



---

# **UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

FACULTAD DE QUÍMICO FARMACOBIOLOGÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICO BIOLÓGICAS

## **EVALUACIÓN QUÍMICA DE ACEITES VEGETALES PARA LA OBTENCION DE BIODIESEL**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

PRESENTA

**RSUINI URI GUTIÉRREZ AGUILAR**

ASESOR DE TESIS

**DC. RAFAEL HERRERA BUCIO**

Morelia, Michoacán, Enero 2010.

| CONTENIDO                        | Página |
|----------------------------------|--------|
| AGRADECIMIENTOS . . . . .        | 5      |
| LISTA DE TABLAS . . . . .        | 7      |
| LISTA DE FIGURAS . . . . .       | 8      |
| LISTA DE ESQUEMAS . . . . .      | 10     |
| LISTA DE GRÁFICAS . . . . .      | 11     |
| LISTA DE ABREVIACIONES . . . . . | 11     |
| GLOSARIO DE TERMINOS . . . . .   | 13     |

## Capítulo

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. RESUMEN . . . . .                                                        | 15 |
| 2. INTRODUCCIÓN . . . . .                                                   | 16 |
| 2.1. Generalidades. . . . .                                                 | 16 |
| 2.2. Composición del Aceite de Semilla de <i>Ricinus communis</i> . . . . . | 19 |
| 2.3. Origen de <i>Jatropha curcas</i> . . . . .                             | 21 |
| 2.4. Composición del Aceite de Semilla de <i>Jatropha curcas</i> . . . . .  | 21 |
| 2.5. Utilidad de Aceites y su Papel Como Biocombustibles. . . . .           | 23 |
| 3. ANTECEDENTES . . . . .                                                   | 28 |
| 3.1. Producción y Consumo de Biodiésel en la Unión Europea . . . . .        | 29 |
| 3.2. Producción y Consumo de Biodiésel en Estados Unidos. . . . .           | 30 |
| 3.3. Producción y Consumo de Biodiésel en México . . . . .                  | 31 |
| 4. OBJETIVOS . . . . .                                                      | 33 |

|                                                                       |   |   |   |   |   |   |    |
|-----------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|---|---|----|
| 4.1. Objetivo General                                                 | . | . | . | . | . | . | 33 |
| 4.2. Objetivo Específico                                              | . | . | . | . | . | . | 33 |
| 5. MARCO TEÓRICO                                                      | . | . | . | . | . | . | 34 |
| 5.1. Extracción de aceite                                             | . | . | . | . | . | . | 34 |
| 5.2. Síntesis de Biodiesel por Método Alcalino                        | . | . | . | . | . | . | 34 |
| 5.3. Escalamiento de la Síntesis de Biodiesel                         | . | . | . | . | . | . | 35 |
| 5.4. Evaluación Química-Física del aceite de <i>Jatropha curcas</i> . | . | . | . | . | . | . | 36 |
| 5.4.1. Índice y porcentaje de Acidez                                  | . | . | . | . | . | . | 36 |
| 5.4.2. Índice de Saponificación.                                      | . | . | . | . | . | . | 37 |
| 5.4.3. Índice de Éster                                                | . | . | . | . | . | . | 37 |
| 5.4.4. Índice de Yodo                                                 | . | . | . | . | . | . | 37 |
| 5.4.5. Índice de Refracción                                           | . | . | . | . | . | . | 38 |
| 5.4.6. Densidad                                                       | . | . | . | . | . | . | 38 |
| 5.4.7. Punto de Enturbiamiento                                        | . | . | . | . | . | . | 38 |
| 6. FASE EXPERIMENTAL                                                  | . | . | . | . | . | . | 39 |
| 6.1. Extracción de Aceite.                                            | . | . | . | . | . | . | 39 |
| 6.2. Síntesis y Escalamiento de Biodiesel.                            | . | . | . | . | . | . | 40 |
| 6.3. Índice y Porcentaje de Acidez                                    | . | . | . | . | . | . | 44 |
| 6.4. Índice de Saponificación                                         | . | . | . | . | . | . | 45 |
| 6.5. Índice de Éster                                                  | . | . | . | . | . | . | 46 |
| 6.6. Índice de Yodo.                                                  | . | . | . | . | . | . | 47 |
| 6.7. Índice de Refracción                                             | . | . | . | . | . | . | 48 |
| 6.8. Densidad                                                         | . | . | . | . | . | . | 48 |
| 6.9. Punto de Enturbiamiento                                          | . | . | . | . | . | . | 49 |
| 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN                                             | . | . | . | . | . | . | 50 |

|                                                                                                                                                               |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>7.1. Resultados sobre el Análisis Físico-Químico del Aceite de Semilla de Jatropha, Síntesis de Biodiesel y su Escalamiento con Diversos Aceite. . . .</b> | <b>50</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| <b>8. CONCLUSIONES . . . . .</b> | <b>72</b> |
|----------------------------------|-----------|

|                                                                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>8.1. Conclusiones sobre el Análisis Físico-Químico del Aceite de Semilla de Jatropha, Síntesis de Biodiesel y su Escalamiento con Diversos Aceites . . . . .</b> | <b>72</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| <b>9. REFERENCIAS . . . . .</b> | <b>75</b> |
|---------------------------------|-----------|

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| <b>10. APENDICES . . . . .</b> | <b>78</b> |
|--------------------------------|-----------|

|                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| <b>Apéndice A . . . . .</b> | <b>78</b> |
| <b>Apéndice B . . . . .</b> | <b>80</b> |
| <b>Apéndice C . . . . .</b> | <b>82</b> |
| <b>Apéndice D . . . . .</b> | <b>82</b> |
| <b>Apéndice E . . . . .</b> | <b>85</b> |
| <b>Apéndice F . . . . .</b> | <b>87</b> |
| <b>Apéndice G . . . . .</b> | <b>90</b> |
| <b>Apéndice H . . . . .</b> | <b>95</b> |

## AGRADECIMIENTOS

En memoria del trabajo aquí expuesto quiero agradecer a todas las personas que directa o indirectamente participaron en beneficio del tema propuesto por esta tesis.

Sin duda al primero que debo agradecer es el QFB. Gerardo Moran López (IIQB-UMSNH), que entre pláticas tuvo la visión y la confianza de invitarme a participar en este proyecto. –Es su culpa que ahora quiera ser investigador-

Gracias al DC. Rafael Herrera Bucio (IIQB-UMSNH). Sin su tutela este trabajo no habría sido posible, gracias por tenerme la confianza y permitirme trabajar a su lado. Indudablemente es usted uno de los personajes que más admiro y agradezco por la capacidad y la enseña otorgada.

Al DC. Jorge A. Mendoza Pérez (ENCB-IPN, Depto. De Ingeniería en Sistemas Ambientales), y a su hermosa familia, gracias por el apoyo brindado como Doctor y amigo durante toda mi estancia en el DF. Es algo con lo que siempre estaré agradecido y feliz de conocer tan buenas y cultas personas. –Saludos a los niños.

Al DC. Tomás Fregoso Aguilar (ENCB-IPN, Depto. Fisiología, Químico Farmacéutico Industrial). Gracias por prestarnos sus instalaciones cuando así lo solicitamos. Pruebas reportadas en esta tesis fueron gracias a su bondad.

Eduardo, tu ayuda solvento con velocidad las tareas enmendadas por esta tesis.

Gracias a mis sinodales: DC. Pablo López Albarrán, DC. Judith Verduusco Aviña, al QFB. Gerardo Moran López y al MC. Raúl Chávez Garibay. Su revisión al texto ayudó a encontrar una mejor lectura y comprensión del tema aquí expuesto.

A toda mi familia que en compañía y bajo esfuerzos económicos supieron ayudarme siempre que fue necesario.

QFB. Paulina Tapia Méndez por todo el apoyo y comprensión brindada durante la realización de esta tesis.

Nuevamente al DC. Rafael Herrera Bucio quien fue mi tutor de tesis, gracias por el impulso académico, sin duda voy por el camino que más me apasiona y mucho de ello se lo debo a usted.

Por último quiero agradecer al **CONACyT** (2009) por su apoyo y buena fe otorgada al proyecto **No. 101950**. Gracias por su confianza y apoyo brindado a la investigación mexicana en virtud de un país más prospero, capaz y competitivo.

¡Enhorabuena y para todos, muchas gracias!

## LISTA DE TABLAS

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> <sup>[1]</sup> Ácidos grasos saturados más comunes. . . . .                                                                          | 17 |
| <b>Tabla 2.</b> <sup>[1]</sup> Ácidos grasos insaturados. . . . .                                                                                    | 18 |
| <b>Tabla 3.</b> Comparación molecular entre monoésteres metílicos de aceites vegetales (biodiesel) y petrodiesel. . . . .                            | 25 |
| <b>Tabla 4.</b> <sup>[6]</sup> Producción mundial de aceites vegetales en 1990 . . . . .                                                             | 28 |
| <b>Tabla 5.</b> <sup>[11]</sup> Principales países productores de biodiesel en la UE en 2007. . . . .                                                | 29 |
| <b>Tabla 6.</b> <sup>[11]</sup> Estimación de los cinco países con mayor consumo de biodiesel en la UE en 2007. . . . .                              | 30 |
| <b>Tabla 7.</b> Escenarios aceptados para el uso de biodiesel en México. . . . .                                                                     | 31 |
| <b>Tabla 8.</b> Características del aceite crudo de jatropha. . . . .                                                                                | 50 |
| <b>Tabla 9.</b> Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 30 °C. . . . .                                                        | 67 |
| <b>Tabla 10.</b> Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 40 °C. . . . .                                                       | 68 |
| <b>Tabla 11.</b> Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 50 °C. . . . .                                                       | 68 |
| <b>Tabla 12.</b> Escalamiento de la elaboración de biodiesel, porcentajes de conversión y recuperación del biodiesel después de su refinado. . . . . | 70 |
| <b>Tabla 13.</b> Cantidad de reactivos a utilizar en función del porciento de acidez. . . . .                                                        | 79 |
| <b>Tabla 14.</b> Velocidades relativas de oxidación y de hidrogenación de los ácidos grasos en un aceite. . . . .                                    | 96 |
| <b>Tabla 15.</b> Factores influyentes en la oxidación de lípidos. . . . .                                                                            | 96 |
| <b>Tabla 16.</b> Compuestos formados por la ruptura de los hidroperoxidos del ácido oleico. . . . .                                                  | 99 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Grupo funcional y estructura general de un ácido graso. ....                                                                                                                                                                     | 16 |
| <b>Figura 2.</b> Estructura química general de un triglicérido. ....                                                                                                                                                                              | 18 |
| <b>Figura 3.</b> <sup>[2]</sup> Ácidos grasos presentes en el aceite de semillas de <i>Ricinus communis</i> .<br>.....                                                                                                                            | 20 |
| <b>Figura 4.</b> <sup>[2]</sup> Triricinoleato de glicerilo. Principal componente molecular del aceite de ricino. ....                                                                                                                            | 20 |
| <b>Figura 5.</b> <sup>[3]</sup> Principales ácidos grasos presentes en el aceite de piñoncillo ( <i>Jatropha curcas</i> ). ....                                                                                                                   | 22 |
| <b>Figura 6.</b> Principales componentes moleculares del biodiesel producido de aceites de Olivo, Ricino, <i>Jatropha</i> y del Aceite Reciclado. ....                                                                                            | 25 |
| <b>Figura 7.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz) del aceite de olivo ....                                                                                                                                                                | 51 |
| <b>Figura 8.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (400 MHz) del aceite de Ricino. ....                                                                                                                                                              | 53 |
| <b>Figura 9.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz) del aceite de <i>Jatropha</i> . ....                                                                                                                                                    | 54 |
| <b>Figura 10.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz) del aceite comercial reciclado. ....                                                                                                                                                   | 55 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite olivo. ....                                                                                                                   | 56 |
| <b>Figura 12.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite de ricino. Reacción del escalamiento a 10 g de aceite. ....                                                                   | 57 |
| <b>Figura 13.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite de <i>jatropha</i> . Reacción del escalamiento a 50 g de aceite. ...                                                          | 57 |
| <b>Figura 14.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado de un aceite comercial reciclado. Reacción del escalamiento a 100 g de aceite. ....                                                      | 58 |
| <b>Figura 15.</b> Espectro de MS del biodiesel de aceite de <i>jatropha</i> , aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 548, minuto 15.661, Ión molecular M= 270 con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en m/z= 74 y m/z= 87. .... | 60 |
| <b>Figura 16.</b> Principales fragmentos moleculares producidos a partir del ión molecular M= 270. ....                                                                                                                                           | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 17.</b> Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 669, minuto 18.449, Ión molecular M= 294 con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en m/z= 67, m/z= 81, m/z= 55 y m/z= 41. . . . . | 61 |
| <b>Figura 18.</b> Principales fragmentos moleculares del ión molecular M=294. . . . .                                                                                                                                                                          | 61 |
| <b>Figura 19.</b> Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 675, minuto 18.587, Ión molecular M= 296 con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en m/z= 55, m/z= 41, m/z= 69 y m/z= 74. . . . . | 62 |
| <b>Figura 20.</b> Principales fragmentos moleculares del ión molecular M= 296. . . . .                                                                                                                                                                         | 62 |
| <b>Figura 21.</b> Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 685, minuto 18.818, Ión molecular M= 298 con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en m/z= 74, m/z= 43 y m/z= 87. . . . .          | 63 |
| <b>Figura 22.</b> Principales fragmentos moleculares producidos a partir del ión molecular M= 298. . . . .                                                                                                                                                     | 63 |
| <b>Figura 23.</b> Principales fragmentos moleculares producidos a partir de los iones moleculares más abundantes en el biodiesel. . . . .                                                                                                                      | 64 |
| <b>Figura 24.</b> Espectro de MS del biodiesel de aceite de ricino. Scan 762, minuto 20.592, Ión molecular M= 313 con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en m/z= 55 y m/z= 166. . . . .                                                         | 65 |
| <b>Figura 25.</b> Fragmentos moleculares más abundantes producidos a partir del ión molecular M= 313 correspondiente al éster metílico del ácido ricinoleico. . . . .                                                                                          | 65 |
| <b>Figura 26.</b> Principales fragmentos moleculares producidos a partir del biodiesel derivado del aceite de ricino. Nótese que son los mismos que los mostrados en la figura 24 a excepción del fragmento m/z= 166. . . . .                                  | 66 |
| <b>Figura 27.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ a 400 MHz, del aceite de ricino. . . . .                                                                                                                                                                     | 85 |
| <b>Figura 28.</b> Resonancia bidimensional hetcor de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ del aceite de ricino. . . .                                                                                                                                                | 86 |
| <b>Figura 29.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ a 200 MHz, de biodiesel derivado del aceite reciclado. . . . .                                                                                                                                               | 87 |
| <b>Figura 30.</b> Espectro de RMN bidimensional hetcor del $^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}$ de biodiesel derivado de aceite reciclado. . . . .                                                                                                                   | 88 |

|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 31.</b> Espectro bidimensional de $^1\text{H}$ relayh de biodiesel derivado del aceite reciclado. .... | 89 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## LISTA DE ESQUEMAS

|                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Esquema 1.</b> Reacción de Transesterificación. ....                                                                                                                                                 | 24 |
| <b>Esquema 2.</b> <sup>[6]</sup> Ciclo del Carbono. Las plantas oleaginosas captan el $\text{CO}_2$ producido en la combustión del biodiesel (y bioetanol) ....                                         | 26 |
| <b>Esquema 3.</b> Reacción general de la elaboración de biodiesel. Y relación molar de 1:3 correspondiente a aceite:biodiesel. Y relación molar 1:3 aceite:metanol. ....                                | 35 |
| <b>Esquema 4.</b> Ión molecular $M= 270$ y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y de ricino. ....                 | 90 |
| <b>Esquema 5.</b> Ión molecular $M= 294$ y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. .... | 91 |
| <b>Esquema 6.</b> Ión molecular $M= 296$ y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropha, aceite reciclado y de ricino. ....        | 92 |
| <b>Esquema 7.</b> Ión molecular $M= 298$ y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. .... | 92 |
| <b>Esquema 8.</b> Ión molecular $M= 313$ y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de ricino. ....                                        | 93 |
| <b>Esquema 9.</b> Mecanismo de oxidación de lípidos. ....                                                                                                                                               | 98 |
| <b>Esquema 10.</b> Mecanismo de oxidación del ácido linoléico. ....                                                                                                                                     | 98 |

## LISTA DE GRÁFICAS

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Gráfica 1.</b> <sup>[3]</sup> Composición de ácidos grasos del aceite según la región de la semilla . . . . .      | 23 |
| <b>Gráfica 2.</b> <sup>[14]</sup> Consumo de biodiesel en EUA (National Biodiesel Board). . . . .                     | 30 |
| <b>Gráfica 3.</b> <sup>[16]</sup> Pronóstico de la producción de biodiesel en México. . . . .                         | 32 |
| <b>Gráfica 4.</b> Porcentajes de conversión y recuperación de biodiesel con reacciones de un gramo de aceite. . . . . | 69 |
| <b>Gráfica 5.</b> Porcentajes de conversión aceite-biodiesel y recuperación de biodiesel. . . . .                     | 70 |

## LISTA DE ABREVIACIONES

**$\delta$**  : Denota el desplazamiento en ppm en los espectros de RMN.

**Ac.** : Ácido.

**MC.** : Maestro en Ciencias.

**DC.** : Doctor en Ciencias.

**IIQB** : Instituto de Investigaciones Químico Biológicas.

**UMSNH** : Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

**ENCB** : Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.

**IPN** : Instituto Politécnico Nacional.

**Depto.** : Departamento.

**CONACyT** : Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

**UE** : Unión Europea.

**EUA** : Estados Unidos de América.

**RMN** : Resonancia Magnética Nuclear.

**RMN <sup>1</sup>H**: Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

**MS:** Espectroscopía de Masas.

**ión molecular:** Corresponde a la señal o pico que aparece a mayor masa/carga ( $m/z$ ) en un espectro de MS (Hesse y col, 2005).<sup>[23]</sup>

**Fig. :** Figura.

**Col.:** Colaboradores.

**USDE:** Departamento de Energía de los Estados Unidos.

**EPA:** Protección Ambiental de los Estados Unidos.

**PJ:** PetaJoule. El sufijo peta (P) se utiliza para designar una cantidad de  $10^{15}$ . Una caloría corresponde a 4.184 Joules (Julios).

**SED RU:** Secretaría de Desarrollo Rural.

**SAGARPA:** Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.

**B20:** Combinación combustolea de 20% biodiesel y 80% petrodiesel.

**B40:** Combinación combustolea de 40% biodiesel y 60% petrodiesel.

**B100:** Biodiesel puro. (no esta combinado con petrodiesel).

**UK:** United Kingdom (Reino Unido).

**Toe:** Unidad de medida usada en la Unión Europea para determinar el contenido energético del biodiesel. 1 tonelada de biodiesel = 0.86 toe  $1\text{ m}^3$ ,  $1\text{ m}^3$  de biodiesel = 0.78 toe.

**SENER:** Secretaría de Energía.

**PEMEX:** Petróleos Mexicanos.

**FAME's:** Ésteres metílicos de ácidos grasos; biodiesel, (Fatty Acid Methyl Ester's).

**ml:** Mililitros (unidad de volúmen).

**ppm:** Partes por Millón (hace referencia a la cantidad de materia presente en una la muestra analizada).

**MB1:** Matraz balón de 500 ml.

**MB2:** Matraz balón de 250 ml.

**ME:** Matraz Erlenmeyer de 1000 ml.

**g:** Gramos.

**°C:** Grados centígrados (es una medida de temperatura).

**N:** Normalidad.

**AOCS:** American Oil Chemistry Society.

**AOAC:** American Oil Association Chemistry.

**K:** Grados Kelvin. En grados centígrados (°C) corresponde a la resta aritmética de 273.15 menos la cantidad de grados centígrados utilizados.

**hr.:** Horas

## GLOSARIO

***Jatropha curcas*:** Nombre científico del árbol perteneciente a la familia *Euporbiaceae* y de la cual se extrae aceite a partir de su semilla.

**Biocombustible:** Combustible hecho a partir de materias primas renovables y su utilidad es generalmente menos contaminante que otras fuentes de energía.

**Biodiesel:** Biocombustible hecho a partir de aceites o grasas.

**Alcalino:** Sustancia que en solución tiene un pH básico. El término álcali es frecuentemente utilizado como análogo de una sustancia básica.

