie de contacto (Aracil, 2003).

Catalizadores homogéneos se dividen en ácidos fuertes: ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido sulfónico ( $HSO_3$ ), ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) y bases fuertes: hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metóxido de sodio ( $CH_3NaO$ ) y metóxido de potasio ( $CH_3KO$ ).

Catalizadores heterogéneos más usados: Resinas de intercambio aniónico, resinas de intercambio catiónico, óxidos metálicos (MgO, CaO), zeolitas, ácidos de Lewis (SnCl), catalizadores de titanio y catalizadores de zirconio.

Lipasas como la Candida Antarctica (Novozym 435) es de las más usadas como catalizadores enzimáticos (Aracil, 2003).

A continuación, se exponen las características, ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de catalizadores que pueden utilizarse en el sistema de obtención de biodiésel.

#### 1.2.2.1 Enzimáticos

Como catalizadores se emplean lipasas intracelulares y extracelulares, efectivos en las reacciones de transesterificación ya sea en medio acuoso o no.

Utilizando la lipasa como catalizador es mucho más sencillo recuperar la glicerina que utilizando ácidos y bases, sin necesidad de aplicar métodos complicados; asimismo, el contenido de ácidos grasos sueltos dentro del aceite no es un problema, ya que pueden transformarse completamente en ésteres metílicos. Otra gran ventaja es que la conversión realizada es muy parecida a la adquirida con procesos catalizados por ácidos o bases. Los valores de conversión con el uso de

lipasas como catalizador varían entre el 61% y el 100%, dependiendo del alcohol y el aceite utilizados.

El inconveniente de este catalizador es que los gastos son muy elevados. (Fukuda *et al.*, 2001).

### **1.2.2.2 Heterogéneos**

El uso de esta forma de catalizadores simplifica y hace que el método de purificación sea más barato, debido a la separación limpia de productos y reactivos, y también se deshace de los problemas de corrosión y remedio de los residuos líquidos (Kim *et al.*, 2004).

Los aspectos negativos de los catalizadores heterogéneos son la difícil manipulación de la temperatura para las reacciones exotérmicas, los límites del cambio de masa de los reactivos y productos, además de los requisitos de la elevada resistencia mecánica para el catalizador.

Los catalizadores heterogéneos de vez en cuando deben ser organizados y en esta técnica hay que tener suficiente cuidado para asegurar que los componentes de este tipo de catalizador, que consiste en: Especies activas, promotores físicos y promotores químicos, sigan sus rasgos (Barrera, 2006).

### **1.2.2.3 Homogéneos**

Catalizadores de mayor demanda en el uso a nivel comercial, debido a su bajo precio. Entre las ventajas de la catálisis homogénea se encuentran: la alta velocidad de respuesta, presiones bajas y temperatura leves y la utilización de casi todas las moléculas del catalizador dentro de la reacción. En cuanto al rendimiento ejecutado, es capaz de alcanzar hasta el 98%, dependiendo del aceite o grasa utilizada (Aracil, 2003).

Algunos inconvenientes, destacan la formación de jabones debido a la saponificación de los ácidos grasos, la necesidad de purificación y eliminación de los productos de la reacción y problemas de corrosión cuando se usan catalizadores ácidos (Aracil, 2003).

#### 1.2.2.4 Ácidos

Las reacciones catalizadas por un ácido dan lugar a altos rendimientos, sin embargo, tienen algunos inconvenientes en cuanto a que son mucho más lentas, ya que requieren temperaturas superiores a los 100°C y más de tres horas para alcanzar la conversión total (Schuchardt et al., 1998).

Una cantidad significativa de alcohol mejora la conversión de la respuesta de transesterificación en estándar, sin embargo, mientras se utilizan catalizadores ácidos, este exceso dificulta la recuperación de la glicerina, ya que las cantidades de alcohol utilizadas son bastante masivas en comparación con los diferentes tipos de catalizadores (proporciones de 30:1).

Habitualmente se usa el ácido sulfúrico para este tipo de catalizador, el 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sobre la proporción de aceite, es una suficiente cantidad para obtener una conversión del 99% con un tiempo de aproximadamente 50 horas (Marchetti et al., 2007).

Se sugiere hacer una esterificación a los ácidos grasos de los aceites cuando presentan una mayor cantidad de estos ácidos grasos libres (Journey to Forever, 2005).

#### 1.2.2.5 Básicos

En relación los catalizadores básicos son mayormente más rápidos en las reacciones a comparación del uso de catalizadores ácidos, teniendo un tiempo determinado ente una hora y una hora y media alcanzando reacciones de conversión de hasta un 98%, esto sometido a temperaturas por debajo de los 100°C (Meher *et al.*, 2004). Utilizados en la industria a mayor escala debido a las ventajas de sus reacciones rápidas y disminuyendo en gran medida la corrosión de los equipos (Ma. y Hanna, 1999).

Uno de los inconvenientes es la saponificación debido a grandes cantidades de ácidos grasos libres y agua. Una conveniente proporción del catalizador hará una

correcta neutralización de los ácidos grasos libres, pero un exceso o falta del mismo ocasiona la saponificación (Fukuda, *et al.*,2001).

Algo importante para el uso de los catalizadores por medio de una base es el porcentaje de ácidos grasos del aceite o grasa el cual contenga 5% puede ser neutralizada la reacción agregando una mayor cantidad del catalizador, pero para un mayor porcentaje del 5% se presentarán problemas ya que el jabón impide la división de los ésteres de metil de la glicerina y en el proceso de lavado del BD se concentran emulsiones.

Para estos casos de niveles altos de ácidos grasos libres es recomendable usar la catálisis acida (Gerpen, 2004).

Bases de mayor uso en la industria para el proceso de obtención del BD es el NaOH, KOH y CH<sub>3</sub>NaO.

Las ventajas del CH<sub>3</sub>NaO es que es mucho más activo y tiene reacciones de conversión arriba del 98% con tiempos de reacción por debajo de los 30 minutos y usándolos en pequeñas concentraciones (0.5%). Sus desventajas es el elevado precio, requiere la nula presencia de agua, lo cual no es factible para procesos ya industrializados comunes.

Por su parte los hidróxidos de sodio y potasio son mucho más accesibles en su precio, pero menos activos aun así estos pueden generar conversiones de reacción parecidas a la del metóxido aumentando la concentración en 1% o 2% (Schuchardt *et al.*,1998).

El NaOH es más fuerte que el KOH, por lo general se emplean cantidades similares, pero siempre más de KOH. El KOH es más fácil de utilizar y puede proporcionar fertilizantes de potasio como subproducto, si al final se neutraliza el producto con ácido fosfórico (Darnoko y Cheryan, 2000).

El problema del NaOH es que en ocasiones forma una masa pastosa, dificultando la separación de los productos. En cuanto al KOH éste se disuelve mejor en el metanol (Journey to Forever, 2006).

### 1.3 Normatividad

Existen parámetros ya establecidos que garantizan una buena calidad del producto BD, estos estándares de calidad se rigen por normas que se proporcionan a la industria y a quien la solicite, así mismo aplica para la compra y venta.

La estabilidad oxidativa es usada como parámetro para la evaluación de calidad del BD ya que al ser almacenado durante largo tiempo pierde gran parte de su calidad antes de ser usado.

Algunas normas establecidas en la evaluación del BD son: La norma UNE-EN 14214, dedicada a productos petrolíferos líquidos, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción, como requisitos y método de ensayo (EN 14214, 2013); la norma ASTM D6751 dedicada a la especificación de estándar para el componente de mezcla de combustible biodiésel (B100) para combustibles de destilación intermedia (ASTM D6751, 2020) y, la ISO 15607 dedicada a las especificaciones del biodiésel (B100) y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) (ISO15607, 2016). En estas normas figura la evaluación de la estabilidad oxidativa, es uno de los factores más importantes que afectan la aplicación y rendimiento de almacenamiento del BD.

Después de la reacción de la transesterificación el BD queda al margen de muchos factores que influyen es su calidad.

Factores como las características inertes de los ésteres de alquilo que componen el BD, el caso de que la transesterificación es una reacción escalonada, la influencia de compuestos ajenos y las diferentes situaciones de almacenaje del BD.

Estos factores mencionados influyen en el BD de varias formas dependiendo del origen de los ácidos grasos del combustible, es decir su materia prima usada.

El flujo en frío y la estabilidad a la oxidación son afectadas técnicamente por estos factores. Para tratar estos inconvenientes las normas ya establecidas para el BD marcan límites y ciertas especificaciones. En las normas de biodiésel, esto incluye la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751 (Sf) que se presenta en la Tabla 1.2. En la Unión Europea usada la EN 14214 (European

Committee for Standardization, en) comparativa presentada en la Tabla 1.3 (Knothe, 2010).

**Tabla 1.2.** Norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751 (Sf) (Knothe, 2010).

Propiedad	Límite		Unidad	Método de prueba
	Min	Max		
Punto de inflamación	93		°C	D 93
Control de alcohol Debe cumplir con una de las siguientes: 1. Contenido de metanol 2. Punto de inflamación	130	0.2	masa % °C	en 14110D93
Agua y sedimento		0.050	% volumen	D2709
Número ácido		0.50	mg KOH / g	D664
Ceniza sulfatada		0.020	% masa	D874
Corrosión lámina de cobre		No. 3		D130
Residuo de carbono		0.050	% masa	D4530
Viscosidad cinemática	1.9	6.0	mm <sup>2</sup> /s	D445
Número de cetano	47			D613
Punto de turbidez		Reporte	°C	D2500
Filtrabilidad de impregnado en frío		360	Segundos	Anexo A1
Estabilidad de oxidación	3		horas	en 14112
Glicerina libre		0.020	% masa	D6584
Glicerina total		0.240	% masa	D6584
Sodio y potasio, combinados		5	ppm (µg/g)	en 14538
Calcio y magnesio, combinados		5	ppm (µg/g)	en 14538
Azufre*		0.0015 0.05	% masa (ppm)	D5453
Contenido de fósforo		0.001	% masa	D4951
Temperatura destilación, Temperatura atmosférica equivalente, 90% recuperado		360	°C	D1160

\* Diferentes límites de azufre para S15 (15 ppm azufre) y S500 (500 ppm azufre combustible).

**Tabla 1.3.** Norma Europea para BD EN 14214 (European Committee for Standardization) (Knothe, 2010).

Propiedad	Límite		Unidad	Método de prueba
	Min	Max		
Contenido de éster	96.5			en 14103
Punto de inflamación	101		°C	en iso 2719 en iso 3679
Contenido de metanol		0.20	% (m/m)	en 14110
Contenido de agua		500	mg/kg	en iso 12937
Valor ácido		0.50	mg KOH / g	en 14104
Ceniza sulfatada		0.02	% (m/m)	iso 3987
Corrosión lámina de cobre	No. 1			en iso 2160
Residuo de carbono (10% residuo dist.)		0.30	% (m/m)	en iso 10370
Contaminación total		24	mg/kg	en 12662
Densidad a 15°C	860	900	kg/m <sup>3</sup>	en iso 3675 en iso 12185
Viscosidad cinemática	3.5	5.0	mm <sup>2</sup> /s	en iso 3104
Número de cetano	51			en iso 5165
Estabilidad de oxidación, 110°C	6		horas	en 14112
Glicerina libre		0.020	% (m/m)	en 14105 en 14106
Glicerina total		0.240	% (m/m)	en 14105
Contenido de monoglicéridos		0.80	% (m/m)	en 14105
Contenido de diglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Contenido de triglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Índice de yodo		120	g yodo / 100 g	en 14111
Contenido de ácido linolénico		12	% (m/m)	en 14103
Contenido de fame con ≥ 4 enlaces dobles		1	% (m/m)	
Metales Grupo I (Na + K)		5	mg/g	en 14108 en 14109 en 14538
Metales Grupo II (Ca + Mg)		5	mg/g	en 14538
Azufre		10	mg/kg	en iso 20846 en iso 20884
Contenido de fósforo		4	mg/kg	en 14107

Las diferencias que marcan un biodiésel de otro son la procedencia de origen de este, es decir de la materia prima que procede el aceite de obtención, es así que el BD tendrá diferentes características y propiedades en sus ésteres y ácidos grasos.