**Ácidos grasos:** Grupo de moléculas cuyo grupo funcional es la de un ácido carboxílico. Los ácidos grasos en los aceites pueden hallarse esterificados como componentes de acilglicéridos o pueden hallarse como ácidos grasos libres, cuya característica es la de encontrarse libres (sin estar esterificados).

**Ácidos grasos saturados:** Son ácidos grasos que no tienen dobles ligaduras en su estructura.

**Ácidos grasos insaturados:** Molecularmente son ácidos grasos que contienen una o más insaturaciones en su estructura química.

**Transesterificación:** Reacción química que tiene como sustrato un éster y produce otro éster, con una de las cadenas R del producto distinta a las del sustrato original. También se le conoce como alcoholisis debido a que el reactivo que actúa sobre el sustrato (éster) es un alcohol.

**Ozono:** Es una molécula constituida por tres átomos de oxígeno y es el principal componente del smog. Es una molécula tóxica y se considera dañina cuando se forma y se acumula en la troposfera. Cuando el ozono se encuentra en la

estratosfera nos protege de los rayos UV siendo considerada como una capa protectora y benéfica en este sentido.

**Esmog:** Conjunto de gases ( $\text{CO}_2$ , CO, gases de azufre, ozono, etc.) producidos por contaminación industrial y vehicular que pueden causar daños a la salud humana.

**$\text{HNO}_x$ :** Ácidos nitrogenados, como  $\text{HNO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ .

## **“EVALUACIÓN QUÍMICA DE ACEITES VEGETALES PARA OBTENCIÓN DE BIODIESEL”**

### **1. RESUMEN**

Los aceites vegetales son biomoléculas que actúan como reserva energética en sistemas biológicos de plantas y animales. Son también, moléculas de gran interés en diversas industrias, en el mercado existe una gran variedad de productos que utilizan aceites o derivados de aceites como materia prima y/o aditivo, de los cuales podemos destacar productos para la industria de alimentos, de limpieza, farmacéutica, textil y cosmética entre otros.

Actualmente, y debido a problemas como el cambio climático y las bajas reservas petrolíferas, en varios países se ha estudiado la posibilidad de utilizar aceites vegetales que funjan como combustible. Existen varias formas de utilizar aceites en los motores diesel, pero su uso como combustible está más orientado en la elaboración de biodiesel, que puede conseguirse a partir de aceites, grasas u aceites de re-uso. El biodiesel es un producto sintético creado a partir de componentes biológicos. Para su elaboración, es común hacer reaccionar un aceite y un alcohol de cadena corta.

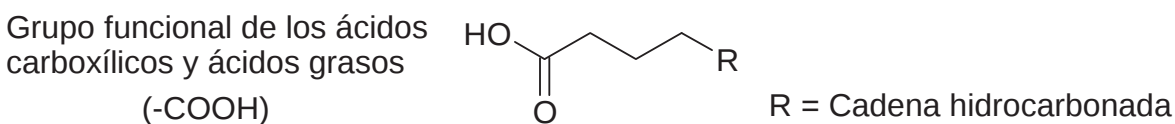
Este trabajo tuvo como objeto el análisis de diversos aceites vegetales para elaborar biodiesel, optimizar los rendimientos de conversión del biodiesel (metil éster) y finalmente, realizar el escalamiento y sentar las bases para la transferencia tecnológica en la elaboración del biocombustible en planta piloto. El proceso de producción de biodiesel fue analizado mediante métodos espectroscópicos como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectrometría de Masas (MS).

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. GENERALIDADES

Los lípidos son biomoléculas orgánicas de carácter apolar, por lo tanto, son moléculas insolubles en agua [1]. La familia de los lípidos comprende un amplio espectro de moléculas cuya estructura carbonada puede variar considerablemente [1]. Entre los diversos tipos de lípidos podemos encontrar los ácidos grasos, ceras, triglicéridos, icosanoides, vitaminas liposolubles y esteroides, entre otros [1].

Los lípidos conocidos como ácidos grasos, son ácidos carboxílicos (Figura 1) que van de los cuatro a los treinta y seis átomos de carbono, pueden clasificarse en saturados e insaturados, son saturados cuando carecen de dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada y se consideran como insaturados cuando presentan uno o más dobles enlaces en la cadena lateral R [1].



**Figura 1.** Grupo funcional y estructura general de un ácido graso.

La cadena hidrocarbonada (R) es de suma importancia en un ácido graso, esto se debe a que esta cadena otorga las propiedades químicas y físicas características para un glicérido. Entonces, la solubilidad, viscosidad, consistencia, punto de fusión y punto de ebullición son parámetros que vienen determinados por el tipo o tipos de ácido graso presente en el triglicérido.

Entre los ácidos grasos saturados más comunes que hallamos se encuentran los citados en la tabla 1 [1].

| ESTRUCTURA | NOMBRE COMUN | FUENTE(S)                 |
|------------|--------------|---------------------------|
| C 10:0     | Cáprico      | Aceite de coco            |
| C 12:0     | Láurico      | Aceite de coco            |
| C 14:0     | Mirístico    | Coco, nuez, palma.        |
| C 16:0     | Palmítico    | En todas las grasas       |
| C 18:0     | Estearico    | Grasas animales,<br>cacao |

**Tabla 1.** Ácidos grasos saturados más comunes. Tabla extraída del libro “Bioquímica” autor Leningher.

La nomenclatura utilizada en la primera columna de la tabla 12 indica el número de carbonos presentes en el ácido graso, mientras el número después de los dos puntos indica el número de insaturaciones en la cadena hidrocarbonada, p.ej.: La nomenclatura C 16:0 manifiesta que el ácido graso tiene 16 carbonos y 0 insaturaciones en su estructura química.

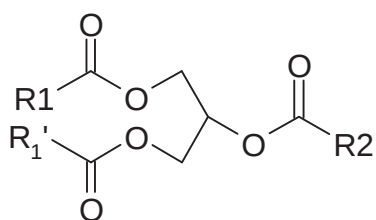
Por otro lado, los aceites insaturados más abundantes en la naturaleza se recogen en la tabla 2 [1]. La nomenclatura usada en la primera columna de la tabla 13 indica el número de carbonos del ácido graso, después de los dos puntos se indica el número de insaturaciones en la cadena hidrocarbonada y el símbolo  $\Delta$  expone el carbono donde se sitúa el doble enlace comenzando la numeración desde el carbono carbonílico del ácido graso hasta el metilo del mismo ácido graso. Por ejemplo la nomenclatura C 18:1  $\Delta^9$  que corresponde al ácido oleico nos

muestra que la cadena del ácido graso tiene 18 carbonos y 1 doble ligadura, esta doble ligadura o insaturación se sitúa en el carbono 9 como indica el símbolo  $\Delta$  en la nomenclatura mostrada a principios del párrafo.

| ESTRUCTURA           | NOMBRE COMUN | FUENTE(S)          |
|----------------------|--------------|--------------------|
| C 12:1 $\Delta^3$    | Lauroleico   | Leche de vaca      |
| C 16:1 $\Delta^7$    | Palmitoleico | Aceites de pescado |
| C 18:1 $\Delta^9$    | Oleico       | Aceites vegetales  |
| C 20:1 $\Delta^{11}$ | Gadoleico    | Aceites de pescado |
| C 22:1 $\Delta^{11}$ | Cetoleico    | Aceites de pescado |

**Tabla 2.** Ácidos grasos insaturados más comunes. Tabla extraída del libro “Bioquímica” autor Leningher.

En los aceites vegetales es posible la presencia de ácidos grasos libres, pero éstos se hallan de forma escasa en los aceites, comúnmente se les encuentra esterificando al glicerol y de este modo dan lugar a los llamados acilglicéridos o glicéridos [2]. Los acilglicéridos pueden ser mono-, di-, o triglicéridos, dependiendo de la cantidad de ácidos grasos unidos al glicerol. Los monoglicéridos, solamente contienen una cadena de ácido graso unida al glicerol; los diglicéridos son dos moléculas de ácido graso enlazadas a una molécula de glicerol; y los triglicéridos (Figura 2), son moléculas constituidas por tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerina. En los tres casos mencionados anteriormente, los ácidos grasos y el glicerol se mantienen unidos por medio de enlaces covalentes de tipo éster.



**Figura 2.** Estructura química de un triglicérido. R1, R2 y R1' cadena hidrocarbonada, corresponde a un ácido graso.

De este modo, los triglicéridos constituyen el principal componente molecular de grasas y aceites vegetales. Un aceite puede diferenciarse de una grasa debido a que los aceites son considerados productos de origen vegetal y consistencia líquida, mientras que las grasas, son de origen animal y presentan consistencia sólida y/o semisólida [2]. De cualquier modo, las grasas y los aceites tienen un marcado carácter apolar, por lo tanto son insolubles en agua, pero son altamente solubles en sistemas orgánicos como éter, hexano y cloroformo, entre otros. Por lo tanto, los triglicéridos pueden ser extraídos de los tejidos vegetales y animales con el uso de solventes no polares como los mencionados anteriormente.

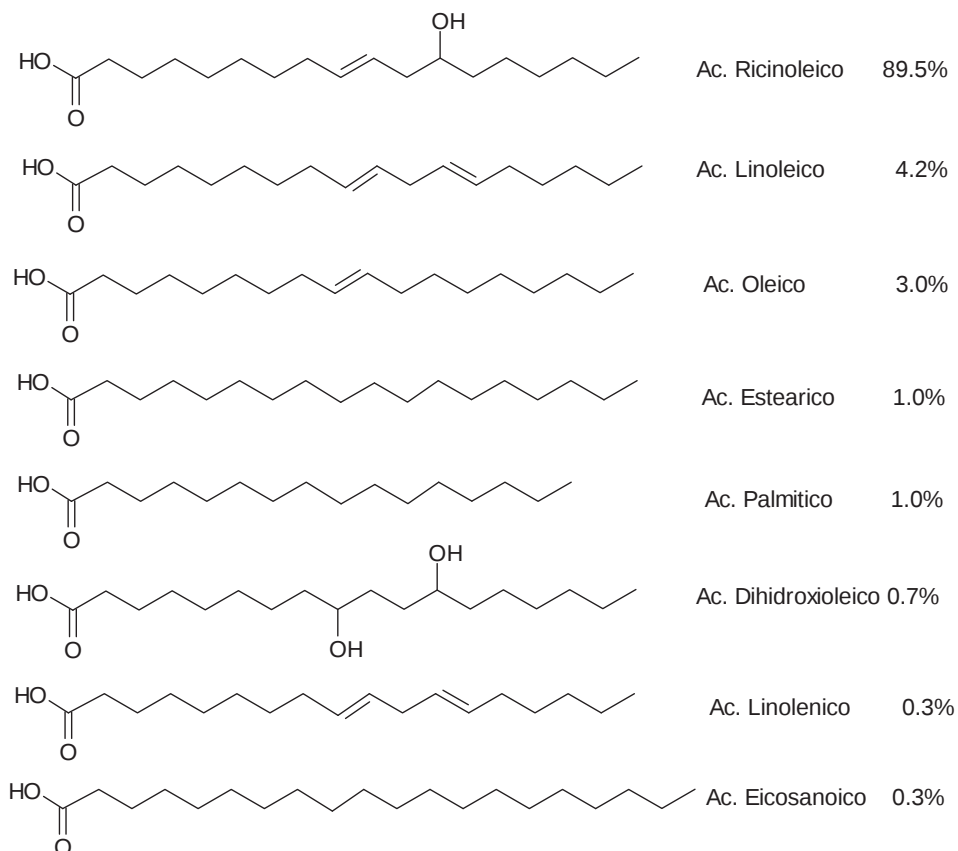
## **2.2. COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE SEMILLA DE *Ricinus communis***

El *Ricinus communis* es una planta herbácea originario de África y Brasil y pertenece a la familia de las *Euforbiaceae*. En México, a este árbol se le conoce como “Higuerilla” [3].

En los frutos se higuerilla crecen tres semillas de aspecto moteado, dichas semillas han sido clasificadas dentro del grupo de las oleaginosas, debido a la gran cantidad de aceite vegetal que estas presentan.

El aceite de ricino es extraído de las semillas de higuerilla, también es conocido como “aceite castor”, el esta constituido de un modo muy peculiar, esta particularidad se debe al tipo de ácidos grasos que presentan sus glicéridos, de tal forma que, el aceite de ricino es el único de todos los aceites que presenta las siguientes características:

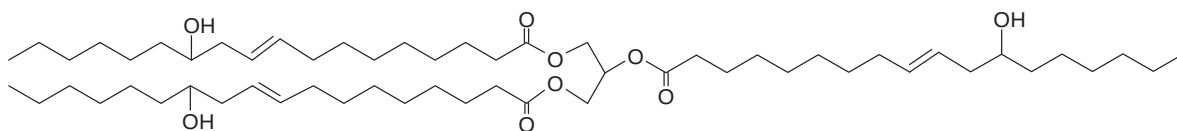
Es el único aceite que presenta un ácido graso de 18 carbonos con un grupo hidroxilo y una doble ligadura [4]. A este ácido graso se le conoce como ácido ricinoleico (ácido 12-Hidroxioléico) y comprende aproximadamente el 90% de la composición total de los triglicéridos del aceite [4]. La fuerte tendencia de la higuerilla por sintetizar el ácido ricinoleico en la semilla de ricino puede observarse en la figura 3.



**Figura 3.** Ácidos grasos presentes en el aceite de semillas de *Ricinus comunnis*.

Debido a los grupos hidroxilo presentes en el ácido ricinoleico (Fig. 3), el aceite de ricino tiene propiedades físicas únicas como una alta viscosidad y gravedad específica, es soluble en alcoholes en cualquier proporción y tiene una solubilidad limitada en solventes alifáticos derivados del petróleo [4].

El aceite de ricino es un excelente emoliente y buen lubricante, también presenta buenas propiedades para dispersar colorantes y pigmentos, la molécula principal del aceite de ricino se muestra en la figura 4 [4].



**Figura 4.** Triricinoleato de glicerilo. Triglicérido mayoritario en el aceite de ricino.

### **2.3. ORIGEN DE LA *Jatropha curcas***

Numerosos investigadores han tratado de definir el origen de la *jatropha*, pero se han encontrado con muchas controversias en cuanto al origen. Entre otros lugares, los orígenes con mayor probabilidad pueden ser Brasil, México y otros países de América Central [5]. Todavía no se sabe con exactitud el lugar nativo. La especie fue probablemente distribuida por los navegantes portugueses a países de África, primero en cabo verde y luego en Asia [5].

El nombre científico del árbol es *Jatropha curcas*, al cual comúnmente se le conoce como “piñoncillo”. Esta especie pertenece a la familia de las Euphorbiaceas. Es considerada oleaginosa debido a su alto contenido de aceite, el cual por sus propiedades confiere a la semilla cierto interés industrial.

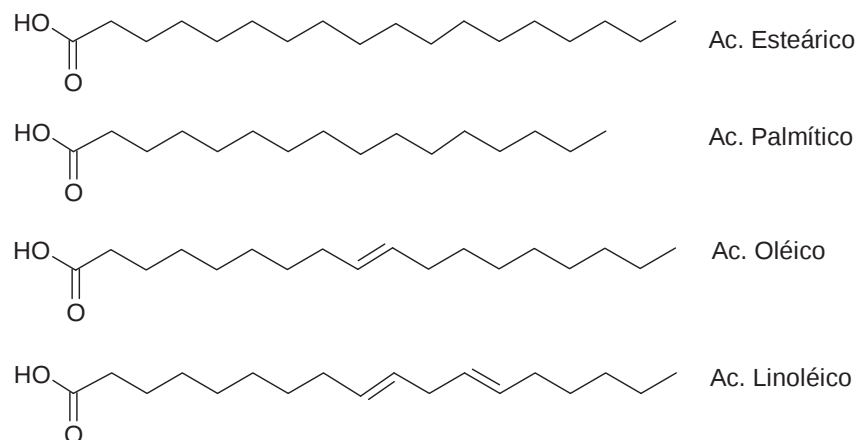
Para las semillas de *Jatropha curcas* se conocen distintas variedades con propiedades y composición diferentes. Quizá la diferencia más importante es que algunas semillas presentan propiedades tóxicas mientras que otras tienen un carácter inocuo [6]. Este hecho propone un cuidado minucioso del cultivo y manejo de las semillas, debido principalmente a que semillas inocuas son utilizadas como alimento de consumo humano (aunque no pertenecen a la canasta básica mexicana) y estas, pueden confundirse fácilmente con semillas tóxicas provocando así malestar al momento de su consumo.

### **2.4. COMPOSICIÓN DEL ACEITE DE SEMILLA DE *Jatropha curcas***

La semilla de *jatropha* contiene en su interior un 62% de aceite vegetal, aunque el contenido de aceite puede variar según el tipo y condiciones de semilla estudiada. Como se ha dicho antes, el origen de esta planta no está claro aun, pero en México se le puede encontrar en los estados de Michoacán, Hidalgo, Veracruz y Morelos, entre otros [7].

Estudios realizados por Joachin y Leihner (1996) mostraron que los triglicéridos del aceite de semilla de *jatropha* contiene principalmente ácido

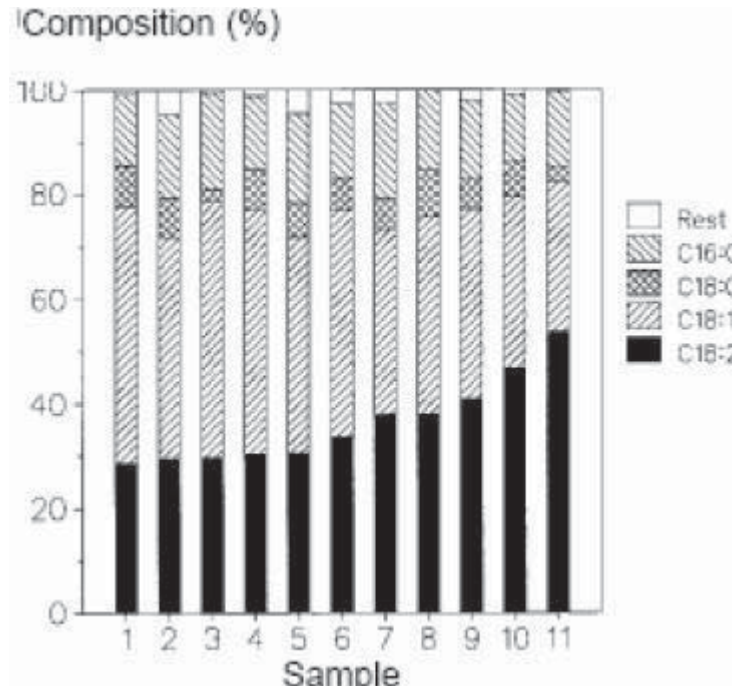
esteárico, palmítico, oleico y linoléico. No contiene trazas de ácido ricinoleico o algún otro hidroxiácido y, la *Jatropha toxica*, tiene propiedades purgantes mayor a las del aceite de ricino [7]. La variedad de *Jatropha* que es cultivada en México tiene propiedades parecidas a la de los aceites comestibles y no es tóxica [7]. Las estructuras correspondientes a los ácidos grasos presentes en el aceite se muestran en la Figura 5 (página 22).



**Figura 5.** Principales ácidos grasos presentes en los triglicéridos del aceite de *Jatropha*.

La figura anterior (Fig. 5) hace mención a los ácidos grasos que más abundan en el aceite de *Jatropha*, sin embargo, el porcentaje de ácidos grasos en el aceite varía según la región del mundo donde fue colectada la semilla. Este hecho hace difícil la caracterización fisicoquímica del aceite, debido principalmente a que las propiedades fisicoquímicas cambian en función del contenido y tipo de ácidos grasos en el aceite.

Joachin y Leihner (1996) realizaron una tabla donde se aprecia el contenido y tipo de ácidos grasos de diferentes semillas de *Jatropha curcas* (Gráfica 1).



**Gráfica 1.** Composición de ácidos grasos del aceite según la región de la semilla. 1.-San Tomás y Príncipe (Ferrao y Ferrao, 1984); 2.- Paraguay (Matsuno y col. 1985); India (Banerji y col. 1985); 4.- Pakistan (Nasir y col.1988); 5.- Cabo Verde, Santiago (Ferrao y Ferrao, 1981); 6.- Senegal (Heller, 1992); 7.- Cabo Verde, Fogo (Ferrao y col. 1982); 8.- México (Aponte 1978); 9.- Cabo Verde, Santiago (Heller, 1992); 10.- Brazil, Aracatuba, SP (Teixeira, 1987); 11.- Brazil, Tatui, SP (Teixeira, 1987). Ácido linoléico (C18:2), ácido oléico (C18:1), ácido esteárico (C18:0), ácido palmítico (C16:0) y en color blanco otros tipos de ácidos grasos. Gráfica extraída de la referencia 5.