Las normas que regulan el BD enfocan a sus propiedades combustibles como la cantidad de ésteres de alquilo de ácidos grasos en el BD.

Estas características particulares de los combustibles(BD) abordan su viscosidad cinemática, estabilidad al oxidarse y número de cetano (nc). El nc refiere al momento que un combustible es inyectado y determinar el tiempo estimado para que alcance la ignición.

En general altos nc indicara la buena calidad de ignición y por lo tanto menores tiempos de retardo y viceversa,

El compuesto hexadecano (cetano) es tomado como un parámetro para verificar altos nc con un valor de nc-100 este determina la alta calidad de un cetano. El 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano (hmn) es otro parámetro establecido para verificar bajas calidades de nc, con un valor de nc-15 (Knothe, 2010).

Entre las propiedades de los cultivos oleaginosos es su alta viscosidad que se encuentra en su componente de triacilglicerol, es por eso que el BD se produce a través de estos. Esta viscosidad se verificará en las normas correspondientes como viscosidad cinemática. La norma ASTM D6751 tiene como margen una viscosidad para el BD de valor 1.9-6.0 mm<sup>2</sup>/s que es un espectro bastante amplio para favorecer el uso de múltiples y variados cultivos de materias primas para la producción del BD. Ejemplificando tenemos las siguientes viscosidades cinemáticas 4.38 (palmitato metílico), 5.85 (estearato metílico), 4.51 (oleato metílico), 3.65 (linoleato metílico) y 3.14 mm<sup>2</sup>/s (linolenato metílico) mientras que los ésteres de cadena más corta tienen viscosidad cinemática más baja (por ejemplo, laureato de metilo 2.43 mm<sup>2</sup>/s) (Knothe y Steidley, 2005).

La estabilidad oxidativa es utilizada para evaluar el tiempo de inducción (OIT) del BD este método utiliza una pequeña muestra del BD el cual es sometida a una temperatura de 110°C con un flujo de aire para acelerar el envejecimiento de la

muestra, los gases desprendidos son arrastrados por el flujo de aire a un recipiente con agua desionizada donde se mide continuamente la conductividad. El cambio brusco y repentino en el cambio de conductividad marca el tiempo de inducción que es usado en las normas. Las normas ASTM D6751 y EN 14214 utilizan este método descrito en EN 14112

Estas normas refieren distintos tiempos establecidos 3 horas en ASTM D6751, 6 horas en EN 14214. Esta variación puede no ser muy significativa ya que el oleato de metilo puro (2.79 h tiempo de inducción) no llega al tiempo mínimo de 3h especificado en ASTM D6751 (Knothe, 2008).

#### **1.4 Rancidez Oxidativa (autooxidación)**

La rancidez oxidativa es un fenómeno que afecta a los alimentos grasos y lípidos en general, oxidándolos de tal forma hasta su total oxidación de los compuestos más susceptibles, esta reacción se desata en cadena, acelerándose forma exponencial. Para desglosar este complejo proceso de la autooxidación se divide en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. En la etapa de iniciación desaparecen los sustratos de oxidación, pero en la propagación aparecen productos primarios de oxidación peróxidos e hidroperóxidos (Gómez *et al.*, 2020).

En la etapa de terminación los peróxidos e hidroperóxidos siendo compuestos muy inestables producen radicales libres, estos radicales libres reaccionan entre ellos generando nuevos compuestos secundarios de oxidación y mucho más estables. Estos compuestos pueden ser volátiles: aldehídos, cetonas y ácidos, o no volátiles como: dímeros, trímeros y polímeros, usual de los productos rancidificados (Villanueva *et al.*, 2013).

##### **1.4.1 Método Rancimat**

El método Rancimat es utilizado en la evaluación de la estabilidad oxidativa debido a su facilidad de manejo y reproducibilidad de resultados, que ha sido adoptado por

varios métodos, incluida AOCS Cd 12b-92, ISO 6886 y EN 14112. Es aplicable en general para grasas y aceites comestibles, así como para productos alimenticios que tengan más de un 15% de grasa. (Vidigal *et al.*, 2021)

#### **1.4.2 Parámetros medidos en el índice de estabilidad oxidativa (OIT)**

En la técnica Rancimat hay una serie de variables que deben especificarse para definir directamente el método empleado:

##### **-Temperatura**

Es el parámetro más importante. El Rancimat puede trabajar desde 50°C hasta 220 °C con una reproductibilidad de  $\pm 0.2$  °C. debe calibrarse esta temperatura con todas las posiciones del bloque termostático ocupadas, en las mismas condiciones de caudal de aire y de cantidad de muestra.

En grasas y aceites se trabaja entre 100°C y 130°, en este margen, las vías químicas de degradación difieren poco y prácticamente solo hace falta considerar el tiempo y estabilidad previsible, según la naturaleza del producto a analizar, con el fin de llevar a cabo la determinación de un número de horas no demasiado cortas, ya que se perdería precisión, ni demasiado largo, porque se demora la obtención del resultado, esto puede resultar costoso y se puede presentar problemas por evaporación del agua que se encuentra en la trampa.

Para casos específicos se recomienda obtener resultados que varíen entre 3 a 12 horas, ya que el margen de temperatura descrito y el tiempo de inducción se disminuirá en un factor de  $2 \pm 0.2$  por cada incremento de 10°C esto permite efectuar previsiones del tiempo de inducción (OIT) e interpretar los resultados expresados en diferentes temperaturas.

##### **-Caudal de aire**

La variación del caudal o flujo de aire solo influye en el tipo de gráfica, pero no en el resultado, ya que se puede trabajar a partir de un valor de 3 L/h por el canal, pero para facilitar la definición del punto se suele manejar un valor estable de 20 L/h en cada canal (Metrohm Application Bulletin No. 204).

### **-Cantidad de muestra**

Este tampoco será un factor crítico para el resultado, ya que siempre que el aire pueda burbujear correctamente a través de la grasa utilizar desde 2.5 g sería considerado una cantidad suficiente, pero por parámetro es recomendable de al menos  $3.0 \pm 0.1$ g (Metrohm Application Bulletin No. 204).

Al ser muestras en fase líquida a temperatura ambiente, es posible medir directamente con una pipeta Pasteur de plástico desechable para pesar la muestra directamente en el tubo donde se lleva a cabo la reacción; es recomendado para muestras líquidas pesar un aproximado de  $3.0 \pm 0.1$  g de la muestra.

Para muestras sólidas es recomendable que se pese 0.5 a 1.0 g de muestra y se someta a baño maría, pero al estar en el tubo donde se lleva la reacción, en contacto con una resistencia para dar temperatura, se hace el mismo efecto que el baño maría y se puede optimizar este paso (EN 14112, 2017 & Handbook 873).

Los parámetros que se manipulan van dependiendo de la fase en que se encuentre la muestra para el pesado de la misma, un flujo de aire suministrado que es recomendable usar es de **20 L/h** y un rango de temperatura que influye por el punto de ebullición y la temperatura en el ambiente donde se trabaje; otro de los parámetros que suele considerarse para investigación es la sensibilidad que presenta el análisis y la solución de medición de la conductividad (agua desionizada), en la Tabla 1.4 se puede observar un resumen de los parámetros primordiales para el método Rancimat.

<b>Parámetros</b>	
Peso de la muestra	Líquida 3.0 ± 0.1 g
	Sólida 0.5 a 1.0 g
Solución de medición (Agua desionizada)	60 mL
Temperatura	80 a 160 °C
Flujo de gas	20 L/h
Evaluación de sensibilidad	1.0

**Tabla 1.4.** Parámetros resumidos para aplicar el método Rancimat (Elaboración propia).

### 1.5 Espectrofotometría de Infrarrojo (FTIR-ATR)

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

La FTIR-ATR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). O sea que, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional.

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo (Tabla 1.5) (Piqué y Vázquez, 2012).

<b>Número de onda para diferentes longitudes en el infrarrojo.</b>	
<b>Infrarrojo</b>	<b>cm<sup>-1</sup></b>
Lejano	10 a 650
Mediano	650 a 4000
Cercano	4000 a 12500

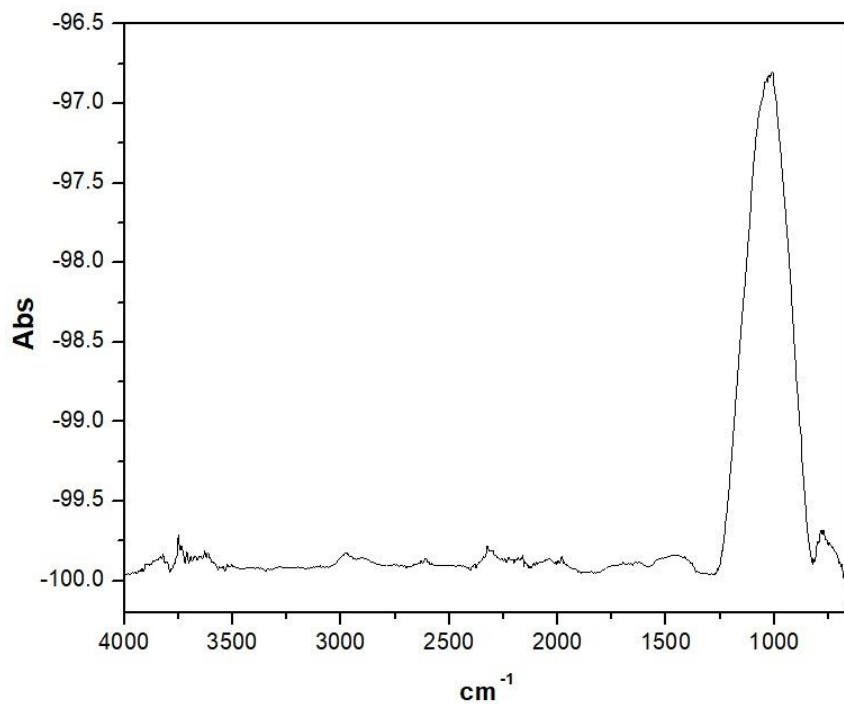
**Tabla 1.5.** Número de onda para diferentes longitudes en el infrarrojo (Gomez,2008)

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la IR (Piqué y Vázquez, 2012).

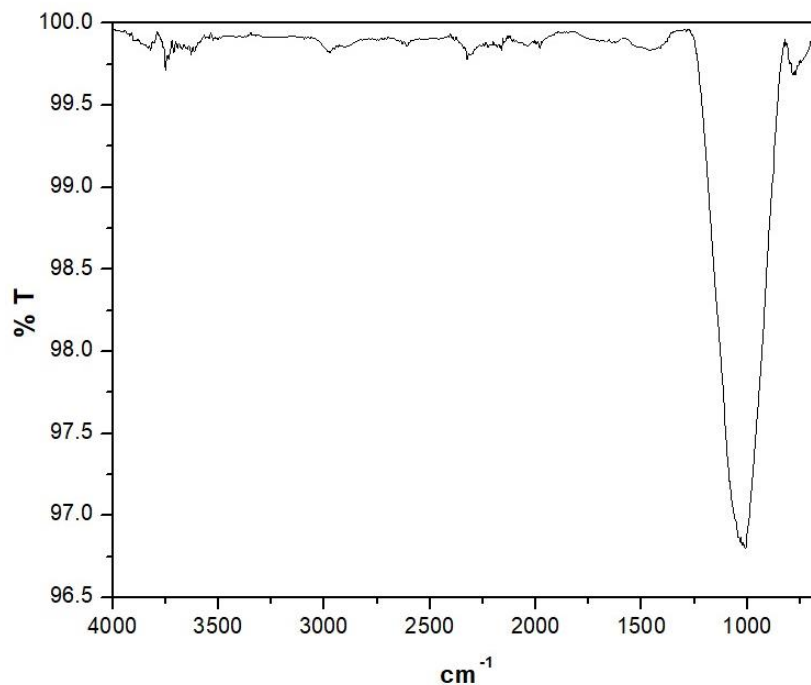
La relación entre la radiación infrarroja (IR) y la muestra examinada está presente en el espectro IR. En las gráficas del IR se componen por bandas y/o picos, la coordenada de las "X" representan los valores de la longitud de onda del IR mediano que puede estar dado en número de onda (cm<sup>-1</sup>) o en longitud de onda (nanómetros). En las coordenadas de las "Y" representan valores de la intensidad de absorción o transmisión.

Las diferentes vibraciones de las moléculas se manifiestan en las gráficas del espectro del IR como picos. Así se puede afirmar que los estados excitados de las

moléculas cuando se hace un barrido en todos los intervalos de longitudes de onda en el IR mediano es la representación del espectro del mismo (Cortez,2017).



**Figura 1.3.** Absorción [% A] *versus* número de onda [cm<sup>-1</sup>] espectro IR en absorbancia (Piqué y Vázquez, 2012).



**Figura 1.4.** Transmisi3n [% T] *versus* n3mero de onda [cm<sup>-1</sup>] espectro IR en transmitancia (Cortez, 2017).

En el siguiente an3lisis de las diferentes longitudes de onda con respecto a la regi3n entre 4000 y 1400 cm<sup>-1</sup> son de gran beneficio para poder identificar las mol3culas de origen org3nico o grupos funcionales que pueden estar presentes en el compuesto.

En la regi3n del rango de 1400 y 600 cm<sup>-1</sup> es conocida como la regi3n de las huellas dactilares porque la absorci3n de energ3a infrarroja de cada compuesto es muy caracter3stico e individual; es tambi3n una zona compleja ya que es recurrente las combinaciones vibracionales de estiramiento y flexi3n.

En un compuesto a analizar puede haber m3s de un grupo funcional (tienen uni3n at3mica), este grupo funcional da caracter3sticas singulares al compuesto ya sean en su estructura y propiedades f3sico-qu3micas (Cortez,2017).

En la Tabla 1.6 se muestran diferentes ejemplos, para familias de compuestos que tienen oxígeno en su estructura, y que absorben radiación infrarroja.

Número de onda	(cm <sup>-1</sup> )	Asignación
		<i>Alcohol y fenoles</i>
3600		Estiramiento O-H del alcohol
3550-3500		Estiramiento O-H del fenol
1300-1000		Estiramiento C-O
		<i>Éteres</i>
1100		Estiramiento C-O-C
		<i>Aldehídos y cetonas</i>
2900-2700		Estiramiento C-H del aldehído
1740-1720		Estiramiento C=O del aldehído alifático
1730-1700		Estiramiento C=O de la cetona alifática
1720-1680		Estiramiento C=O del aldehído aromático
1700-1680		Estiramiento C=O de la cetona aromática
		<i>Éteres</i>
1750-1730		Estiramiento C=O alifático
1730-1705		Estiramiento C=O aromático
1310-1250		Estiramiento C-O aromático
1300-1100		Estiramiento C-O alifático
		<i>Ácidos carboxílicos</i>
3300-2500		Estiramiento O-H
1700		Estiramiento C=O
1430		Flexión C-O-H en el plano
1240		Estiramiento C-O
930		Flexión C-O-H fuera del plano
		<i>Anhídridos</i>
1840-1800		Estiramiento C=O
1780-1740		Estiramiento C=O
1300-1100		Estiramiento C-O

**Tabla 1.6** Familias de compuestos que tienen oxígeno en su estructura (Cortez,2017).

El instrumento donde se hace interacción de una muestra y la energía de radiación infrarroja es conocido como espectrofotómetro de infrarrojo.

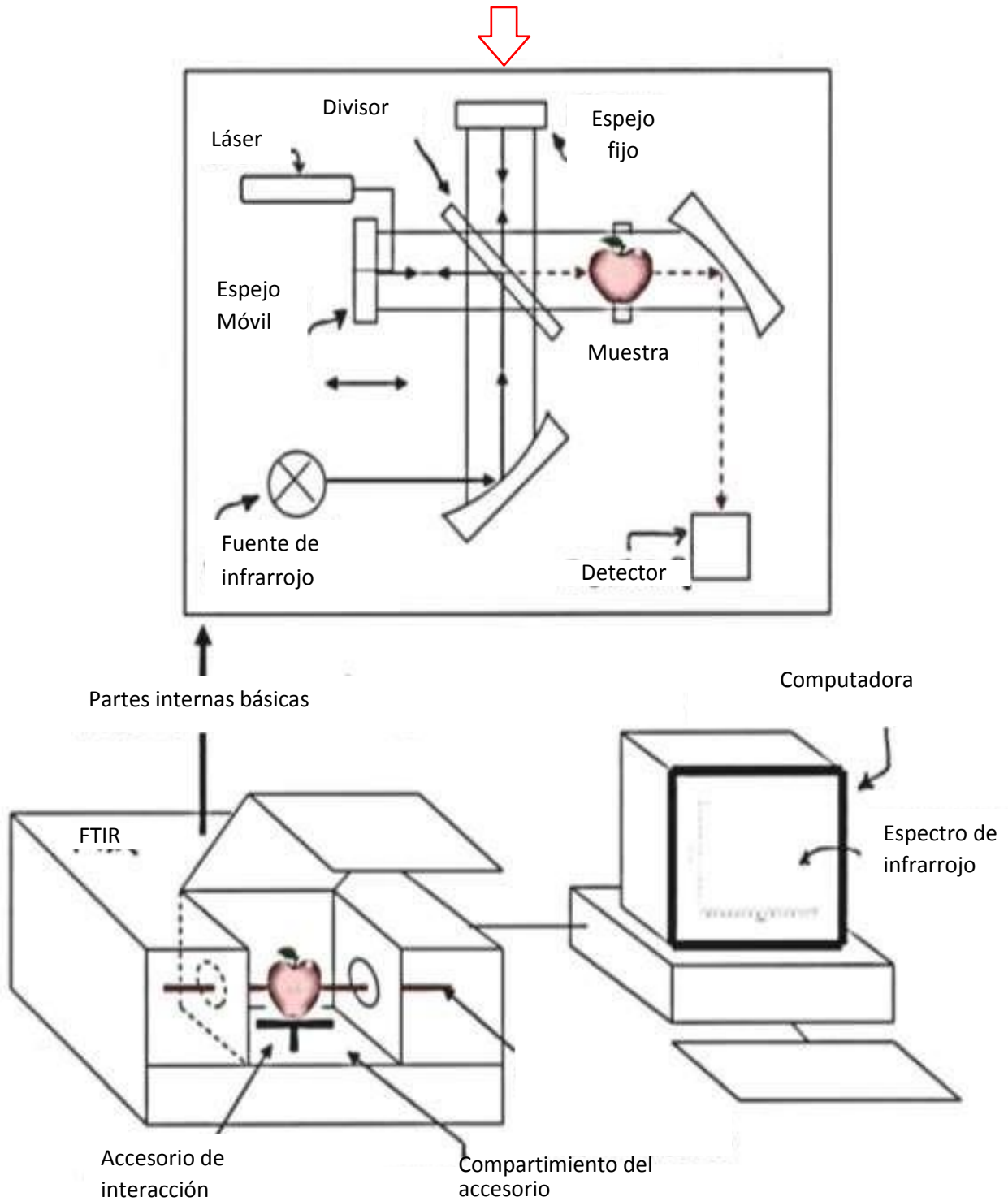
En la actualidad estos instrumentos son también conocidos como espectrofotómetros de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR (Fourier Transform Infrared).

En la Figura 1.5 se pueden observar los componentes más importantes de un espectrofotómetro de infrarrojo.

Este equipo funciona de la siguiente manera: la energía de radiación infrarroja procedente de una fuente es dividido por el divisor el cual manda un haz al espejo móvil y otro al espejo fijo, al final estos dos haces reúnen de dos maneras distintas: constructiva o destructivamente.

El interferograma es una señal detectada por un espectrofotómetro de IR, con ayuda del algoritmo de la transformada de Fourier a través de métodos computacionales (hardware y software), se han beneficiado prácticamente todas las áreas de conocimiento ya que al utilizar este método se ha podido avanzar en cada especialidad y a su continuo desarrollo (Cortez, 2017).

Figura1.5. Representación de un espectrofotómetro de infrarrojo (Cortez,2017).



### **1.5.1 Técnicas de interacción**

En este apartado se abordan las técnicas de interacción más usadas en la espectrometría, estas técnicas fueron creadas con la intención de que la muestra dependiendo de sus diferentes formas físicas tenga una mejor interacción con la radiación infrarroja incidente.

#### **1.5.1.1 ATR**

La técnica de reflexión total atenuada o ATR (Attenuated Total Reflexion) es de las más conocidas y más usadas actualmente. Esta técnica ha sido muy versátil ya que en un principio solo era para muestras líquidas ahora también sea diseñado para muestras en polvo así también para el análisis de propiedades superficiales de sólidos o películas.

La mecánica de esta técnica consiste en la penetración del haz de forma atenuada a una cierta distancia de la muestra.

#### **1.5.1.2 Reflexión difusa**

Técnica de reflexión difusa también llamada DRIFT, la utilización de esta técnica se hace para muestra en polvo mezclándola homogéneamente con un polvo de bromuro de potasio (KBr) este polvo no causa ninguna interferencia en la señal del espectro infrarrojo a analizar.

#### **1.5.1.3 Transmisión**

Esta técnica de transmisión es de las más antiguas, y acepta todo tipo de muestras no importando la forma física que presenten.

El dispositivo que utiliza para sujetar la muestra en cuestión se le conoce como sujetador de películas siendo uno de los más sencillos ya que en el mercado se dispone de dispositivos más complejos. La mecánica de esta técnica es lograr que el haz de luz traspase a la muestra de manera total.

El accesorio de transmisión es utilizado para estudiar películas poliméricas. También, es común preparar pastillas de un espesor delgado, donde la muestra en

polvo se dispersa en una matriz a base de KBr. Las pastillas se preparan en una prensa apropiada para ello (Cortez, 2017).

### **1.6 Determinación de la densidad**

La densidad es una de las propiedades básicas de cualquier líquido, la cual se define como la masa por unidad de volumen, de los cuales existen diversos métodos de determinación de esta propiedad, entre los cuales el método del picnómetro ofrece cierta sencillez efectiva.

## Bibliografía

- [1] Agudelo J., Benjumea P. (2004) Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: Aspectos de su obtención y utilización.
- [2] Aracil J. (2003) Proceso de producción de biodiesel, materias primas y alternativas. Universidad Complutense de Madrid.
- [3] ASTM D6751 (2020) Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM).
- [4] Ayadi M., Sarma S., Pachapur V., Brar S. & Cheikh R. (2016). History and global policy of biofuels. *Green Energy and Technology*, 1-14.
- [5] Barrera D. (2006) Evaluación de las propiedades de superficie del óxido de zinc y su actividad catalítica en la transesterificación de aceite de palma con metanol. Universidad de los Andes.
- [6] Celestino K., Manuel A. & João P. (2020). Síntese do biodiesel a partir do óleo de mufuko por transesterificação. *Tecnología Química*, 40(1), 35-51.
- [7] Chen, C. Y., Yeh, K. L., Aisyah, R., Lee, D. J., & Chang, J. S. (2011). Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresource technology*, 102(1), 71-81
- [8] Cortez, P. M. (2017). Espectroscopia de infrarrojo para todos. Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, AC.
- [9] Darnoko D., Cheryan M. (2000) Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAOCs*. Vol, 77, nº 12. (2000).
- [10] Demirbas, A., & Biodiesel, A. (2008). A realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer-Verlag. ISBN, 10, 1846289947.
- [11] Demirbas, M. F. (2011). Biofuels from algae for sustainable development. *Applied energy*, 88(10), 3473-3480.
- [12] EN 14112 (2017). Determinación de la estabilidad frente a la oxidación, ensayo de oxidación acelerada. Asociación Española de Normalización. (UNE).