## 2.5. UTILIDAD DE ACEITES Y SU PAPEL COMO BIOCOMBUSTIBLE

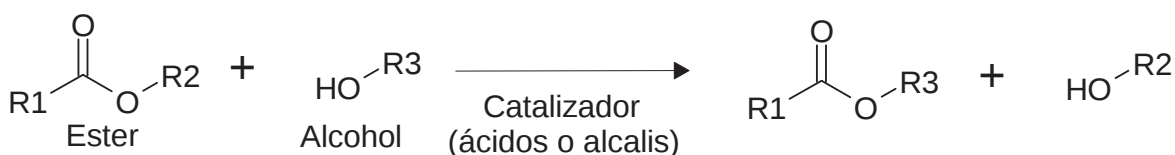
Los aceites vegetales son productos comerciales ampliamente utilizados en cocina para freír o guisar alimentos, también son utilizados como aditivos en diversas industrias dedicadas a la elaboración de alimentos, cosméticos, champú, jabones, pinturas, impermeabilizantes, fármacos, lubricantes y en los últimos años, se ha ido incrementando su uso como combustible para motores de combustión interna, específicamente motores diésel.

Debido al diseño del motor diésel es posible utilizar en él aceites vegetales como combustible, dichos aceites pueden ser empleados de cuatro formas distintas: (i) uso directo del aceite o mezclado con diésel, (ii) aceites microemulsificados en

diésel, (iii) ruptura térmica de los aceites (pirolisis), y (iv) transesterificación de los aceites para la producción de biodiesel [8].

Los primeros dos métodos mencionados arriba, no sugieren realizar ningún cambio en la molécula de triglicérido, el tercero es un tratamiento térmico, lo cuál puede provocar la oxidación de los aceites y así mismo la alteración de las cadenas hidrocarbonadas [8]. Por esa razón, la elaboración de biodiesel parece ser la mejor opción para utilizar aceites vegetales como biocombustible.

La elaboración del biodiesel consiste en la transesterificación de los aceites vegetales. Las reacciones de transesterificación (Esquema 1), se realizan en moléculas pertenecientes a la familia de los esteres. La reacción esta basada en la sustitución alcohólica de la porción alcóxido presente en el éster, para ello se usa un catalizador que acelere la reacción, el catalizador puede ser básico o ácido según se prefiera. El resultado es el intercambio de fragmentos moleculares, donde un fragmento del alcohol termina siendo parte del éster y el fragmento alcóxido del éster termina siendo parte del alcohol en reacción [9].

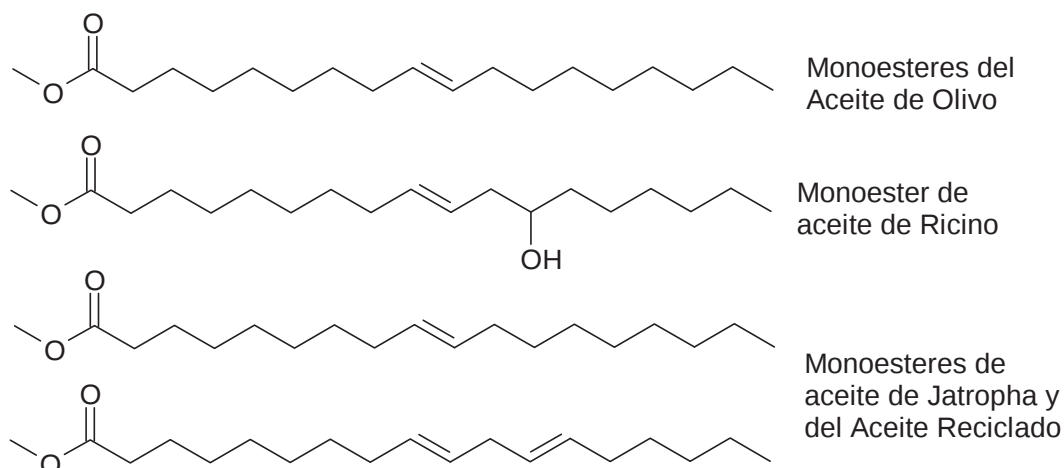


**Esquema 1.** Reacción de Transesterificación.

Esencialmente la elaboración de biodiesel consiste en hacer reaccionar un aceite vegetal con metanol lo que genera un éster y glicerina. Si se emplea el metanol como alcohol, el derivado será el éster metílico y, si es el etanol, será el éster etílico. La reacción para elaborar biodiesel parte de un aceite que tiene un peso molecular de unos 700 a 900 g/mol y se fabrican tres moléculas más ligeras de pesos moleculares entre 230 a 300 g/mol [10]. Los ésteres producidos presentan cadenas de hidrocarburos que oscilan entre 13 y 19 átomos de carbono si se emplea metanol y de 14 a 20 átomos en los ésteres de etanol [10]. El producto tiene

propiedades muy parecidas al diésel. Otras fuentes pueden ser la grasa animal y el aceite vegetal usado [10].

Los monoésteres (Figura 6), derivados de aceite de jatropha pueden usarse como biocombustibles alternativos al petrodiesel.



**Figura 6.** Principales componentes moleculares del biodiesel producido de aceites de Olivo, Ricino, Jatropha y del Aceite Reciclado.

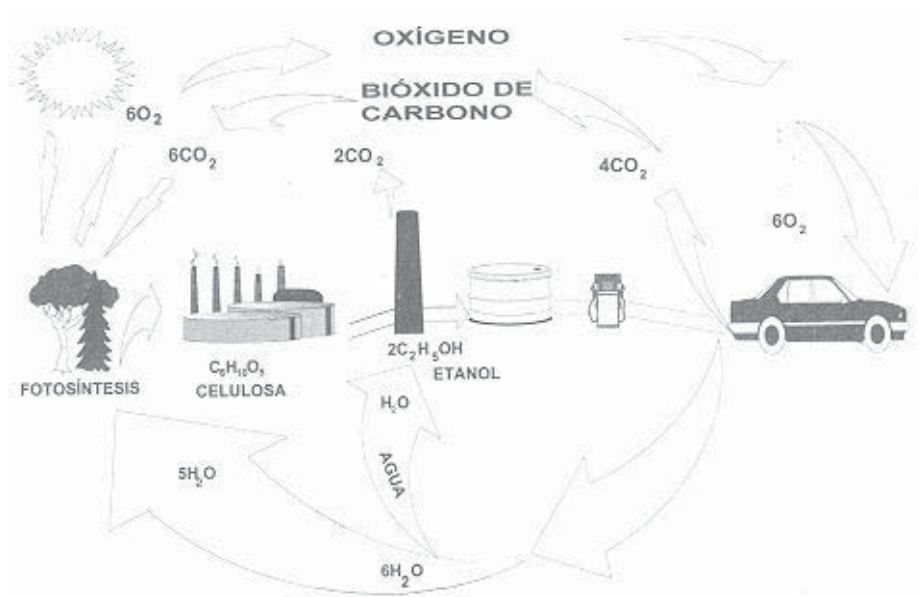
La razón por la cual los monoésteres de la figura 6 pueden fungir como biocombustibles se debe a la semejanza estructural en el tipo de átomos presentes y en la longitud de cadena-hidrocarbonada (Tabla 3), con la molécula de cetano y el 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano que son los patrones utilizados para medir la calidad del diésel [10].

| MOLÉCULA                                                    | FORMULA CONDENSADA                    |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Cetano (alcano lineal)                                      | $C_{16}H_{34}$                        |
| 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano                              | $C_{16}H_{34}$                        |
| Esteres metílicos del aceite de jatropha y aceite reciclado | $C_{19}H_{36}O_2$ y $C_{19}H_{34}O_2$ |
| Ester metílico del aceite de ricino                         | $C_{19}H_{36}O_3$                     |

**Tabla 3.** Comparación molecular entre monoésteres metílicos de aceites vegetales (biodiesel) y petrodiesel.

Adicionalmente el biodiesel es una buena alternativa como combustible ya que tiene características parecidas al petrodiesel. Puede fabricarse a escala y proviene de fuentes renovables.

Al igual que todas las combustiones completas, si el biodiesel es totalmente quemado en la cámara de ignición del motor, también generará  $\text{CO}_2$  pero este no se considera contaminante debido a que el gas producido es absorbido por las mismas plantas que proveen la materia prima para la obtención del biodiesel [11]. Entonces, podría decirse que el biodiesel emite 0% de  $\text{CO}_2$  contribuyente al efecto invernadero debido al ciclo del carbono [11]. El esquema 2 muestra el ciclo del carbono donde el  $\text{CO}_2$  es captado por las plantas.



**Esquema 2.** Ciclo del Carbono (extraído del libro “Usos y Abusos de las gasolinas” referencia 10). Las plantas oleaginosas captan el  $\text{CO}_2$  producido en la combustión del biodiesel (y bioetanol).

Además, el biodiesel no posee compuestos con  $\text{N}_2$  ni  $\text{S}$ . En la combustión estos elementos forman óxidos que viajan a la atmósfera, donde reaccionan con radicales  $\text{OH}$  formando ácidos de nitrógeno ( $\text{HNO}_x$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), provocando así la lluvia ácida [10].

De acuerdo a las investigaciones del Departamento de Energía de los Estados Unidos (USDE), el uso del biodiesel reduce partículas contaminantes hasta un 65%, lo que a su vez reduce el riesgo de cáncer en la población hasta un 94% [11]. La agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) estipula que los hidrocarburos no consumidos, los cuales contribuyen significativamente a la destrucción en la capa de ozono, el smog y el cáncer son reducidos un 50% en la combustión del biodiesel [11]. La EPA también ha mencionado que otros carcinógenos emitidos por el petrodiesel son reducidos por el biodiesel hasta un 50% [11].

En México, actualmente se requiere para su desarrollo un consumo de 1.99 millones de barriles de petróleo por día [12]. Tomando en cuenta que las reservas de combustible comprobadas en el 2007, serán suficientes para soportar la producción anual de petróleo y gas durante 9.6 y 8.9 años (tenemos recursos de petróleo y gas hasta el 2016 (aproximadamente), respectivamente [13,14]. En base a lo anterior, puede verse la urgencia de ir desarrollando desde ahora, nuevas fuentes renovables de energía.

La producción de biodiesel en nuestro país para el año 2005 fue de 0.5 PJ, [13] lo cual es una cantidad bastante discreta. De acuerdo a investigaciones realizadas por un grupo de expertos auspiciados por el Gobierno del Estado de Michoacán, en coordinación con investigadores de la Secretaría de Desarrollo Rural (SEDRU) y la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), establecieron que oleaginosas como la higuera y la jatropha crecen arbitrariamente en el campo agrícola Mexicano, lo cual brinda una oportunidad para utilizar los suelos con poca producción agrícola, de este modo, los grupos de productores más desprotegidos obtendrían redituables beneficios en el corto plazo y se contaría también con otra fuente de materia prima para la producción de biodiesel.

### 3. ANTECEDENTES

El motor diesel se basa en el principio de emplear la elevada temperatura que alcanza el aire comprimido como medio para encender una carga de vapor de aceite o gas [10]. Originalmente fue creado para funcionar con aceites vegetales puesto que en 1912 Rudolf Diesel, creador del motor diésel, propuso emplear el aceite de girasol en su motor [10]. En la segunda Guerra Mundial los alemanes, aislados en África, empezaron a sustituirlo por aceites filtrados de palma [10].

En un principio se emplearon aceites vegetales, sin modificación, desafortunadamente presentaban problemas porque suelen descomponerse por oxidación, además de ser sumamente viscosos lo que dificulta la atomización del carburante que trae como consecuencia una combustión incompleta y la formación de depósitos carbonosos en varias partes de la máquina [10].

De las primeras soluciones en lo que concierne a la viscosidad fue disminuirla diluyendo el aceite en gasóleo, pero aun así no se obtuvieron buenos resultados [10]. La solución reside en desarrollar un derivado de un aceite vegetal, o de la grasa animal, con las propiedades del petrodiesel o diésel convencional. Recientemente la ruta del biodiesel se ha reactivado por las siguientes razones: 1) una modificación química del material de partida genera un mejor producto, y 2) existe amplia variedad de aceites vegetales utilizables [10]. La tabla 4 presenta cálculos de 1990 acerca de la producción mundial de varios aceites vegetales.

| FUENTE DE ACEITE VEGETAL | PRODUCCIÓN EN MILLONES DE TONELADAS |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Coco                     | 3.33                                |
| Girasol                  | 3.8                                 |
| Palma                    | 7.0                                 |
| Sésamo                   | 5.7                                 |
| Soya                     | 17                                  |

**Tabla 4.** Producción mundial de aceites vegetales en 1990 (extraído del libro “Usos y abusos de las gasolinas”, referencia 10).

El biodiesel no sólo funciona en cualquier maquinaria diésel sino que también puede ser combinado con el diésel convencional. Las combinaciones son nombradas en términos del porcentaje de biodiesel presente; una combinación de 20% biodiesel y 80% petrodiesel se llama B20, la combinación de 40% biodiesel y 60% petrodiesel se nombra B40 y así sucesivamente siguiendo el mismo patrón. El biodiesel puro es llamado B100 [11].

### 3.1. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE BIODIESEL EN LA UNIÓN EUROPEA (UE)

En la Unión Europea en el año 2007, los biocombustibles constituyeron el 2.6% del combustible total consumido por el transporte [15].

Una estimación realizada por la revista francesa EurObserv'ER (Systèmes Solaires. Baromètre Carburants, 2008) sobre el consumo y producción de biocarburantes en la UE demostró que los países con mayor producción de biodiesel en 2007 fueron Alemania, Francia, Italia, Austria y Portugal (tabla 5).

| PAÍS     | BIODIESEL (Cientos de Toneladas) de acuerdo a la EBB |
|----------|------------------------------------------------------|
| Alemania | 2,890.00                                             |
| Francia  | 872.00                                               |
| Italia   | 363.00                                               |
| Austria  | 267.00                                               |
| Portugal | 175.00                                               |

**Tabla 5.** Principales países productores de biodiesel en la UE en 2007 (extraído de la revista “EurObserv'ER”, referencia 15).

Así como la producción de biodiesel, la Unión Europea también presentó una elevada tasa en el consumo del biocombustible, donde, los países con mayor

consumo en 2007 fueron Alemania, Francia, Austria, Reino Unido y Portugal [15], como se muestra en la tabla 6.

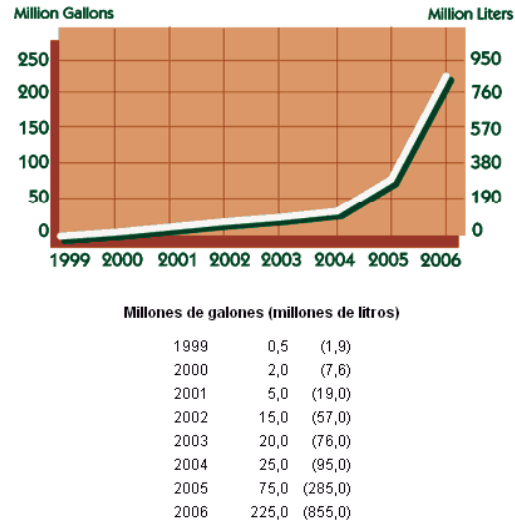
| PAÍS        | BIODIESEL (Ton) | BIODIESEL (Toe) |
|-------------|-----------------|-----------------|
| Alemania    | 3,438,910.47    | 2,957,463       |
| Francia     | 1,350,322.09    | 1,161,277       |
| Austria     | 426,906.97      | 367,140         |
| Reino Unido | 314,720.93      | 270,660         |
| España      | 303,000.00      | 260,580         |

**Tabla 6.** Estimación de los cinco países con mayor consumo de biodiesel en la UE en 2007 (extraído de la revista “EurObserv’ER”, referencia 15).

- Algunos países realizan una conversión de toneladas a toe, debido a que el contenido energético de un litro de biodiesel puede variar de un país a otro. 1 tonelada de biodiesel = 0.86 toe  
1 m<sup>3</sup> de biodiesel = 0.78 toe

### 3.2. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE BIODIESEL EN ESTADOS UNIDOS (EUA)

En Estados Unidos el consumo de biodiesel se ha incrementado de manera impresionante en los últimos años, debido principalmente a que el combustible empleado en el transporte corresponde al 0.5% de biodiesel [16]. Además de las 70 plantas de biodiesel que ya existían en los Estados Unidos, en 2006 se comenzó la construcción de 50 plantas de gran escala para la producción de biodiesel, esto incrementaría el doble de producción de biodiesel en los Estados Unidos [17]. El consumo de biodiesel en Estados Unidos pasó de 25 millones de galones por año en 2004 a más de 450 millones de galones consumidos en 2007 [17], como muestra la gráfica 2.



**Gráfica 2.** Consumo de biodiesel en EUA (extraído de National Biodiesel Board).

### 3.3. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE BIODIESEL EN MÉXICO

En México se tiene muy poca experiencia con el uso del biodiesel, dentro de los proyectos de biodiesel destaca el de la planta de biodiesel de Grupo Energéticos en Cadereyta, Nuevo León que produce este biocombustible a partir de aceites y grasas recicladas, la producción de ésta planta es de 300 m<sup>3</sup> al mes, aunque según su directivo puede llegar a los 600 m<sup>3</sup> al mes [18]. Con esta producción se abastece de una mezcla B20 a un autobús de transporte de personal, así como a dos vehículos compactos propiedad del Instituto [18].

Otro proyecto es el de la Universidad Vasconcelos de Oaxaca, en el que producen una mezcla B20 a partir de aceites vegetales de desecho, en la etapa demostrativa se tiene una producción de 3.6 m<sup>3</sup> al mes de biodiesel el cual es consumido por un autobús propiedad de la Universidad [18].

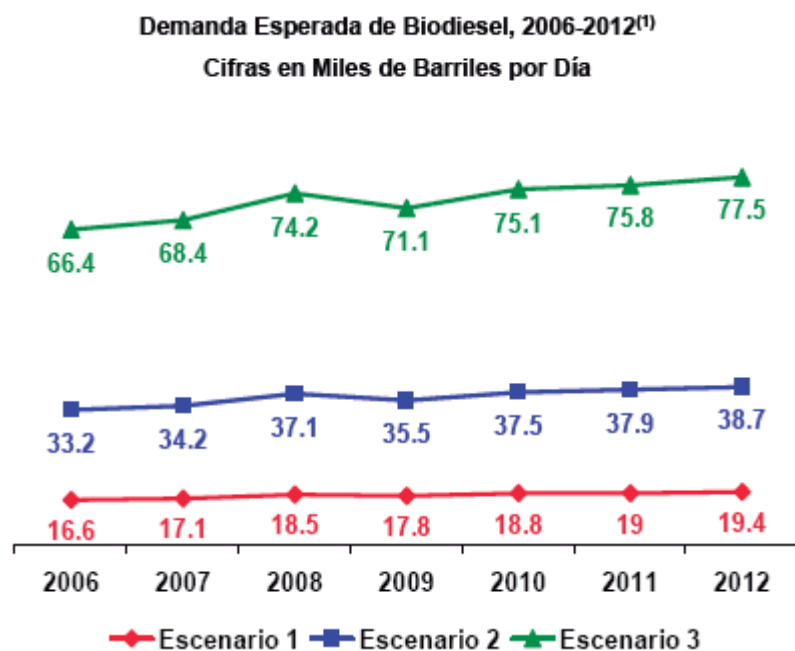
Según el estudio “Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiésel para el Transporte en México” una reunión celebrada en la Secretaría de Energía (SENER) [19], el pasado 14 y 15 de marzo del 2006, se aceptó por las diferentes entidades participantes los siguientes escenarios de la tabla 7.

| ESCENARIO | PLAN DE ACCIÓN                                                                                              |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | Se plantea el uso de una mezcla de 5 por ciento de biodiesel y el 95 por ciento restante de PEMEX Diesel.   |
| 2         | En este se usa una mezcla de 10 por ciento de biodiesel y el 90 por ciento restante de PEMEX Diesel.        |
| 3         | Se evaluará el uso de una mezcla de 20 por ciento de biodiesel y el 80 por ciento restante de PEMEX Diesel. |

**Tabla 7.** Escenarios aceptados para el uso de biodiesel en México.

Para lograr las metas propuestas en los escenarios descritos de la tabla 7 se requieren entre otras cosas: el aumento significativo de los cultivos oleaginosos, la instalación de 10 plantas industriales con una capacidad de 100 000t/año o más de 140 plantas pequeñas con una capacidad de 5 000 t/año, así como inversiones de alrededor de \$3,100 millones de pesos [18, 19].