- [13] EN 14214 (2013). Productos petrolíferos líquidos - Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción - Requisitos y método de ensayo. Asociación Española de Normalización (UNE).
- [14] Fukuda H., Kondo A., Noda H. (2001) Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. JOURNAL OF BIOSCIENCE AND Bioengineefxng Vol. 92, No. 5,405-416. (2001)
- [15] Gerpen J. (2004) Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology
- [16] Gomes, A., Thaís, L., Galvan, D., De Macedo, F., Borsato, D., Di E. (2020). Thermal-oxidation study of biodiesel by proton nuclear magnetic Resonance (1H NMR). Fuel, 274(2020):117833.
- [17] Gómez H., "Evaluación del curado de resinas fenólicas tipo novolaca modificadas con lignina por espectroscopia infrarroja", Universidad Pontificia Bolivariana, 2008.
- [18] Handbook 873. (873 Biodiesel Rancimat, Manual)
- [19] ISO 15607 (2016). Biodiesel (B100) – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Specification, Bureau of Indian standards (BIS).
- [20] Kemp, W. H. (2006). Biodiesel: basics and beyond: a comprehensive guide to production and use for the home and farm. Tamworth, Ont.: Aztext Press.
- [21] Kim H., Kanga B., Kim M., Park Y., Kim D., Lee J., Lee K. (2004) Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today 93–95 (2004) 315–320
- [22] Knothe, G. (2008). Designer biodiésel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. Energy Fuels. 22: 1358-1364.
- [23] Knothe, G. (2010). Calidad del combustible Biodiesel y la norma ASTM. *Revista Palmas*, 31(especial,), 162-171.
- [24] Knothe, G.; Steidley, KR. (2005). Kinematic viscosity of biodiésel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. Fuel. 84: 1059 1065.
- [25] Kosa, M., & Ragauskas, A. J. (2011). Lipids from heterotrophic microbes: advances in metabolism research. Trends in biotechnology, 29(2), 53-61.

- [26] Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1), 1-15.
- [27] Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 11(6), 1300-1311.
- [28] Meher L.C., Vidya D., Naik S.N. (2006) Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10: 248–268
- [29] Metrohm Application Bulletin No. 204. Oxidation stability of oils and fats. Rancimat method.
- [30] Montenegro Mier, M. A., Sierra Vargas, F. E., & Guerrero Fajardo, C. A. (2012). Producción y caracterización de biodiésel a partir de aceite de pollo. *Informador Técnico*, 76.
- [31] Narayana, G., Ramadhas, A., Nallusamy, N., Sakthivel, P. (2010). Relationships among the physical properties of biodiesel and engine fuel system design requirement. *International*.
- [32] National Renewable Energy Laboratory Biodiesel (2009). Handling and Use Guide (4a), Technical Report TP-540-43672, Springfield, VA .
- [33] Piqué, T. M., & Vázquez, A. (2012). Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento. *Concreto y cemento. Investigación y desarrollo*, 3(2), 62-71.
- [34] Ramírez, I. E. M., Vela, N. A. C., & Rincón, J. J. (2012). Biodiesel, un combustible renovable. *Investigación y ciencia*, 20(55), 62-70
- [35] Rao G., Ramadhas A., Nallusamy N. & Sakthivel P. (2010). Relationships among the physical properties of biodiesel and engine fuel system design requirement. *International Journal of Energy and Environment*. 1(5), 919-926.
- [36] Restrepo, J. A. H., & Vélez, J. A. (2008). Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un combustible (Biodiesel) (Doctoral dissertation, Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Especialización en Logística Empresarial).

- [37] Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.
- [38] Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S.N., (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87: 2355-2373.
- [39] Vidigal, I., Siqueira, A., Melo, M., Giordani, D., Da Silva, M., Cavalcanti, E., Ferreira, A. (2021). Applications of an electronic nose in the prediction of oxidative stability of stored biodieselderived from soybean and waste cooking oil. *Fuel*, 284(2021): 119024.
- [40] Villanueva, E., Castillo, D., Rodríguez, G. (2013). Influencia de los parámetros Rancimat sobre la determinación del índice de estabilidad oxidativa del aceite de *Sesamum indicum* L., *Scientia Agropecuaria*, 4(3): 173-180.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

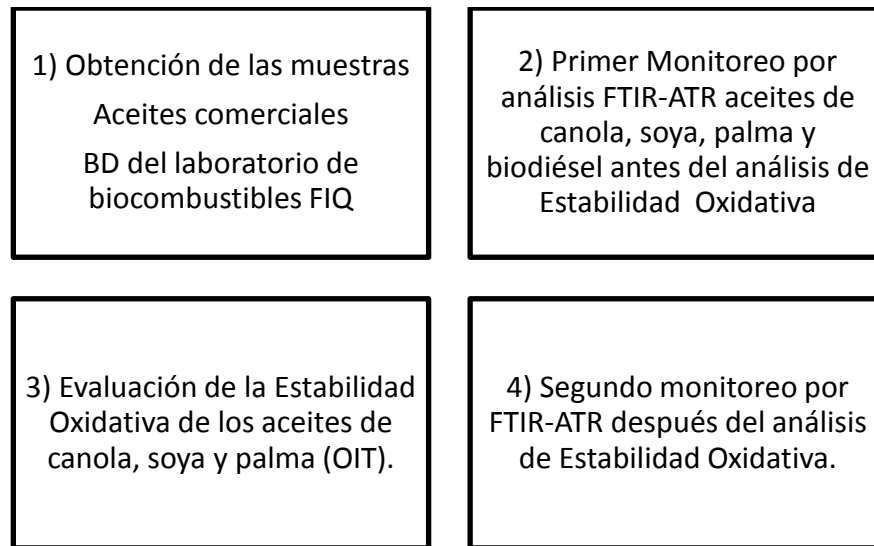
El procedimiento experimental para evaluar la estabilidad oxidativa de los aceites de canola, soya y palma inició con la valoración de parámetros de calidad en la producción de biodiésel, en el que se describen los equipos, material y reactivos utilizados, así como los métodos empleados para la caracterización.

Tomando las técnicas de caracterización para obtener información referente a características físicas y químicas tanto del material de percusión y la calidad de cada una de las muestras de biodiésel en transesterificación con diversos aceites, es tal que se llevó a cabo el monitoreo por análisis de Espectroscopias de Infrarrojo (FTIR-ATR) del BD para observar el cambio ocurrido del antes y después de una prueba de oxidación por el método Rancimat y finalmente estimar los tiempos de inducción a la oxidación (OIT) de la estabilidad oxidativa siguiendo la Norma europea EN 14112:2017 para el método Rancimat.

Las tres muestras de biodiésel aportadas por el Laboratorio de Biocombustibles de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y el Laboratorio de Análisis Instrumental de la BUAP, previamente se etiquetaron con referencia al aceite de origen (BD Soya, BD Canola y BD palma), las cuales fueron producidas a partir de una síntesis de transesterificación con los aceites de soya, canola y palma con metanol.

A los biodiéseles obtenidos en los procedimientos descritos, se les realizaron pruebas de densidad, estabilidad oxidativa y análisis por espectroscopia de infrarrojo.

La metodología que se desarrolla en el tema de tesis se ejemplifica en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema general de la metodología (Nota: elaboración propia).

Se llevó a cabo el monitoreo por análisis FTIR-ATR del aceite de soya, canola y palma de marcas comerciales, así como del biodiésel para observar el cambio ocurrido del antes y después de una prueba de oxidación por el método Rancimat y finalmente estimar los tiempos de inducción a la oxidación (OIT) de la estabilidad oxidativa siguiendo la Norma europea EN 14112:2017 para el método Rancimat.

## 2.1 Evaluación de la Estabilidad Oxidativa

Este análisis se realizó en un equipo de instrumentación conocido como Rancimat, este método es una prueba de aceleración de envejecimiento o vida de un producto que contenga aceites o grasas dentro de su composición (Contreras 2015), este método parte de la aplicación clásica en oxidación o rancidez de aceites y grasas, donde el resultado es el tiempo de inducción característico de la resistencia a oxidarse. Las muestras se colocaron a condiciones elevadas de temperatura que van desde la temperatura ambiente hasta los 180°C y en puesta con un flujo de aire de 20 L/h a través de una solución de medición de la conductividad, el tiempo que se necesita para llegar al punto de inflexión que produce la gráfica que está

representada por la conductividad en función del tiempo es conocido como tiempo de inducción (OIT) (Aguilar *et al.*, 2015).

El modelo del equipo que se empleó en este análisis es un 873 Biodiésel Rancimat de la marca Metrohm, siguiendo la Norma Europea EN 14112:2017 correspondiente a la metodología del uso y preparación de muestras para el análisis. Los parámetros que se manipularán serán: el peso de la muestra en fase líquida de  $3.0 \pm 0.1$  g, una temperatura de calentamiento constante de 110 °C, un caudal de gas (Aire) de 20 L/h y un límite de 60 mL agua desionizada, en donde se encuentra el electrodo que mide la conductividad.



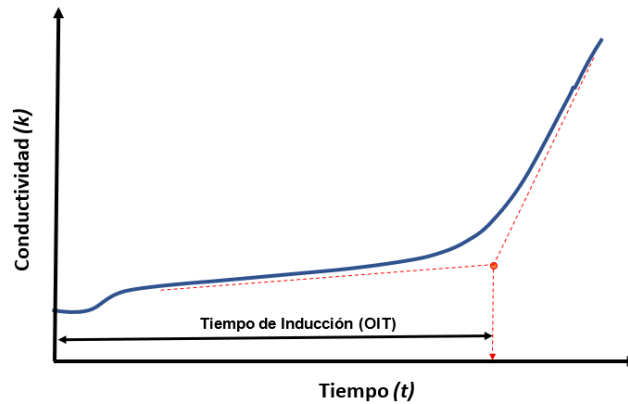
**Figura 2.2.** Equipo 873 Biodiesel (Handbook 873)

## 2.2 Interpretación de los datos

La interpretación de los datos se puede dar a partir del método gráfico a partir de la segunda derivada, además se puede tener razón cercana del tiempo estimando de acuerdo con la temperatura y los tiempos típicos que presentan los aceites a usar para la fabricación, esto a partir de las referencias que se estén tomando para el estudio (EN 14112,2017 & Handbook 873).

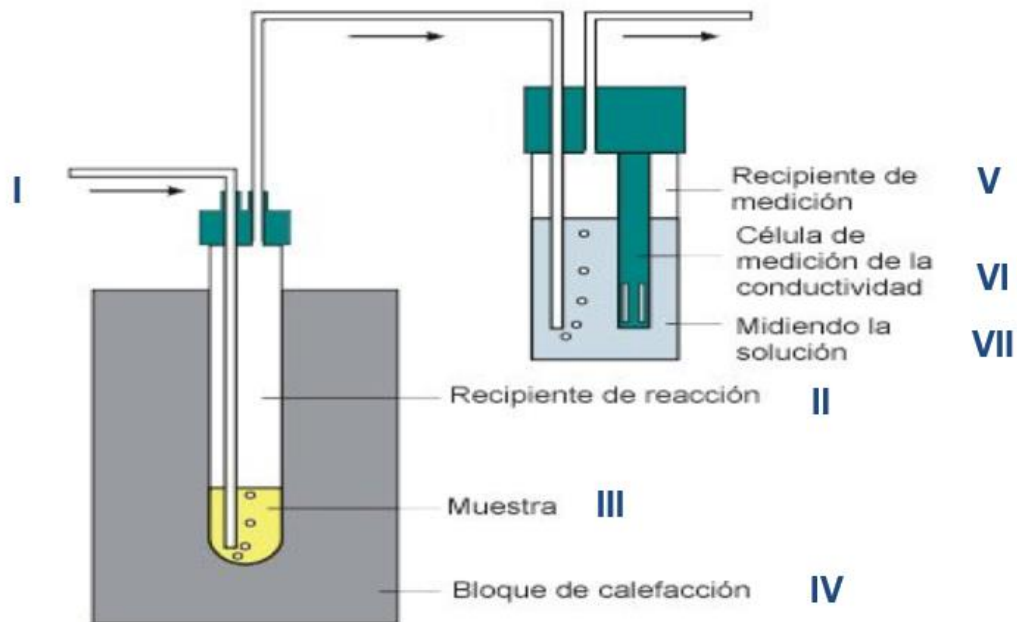
### 2.3 Determinación por método gráfico

El método gráfico nos dice que para identificar el tiempo inducción se representa con el punto de interacción de las tangentes a las dos extremidades de la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Grafica para determinar el tiempo de inducción (Handbook 873).

En la Figura 2.4, podemos observar los componentes básicos a considerar en el montaje, monitoreo y control del equipo abordado para el correcto funcionamiento.



**Figura 2.4** Componentes clave del equipo Rancimat (Handbook 873).

- I. Entrada de aire
- II. Recipiente de reacción
- III. Muestra
- IV. Bloque de calefacción
- V. Recipiente de medición
- VI. Célula de medición de la conductividad
- VII. Solución de absorción (Agua desionizada)

#### **2.4 Análisis de las muestras**

- A) El acondicionamiento del equipo se inicia con verificar que el equipo 873 Biodiésel Rancimat se encuentre conectado a una corriente de alimentación de 110 V, seguido la verificación de que las mangueras y conectores se encuentren limpios y sin alguna fractura la cual puede disminuir el flujo de aire suministrado.
- B) En los recipientes donde se lleva a cabo la medición de la conductividad, es necesario agregar 60 mL de agua desionizada a los vasos, tapar y conectar la manguera en la entrada (IN), verificando que la salida (OUT) se encuentre libre.
- C) Una vez agregado los  $3.0 \pm 0.1$  g de muestra en los tubos de muestra, tapar e introducir el capilar a la entrada conectándolo con la manguera del flujo de aire, conectar a la salida del tubo de muestra la manguera a la entrada del filtro y por último conectar la salida del filtro a la entrada (IN) del vaso de lectura.
- D) Después de adicionar las muestras en los tubos donde se lleva a cabo la reacción, se procede a preparar el método aplicado en el software donde se especifican las variables a considerar en el proceso que son temperatura y flujo de aire especificadas en los parámetros.
- E) Se procede a encender el bloque de calentamiento donde se encuentre colocado el tubo que contiene la muestra (lo ácidos orgánicos volátiles irán incrementando la conductividad del agua desionizada), para luego dar inicio

con el análisis una vez alcanzada la temperatura y flujo de aire establecidos anteriores.

- F) Posterior para realizar el paro del análisis, apagamos tanto el bloque de calentamiento como la bomba para el flujo de aire.
- G) Por último, se hace la interpretación de los datos generados, el equipo Rancimat genera un gráfico de conductividad vs. tiempo y determina el punto de inflexión de la curva de conductividad, a este punto se le define como tiempo de inducción (OIT).

## **2.5 Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)**

Para hacer la identificación de los grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo en el monitoreo del antes y después de la determinación de la estabilidad oxidativa se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con un accesorio de ATR, de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, del cual se utilizará 20 mg de muestra sin tratamiento previo. Para ello también se tendrá en cuenta la longitud de onda del equipo, siendo la región media del infrarrojo que va de los  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  en porcentaje de transmitancia (%T) para la obtención de espectros como parte de la determinación de los grupos funcionales presentes (Contreras, 2015).



**Figura 2.5.** Equipo de espectroscopia PERKINS Perkin Elmer SPECTRUM ONE FTIR (tomado de <https://es.bimedis.com/a-item/equipo-de-espectroscopia-perkins-perkin-elmer-spectrum-one-ftir-1476541>)

## 2.6 Densidad

Para este análisis se procedió hacer a través de tres determinaciones gravimétricas, es decir se determinó tres veces la masa con una balanza analítica y la división entre el volumen del picnómetro a una temperatura controlada de 25°C para la obtención de las densidades iniciales a la prueba de estabilidad.

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 biodiésel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces. De otra manera depende de su pureza, ya que disminuye con contaminantes de baja densidad como el metanol o gomas (Mittelbach & Remschmidt, 2004, Canakci & Sanli,2008).

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

Para la densidad la norma europea EN 14214 establece un intervalo permitido entre 860 – 900 kg/m<sup>3</sup>.

## Bibliografía

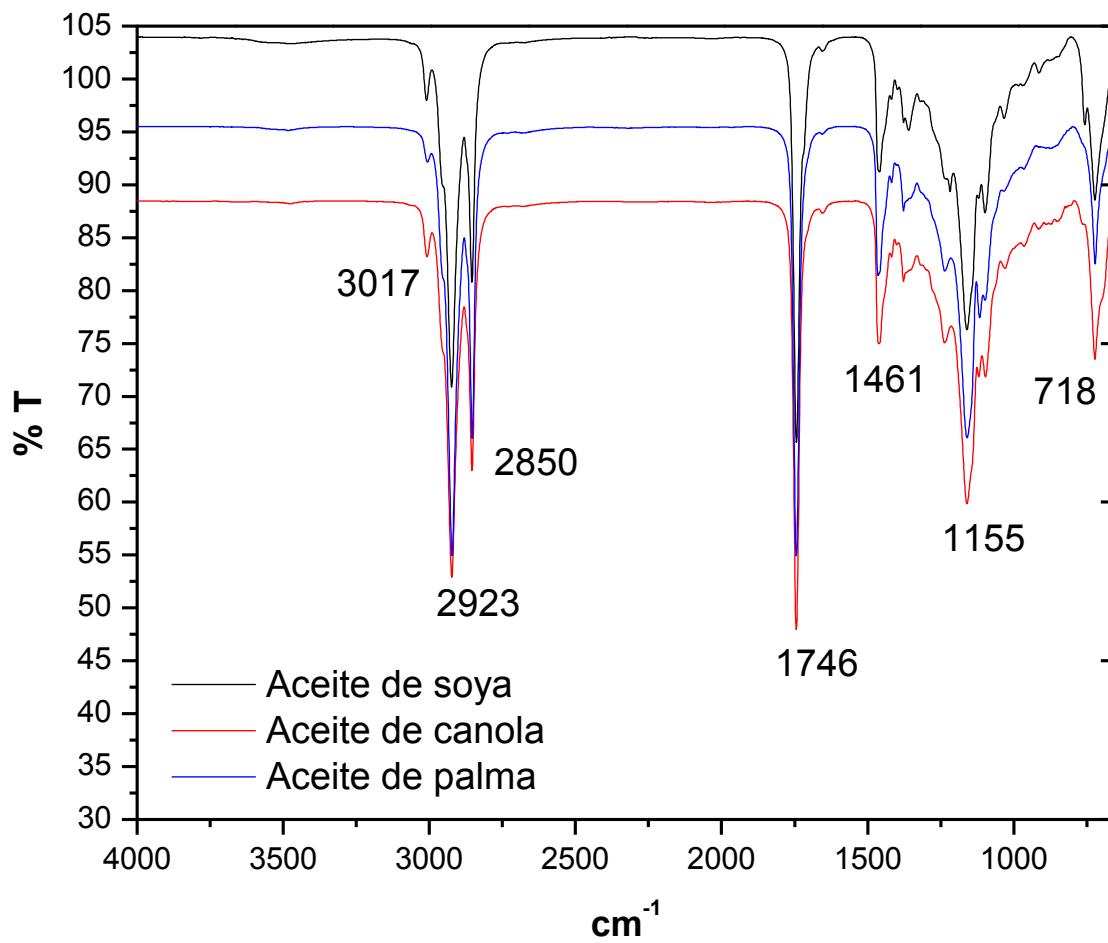
- [1] Aguilar A. C., Rodríguez K., González C. S., Ríos A. L. (2015): Evaluación de la Estabilidad Oxidativa del Biodiesel *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) mediante el uso de Antioxidantes Sintéticos y Biodiesel de Palma. *Información Tecnológica*, 26(2), 51-60.
- [2] Canakci, M., Sanli, H. (2008) Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35 (5): p. 431-441.
- [3] Contreras Tello H. (2015). Refractometría de medios homogéneos fundamentos, instrumentación y aplicaciones (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [4] EN 14112 (2017). Determinación de la estabilidad frente a la oxidación, ensayo de oxidación acelerada. Asociación Española de Normalización. (UNE).
- [5] Handbook 873. (873 Biodiesel Rancimat, Manual).
- [6] Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) Biodiesel - The comprehensive handbook. 1st ed. Graz: Mittelbach, M. p.
- [7] Pasqualino, J. (2006) *Cynara Cardunculus* as an alternative crop for biodiesel production. Universitat Rovira i Virgili: Tarragona, Spain.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentaran los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología establecida en el capítulo 2.

#### 3.1 Espectros de FTIR-ATR de aceites y BD



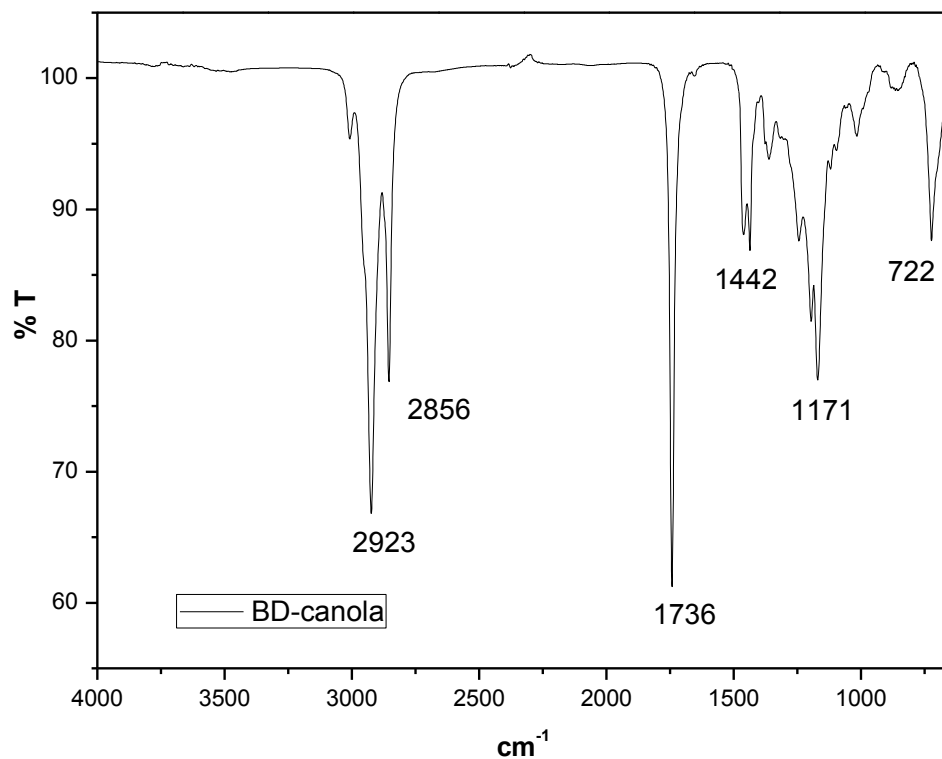
**Figura 3.1** Espectro de FTIR-ATR de aceite de soya, canola y palma.

Un número de onda de 3000-2200  $\text{cm}^{-1}$  nos indica la presencia de ácidos carboxílicos (señales de 1400-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) como lo sería el ácido oleico presentes en diversos porcentajes en los aceites utilizados para la generación de BD (señales formadas por los puentes de hidrógeno), en números de banda por encima de los 3000  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de compuestos insaturados como alquenos, por lo tanto, la banda de 3017  $\text{cm}^{-1}$  tenemos el enlace doble carbono no saturado.

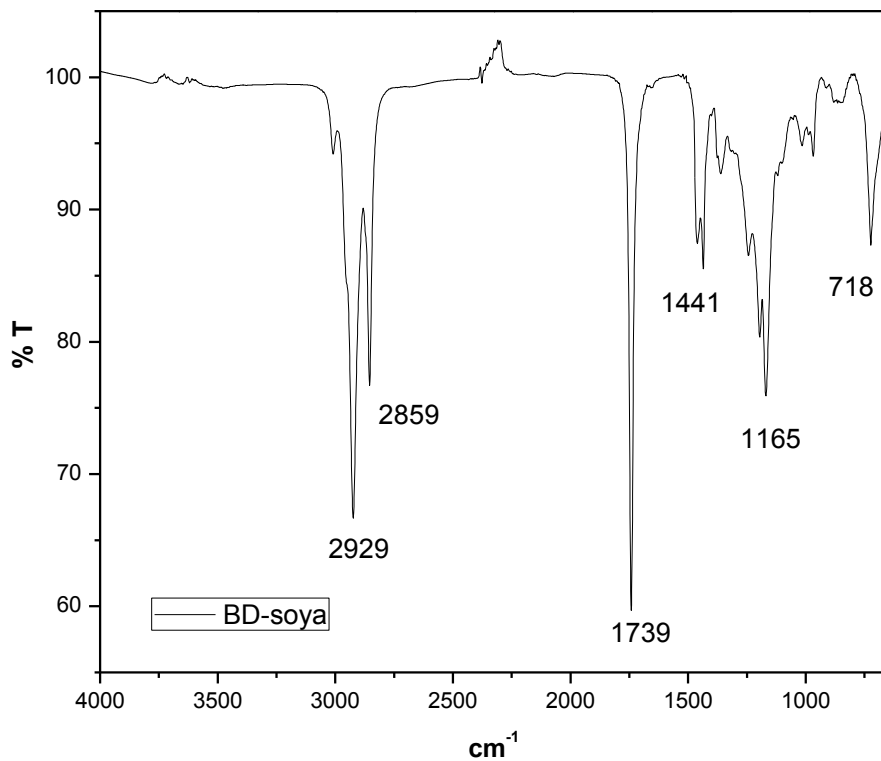
Los números de onda correspondientes a 3000-2800 (2 o 3 bandas) nos indica enlaces de carbono-hidrógeno  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  (2923  $\text{v}_{\text{as}}$  y 2850  $\text{v}_{\text{s}}$  correspondientemente) y se confirma en el espectro de 1475-1445, nuestro espectro de FTIR-ATR mostró un valor de 1461  $\text{cm}^{-1}$ , que es generado por la vibración deforme del enlace  $\text{CH}_2$  (tijera) además de la presencia de un grupo metilo. El valor de 1746 es generado por el enlace carbonilo presente en los ácidos carboxílicos y el valor de 1155 por el enlace carbono-oxígeno del mismo grupo anteriormente mencionado.