Tomando como base la información del pronóstico de producción, la demanda esperada de biodiesel se ilustra en la figura 7 [19].



Fuente:

(1) Información estimada como datos de PEMEX Refinación, Subdirección de Planeación, Coordinación y Evaluación

**Gráfica 3.** Pronóstico de la producción de biodiesel en México.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVOS GENERALES**

- Pragmatizar la formación química adquirida en la facultad de Químico Farmacobiología.
- Ampliar el conocimiento sobre la materia en función de las tareas realizadas en el laboratorio.
- Desarrollar una metodología útil para la elaboración de biodiesel utilizando aceites vegetales como materia prima.
- Contribuir en la medida posible en los proyectos de investigación para beneficio de la comunidad científica y de la sociedad en general.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Extraer el aceite contenido en semillas de *Jatropha curcas*.
- Evaluar la cantidad de aceite presente en la semilla.
- Evaluar química y físicamente algunas propiedades de interés en el aceite.
- Utilizar el aceite extraído en la elaboración de biodiesel.
- Desarrollar una metodología para la síntesis de ésteres metílicos a partir de acilglicéridos presentes en el aceite.
- Analizar cuantitativamente el rendimiento de obtención de biodiesel.
- Escalamiento a nivel laboratorio de la producción de biodiesel.
- Sentar las bases de producción de biodiesel para la transferencia del proceso a planta piloto.

## **5. MARCO TEÓRICO**

### **5.1. EXTRACCIÓN DE ACEITE**

Los métodos más comunes para extraer aceite de una semilla son por compresión mecánica o por medio de disolventes [2].

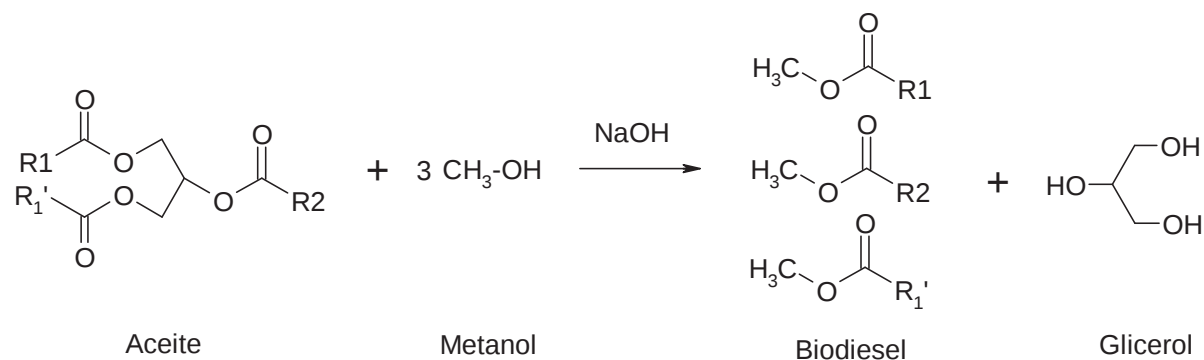
En este trabajo la extracción se realizó bajo el principio de arrastre por disolventes sobre semillas trituradas. Se aprovechó la baja polaridad del aceite para extraerse con hexano debido a la similitud de polaridad entre aceite y hexano [2].

### **5.2. SÍNTESIS DE BIODIESEL POR MÉTODO ALCALINO**

Existen diversos métodos para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales, entre las que destacan los métodos que utilizan ácidos y bases como catalizadores. Debido a la facilidad, rapidez y alta eficiencia del método básico, decidimos utilizar esta vía para obtener los ésteres metílicos (FAME's. Fatty Acid Methyl Ester) cuyo cuerpo es el componente principal del biodiesel [11].

El biodiesel, por método alcalino tiene lugar a través de una transesterificación de ésteres de aceite. Los ésteres de un aceite pueden ser triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ceras y algunos ésteres de otro tipo. Por lo tanto, asegurarse que la materia prima es rica en acilglicéridos y ceras permite un elevado rendimiento en la obtención de biodiesel.

Químicamente la transesterificación de una molécula de triglicérido trae consigo la formación de tres moléculas de biodiesel. Por lo tanto la relación molar aceite:biodiesel es de 1:3 como muestra el Esquema 3.



**Esquema 3.** Reacción general de la elaboración de biodiesel. Y relación molar de 1:3 correspondiente a aceite:biodiesel. Y relación molar 1:3 aceite:metanol.

El Esq. 3 también muestra que es suficiente una relación molar 1:3 (aceite:metanol) para una reacción completa, nosotros decidimos trabajar agregando un exceso de metanol usando una relación molar 1:22 (aceite:metanol) debido a que esta relación molar nos permitió un rápido y fácil refinado del biodiesel.

### 5.3. ESCALAMIENTO DE LA SÍNTESIS DE BIODIESEL

El escalamiento para obtener los ésteres metílicos del aceite (biodiesel) se realizó siguiendo los fundamentos del apartado 5.2 (página 22). Las únicas variantes fueron la cantidad de reactivos empleados en la reacción de transesterificación.

Los aceites que se emplearon en las reacciones a escala fueron; aceite de jatropha, aceite de ricino y un aceite comercial usado en frituras. Lo que se busco en este apartado fue evaluar de modo cuantitativo el rendimiento de la transesterificación en proporciones elevadas de reactantes así como la recuperación aislada de los ésteres metílicos.

Las reacciones de transesterificación a escala fueron hechas con 2g, 10g, 50g, 100g 150g y 390g de aceite para obtener biodiesel.

#### **5.4. EVALUACIÓN QUÍMICA Y FÍSICA DEL ACEITE DE *Jatropha curcas***

Los posibles análisis para evaluar un aceite son muchos y muy variados, dependiendo lo que desea saberse sobre el aceite, debe elegirse el método analítico a realizar. Estos análisis arrojan datos que sirven para conocer características de interés de un aceite.

Para nuestros fines, la evaluación consistió en pruebas que muestran la acidez del aceite, contenido de ésteres, insaturación del aceite, índice de refracción, densidad y punto de enturbiamiento. En los siguientes apartados se detalla las determinaciones hechas en el aceite.

##### **5.4.1. ÍNDICE Y PORCENTAJE DE ACIDEZ DE ACEITE DE JATROPHA**

Por definición el índice de acidez es la cantidad en miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de aceite o grasa [20, 21].

El método está basado en la titulación de los ácidos grasos mediante un álcali, el cual neutraliza los ácidos grasos libres de una muestra, el punto final llega cuando los ácidos grasos han sido neutralizados puede observarse mediante el uso de un indicador como la fenolftaleína [20, 21].

Este método puede captar valores de índice de acidez con una aproximación de  $\pm 0.25\%$  [20]. La cantidad de aceite a utilizar debe estar en función de la acidez buscada en la muestra de aceite (Tabla 13, apéndice A).

#### **5.4.2. ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN**

Índice de Saponificación: Es la cantidad de hidróxido de potasio expresado en miligramos, necesario para saponificar un gramo de aceite o grasa [22].

Este método se basa en la reacción química de los ácidos grasos con un álcali, formándose la sal del ácido [22].

#### **5.4.3. INDICE DE ESTER**

NMX-K-395-1972, Esta norma establece el método para determinar el índice de éster en los aceites y grasas vegetales o animales, tiene como objetivo medir las sustancias grasas que permanecen como glicéridos y otros ésteres en la muestra analizada [23].

El índice de éster se define como la diferencia que resulta de restar el valor obtenido de “Índice de Saponificación”, y el valor correspondiente de “Índice de Acidez” de una muestra dada (apéndice C) [21, 23].

#### **5.4.4. ÍNDICE DE YODO (MÉTODO DE HANUS)**

El índice de yodo es la cantidad de yodo absorbido por gramo de grasa o aceite [21, 24]. Constituye una medida del grado de instauración (número de dobles enlaces) y es expresado en mg de yodo adsorbido por gramo de aceite. Para su determinación suelen usarse dos métodos, el de Hanus y el de Wijs [21]. En este estudio decidimos utilizar el método de Hanus debido a la disponibilidad de reactivos en el laboratorio. La preparación de las disoluciones utilizadas para ésta determinación se encuentran en el apéndice D.

#### **5.4.5. ÍNDICE DE REFRACCIÓN**

Es la relación que existe entre el seno del ángulo de la luz de incidencia y el seno del ángulo de la luz refractada, estos ángulos se forman al pasar un haz de luz del aire a otro medio (líquido), en el que la luz se propaga a diferentes velocidades [25, 26].

El índice de refracción disminuye a medida que se eleva la temperatura de operación debido a que la densidad del aceite decrece [26]. La AOCS cita el índice de refracción de los aceites a 40 °C y el de las grasas a 60 °C, mientras la AOAC recomienda expresar esta constante a 20 ó 25 °C para los aceites y a 40 °C para las grasas; Los índices de refracción altos suelen estar acompañados de índices de yodo también elevados [21].

#### **5.4.6. DENSIDAD**

La densidad se define como la masa de un cuerpo por unidad de volumen [27]. La densidad se determinó utilizando un picnómetro de volumen conocido a 25 °C de temperatura.

#### **5.4.7. PUNTO DE ENTURBIAMIENTO**

Es una prueba que se realiza más comúnmente en biodiesel y combustibles que en aceites, pero como se ha mencionado, muchas de las propiedades del biodiesel están determinadas por el tipo de ácido graso presente en el aceite, por lo tanto medir el punto de enturbiamiento en aceite nos permite tener una idea aproximada de la temperatura a la que cristalizará el biodiesel.

El punto de enturbiamiento en inglés es conocido como “cloud point” y es la temperatura a la cual la muestra de aceite, biodiesel u otro combustible comienza a formar una nube de cristales [28]. Cuando la temperatura del combustible alcanza el punto de enturbiamiento, los cristales formados fluyen con el combustible cubriendo los filtros y reduciendo rápidamente el flujo de combustible hacia la cámara de ignición, limitando así la alimentación de combustible al motor [28].

## **6. FASE EXPERIMENTAL**

### **6.1. EXTRACCIÓN DE ACEITE**

Se trituraron 100 g de semillas de ricino o de jatropha (las semillas de jatropha deben pelarse previo a la trituración) en un mortero. Las semillas trituradas se transfirieron a un matraz balón de 500 ml (MB1) al cual se añadió 250 ml de hexano y se colocó en reflujo entre 50 y 60 °C durante 2:30 horas. Una vez terminado el reflujo se filtró el solvente del matraz balón a un matraz Erlenmeyer y se le agregó 40 g de sulfato de sodio. Al matraz balón se le hicieron 2 lavados con 50 ml de hexano y se filtraron al matraz Erlenmeyer que contiene sulfato de sodio. Se agitó el matraz Erlenmeyer y se dejó en reposo durante 10 minutos. Posteriormente se pesó un matraz balón de 250 ml y se filtró en él la solución del matraz Erlenmeyer. El matraz balón de 250 ml fue colocado en rotavapor hasta la eliminación del hexano usado en la extracción del aceite y se repitieron los filtrados hacia el matraz balón de 250 ml hasta que la solución del matraz Erlenmeyer fue transferida al matraz de 250 ml y evaporada totalmente en el rotavapor. Después se vació el solvente que fue atrapado por el reservorio del rotavapor y fue ensamblado nuevamente para concentrar el aceite del matraz balón de 250 ml durante 30 minutos. Transcurridos los 30 minutos se retiró el matraz balón de 250 ml y fue pesado, la diferencia entre el matraz balón (de 250 ml) vacío y matraz balón (de 250 ml) con muestra fue el peso aproximado de aceite obtenido en el reflujo. La metodología se repitió durante 5 reflujos más y se utilizó el mismo matraz Erlenmeyer con el mismo sulfato de sodio.

Para estimar el rendimiento total del contenido de aceite en la semilla de un mismo lote se sumaron los datos de cada reflujo que informaron sobre la diferencia de pesos entre el matraz balón (250 ml) vacío y el matraz balón (de 250 ml) con aceite.

La siguiente fórmula fue utilizada para calcular el rendimiento total y parcial de un lote de 100 g de semillas

$$\% \text{peso} = a/m (100)$$

Donde:

%peso = Porcentaje en peso de aceite obtenido de un lote de semilla.

a = peso del aceite obtenido (Puede ser parcial; en cada reflujo o total; sumando los 6 reflujos).

m = peso del lote de semilla utilizada.

## 6.2. SÍNTESIS Y ESCALAMIENTO DE BIODIESEL

Las reacciones comenzaron a hacerse con 1 g de aceite de olivo a distintos tiempos y temperatura. Utilizamos un aceite de olivo comercial como patrón de referencia aprovechando su alto nivel de refinado, el conocimiento estructural de su composición mayoritaria y sobre todo que los demás aceites suelen tener en su composición al ácido oleico o algún ácido graso con estructura química similar.

Con los primeros ensayos se buscó evaluar la efectividad de la elaboración de biodiesel, así como el porcentaje de recuperación del biodiesel sintetizado y elegir una ruta de partida en el escalamiento posterior de las reacciones.

El método utilizado para la síntesis de biodiesel comenzó pesando 1 g (0.0011 moles para el aceite de jatropha, aceite usado y de olivo, tomando como masas moleculares 878 g/mol, 878 g/mol y 884 g/mol respectivamente, y 0.0010 moles para el aceite de ricino de masa molecular 932 g/mol) de aceite en un matraz balón y se agregó una solución de metóxido de sodio al 4.49%, la cual está constituida por 0.9790 ml (0.0242 moles) de metanol (32 g/mol) y 0.044 g (0.0011 moles) de hidróxido de sodio (40 g/mol). El matraz balón que contiene los reactivos fue sometido en agitación y posteriormente se ensambló un sistema de reflujo en

baño maría entre  $40 \pm 2$  °C. La reacción se prolongó durante 50 minutos y transcurrido este tiempo se eliminó la agitación y el calentamiento. Los escalamientos de esta misma reacción se realizaron con volúmenes de 2g, 10g, 50g, 100g, 150g y 390g de aceite.

El refinado de biodiesel consistió en separar la glicerina de los ésteres metílicos producidos en la reacción de transesterificación. A medida que se experimentó con diferentes metodologías de purificación y en diferentes volúmenes de reacción, se encontraron muy diversas dificultades. Por lo cual se concluyó tomando como mejor metodología la descrita a continuación:

1) Refinado de biodiesel (Eliminación de glicerina en estado líquido): Después de terminada la reacción se vertieron los productos de la transesterificación en un embudo de separación y se dejó en reposo hasta la separación de dos fases bien definidas. Después se eliminó la fase inferior de color ámbar que contiene metanol y glicerina. A la fase superior (color amarillo turbio) se agregó un volumen de hexano correspondiente en mililitros a la mitad del peso de aceite utilizado en la reacción de transesterificación. Posteriormente a la mezcla hexano-biodiesel se le hicieron cinco lavados sin agitación con los mililitros de agua correspondientes a una tercera parte del peso del aceite usado en la transesterificación, en cada lavado es necesario eliminar la fase inferior que contiene agua y glicerina de color blanco. Posteriormente se hicieron dos lavados más con agitación suave y utilizando los mililitros de agua correspondientes a una tercera parte del peso del aceite usado en la transesterificación (es necesario eliminar la fase inferior del embudo de separación en cada lavado). Una vez terminados todos los lavados en la mezcla biodiesel-hexano, por separado se colocó en una columna y en el siguiente orden: Algodón (un pequeño pedazo que sirva para evitar que los componentes del interior de la columna sean arrastrados), sulfato de sodio (5% del peso del aceite usado en la transesterificación) usado como agente desecante, silica gel de malla 100 (2% del peso del aceite usado en la transesterificación) la cual sirvió para remover el exceso de glicerina en el biodiesel y sulfato de sodio nuevamente (5% del peso de aceite usado en la

transesterificación) para disminuir la humedad del biodiesel. Después se vertió la mezcla hexano biodiesel (mezcla tratada en los lavados con agua) al interior de la columna. Por otro lado se pesó un matraz balón y se colocó bajo la columna. Luego se abrió la llave de la columna y se recuperó la mezcla hexano-biodiesel en el matraz balón que fue pesado con anterioridad. Cuando se terminó de percolar la mezcla hexano-biodiesel se hizo un lavado a la columna con los mililitros de hexano correspondientes a la tercera parte del peso de aceite usado en la reacción de transesterificación. Se recuperó el hexano en el mismo matraz balón que había sido pesado. Después se concentró la mezcla en rotavapor hasta eliminar todo el hexano. Luego se limpio el reservorio del rotavapor y se concentro nuevamente el matraz balón durante 30 minutos. Por último se peso el matraz balón con el biodiesel obtenido y se calculó el rendimiento de obtención dividiendo la cantidad de biodiesel obtenido entre la cantidad de aceite utilizado en la transesterificación multiplicando el resultado por cien, como muestra la formula siguiente:

$$\% \text{peso} = \frac{a-b}{m} (100)$$

Donde:

$\% \text{peso}$  = porcentaje en peso de biodiesel obtenido en el refinado.

$a$  = peso del matraz balón con biodiesel obtenido en el refinado.

$b$  = peso del matraz balón vacío.

$m$  = peso del aceite usado en la reacción de transesterificación del aceite.

Otro método utilizado en la purificación del biodiesel y que fue utilizado para las reacciones realizadas con 1 gramo de aceite en la transesterificación consistió del modo descrito a continuación:

2) Refinado de biodiesel (separación de glicerina en estado sólido) : Después que terminó la reacción de transesterificación se retiro el matraz balón y fue concentrado en rotavapor hasta eliminar el metanol excedente usado en la rx. A la

pasta de glicerina y biodiesel se agregó 60ml de hexano (en una rx con 1g de aceite) y se agitó vigorosamente. Después se filtró el hexano en un matraz Erlenmeyer al que se agregó 25 g de sulfato de sodio. Nuevamente en dos ocasiones más, se agregó 60 ml de hexano al matraz balón que contiene la pasta de glicerina y biodiesel. La solución fue filtrada al matraz Erlenmeyer el cual se tapó y fue agitado en forma violenta. Luego se pesó un matraz balón y se filtró en él la solución del matraz Erlenmeyer. Posteriormente se hizo un lavado con 30 ml de hexano al sulfato del matraz Erlenmeyer y también se filtró al matraz balón que fue pesado con anterioridad. El matraz balón que se peso vacío fue concentrado en rotavapor. Después de eliminar el hexano del matraz balón se limpió el reservorio del rotavapor y nuevamente se concentró el matraz balón durante 30 minutos. Luego se pesó el matraz balón con el biodiesel obtenido y se calculó un rendimiento de obtención; para ello se dividió el peso del biodiesel obtenido entre el peso del aceite usado en la transesterificación (1g) multiplicando el resultado por cien.

Para evaluar la producción y el rendimiento de reacción en la síntesis de biodiesel (y para los dos tipos de refinado del biodiesel) se utilizó espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN  $^1\text{H}$ ).

El análisis con RMN  $^1\text{H}$  sobre el porcentaje de conversión (%y) de aceite a ésteres metílicos (biodiesel) se realizó utilizando la siguiente fórmula:

$$\%y = (i_c / i_a + i_b + i_c)(100)$$

Donde:

$i_a$  = integral de la señal doble de dobles a desplazamiento  $\delta$  4.29 ppm.

$i_b$  = integral de la señal doble de dobles a desplazamiento  $\delta$  4.19 ppm.

$i_c$  = integral del singulete a desplazamiento  $\delta$  3.7 ppm.

La formula expresada anteriormente proporcionó una herramienta para conocer el grado de conversión aceite-biodiesel. Cuando las señales con

desplazamientos en  $\delta$  4.29 y  $\delta$  4.19 ppm no se observó en los espectros RMN  $^1\text{H}$  de biodiesel se asumió que la síntesis de biodiesel fue aproximadamente del 99%.