Las cadenas con más de 4 enlaces  $\text{CH}_2$  es representada por el número de onda en 718  $\text{cm}^{-1}$  además de confirmar la presencia de compuestos de cadena larga con grupos ácidos, ésteres y aminas.

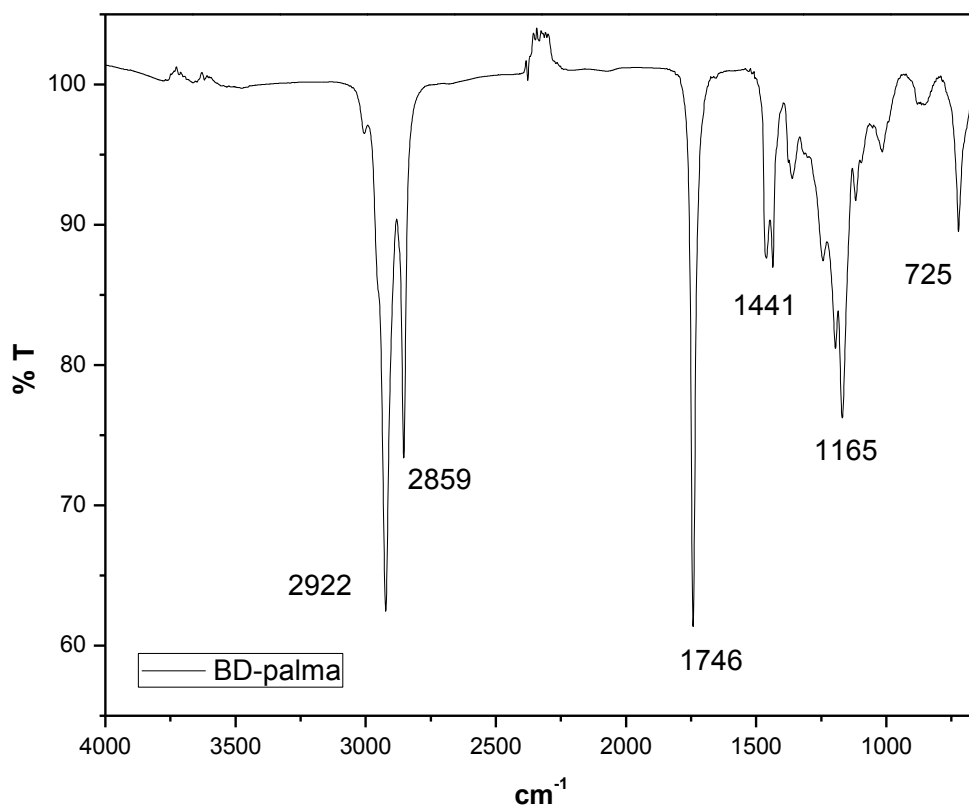
El BD sintetizado se obtuvo utilizando NaOH y Metanol.



**Figura 3.2** Espectro de FTIR-ATR de BD sintetizado a partir de aceite de canola.



**Figura 3.3** Espectro de FTIR-ATR de BD sintetizado a partir de aceite de soya.



**Figura 3.4** Espectro de FTIR-ATR de BD sintetizado a partir de aceite de palma.

Los espectros obtenidos del BD generados por los aceites de canola, soya y palma son similares entre sí, con respecto a los números de onda de interés por lo que los grupos y enlaces serán iguales, el proceso de transesterificación mencionado anteriormente señala la conversión de ácidos grasos más un alcohol, generan alcoholes y metilésteres. Es justamente esto lo que se puede ver en el espectro de FTIR-ATR del BD generado de los 3 aceites, con la diferencia que el BD se encuentra purificado y libre de alcoholes terciarios como sería la glicerina.

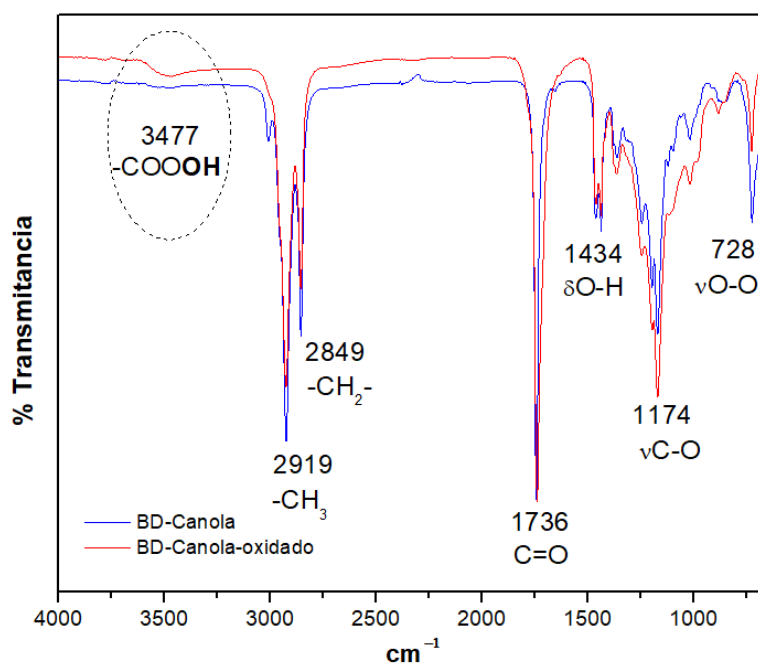
El número de 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de enlaces carbono-hidrógeno, generalmente  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , el valor 1750-1700 y 1450-1400 corresponde a el grupo carbonilo y la vibración del  $-\text{CH}_2$  en forma de tijera respectivamente además de la vibración del grupo metilo en el enlace  $\text{COOCH}_3$ , por último, el valor de 730-710

anteriormente mencionada es producto de cadenas de hidrocarburos de más de 4 enlaces  $-CH_2-$ .

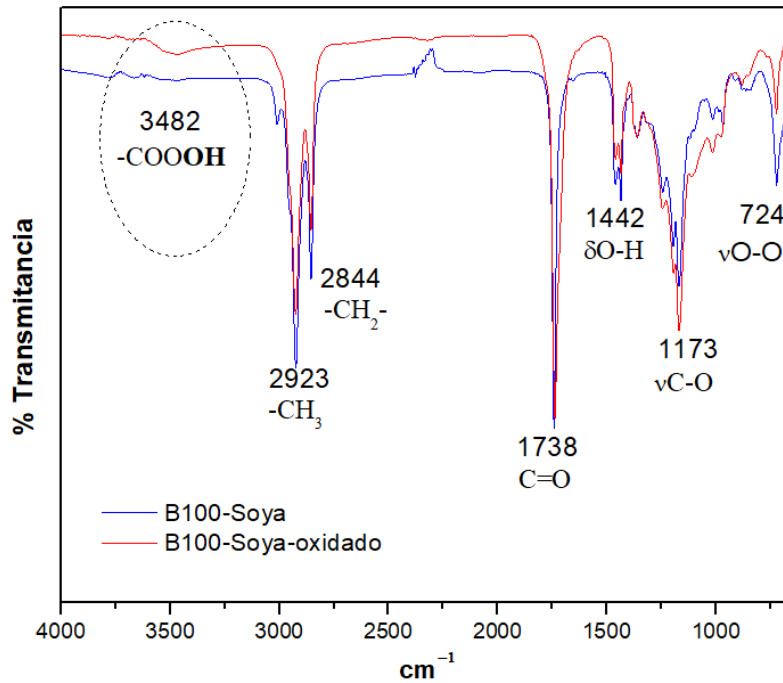
**Tabla 3.1** Densidad del aceite de canola / soya / palma y BD sintetizado a partir de los mismos.

EXPERIMENTO	ACEITE DE SOYA	BD SOYA METANOL	ACEITE DE PALMA	BD DE PALMA ETANOL	ACEITE DE CANOLA	BD DE CANOLA
Medición a 24°C	Densidad (g/ml)	Densidad (g/ml)	Densidad (g/ml)	Densidad (g/ml)	Densidad (g/ml)	Densidad (g/ml)
1	0.90694	0.87416	0.9064	0.87124	0.91059	0.87124
2	0.90603	0.87656	0.90783	0.87655	0.90921	0.87655
3	0.90513	0.90514	0.90514	0.87361	0.91109	0.87361
Promedio	0.906033333	0.885286667	0.906456667	0.8738	0.910296667	0.8738

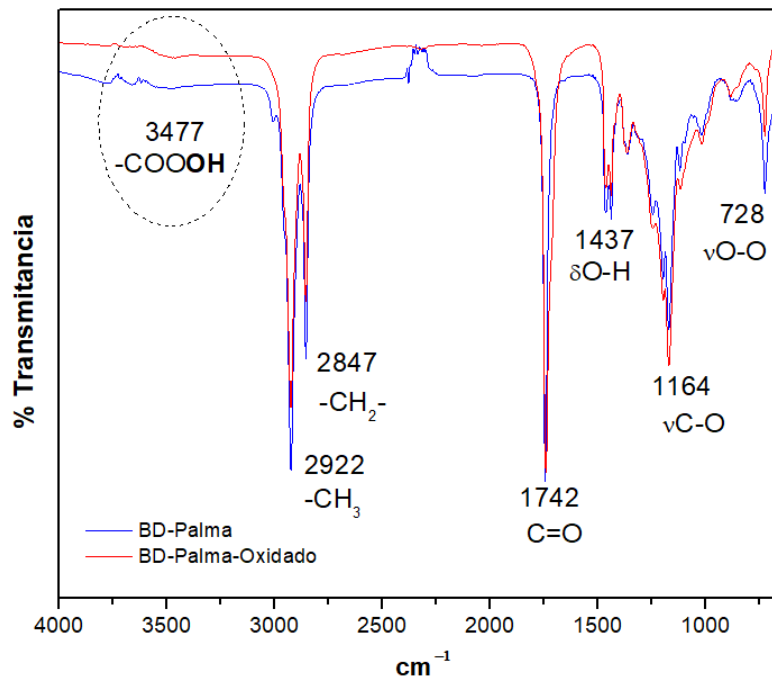
### 3.2 Espectros de FTIR-ATR de aceite y BD oxidado



**Figura 3.5** Caracterización de Grupos funcionales de la técnica de FTIR-ATR para biodiésel de canola.



**Figura 3.6** Caracterización de Grupos funcionales de la técnica de FTIR-ATR para biodiésel de soya.



**Figura 3.7** Caracterización de Grupos funcionales de la técnica de FTIR-ATR para biodiésel de palma.

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) de las tres muestras de biodiésel, antes y después de la oxidadas fueron determinadas en los espectrogramas que abarcan un número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  como se muestran en las figuras 3.5, 3.6, 3.7, una comparación de los espectros de infrarrojo antes y después por cada tipo de biodiésel.

El análisis de los espectrogramas muestra bandas de adsorción ubicadas entre 717-1729  $\text{cm}^{-1}$ , asignados a los esterres metílicos de ácidos grasos (FAME) y bandas ubicadas entre 1014-1366  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda atribuido a los ácidos carboxílicos y otros esterres como se muestran en la tabla 3. para el antes y después de la oxidación.

De las muestras oxidadas se percibe la presencia de hidroperóxido confirmado por una señal mínima en el la banda de 3450 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  como se puede ver en cada figura, de donde sabemos que estos son derivados de los ácidos grasos presentes en la composición de la muestra, los cuales son considerados emprendedores intencionales o no a la polinización, una vez haya sido oxidado o que estén en proceso de oxidación además de que las bandas características de cada muestra permanecen intactas teniendo un menor porcentaje de transmitancia debido a la coloración que está cambio.

Las muestras originales tenían un color amarillo y naranja claro y una vez llevado a cabo la oxidación las muestras oscurecieron tornando un color naranja y amarillo rojizo, puntualizando que estas tuvieron una consistencia más densa a la inicial y al momento que estas fueron enfriando asumieron una consistencia plástica es decir que polimerizaron.

### **3.3 Evaluación estabilidad oxidativa**

**Equipo:** 873 Biodiesel Rancimat. Metrohm.

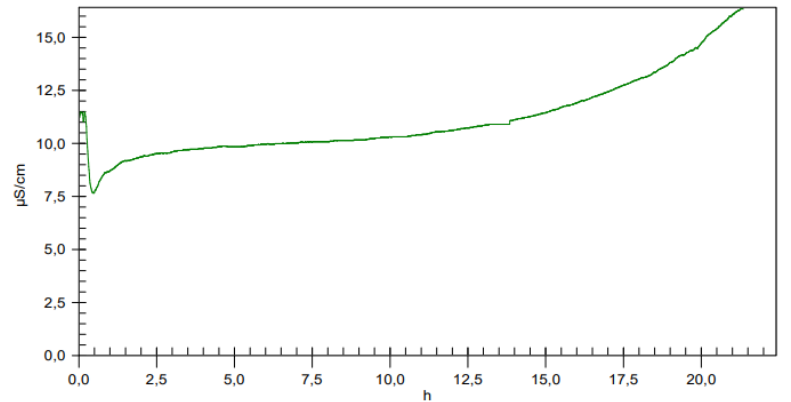
**Muestra:** aceite soya

**Condiciones de medición**



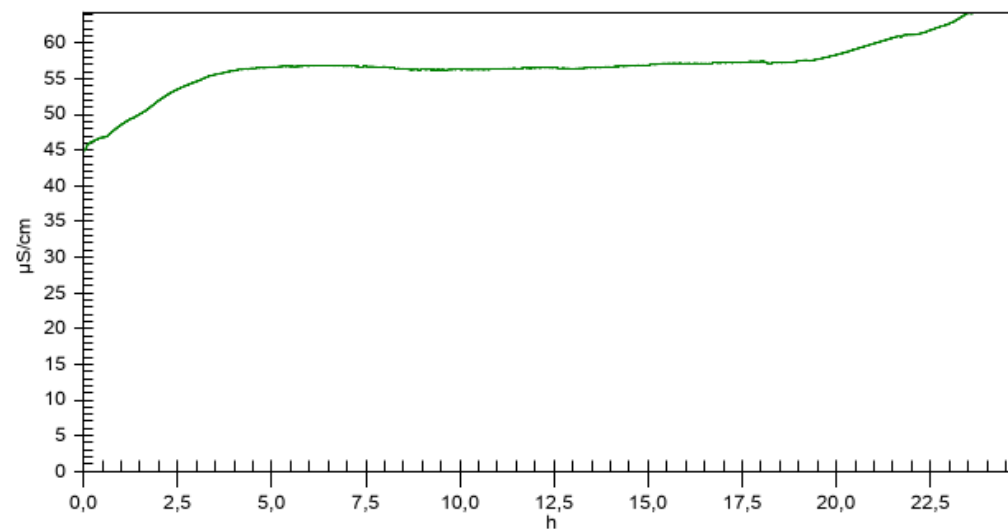
<b>Unit</b>	1	<b>Serial number</b>	39117	<b>Printing date</b>	18.05.2022 12:12:14
<b>Block</b>	A	<b>Cell constant</b>	1	<b>Determination date</b>	17.05.2022 14:14:05
<b>Channel</b>	1	<b>User</b>	Administrator		

<b>ID 1</b>		<b>ID 2</b>	Aceite de palma
<b>Induction time</b>	- h	<b>Delta Kappa</b>	0 $\mu\text{S/cm}$
<b>Stability time</b>	- h	<b>R1</b>	(1; 1; 0)
<b>Standard time</b>	0,00 h	<b>(F: 2; T: 110°C)</b>	

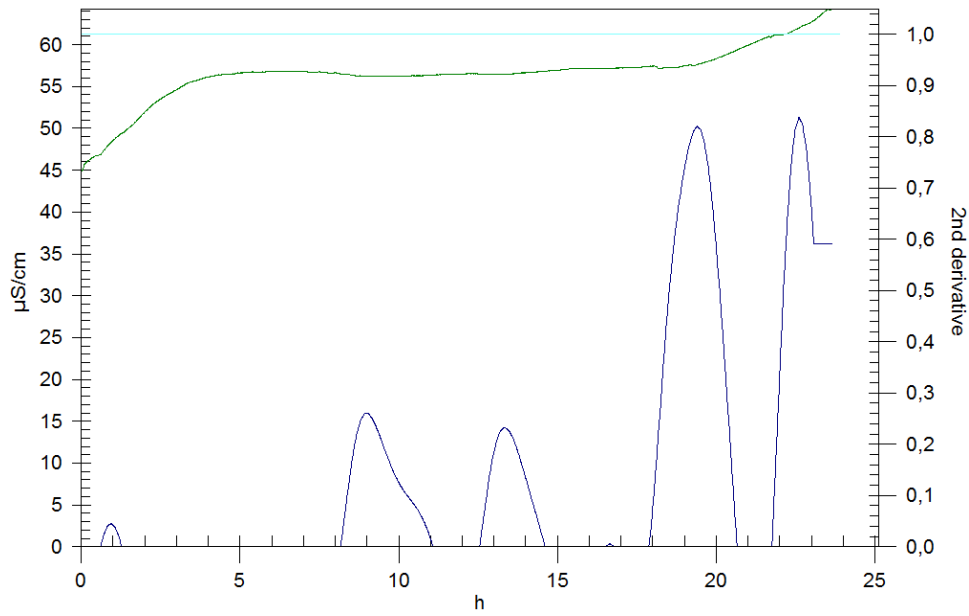


<b>Unit</b>	1	<b>Serial number</b>	39117	<b>Printing date</b>	14.06.2022 12:44:36
<b>Block</b>	A	<b>Cell constant</b>	1	<b>Determination date</b>	13.06.2022 13:02:54
<b>Channel</b>	2	<b>User</b>	Administrator		

<b>ID 1</b>	Aceite de Palma	<b>ID 2</b>	1.5+
<b>Induction time</b>	- h		

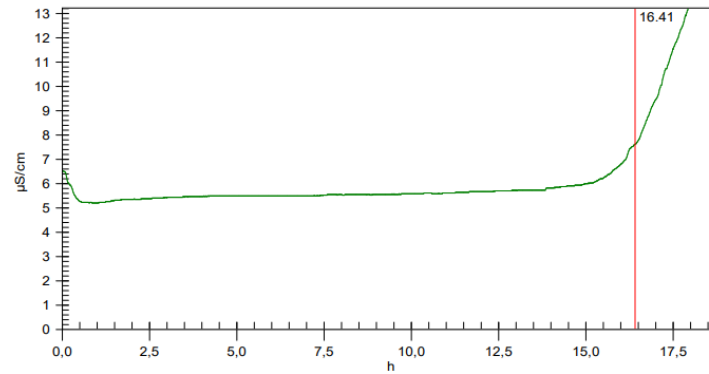


**Figura 3.9** Estabilidad oxidativa del aceite de palma (Método gráfico).

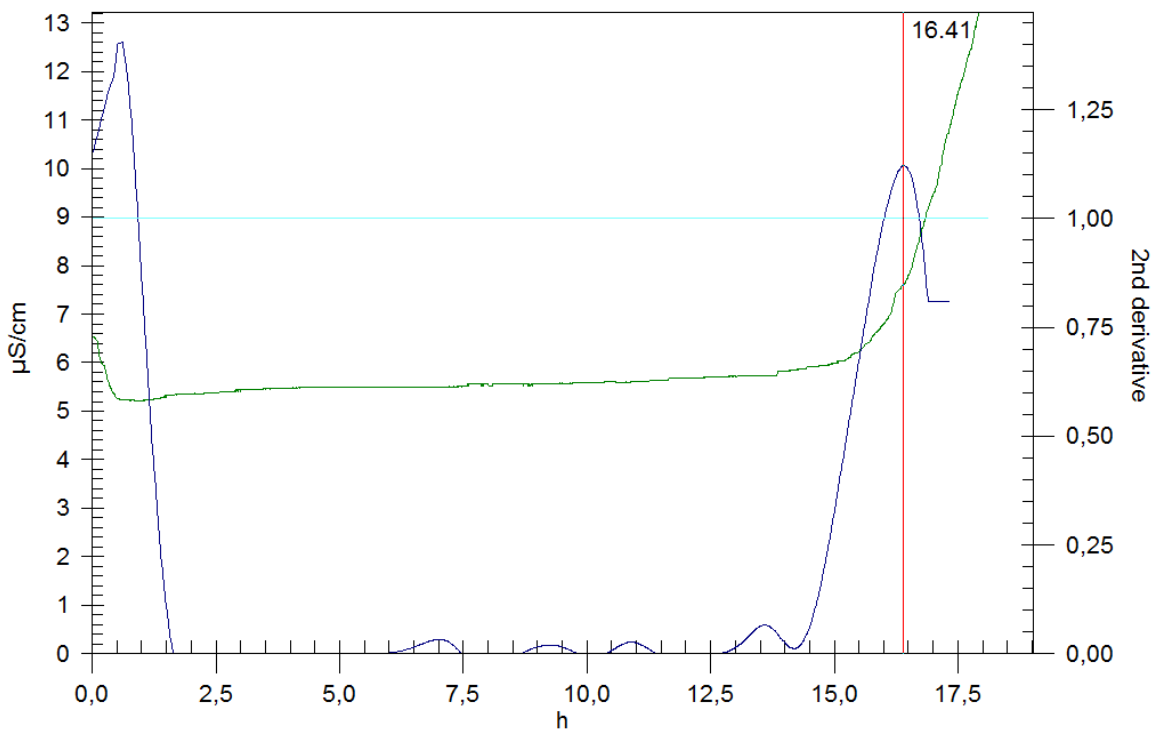


<b>Unit</b>	1	<b>Serial number</b>	39117	<b>Printing date</b>	18.05.2022 12:12:24
<b>Block</b>	A	<b>Cell constant</b>	1	<b>Determination date</b>	17.05.2022 14:14:07
<b>Channel</b>	2	<b>User</b>	Administrator		

<b>ID 1</b>		<b>ID 2</b>	
		Aceite canola	
<b>Induction time</b>	16,41 h	<b>Delta Kappa</b>	0 $\mu\text{S}/\text{cm}$
<b>Stability time</b>	- h	<b>R1</b>	(1; 1; 0)
<b>Standard time</b>	16,41 h		(F: 2; T: 110°C)



**Figura3.10** Estabilidad oxidativa del aceite de canola



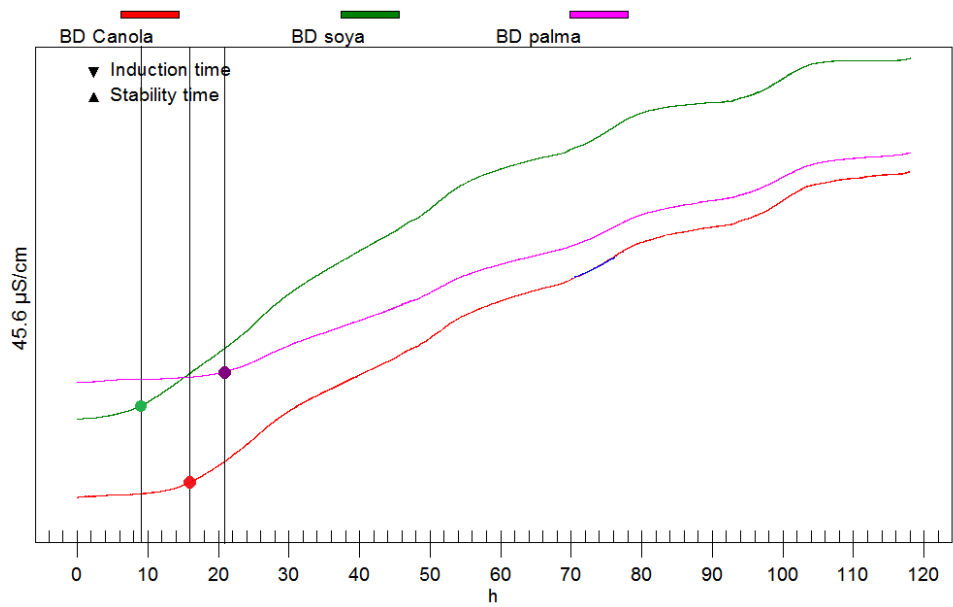
**Figura 3.11** Estabilidad oxidativa del biodiésel de soja, canola y palma a 110°C (Método gráfico).