En los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) realizados en biodiesel se mostraron los siguientes desplazamientos:

### 6.3. ÍNDICE Y PORCENTAJE DE ACIDEZ DE ACEITE DE JATROPHA

La determinación de acidez procedió pesando en un matraz Erlenmeyer, la cantidad de muestra usada fue elegida según la tabla 13 (apéndice A) y se agregó la cantidad señalada de alcohol etílico según la misma tabla 13 [20]. Suavemente se calentó el aceite en baño maría para solubilizar la muestra. Una vez homogeneizada la muestra de aceite se agregó 1 ml de fenolftaleína y se tituló el matraz del aceite con solución de hidróxido de potasio valorada [20]. Mientras se titulaba se agitó constantemente el matraz que contenía la muestra de aceite hasta que perduró una coloración rosa durante 30 segundos [20]. En otro matraz y con otra muestra de aceite se repitió dos veces la misma metodología para obtener un promedio de las tres determinaciones del índice de acidez [20].

El resultado se expresó en miligramos de hidróxido de sodio (debido a la disponibilidad de reactivo no utilizamos KOH) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de acidez} = 40 (N) (V) / P$$

Dónde:

40 = equivalente químico de la potasa

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

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

P = masa de la muestra en gramos.

El porcentaje de ácidos grasos libres se expresó como por ciento de ácido oleico, utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = 0.280 (N) (V) (P^{-1}) (100)$$

Donde:

0.280 = miliequivalente químico del ácido linoleico que fue el ácido graso de referencia

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

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

P = peso de la muestra en gramos.

#### 6.4. ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

Se pesaron 5 g de aceite (seco y filtrado) en un matraz balón y se añadió 50 ml de solución KOH/Etanol (ver apéndice B) [22]. Se instaló un sistema de reflujo sobre la boca del matraz balón, se colocó en agitación y baño maría hirviendo durante 60 minutos [22]. Terminado el tiempo de reacción se agregó 1 ml de solución indicadora de fenolftaleína 1% [22]. El matraz de la reacción se tituló con ácido clorhídrico 0.5 N y se agitó el matraz hasta que la decoloración perduró 30 segundos [22]. Se repitió dos veces la misma metodología en distintas muestras de aceite para sacar un promedio del índice de saponificación del aceite [22]. Por último se corrió un blanco usando la misma cantidad de reactivo [22].

Para obtener el índice de saponificación se aplicó la siguiente expresión:

$$I.S. = V1 - V2 (28.05) / P$$

Dónde:

I.S. = índice de saponificación

V1 = mililitros de solución de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación del testigo.

V = mililitros de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación de la muestra.

P = masa de la muestra en gramos.

28.05 = miligramos de hidróxido de potasio equivalente a 1 ml de ácido clorhídrico 0.5 N.

## 6.5. ÍNDICE DE ESTER

Para determinar el índice de éster de una muestra dada primero se determinó el índice de acidez del aceite (ver apartado 6.3 Índice y porcentaje de acidez), posteriormente se determinó el índice de saponificación del mismo aceite (ver apartado 6.4 Índice de saponificación) y por último se aplicó la ecuación que corresponde a la determinación del índice de éster [23].

El índice de éster se calculó aplicando la siguiente formula:

$$I.E. = I.S - I.A.$$

Dónde:

I.E. = índice de éster

I.S. = índice de saponificación

I.A. = índice de acidez

## 6.6. ÍNDICE DE YODO (MÉTODO DE HANUS)

Primeramente se pesó en un matraz Erlenmeyer 0.15 g de aceite. Al matraz anterior se agregó 30 ml de diclorometano y se homogeneizó la mezcla [24]. Posteriormente se agregó 25 ml del reactivo de Hanus y se dejó en reposo durante 1 hora agitando cada 15 minutos [24]. Luego se añadió 10 ml de solución de KI al 15% y 100 ml de agua hervida y ya fría [24]. Se tituló toda la mezcla con tiosulfato de sodio 0.1 N y mientras se titulaba se agitó el matraz constantemente hasta la desaparición del color amarillo-rojizo [24]. Después se agregó 2 ml de solución indicadora de almidón y se observó una coloración azul [24]. Se continuó titulando con la misma solución de tiosulfato de sodio 0.1N hasta que el color azul desapareció [24]. Por último se agitó violentamente el matraz para asegurarse que el color azul no reaparece (si el color azul no vuelve significa que todo el yodo se ha titulado) [24]. Se repitió la misma metodología en dos ocasiones más para sacar un promedio del índice de yodo y se realizó también un ensayo blanco [24].

Con los datos obtenidos en las titulaciones se calculó el índice de yodo mediante la siguiente expresión:

$$I = (V_t - V_m) N \times 12.69 / m$$

Dónde:

$I$  = Índice de Yodo

$V_t$  = Volumen de solución de Tiosulfato de Sodio gastado en la titulación del blanco, en ml.

$V_m$  = Volumen de solución de Tiosulfato de Sodio gastado en la titulación de la muestra, en ml.

$N$  = Normalidad de la solución de la muestra de Tiosulfato de Sodio.

12.69 = Equivalente del Yodo.

## 6.7. ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Para determinar el índice de refracción primero se colocó la luz en el prisma del refractómetro y se ajustó la circulación de agua para que los prismas adquirieran la temperatura adecuada [25, 26]. Los prismas se limpiaron y se dejaron secar, después se colocó una gota de la muestra sobre el prisma inferior y se presionó con el superior hasta que ambos quedaron juntos [25]. Se ajustó la luz para que penetrara en el aparato y se enfocó el ocular sobre las líneas transversales cruzadas y sobre los lentes de la escala [25]. Después se movió el brazo del prisma hasta que la parte baja del campo quedo oscura y la superior iluminada [25]. Se giró la cremallera de ajuste cromático, hasta que apareció una línea de separación perfectamente definida [25]. Luego se movió el brazo del prisma hasta que la línea de separación se encontró en la intersección del retículo [25]. Por último se tomaron varias lecturas del índice de refracción en la escala hasta la cuarta cifra después del punto. El promedio de las lecturas efectuadas nos dio el índice de refracción buscado [25, 26].

## 6.8. DENSIDAD

Para conocer la masa del aceite de jatropha primeramente se pesó un picnómetro a temperatura ambiente, después se introdujo un volumen de aceite al picnómetro hasta llegar a la marca de aforo y se tapó la boca del picnómetro con su tapon. Luego se tomó el peso del mismo picnómetro conteniendo el volumen conocido de aceite (10 ml) y restó el peso del picnómetro con aceite al peso del picnómetro vacío, como se muestra a continuación:

$$\text{Masa del aceite} = \text{Picnómetro con aceite} - \text{Picnómetro vacío}$$

Una vez determinada la masa del aceite se procedió a determinar la densidad del mismo aceite, utilizando para ello la fórmula de densidad que figura de la siguiente manera:

$$\varphi = m / V$$

Donde:

$\varphi$ = Densidad

m= Masa del aceite

V= Volumen del aceite

## 6.9. PUNTO DE ENTURBIAMIENTO

Para medir el punto de enturbiamiento del aceite de jatropha se utilizó un tubo de ensaye al que se llenó con una tercera parte de aceite. En la boca del tubo se colocó un tapón de caucho perforado por el cual se atravesó un termómetro introduciéndolo hasta que fue sumergido en el aceite y sin tocar las paredes del tubo de ensaye. Posteriormente el tubo de ensaye fue colocado en salmuera agitándolo constantemente y de forma circular hasta la formación de cristales, con lo cual se da por terminado el análisis.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. RESULTADOS SOBRE EL ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL ACEITE DE SEMILLA DE JATROPHA, SÍNTESIS DE BIODIESEL Y SU ESCALAMIENTO CON DIVERSOS ACEITES

Los resultados mostrados en la tabla 12 fueron obtenidos a partir del aceite de semilla de jatropha sin refinar, reflejan algunas propiedades físico-químicas del aceite cuyo interés está enfocado en obtener una aproximación de las propiedades del biodiesel derivado del aceite de semilla de *Jatropha curcas*.

| ANÁLISIS                                       | RESULTADOS EN ACEITE CRUDO |
|------------------------------------------------|----------------------------|
| Porcentaje de aceite en la semilla de jatropha | 62%                        |
| Porcentaje de acidez                           | 0.88 %                     |
| Índice de acidez                               | 1.2671                     |
| Índice de saponificación                       | 16.637                     |
| Índice de éster                                | 15.3699                    |
| Índice de yodo                                 | 134.22                     |
| Índice de refracción (20 °C)                   | 1.4682                     |
| Densidad                                       | 0.8936 g/ml                |
| Punto de enturbiamiento                        | -8 °C                      |

**Tabla 8.** Características del aceite crudo de jatropha.

En el apartado 8 (Pag. 74 ) se verá que los resultados de la tabla 12 pueden variar según diversos factores, debido a ello, los resultados deben ser tratados como valores relativos (que varían según las condiciones del aceite) y no como valores absolutos (que siempre darán el mismo resultado en cada prueba realizada).

A continuación se muestra una serie de espectros de aceites y biodiesel a modo de comparar espectroscópicamente materia prima-producto. Los espectros de biodiesel aquí mostrados fueron el resultado de utilizar el refinado 1, donde se eliminó la glicerina en estado líquido (sección 5.3). La figura 7 muestra un espectro correspondiente al aceite de olivo (el aceite de olivo fue utilizado como patrón para conocer los desplazamientos registrados en RMN  $^1\text{H}$ , esto aprovechando la pureza y el conocimiento estructural de dicho aceite de olivo).

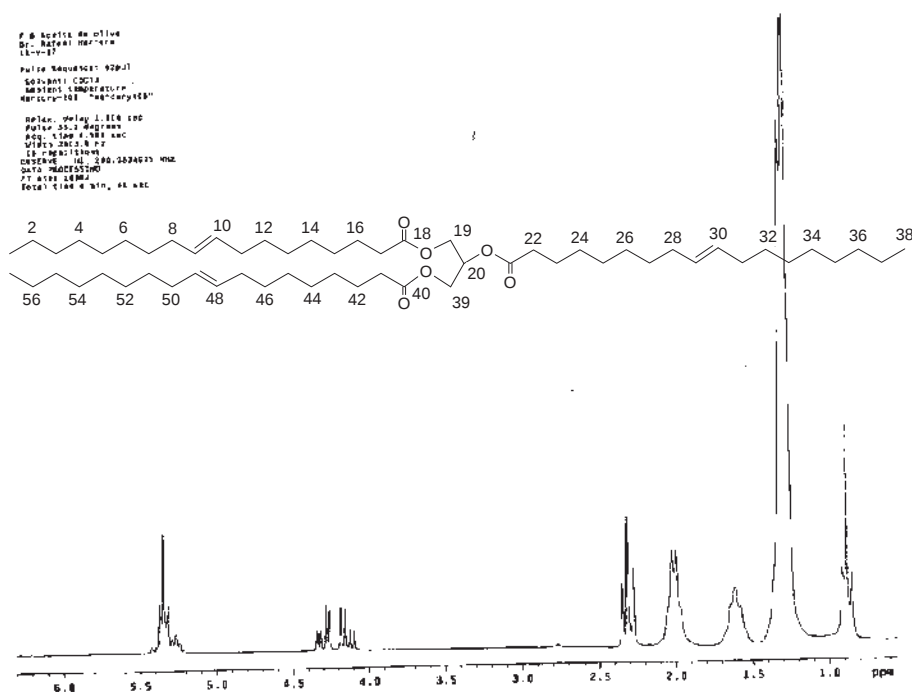


Figura 7. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) del aceite de olivo.

En el espectro de aceite de olivo (200 MHz) se observaron desplazamientos del modo siguiente; un multiplete centrado entre  $\delta$  5.4 y 5.2 ppm dicha señal corresponde a el protón del carbono metíno en el esqueleto de glicerina (protón del carbono 20). En  $\delta$  5.38 ppm se observa un multiplete que corresponde a protones en carbonos metínicos, los cuales soportan un doble enlace en el ácido graso del triglicérido (carbonos 9, 10, 29, 30, 48 y 49). En los desplazamientos a  $\delta$  4.29 y 4.19 ppm se observaron señales representativas de protones metilénicos presentes en el esqueleto de glicerina en triglicéridos (carbonos 19 y 39). La señal en  $\delta$  2.3 ppm corresponde a los protones geminales en el carbono alfa al carbonilo (carbono

17, 22 y 41), también se encontraron desplazamientos en  $\delta$  2.0 ppm que denotan la presencia de protones alílicos (carbono 8, 11, 28, 31, 47 y 50). Para  $\delta$  1.6 ppm se reveló la presencia de protones metilénicos, presentes en el carbono beta al carbonilo (carbonos 16, 23 y 42). Mientras en  $\delta$  1.3 ppm se observó la señal para protones metilénicos y en  $\delta$  0.88 ppm mostró protones metílicos (carbonos 1, 38 y 57).

Para el aceite de ricino (400 MHz) se observaron señales similares al aceite de olivo pero con algunas señales extras (figura 8), donde el total de los desplazamientos se observó del modo siguiente: Dos desplazamientos entre  $\delta$  5.55 y 5.40 ppm correspondientes a señales de protones metínicos presentes en el carbono *gem* a metilenos del esqueleto de glicerol de los triglicéridos (protón del carbono 20, hay dos señales debido a que el espectro corresponde a una mezcla de varios ácidos grasos en el aceite, lo cual lleva a desplazamientos distintos). Entre  $\delta$  5.34 y 5.26 ppm se describe la señal de protones metínicos soportados en un doble enlace (protones de carbonos 9, 10, 29, 30, 48 y 49, aquí también se observan distintos desplazamientos debido a la mezcla de ácidos grasos presentes en los triglicéridos). También se observó la presencia de protones correspondientes a los carbonos metilénicos presentes en la cadena de glicerol de los triglicéridos  $\delta$  4.29 y 4.14 ppm (protones de los carbonos 19 y 39). En  $\delta$  3.61 ppm se encontró el desplazamiento para protones metínicos de un carbono base de hidroxilo (protones de los carbonos 7, 32 y 51). Para  $\delta$  2.31 ppm es una señal que mostró protones metilénicos alfa a carbonilo (protones de carbonos, 17, 22 y 41), mientras que  $\delta$  2.21 ppm también reveló presencia de protones metilénicos y en  $\delta$  2.05 ppm se observaron señales correspondientes a protones alílicos (protones de carbono 11, 28 y 47). Para  $\delta$  1.63 ppm es la señal de protones metilénicos soportados en el carbono beta al carbonilo (protones en carbonos 16, 23 y 42). El desplazamiento  $\delta$  1.36 ppm denota la presencia de protones metilénicos mientras  $\delta$  0.88 ppm es propia de protones metílicos (protones de carbonos 1, 38 y 57).

La Figura 8 (página 52) muestra el espectro descrito anteriormente y en el apéndice E (página 86) se puede observar la resonancia de  $^{13}\text{C}$  y resonancia bidimensional bept del mismo aceite de ricino.

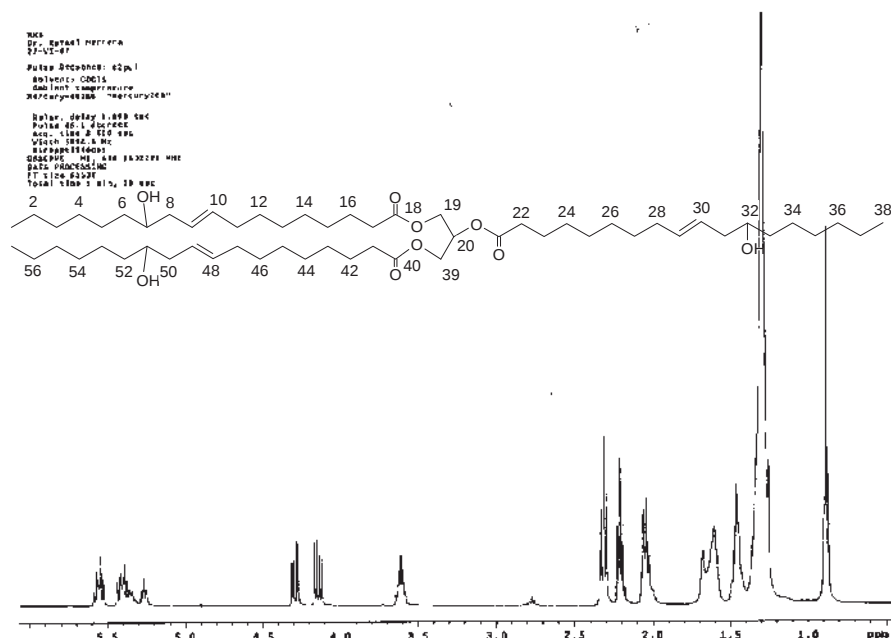
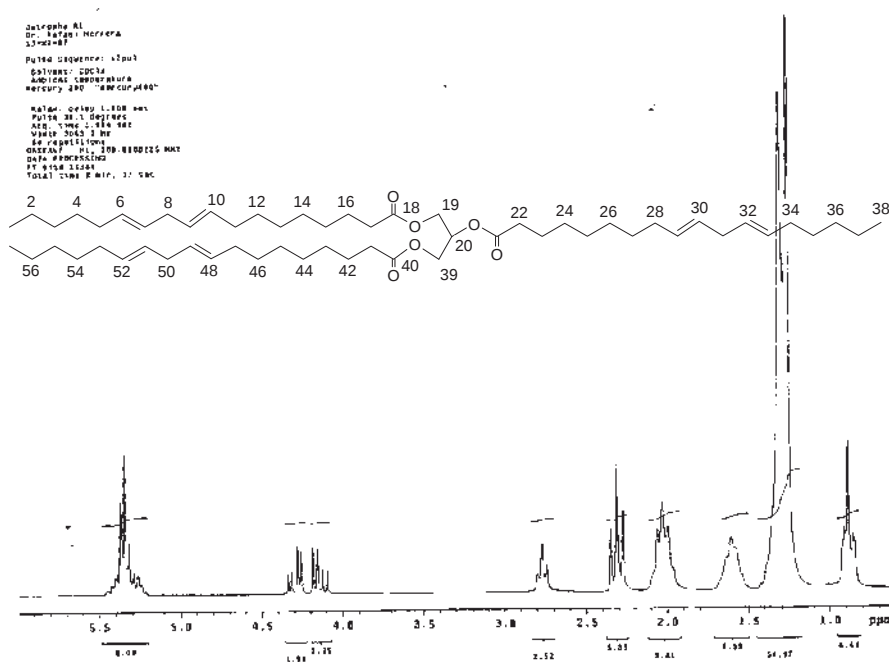


Figura 8. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) del aceite de Ricino.

Para el aceite de jatropha a 200 MHz (Fig. 9) se observaron casi los mismos desplazamientos que en el aceite de olivo, de la página 50, pero con un notable aumento de la señal mostrada en  $\delta$  2.7 – 2.8 ppm.

A continuación la descripción de todas las señales encontradas en el espectro de la figura 9. Para  $\delta$  5.38 ppm se supo que el desplazamiento corresponde a protones vinílicos en el ácido graso (carbonos 6, 7, 9, 10, 29, 30, 32, 33, 48, 49, 51 y 52). En  $\delta$  5.3 ppm se observó el protón metínico del carbono gem a los metilenos del esqueleto de glicerina (carbono 20). Para las señales encontradas en  $\delta$  4.29 y 4.19 ppm se observaron señales que presentan protones metilénicos presentes en el esqueleto de glicerina en triglicéridos (carbonos 19 y 39). En  $\delta$  2.77 ppm se encontró un desplazamiento correspondiente a señales de protones metilénicos (8, 31 y 50) los cuales se hallan situados entre dos dobles enlaces. La señal en  $\delta$  2.3 ppm corresponde a los protones geminales en el carbono alfa al

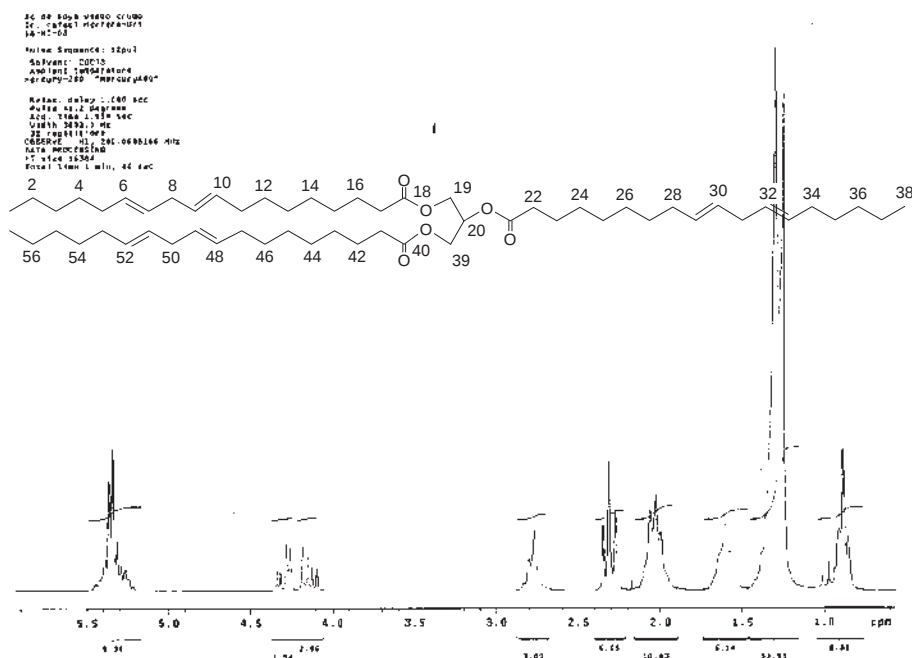
carbonilo (carbonos 17, 22 y 41) y los desplazamientos en  $\delta$  2.0 denotan la presencia de protones alílicos (carbonos 5, 11, 28, 34, 47 y 53). Mientras la señal en  $\delta$  1.6 ppm reveló la presencia de protones metilénicos, presentes en el carbono beta al carbonilo (carbonos 16, 23 y 42). Por último se encontraron desplazamientos en  $\delta$  1.3 ppm correspondiente para protones metilénicos y  $\delta$  0.88 ppm representando protones metílicos (carbonos 1, 38 y 57).