En las figuras 3.8 a 3.11 se puede observar el tiempo de inducción para la oxidación de un compuesto con un porcentaje en peso mínimo del 15% de grasa, en este caso se ocuparon los aceites de soja canola y palma y para analizar el tiempo de inducción se usó el método de la segunda derivada calculado por el equipo Rancimat de Metrohm; se muestra en el eje x el tiempo expresado en horas y en el eje y la conductividad en micro Siemens. Visualiza la forma del gráfico donde en un inicio se mantiene con una conductividad estable (correspondiente a la conductividad del agua desionizada) y después de un determinado tiempo crece exponencialmente (debido a la variación en la conductividad y la autooxidación del aceite), cuándo la conductividad alcanza el valor de 50 micro Siemens tenemos el

tiempo de estabilidad, que es una conductividad promedio expresada por la mayoría de los compuestos grasos y es expresada por el equipo. El tiempo de inducción se calcula en base a dos métodos, el primero es el método gráfico determinado por las tangentes en el punto de inflexión del gráfico (de las figuras 3.8-3.11) en el cual pasa de una conductividad baja a crecer exponencialmente y el método de la segunda derivada el cual propiamente indica el uso de una segunda derivada con los datos del tiempo y conductividad para obtener el tiempo de inducción siendo este método el más preciso.

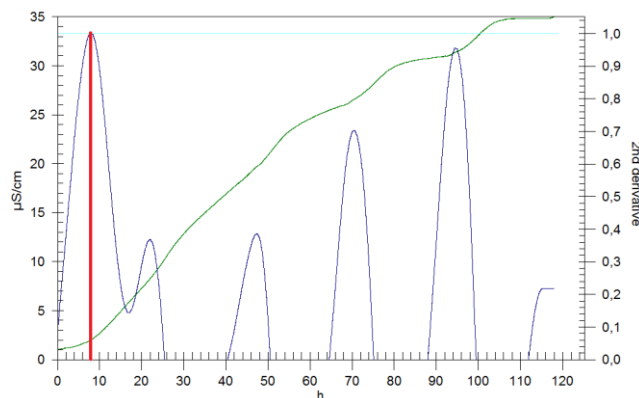
El tiempo de inducción para el aceite de soya fue de 15 horas, para el aceite de palma de 22 horas y para el aceite de canola de 16.45 horas, estos valores nos sirven para hacer una estimación en la cual el aceite empieza a generar una reacción en cadena la cual conlleva la formación de peróxidos e hidroperóxidos que son generados por el calentamiento del aceite y la oxigenación. Generando ácidos orgánicos volátiles que aumentan la conductividad del agua desionizada en el equipo y de esta manera medir el cambio en la conductividad, en el tiempo de inducción empieza a generar peróxidos primarios para después alcanzar el tiempo de estabilidad, en este punto se empiezan a generar peróxidos secundarios que pueden ser analizados con el método AOCS Cd 18-90 por la reacción de p-anisidina.

Generalmente, cuando los compuestos de oxidación secundaria (p-AnV) comienzan a surgir, normalmente se detecta una disminución progresiva en compuestos de oxidación primaria (PV) (Martin, 2012), pero durante la autooxidación del aceite en el equipo Rancimat se suelen generar ambos compuestos de carácter primario y secundario siendo los secundarios de menor cantidad hasta que alcanzan el tiempo de estabilidad.

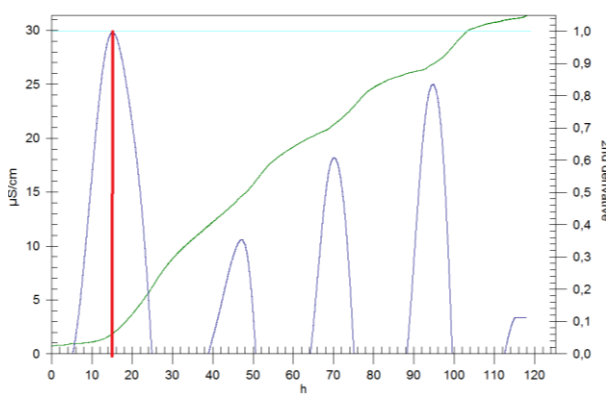


**Figura 3.12** Comparativa de BD. Fuente: Elaboración propia con base en EN 141012 (2017).

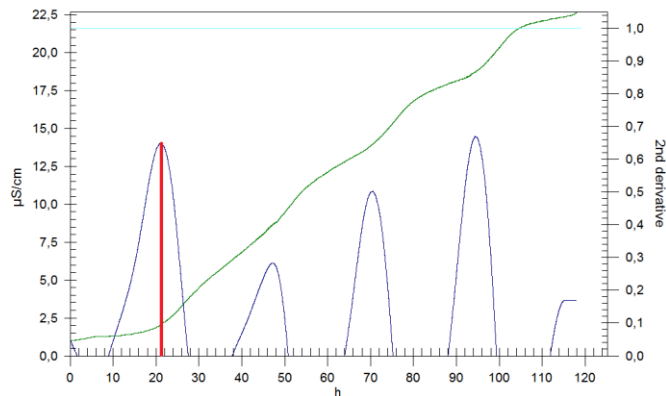
Para el caso del método de segunda derivada se ve en las figuras 3.13 a 3.15, propia interpretación del equipo, donde se traza una bisectriz desde la creta del valle que sobresalga de la línea de conductividad y corte hasta el eje de las horas será el que determine el OIT.



**Figura 3.13.** Estabilidad oxidativa del biodiésel de soja a 110°C (Método de segunda derivada). Fuente: Elaboración propia con base en EN 141012 (2017).



**Figura 3.14** Estabilidad oxidativa del biodiésel de canola a 110°C (Método de segunda derivada) Fuente: Elaboración propia con base en EN 141012 (2017).



**Figura 3.15** Estabilidad oxidativa del biodiésel de palma a 110°C (Método de segunda derivada) Fuente: Elaboración propia con base en EN 141012 (2017)

Como resultados y discusión, se evaluó la estabilidad oxidativa del biodiésel de Soya, Canola y Palma, utilizando un equipo 873 Biodiesel Rancimat (Metrohm), y bajo los parámetros establecidos en la norma europea EN 14112. En un lapso de 120 horas de monitoreo y de la caracterización por el método gráfico y de la segunda derivada que se aplican para la caracterización de este método como se puede ver en las gráficas 3.13-3.15, en el que se muestra las formas de caracterización de la estabilidad por método gráfico donde el punto de inflexión de cada gráfica determina el OIT.

Los tiempos estimados por ambos métodos se muestran en la tabla 3.2, donde los OIT promedio fueron de 9.25 horas para biodiesel de soya, 15.5 horas para el biodiésel de canola y 20.5 horas para el biodiésel de palma, en el que claramente podemos ver en la tabla se nota una diferencia entre los tiempos las muestras analizadas.

<b>Biodiésel</b>	<b>Método Grafico</b>	<b>Método segunda derivada</b>
Soya	9	9.5
Canola	16	15
Palma	21	20

**Tabla 3.2** Tiempos de inducción a la oxidación estimados para la estabilidad oxidativa del biodiésel a 110°C. Fuente: Elaboración propia con base en EN 14112 (2017)

Haciendo una comparación con los límites estándar establecidos por las normativas ASTM D6751 (ASTM, 02013), EN 14214 (CEN, 2017) y la IS 15607 (BIS, 2016) que regulan la calidad del biodiésel en Estados Unidos, Europa y la India, para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con combustible diésel de origen fósil o uso total, se puede apreciar en la tabla 3.2 y comparando los datos con la tabla 3.3, los límites mínimos de OIT, donde las muestras analizadas cumplieron satisfactoriamente los límites mínimos requeridos establecidos por estas normas.

<b>Norma</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
ADTM D6751		3 min.
EN 14214	h	6 min.
IS 15607		8 min.

**Tabla 3.3** Tiempos de inducción a la oxidación (OIT) límites establecidos por normativa. Fuente: Elaboración propia con base en ASTM D6751 (ASTM, 02013), EN 14214 (CEN, 2017) y la IS 15607 (BIS, 2016).

Entre los resultados del OIT, el biodiésel de palma en comparativa con el de soya y canola, presenta la mejor estabilidad de las tres con un rango de 20 a 21 horas. El alto índice de estabilidad que presenta el biodiésel de palma se debe a que el aceite

de palma posee un alto contenido de ácidos grasos saturados y monoinsaturados, y un bajo contenido de metil-ésteres (Mittelbach,y Remschmidt, 2004).

### 3.4 Conclusiones

En conclusion las muestras obtenidas de biodiésel a partir de los aceites de canola, soya y palma que fueron sometidos a un análisis de evaluación oxidativa utilizando el método Rancimat y cumpliendo la norma EN 14112, se afirma que cumplieron satisfactoriamente los estandares de calidad basandose en las normas internacionales ASTM D6751, la EN 14214 y la ISO 15607 las cuales establecen un tiempo límite de entre 3 a 8 horas para la evaluación de la estabilidad oxidativa de un biodiésel.

Así también se observó que el biodiésel al degradarse por medio de la oxidación sufre cambios negativos los cuales afectan mayormente su nivel de calidad. Este trabajo realizado tiene la intención de buscar la materia prima para la producción del biodiésel más optima y mas resistente a la oxidación, que se hizo a través del análisis de 3 muestras de diferentes aceites.

Dando como resultado que el aceite de palma fue el más sobresaliente de entre los aceites de soya canola y palma ya que obtuvo una mejor estabilidad oxidativa de entre las 3 muestras.

Si bien es cierto que el biodiésel es una opción para disminuir la contaminación es necesario investigar nuevos cultivos que ayuden a un mayor rendimiento, calidad y costos para la producción del biodiésel.

Para lograr un mayor tiempo de vida de uso de los aceites analizados se sugiere trabajar en reducir los factores que afectan a estos, por ejemplo: para detener a los iniciadores de la autooxidación (peróxidos e hidroperóxidos ) se podría implementar el uso de nuevos antioxidantes, para temperaturas elevadas técnicas de refrigeración y para la luz UV, empaques opacos que eviten el paso de esta al producto.

A manera de comentario, como sabemos los combustibles que hoy siguen siendo los más utilizados, son los derivados del petróleo, estos han ayudado ampliamente al desarrollo de la humanidad, sin embargo los productos que generas su combustión han afectado de forma negativa a la atmósfera y a la salud de los seres

vivos, por lo que es importante tener siempre presente la importancia de generar nuevas formas de obtener combustibles y además de evaluar los parámetros que lo garanticen de buena calidad para ser amigables al medio ambiente y tener garantizar un buen rendimiento, ya que gran parte de la ingeniería (química, automotriz, textil, aeronáutica etc.) los siguen utilizando en el desarrollo de múltiples actividades día con día.

## **Bibliografía**

- [1] Martín, D.; Terrón, A.; Fornari, T.; Reglero, G.; Torres, C. 2012. Oxidative stabilization of ultra-high omega-3 concentrates as ethyl esters or triacylglycerols. *Food Research International* 45: 336-341.
- [2] Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004) *Biodiesel The comprehensive handbook*. 1st ed. Graz: Mittelbach, M.