**Figura 9.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) del aceite de Jatropha.

En el aceite comercial reciclado, 400 MHz (Fig. 10, página 54) las señales fueron las mismas que en el aceite de jatropha;  $\delta$  5.38 ppm desplazamiento del protón metínico del carbono *gem* a los metilenos del esqueleto de glicerina (proton del carbono 20). En  $\delta$  5.30 ppm el desplazamiento reveló la presencia de protones vinílicos (protones de los carbonos 6, 7, 9, 10, 29, 30, 32, 33, 48, 49, 51 y 52). Para los desplazamientos en 4.29 y 4.19 ppm se observaron señales representativas de protones metilénicos presentes en el esqueleto de glicerina en triglicéridos (protones de carbonos 19 y 29). En  $\delta$  2.77 ppm se encontró una señal que reveló protones metilénicos (protones 8, 31 y 50). La señal en  $\delta$  2.3 ppm corresponde a los

protones geminales en el carbono alfa a carbonilo (protones de carbonos 17, 22 y 41). También se encontraron desplazamientos en  $\delta$  2.0 ppm que denotan la presencia de protones alílicos (protonos 5, 11, 28, 34, 47 y 53), mientras para  $\delta$  1.6 ppm se reveló la presencia de protones metilénicos, presentes en el carbono beta al carbonilo (carbonos 16, 23 y 42). Para  $\delta$  1.3 ppm se observó la señal de protones metilénicos y en  $\delta$  0.88 ppm encajó para protones metílicos (carbonos 1, 38 y 57).

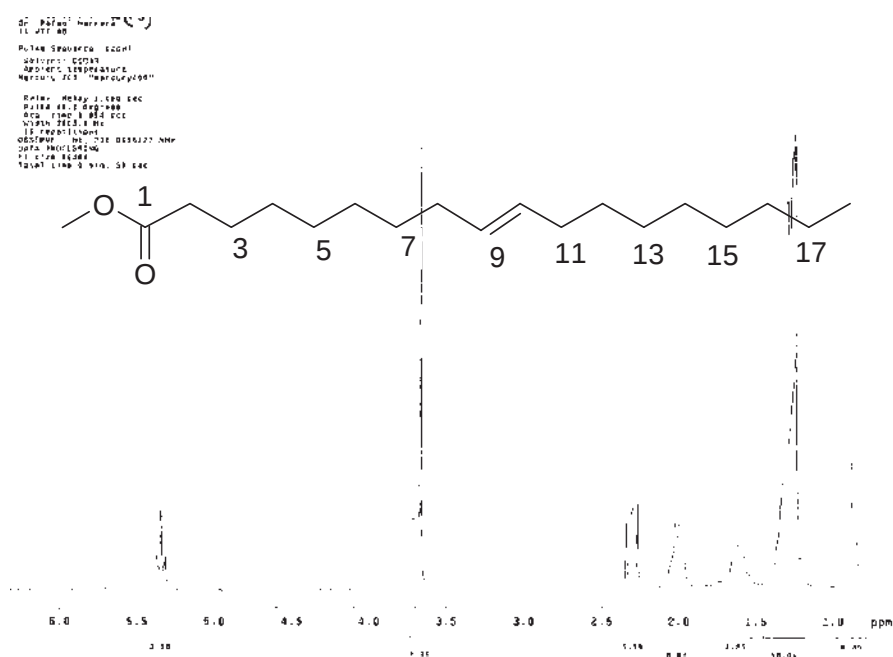


**Figura 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) del aceite comercial reciclado.

Hasta ahora se han mostrado los espectros y desplazamientos de los aceites (olivo, ricino, jatropha y un aceite comercial reciclado) usados en la elaboración de biodiesel con el fin de comparar entre los espectros de aceite y de biodiesel para darnos cuenta del avance de las reacciones.

Las señales y desplazamientos observados en cada aceite son las mismas que aparecen en los espectros de los ésteres metílicos (biodiesel) derivado de cada aceite. A excepción de algunos desplazamientos donde destacamos los ubicados entre  $\delta$  4.29 y 4.19 ppm que son características señales de protones de metilenos y que constituyen el esqueleto de glicerol en los triglicéridos (este desplazamiento

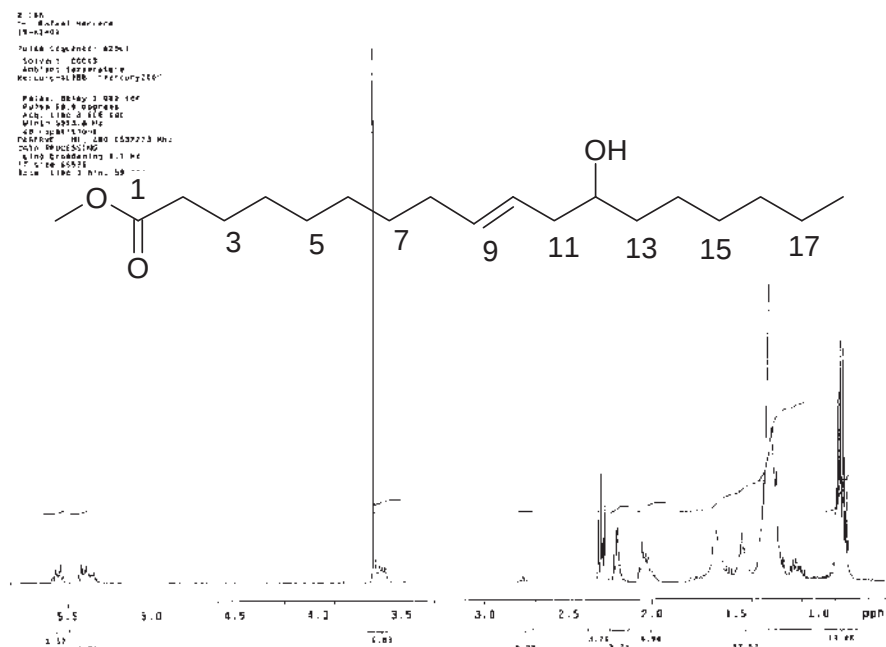
no apareció en el biodiesel). En el biodiesel (éster metílico), en lugar de los desplazamientos mencionados (4.29 y 4.19 ppm), se mostró un nuevo desplazamiento en  $\delta$  3.7 ppm. Esta nueva señal indica un cambio en la composición estructural del aceite y nos indica que la transesterificación se ha llevado a cabo en buenos rendimientos puesto que ya no se observan señales características de triglicéridos (4.29, 4.19 ppm), como muestran los espectros de las figuras 11, 12, 13 y 14.



**Figura 11.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz.  $\delta$  3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite olivo.

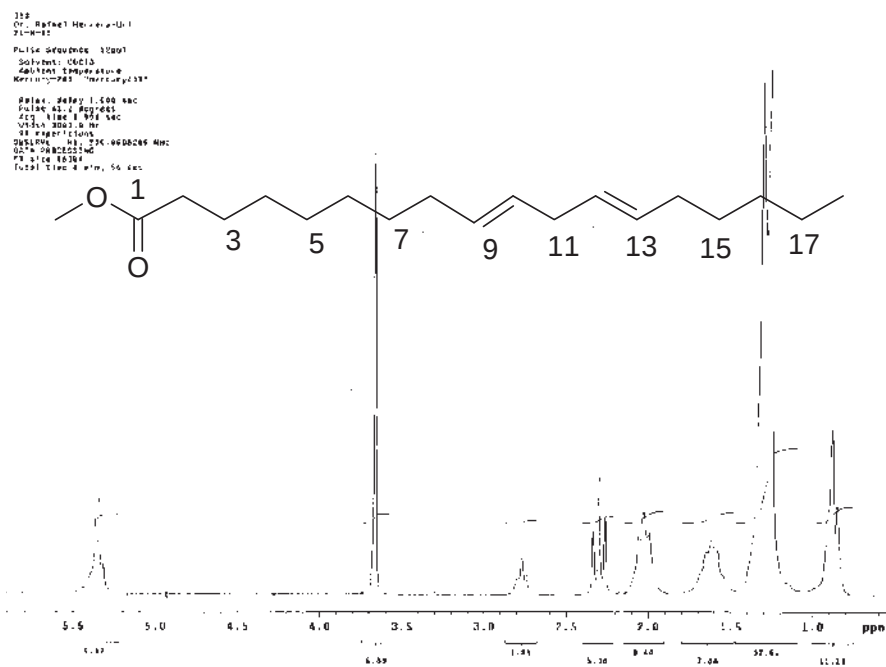
La figura 11 pone de manifiesto un singulete a desplazamiento de  $\delta$  3.7 ppm, lo cual indica la presencia de un metilo en un ácido graso que anteriormente formaba parte de un acilglicérido (mono-, di- o triglicérido).

De igual forma el espectro de la figura 12 muestra la señal característica ( $\delta$  3.7 ppm) para los ésteres metílicos de ácidos grasos provenientes de triglicéridos, mientras que las señales características ( $\delta$  4.29 y 4.19) de triglicéridos ya no es observada, lo cual revela una excelente conversión del aceite a biodiesel (triglicéridos a ésteres metílicos).



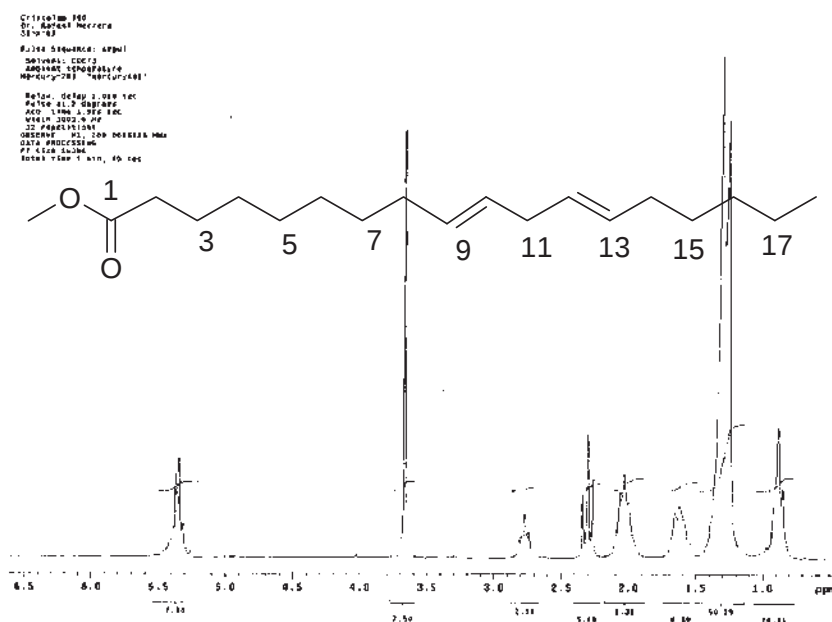
**Figura 12.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite de ricino. Espectro de la reacción del escalamiento a 10 g de aceite.

Siguiendo el mismo patrón mostrado anteriormente por las figuras 11 y 12, el espectro de la figura 13 (página 57) corresponde al éster metílico del aceite de jatropha.



**Figura 13.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz. δ 3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado del aceite de jatropha. Espectro de la reacción del escalamiento a 50 g de aceite.

En el espectro de la figura 14 muestra el biodiesel hecho a partir de un aceite comercial reciclado, muestra el desplazamiento en 3.7 ppm característico de la metilación de los aceites utilizados en la transesterificación, además, muestra también el mismo patrón en todas las señales observadas en la figura 13. Esto sugiere que los aceites de jatropha y el aceite reciclado contienen una mezcla muy similar de ácidos grasos, por lo tanto los desplazamientos de ambos aceites dan como resultado un mismo comportamiento.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$ , 200 MHz.  $\delta$  3.7 ppm éster metílico (biodiesel) derivado de un aceite comercial reciclado. Espectro de la reacción del escalamiento a 100 g de aceite.

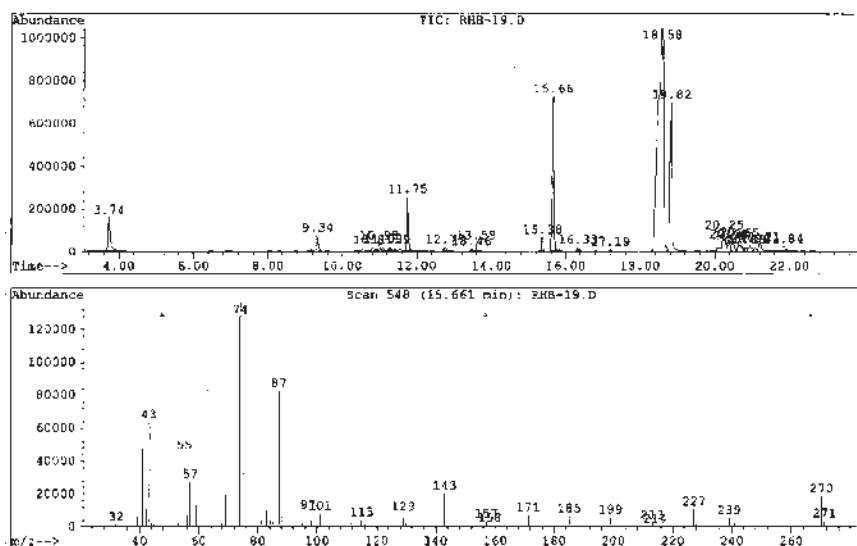
Para el metil éster del aceite de jatropha (figura 13) y para el aceite comercial reciclado (figura 14) se observaron las siguientes señales: Un desplazamiento en  $\delta$  5.35 ppm que reportó la presencia de protones metínicos (carbonos 9, 10, 12 y 13). El singulete en  $\delta$  3.7 respondió al desplazamiento de protones metílicos presentes en el metoxilo del éster. Para  $\delta$  2.75 ppm se asignó una señal de protones metilénicos vecinales a dos carbonos vinílicos (carbono 11) y en  $\delta$  2.3 ppm se aprecia la señal para protones metilénicos soportados en el carbono alfa a carbonilo (carbono 2). En  $\delta$  2.0 ppm se ve una señal comprendida para protones alílicos. Siguiendo con las señales de las figuras 13 y 14 se encontró un desplazamiento en  $\delta$  1.6 ppm que corresponde a los protones del carbono beta al carbonilo (carbono

3). En  $\delta$  1.3 ppm cuyo desplazamiento responde a protones metilénicos y  $\delta$  0.88 ppm respondió a los hidrógenos de metilo (carbono 18).

En el apéndice F (página ) se puede hallar el espectro de resonancia de  $^{13}\text{C}$ , resonancia bidimensional bept y relayh del aceite reciclado.

Respecto a los espectros de MS del biodiesel, sabemos que los aceites son mezclas que pueden tener diferentes ácidos grasos en la composición de un triglicérido, debido a esto encontramos diversos iones moleculares en los ésteres metílicos producidos de cada cadena de aceite. Además, los iones moleculares encontrados y expresados en las siguientes figuras fueron los mismos para todo el biodiesel analizado sin importar el tipo de aceite usado en su elaboración. La única diferencia estribó en la observación del ión molecular  $M=312$  que se hizo presente en el biodiesel hecho con aceite de ricino, este ión molecular ( $M=312$ ) no apareció en los espectros del biodiesel hecho con aceite reciclado ni con el biodiesel de jatropha.

En el biodiesel (hecho de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino) se encontró que los iones moleculares más abundantes fueron:  $M=270$ ,  $294$ ,  $296$  y  $298$  para el biodiesel de jatropha y aceite reciclado. En el biodiesel de ricino, además de los iones moleculares  $M=270$ ,  $294$ ,  $296$  y  $298$  se encontró el ión molecular  $M=312$  el cual se observó únicamente en el biodiesel de aceite de ricino y correspondió al éster metílico del ácido ricinoléico.



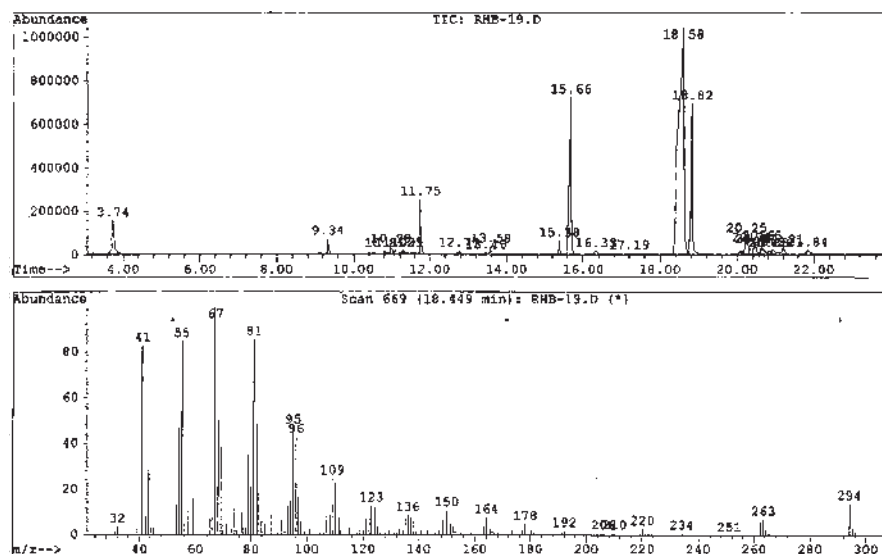
**Figura 15.** Espectro de MS de biodiesel de aceite de jatropha, reciclado y ricino. Scan 548, minuto 15.661, Ión molecular  $M=270$  con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en  $m/z=74$  y  $m/z=87$ .

Los fragmentos moleculares  $m/z=74$  y  $m/z=87$  corresponden a las estructuras mostradas en la figura 16 y proceden a través de la transposición de McLafferty [29]. Para una información más detallada sobre las fragmentaciones ocurridas para  $M=270$  véase el Apéndice E, esquema 4.



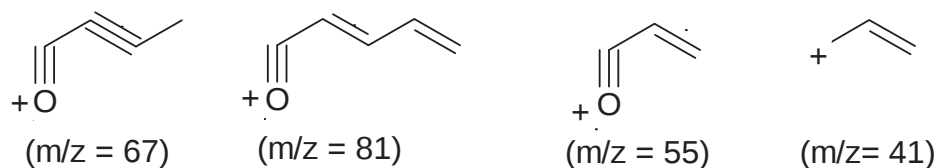
**Figura 16.** Principales fragmentos moleculares producidos a partir del ión molecular  $M=270$ .

Al minuto 18.449 del análisis, se encontró en el ión molecular  $M=294$ , teniendo señales en orden de mayor a menor en abundancia como se enlista a continuación:  $m/z=67$ ,  $m/z=81$ ,  $m/z=55$  y  $m/z=41$ , figura 17.



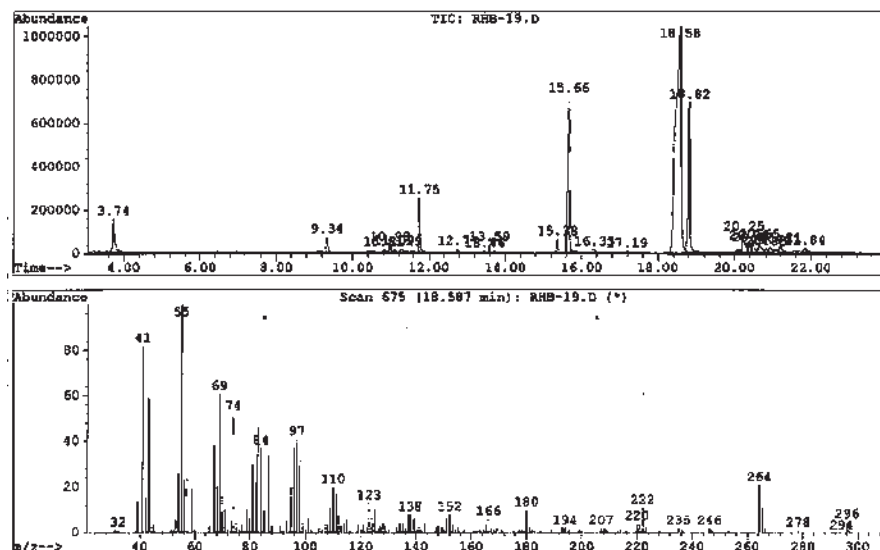
**Figura 17.** Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 669, minuto 18.449, Ión molecular  $M = 294$  con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en  $m/z = 67$ ,  $m/z = 81$ ,  $m/z = 55$  y  $m/z = 41$ .

La figura 18 muestra los iones de los picos producidos por el ión molecular  $M = 294$  en orden de mayor a menor abundancia (véase también Apéndice E, esquema 5).



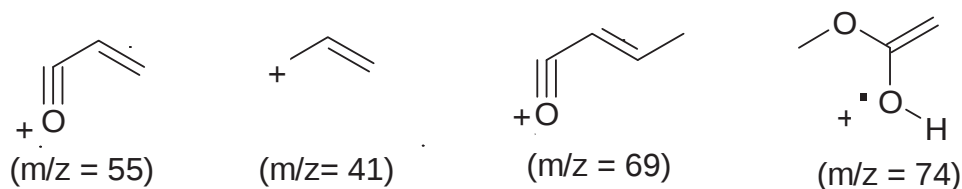
**Figura 18.** Principales fragmentos moleculares del ión molecular  $M = 294$ .

En la figura 19 (página 62) se muestra el espectro de MS y revela el ión molecular  $M = 296$  que sale en el minuto 18.587.



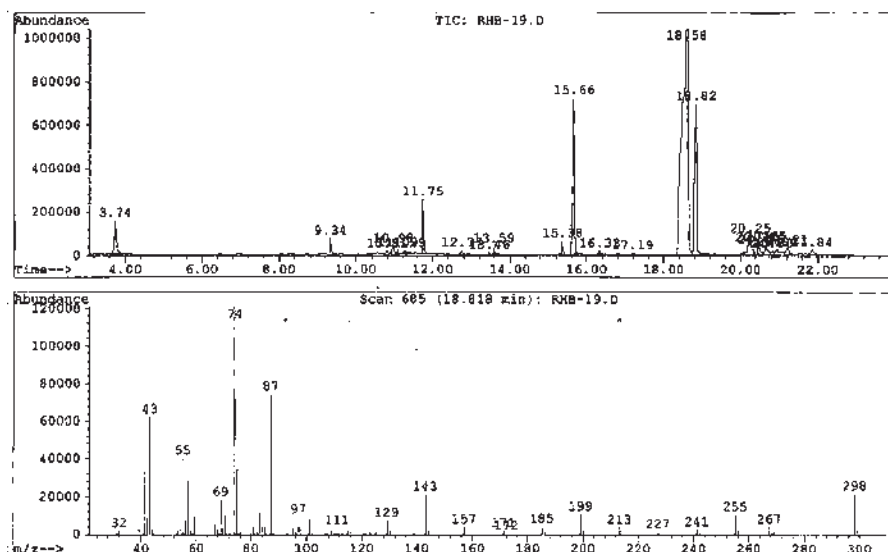
**Figura 19.** Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino. Scan 675, minuto 18.587, Ión molecular  $M = 296$  con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en  $m/z = 55$ ,  $m/z = 41$ ,  $m/z = 69$  y  $m/z = 74$ .

En orden de mayor a menor abundancia se muestran en la figura 20 los principales fragmentos moleculares producidos a partir del ión molecular  $M = 296$  presente en el biodiesel (para más detalles véase Apéndice E, esquema 6).



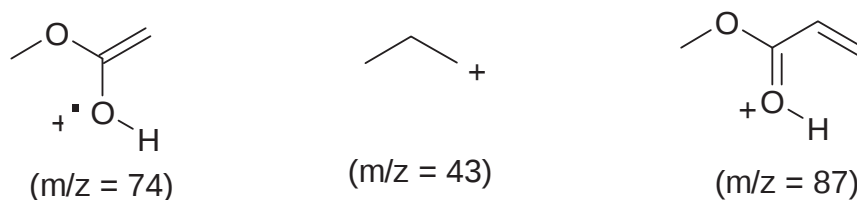
**Figura 20.** Principales fragmentos moleculares del ión molecular  $M = 296$ .

De los últimos iones de interés se obtuvo al minuto 18.812 se obtuvieron señales para el ion molecular  $M = 298$ , con sus respectivas señales como indica el espectro de MS de la figura 21.



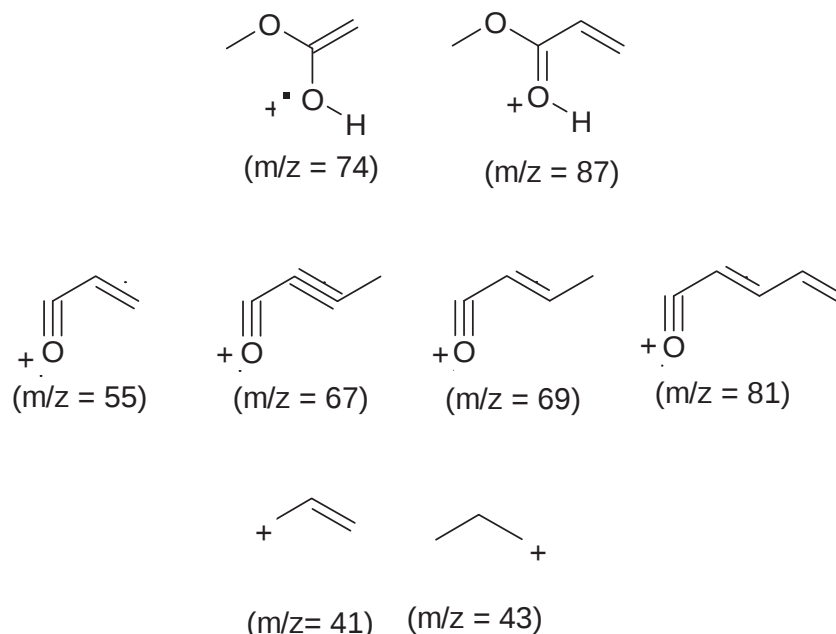
**Figura 21.** Espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropha. Scan 685, minuto 18.818, Ión molecular  $M = 298$  con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en  $m/z = 74$ ,  $m/z = 43$  y  $m/z = 87$ .

Los respectivos fragmentos moleculares que corresponden a los picos del espectro en la figura 21 se enlistan a continuación en orden de mayor a menor abundancia (figura 22). Una fragmentación más detallada del ión molecular  $M = 298$  puede verse en el Apéndice E, esquema 7.



**Figura 22.** Principales fragmentos moleculares producidos a partir del ión molecular  $M = 298$ .

Con el afán de no ser repetitivos podemos mencionar que los fragmentos moleculares producidos son los mismos en cada biodiesel hecho con diferentes aceites (el biodiesel de ricino contiene algunos fragmentos más), lo único que cambió fue la abundancia del ion molecular  $M$  observado y esta variación del ion  $M$  es debida a la cantidad de ácido graso presente en el aceite. La siguiente figura (Fig. 23) enlistan los principales fragmentos moleculares producidos por la ionización del biodiesel derivado de aceite de olivo, jatropha y aceite reciclado.



**Figura 23.** Principales fragmentos moleculares producidos a partir de los iones moleculares más abundantes en el biodiesel de aceite de olivo, jatropha y aceite reciclado.

Como muestra la figura 23, son ocho los fragmentos moleculares más abundantes en el espectro de MS del biodiesel de olivo, jatropha y aceite reciclado.

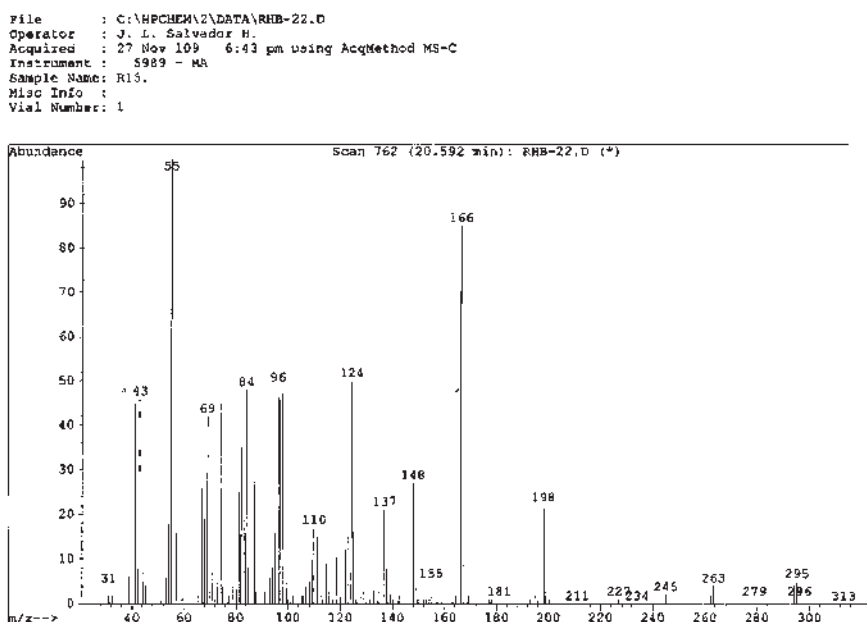
Los fragmentos  $m/z = 74$  y  $m/z = 87$  (ver Fig. 23) son ésteres metilados, estos fragmentos moleculares son producto de la transesterificación del aceite, los cuales indican claramente que el biodiesel ha tenido una efectiva elaboración.

Los fragmentos  $m/z = 55$ ,  $m/z = 67$ ,  $m/z = 69$  y  $m/z = 81$  son fragmentos moleculares que pueden provenir de la ruptura heterolítica entre el enlace de oxígeno y carbono de carbonilo y la ruptura de la cadena hidrocarbonada.

En tanto los fragmentos  $m/z = 41$  y  $m/z = 43$  son derivados del ion molecular M que probablemente sufrió una ruptura en la cadena hidrocarbonada, ruptura heterolítica entre oxígeno y carbono de carbonilo y posteriormente sufrió una pérdida de monóxido de carbono (CO) [29].

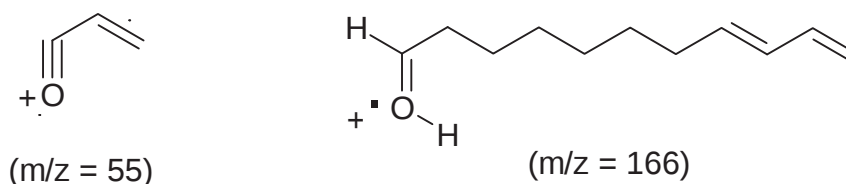
Como se ha mencionado antes, el biodiesel hecho con aceite de ricino mostró todos los iones moleculares mostrados en la figura 23, pero además de ellos mostró también un ión molecular  $M = 313$ . El ión molecular ( $M = 313$ ) que es propio

del éster metílico del ácido ricinoléico y que solo se encontró en el biodiesel derivado de aceite de ricino, el cual se observa en el espectro de la figura 24.



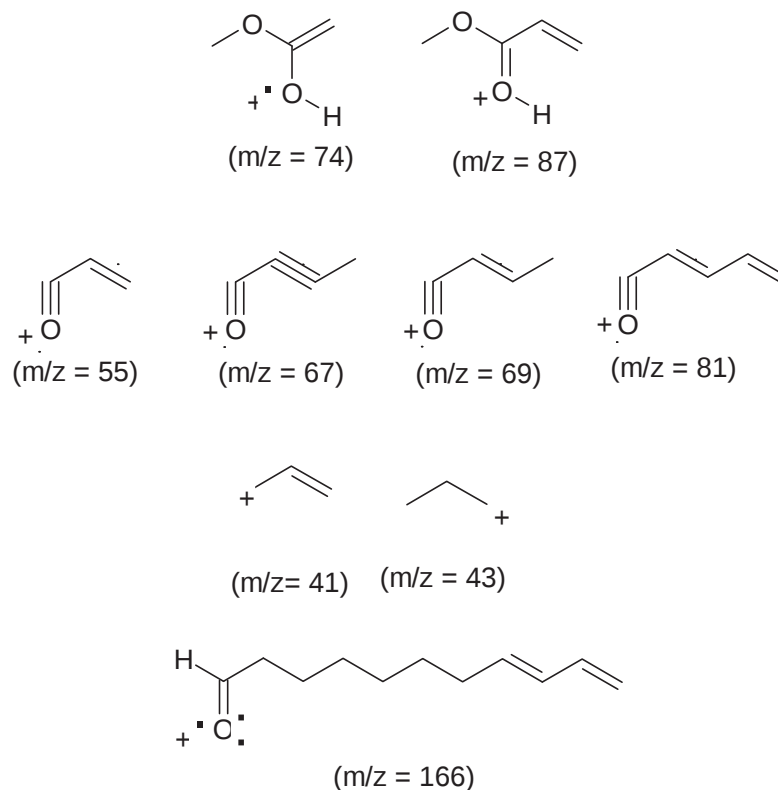
**Figura 24.** Espectro de MS del biodiesel de aceite de ricino. Scan 762, minuto 20.592, Ión molecular  $M = 313$  con sus picos y fragmentos moleculares más abundantes en  $m/z = 55$  y  $m/z = 166$ .

Los fragmentos moleculares producidos por el ión molecular  $M = 313$  en el biodiesel hecho a partir de aceite de ricino corresponden a las siguientes estructuras químicas (Fig. 25, véase también Apéndice E, esquema 8):



**Figura 25.** Fragmentos moleculares más abundantes producidos a partir del ión molecular  $M = 313$  correspondiente al éster metílico del ácido ricinoléico.

Después de analizar el biodiesel derivado del aceite de ricino y sus iones moleculares se encontró que los fragmentos producidos con mayor abundancia son del tipo mostrado en la figura 26.



**Figura 26.** Principales fragmentos moleculares producidos a partir del biodiesel derivado del aceite de ricino. Algunos fragmentos son los mismos que los mostrados en la figura 24 a excepción del fragmento m/z = 166.

Se sabe que el peso molecular del éster metílico derivado del ácido ricinoleico es 312 g/mol, lo que sugiere debió haberse encontrado un ión molecular  $M = 312$  unidades de masa atómica y no un ión molecular  $M = 313$  como el mostrado por el espectro de la figura 24 (página 65).

Aun así, es válido encontrar el ión molecular  $M = 313$  y que revele la misma estructura molecular que el esperado  $M = 312$ , este hecho responde a la posible presencia de algún isótopo estable que contenga mayor masa atómica que la que posee comúnmente el mismo elemento, p. ej.: El isótopo más abundante del núcleo de carbono es el Carbono-12, pero existen otros núcleos del mismo elemento con mayor masa atómica como es el Carbono-13, tales isótopos se hallan en la

naturaleza en abundancias de 98.9% y 1.10% para carbono-12 y carbono-13 respectivamente [29]. Hesse y colaboradores han reportado que para el átomo de oxígeno también pueden hallarse isótopos de forma natural en cantidades de 99.762% (oxígeno-16), 0.038% (oxígeno-17) y 0.200% (oxígeno-18) [29]. Aunque son muy pocas las posibilidades de encontrar un isótopo de carbono u oxígeno diferente al carbono-12 y oxígeno-16 en las molécula de biodiesel, dicha posibilidad existe y no debe descartarse, por lo tanto, en el ión molecular  $M = 313$  es probable la presencia de un núcleo atómico de Carbono-13 u oxígeno-17, el cual pudo aumentar así (en una unidad de masa atómica) la masa molecular del ión  $M = 312$ , de este modo es posible justificar la presencia del ión molecular  $M = 313$  observado en el espectro de la figura 24 (página ).

Las condiciones de reacción para la síntesis de biodiesel se eligieron después de realizar ensayos de la transesterificación a diferentes temperaturas (30, 40 y 50 °C) y tiempos (50 minutos, 2 hr. y 3 hr.) donde se obtuvieron los resultados de la tabla 9.

| Aceite   | Gramos | °C   | Tiempo de rx | %conversión | %recuperación |
|----------|--------|------|--------------|-------------|---------------|
| Olivo    | 1      | 30°C | 50 min       | 83.72%      | 99%           |
| Olivo    | 1      | 30°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Olivo    | 1      | 30°C | 3 hrs        | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1      | 30°C | 50 min       | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1      | 30°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1      | 30°C | 3 hrs        | 99%         | 99%           |
| Jatropha | 1      | 30°C | 50 min       | 88.8%       | 98.09%        |
| Jatropha | 1      | 30°C | 2 hrs        | 99%         | 85.14%        |
| Jatropha | 1      | 30°C | 3 hrs        | 99%         | 94.04%        |

**Tabla 9.** Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 30 °C.

La tabla 9 muestra conversiones de aceite a biodiesel muy elevados (99%) cuando la reacción tiene tiempos mayores a 50 minutos, mientras el porcentaje de recuperación disminuyó con el biodiesel hecho a base de aceite de jatropha.

Mientras la tabla 10 puso de manifiesto que todos los ensayos hechos bajo las condiciones enunciadas (de la tabla 10) alcanzaron porcentajes de conversión de 99%, por lo tanto la síntesis de biodiesel fue llevada a excelentes rendimientos. No ocurrió lo mismo al momento de recuperar el biodiesel, aunque los resultados son buenos en algunos de los casos llegó a perderse hasta el 17% del biodiesel sintetizado.

| Aceite   | Volúmen | °C   | Tiempo de rx | %conversión | %recuperación |
|----------|---------|------|--------------|-------------|---------------|
| Olivo    | 1       | 40°C | 50 min       | 99%         | 88%           |
| Olivo    | 1       | 40°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Olivo    | 1       | 40°C | 3 hrs        | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1       | 40°C | 50 min       | 99%         | 93%           |
| Ricino   | 1       | 40°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1       | 40°C | 3 hrs        | 99%         | 99%           |
| Jatropha | 1       | 40°C | 50 min       | 99%         | 99%           |
| Jatropha | 1       | 40°C | 2 hrs        | 99%         | 94.45%        |
| Jatropha | 1       | 40°C | 3 hrs        | 99%         | 82.74%        |

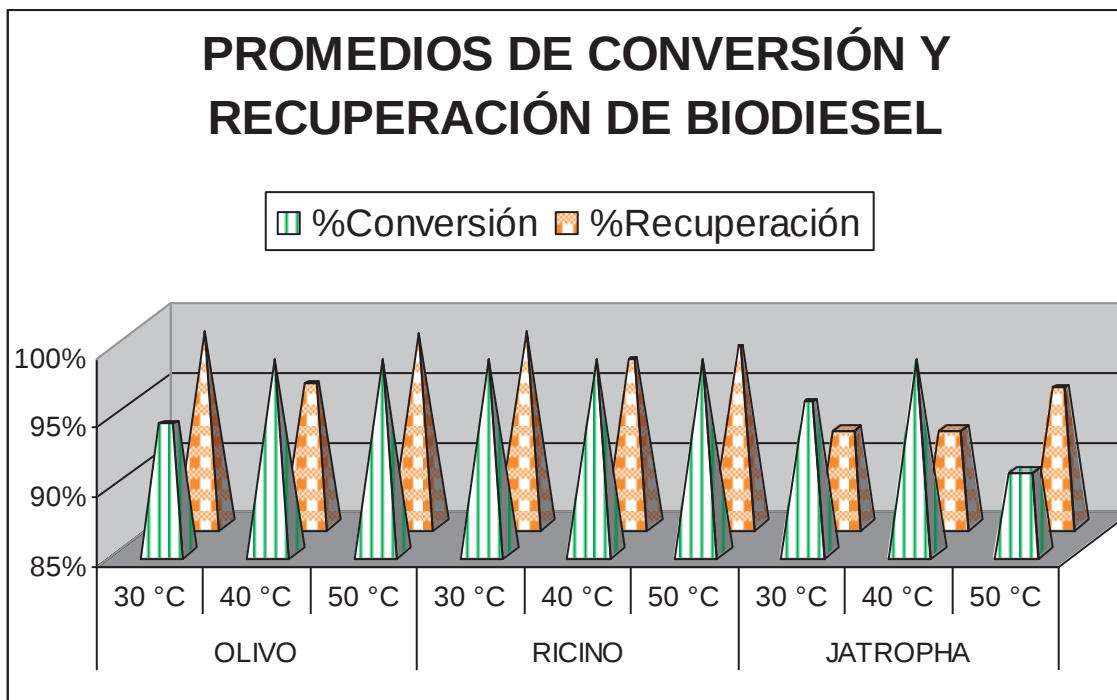
**Tabla 10.** Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 40 °C.

Por otro lado, las reacciones hechas a 50 °C tuvieron buenos resultados para reacciones con aceite de olivo y ricino, pero no ocurrió lo mismo con el aceite de jatropha, como consecuencia las condiciones de la tabla 11 fueron descartadas para continuar la elaborando biodiesel.

| Aceite   | Volúmen | °C   | Tiempo de rx | %conversión | %recuperación |
|----------|---------|------|--------------|-------------|---------------|
| Olivo    | 1       | 50°C | 50 min       | 99%         | 99%           |
| Olivo    | 1       | 50°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Olivo    | 1       | 50°C | 3 hrs        | 99%         | 98%           |
| Ricino   | 1       | 50°C | 50 min       | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1       | 50°C | 2 hrs        | 99%         | 99%           |
| Ricino   | 1       | 50°C | 3 hrs        | 99%         | 95.9%         |
| Jatropha | 1       | 50°C | 50 min       | 99%         | 99%           |
| Jatropha | 1       | 50°C | 2 hrs        | 87.57%      | 88.3%         |
| Jatropha | 1       | 50°C | 3 hrs        | 87.22%      | 99%           |

**Tabla 11.** Reacciones con 1 gramo de aceite de olivo, ricino y jatropha a 50 °C.

La siguiente gráfica (Gráfica 4) muestra los promedios de conversión y recuperación de biodiesel para reacciones hechas con un gramo de aceite como materia prima.



**Gráfica 4.** Porcentajes de conversión y recuperación de biodiesel con reacciones de un gramo de aceite.

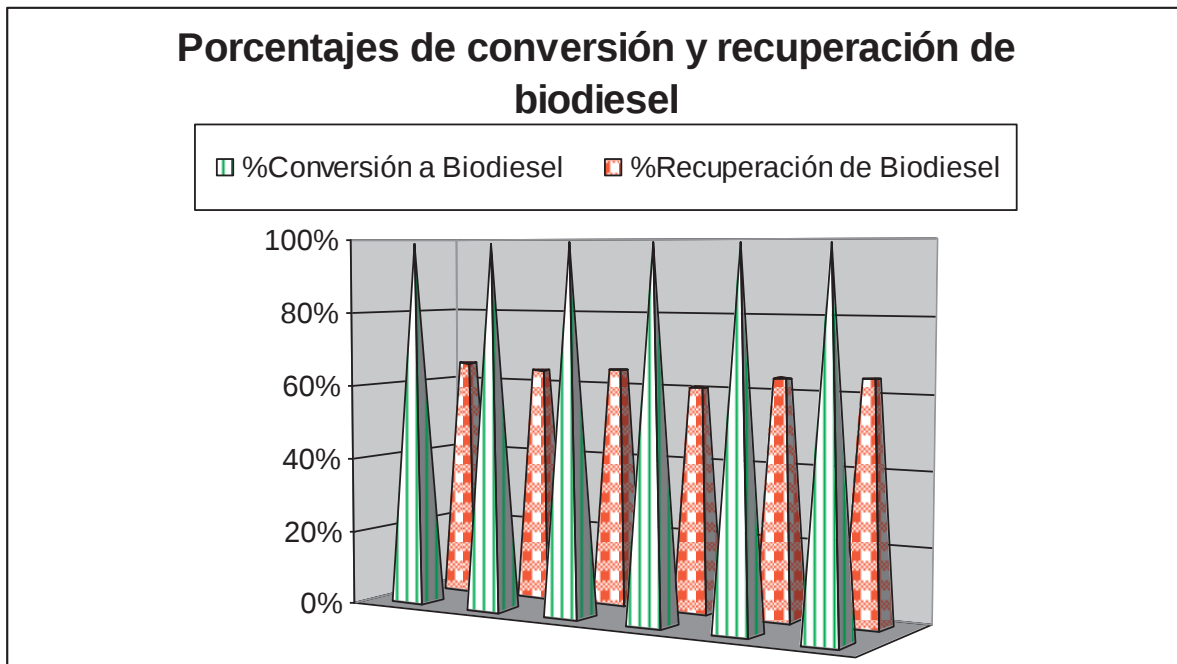
Los mejores resultados en la síntesis de biodiesel se dieron a 40 °C, lo mismo ocurrió con la recuperación del biodiesel, por esta razón, los escalamientos de las reacciones se trabajaron a esa temperatura (40 °C). Respecto al tiempo de reacción decidió trabajarse a 50 minutos puesto que los datos mostrados en la tabla 9 confirman que la conversión de aceite a biodiesel tiene una efectividad aproximada de 99%, lo cual indica que no es necesario prolongar el tiempo de las reacciones.

Una vez elegida las condiciones adecuadas de reacción los escalamientos se hicieron con reacciones de 2g, 10g, 50g, 100g, 150g y 390g de los aceites, donde los resultados son expresados por la tabla 12.

| Aceite    | Gramos | %Conversión | %Recuperación |
|-----------|--------|-------------|---------------|
| Jatropha  | 2 g    | 99 %        | 65.0 %        |
| Ricino    | 10 g   | 99 %        | 63.7 %        |
| Jatropha  | 50 g   | 99 %        | 64.6 %        |
| Reciclado | 100 g  | 99%         | 60.5 %        |
| Reciclado | 150 g  | 99%         | 63.75 %       |
| Reciclado | 390 g  | 99%         | 64.35 %       |

**Tabla 12.** Escalamiento de la elaboración de biodiesel, porcentajes de conversión y recuperación del biodiesel después de su refinado.

La grafica 5 muestra los porcentajes de conversión aceite-biodiesel así como los porcentajes de biodiesel recuperado después de su refinamiento.



**Gráfica 5.** Porcentajes de conversión aceite-biodiesel y recuperación del biodiesel. De izquierda a derecha. Reacción con 2g de aceite de jatropha, reacción con 10g de aceite de ricino, reacción con 50 gramos de aceite de jatropha, reacciones de 100, 150 y 390 g con aceite reciclado.

Los porcentajes de conversión en las reacciones hechas a escala muestran un muy buen rendimiento, estos resultados no variaron con los obtenidos en las

reacciones hechas con 1g de aceite por lo cual la síntesis de biodiesel muestra estar estandarizada y con buenos resultados.

Por el contrario, los resultados sobre el porcentaje de recuperación mostrados en los escalamientos revelan caídas en el porcentaje de recuperación, esto quizás debido al cambio de metodología empleada en el refinado, puesto que en los escalamientos se utilizó una percolación con silica y menos disolvente para extraer el biodiesel. Mientras el refinado de las reacciones hechas con 1g de aceite no se utilizó silica pero si tres lavados con hexano en los cuales cada uno fue de 60 ml exagerando el uso del disolvente para obtener los rendimientos mostrados en la gráfica 4. Por otro lado el refinado hecho en los escalamientos fue más rápido, sencillo y barato de realizar por lo cual se tomo como mejor metodología de refinado la presentada en los escalamientos de la transesterificación (sección 5.3 Refinado 1, eliminación de glicerina en estado líquido).

## **8. CONCLUSIONES**

### **8.1. CONCLUSIONES SOBRE EL ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DEL ACEITE DE SEMILLA DE JATROPHA, SÍNTESIS DE BIODIESEL Y SU ESCALAMIENTO CON DIVERSOS ACEITES**

Los resultados obtenidos en los análisis sobre el aceite son parámetros que nos ayudan a conocer características del aceite y en cierto modo, tener una aproximación sobre las características del biodiesel a producir. Es de suma importancia tener control sobre la semilla de jatropha y su aceite a utilizar en la fabricación de biodiesel ya que algunas determinaciones pueden variar según temporada de cosecha, exposición del aceite a la intemperie y la región de donde fue colectada la semilla, etc.

Por ejemplo, si la semilla usada es de una cosecha muy vieja el contenido de aceite puede verse mermado debido a la acción metabólica de la semilla misma o bien a la presencia de organismos externos que usen la semilla como alimento.

Por otro lado, la acidez del aceite se eleva conforme este es expuesto a la luz y al oxígeno del medio ambiente. Este hecho conduce a que el índice de saponificación disminuya debido a la presencia en aumento de la acidez en el aceite. De este modo, si no se tiene un control adecuado del aceite el índice de saponificación puede variar de una determinación a otra.

El índice de éster, como se indicó en la página 36, es una determinación basada en la resta aritmética del índice de saponificación y el índice de acidez. Este hecho sugiere que si las determinaciones de acidez y saponificación se hacen por lapsos de tiempo muy distantes, podría correrse el riesgo de obtener un resultado erróneo para el índice de éster.

Para el índice de yodo e índice de refracción, los valores son más elevados mientras más instauraciones presente el aceite. Como se indicó en la grafica 1 (página 9) la cantidad de ácidos grasos saturados e insaturados varía según la región donde fue colectada la semilla.

Por último el punto de enturbiamiento, éste disminuye a medida que las instauraciones del aceite aumentan.

Como consecuencia de todos los factores mencionados es necesario recalcar y tomar con cuidado los parámetros medidos, como se ha dicho, los valores pueden cambiar según diversos factores y provocar confusiones al momento de revisar diferentes literaturas. Ver Apéndice H que contiene una introducción sobre la oxidación y degradación de lípidos.

Para la síntesis de biodiesel se observó que en todas las reacciones hechas se obtuvieron altos porcentajes de conversión. Se investigó la transesterificación con temperaturas y tiempos de reacción diferentes, en donde se encontró que a  $40 \pm 2^{\circ}\text{C}$  y tiempo de reacción de 50 minutos es suficiente para una buena conversión de reactivos a productos.

Posteriormente se investigo el refinado del biodiesel donde la primera metodología utilizada fue para reacciones hechas con 1 g de aceite (sección 5.3 Refinado de biodiesel 2, eliminación de glicerina en estado sólido). Se observaron mejores porcentajes de recuperación que en el utilizado en los escalamientos de reacción, pero se necesitan enormes cantidades de solvente para extraer el biodiesel de la pasta de glicerina formada (posterior a la eliminación de metanol por rotavapor). También se observó que a medida que se elevó el volumen de reacción (escalamientos), las dificultades para lavar la pasta con hexano y el tiempo de filtrado para recuperar la mezcla hexano-biodiesel aumentó de modo considerable, lo cual estuvo determinado en gran parte por la cantidad de glicerina sólida formada

y que frecuentemente saturó el papel filtro utilizado. Por tal motivo fue necesario buscar una ruta distinta para el refinado del biodiesel.

La segunda metodología utilizada y con la que se laboró para el refinado de biodiesel en los escalamientos, descrita en la sección 5.3 (Refinado de biodiesel 1, eliminación de glicerina en estado líquido), utiliza un exceso de metanol del orden de 1:22 aceite:metanol (esta relación se escogió después de varios experimentos). Este exceso de metanol está justificado por la facilidad y el corto tiempo requerido para el refinado del biodiesel. En todos los escalamientos hechos se observó que los productos de reacción, después de 15-20 minutos en embudo de separación se formaron dos fases bien definidas, donde la fase inferior correspondió a metanol y a gran parte de la glicerina producida en la reacción. Posteriormente se recurrió a lavados con agua que no duraron más de 15 minutos cada uno. Por último el biodiesel se hizo atravesar un área de sulfato de sodio y silica gel tratando de disminuir la cantidad de humedad y glicerina en el producto final.

Las dos metodologías de refinado (descritas en el apartado 5.3) muestran grandes diferencias en el modo de procesar la muestra (biodiesel), así también las dificultades presentadas, los tiempos de refinado y los costos requeridos para cada método son sumamente diferentes.

Como consecuencia de los datos arrojados en RMN y MS podemos decir con seguridad que la síntesis de biodiesel llevó a elevados rendimientos, siendo los métodos espectroscópicos buena herramienta para confirmar y estudiar el proceso de elaboración de los ésteres metílicos para la producción de biodiesel.

## 9. REFERENCIAS

- [1] Leningher L. Albert, 2003. Bioquímica, Decimonovena reimpresión 2003, Ediciones Omega S.A.
- [2] Badui Dergal Salvador, 2006. Química de los Alimentos 4ª Edición, Editorial Pearson Addison Wesley.
- [3] <http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/euphorbiaceae/ricinus-communis/fichas/ficha.htm#3.%20Identificación%20y%20descripción>
- [4] G. R. O'Shea Company, Castor oil and its Chemistry, MSDS 2005.
- [5] Joachin Heller, 199. Phisic Nut – *Jatropha Curcas*. Tesis de doctorado. International Plant Genetic Resources Institute. Roma, Italy.
- [6] Makkar, A. O. Aderibigbe and K. Becker. Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. *Food Chemistry*, Volume 62, Issue 2, June 1998, Pages 207-215 H. P. S.
- [7] Cruz y Victoria, M.T., Contreras-Tinoco, K.E., Anaya-Sosa, I. Graduados en Alimentos. Aceite de la (*jatropha curcas*), análisis de su composición. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional.
- [8] Filiz Karaosmanog˘lu,\* K. Baris˘ Cig˘izog˘ lu, Melek Tu˘ ter, and Serap Ertekin, 1996. Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. Department of Chemical Engineering, Istanbul Technical University, Maslak, Istanbul 80626, Turkey.
- [9] Morrison Thornton Roberth, Boyd Neilson Robeth, 1998. Química orgánica, 5ª Edición. Editorial Pearson Educación.
- [10] Schifter Isaac, López Salinas Esteban, 1998. Las Gasolinas Oxigenadas. Diesel, la Historia de un Centésimo de Segundo. Usos y Abusos de las Gasolinas. d.r.©, Fondo de Cultura Económica. 75 – 80 p.
- [11] Whitman Direct Actione, Ahorro de Energía en el Transporte. BIODIESEL: Producción y aplicaciones.
- [12] Energy Information Administration, Official Energy Statistic from the U.S. Government, 2006.
- [13] SENER, Secretaría de Energía. Reservas probadas de petróleo. Cd. México, 2006.

- [14] OLADE, Organización Latinoamericana de Energía. Estadística de energía, vol. 16. Quito, Ecuador, 2004. Véase también:
- [15] EurObserv'ER, 2008. Systèmes Solaires. Baromètre Carburants. EurObserv'ER No. 185.
- [16] Biodiesel Fuel Online, [http://www.biodieselfuelonline.com/Biodiesel\\_Fuel.html](http://www.biodieselfuelonline.com/Biodiesel_Fuel.html)
- [17] Multi-Client Study, 2nd Edition, 2008. Biodiesel 2020: Global Market Survey, Feedstock Trends and Forecasts. Emergyn Markets Online. + 1 713 429 4905.
- [18] Red Mexicana de Bioenergía. La Bioenergía como Catalizador del Desarrollo Sustentable en México, 2005.
- [19] SECRETARÍA DE ENERGÍA (SENER). Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiésel para el Transporte en México, 2006.
- [20] NMX-F-101-1987. Alimentos. Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Determinación del Índice de Acidez. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas Mexicanas.
- [21] Hart Leslie, 1984. Capitulo XII Aceites y Grasas. Análisis Moderno de los Alimentos. Edit. Acribia, 353 p.
- [22] NMX-F-174-S-1981. Alimentos para Humanos. Determinación del Índice de Saponificación en Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas Mexicanas.
- [23] NMX-K-395-1972. Alimentos para Humanos. Método de prueba para la determinación del índice de éster en aceites y grasas vegetales o animales. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas Mexicanas.
- [24] NMX-F-408-S-1981. Alimentos para Humanos. Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Determinación del Índice de Yodo por el Método de Hanus. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas Mexicanas.
- [25] NMX-F-074-S-1981. Alimentos para Humanos. Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Determinación del Índice de Refracción con el Refractómetro de Abbé. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas Mexicanas.
- [26] Hans Gerhard Maier, 1981. Tomo I, Métodos Ópticos. Edit. Acribia Zaragoza, Métodos Modernos de Análisis de Alimentos. 89 – 94 p.
- [27] Perry, 1966. Tomo I, Control de procesos. Mediciones de características. Manual del Ingeniero Químico. Edit. Unión tipográfica Hispano-Americana, México. 2018 p.
- [28] Filter Manufacturers Council. P.O. Box 13966, Research Triangle Park, NC 27709-3966. Phone: 919/406-8817 Fax: 919/406-1306. Used Filter Recycling

Hotline: 800/993-4583. [www.filtercouncil.org](http://www.filtercouncil.org). Administered by Motor & Equipment Manufacturers Association

[29] Hesse Manfred, Meir Herbert, Zeeh Bernd, 2005. Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica. 2ª Edición, Editorial Síntesis.

## 10. APENDICES

### APENDICE A

#### ÍNDICE DE ACIDEZ

##### APARATOS Y EQUIPOS PARA MEDIR EL ÍNDICE DE ACIDEZ

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.0001 g.
- Baño de vapor de reflujo.
- Material común de laboratorio.

##### REACTIVOS

- Solución de hidróxido de potasio exactamente valorada (según tabla 1).
- Solución de hidróxido de potasio 0.1 N.
- Solución alcohólica indicadora de fenolftaleína.
- Alcohol etílico de 95° (v/v) neutralizado en el momento de usarse con hidróxido de potasio 0.1 N utilizando como indicador fenolftaleína.

##### PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE ACEITE

La cantidad de muestra empleada para esta determinación debe estar de acuerdo con la siguiente tabla:

| <b>% de ácidos grasos libres</b> | <b>Muestra en gramos</b> | <b>Mililitros de alcohol</b> | <b>Normalidad de la solución</b> |
|----------------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| 0.00 a 0.02                      | 56.4 ± 0.2               | 50.0                         | 0.1                              |
| 0.2 a 1.0                        | 28.2 ± 0.2               | 50.0                         | 0.1                              |
| 1.0 a 30.0                       | 7.05 ± 0.05              | 75.0                         | 0.25                             |
| 30.0 a 50.0                      | 7.05 ± 0.05              | 100.0                        | 0.25 ó 1.0                       |
| 50.0 a 100.0                     | 3.525 ± 0.001            | 100.0                        | 1.0                              |

**Tabla 13.** Cantidad de reactivos a utilizar en función de la acidez buscada.

## REPETITIVIDAD

Los resultados de las tres muestras analizadas no deben tener una variación de  $\pm 0.25$  %, siendo el resultado final el promedio de las tres muestras.

## REPRODUCIBILIDAD

La diferencia entre el resultado obtenido por un analista y el promedio obtenido de una serie de determinaciones en un mismo material de prueba por diferentes analistas, en diferentes laboratorios, no debe ser mayor de 1 %.

## APÉNDICE B

### ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

#### MATERIALES Y EQUIPOS PARA DETERMINAR EL ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

- Balanza
- Matraz balón
- Pipeta Pasteur
- Agitador magnético
- Plancha de calor con agitación
- Sistema refrigerante
- Dos mangueras
- Fuente de agua
- Rotavapor
- Papel filtro
- Embudo

#### REACTIVOS

- Ácido Clorhídrico (HCl) 0.5 N.
- Hidróxido de Potasio (KOH) en solución alcohólica ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ).
- Solución indicadora de Fenolftaleína al 1%.

#### PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

1.- Solución alcohólica de hidróxido de potasio al 0.5 N ( $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

$$V_{(\text{soln. KOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 230 \text{ ml}$$

$$g_{\text{(KOH)}} = 6.4515 \text{ g}$$

2.- Solución de Ácido Clorhídrico 0.5 N.

$$V_{\text{(HCl)}} = 23.0959 \text{ ml, aforar con agua hasta 150 ml}$$

#### REPETIBILIDAD DE LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ACIDEZ

La diferencia entre resultados sucesivos, obtenidos con el mismo método, sobre materiales de prueba idénticos y bajo las mismas condiciones (mismo operador, mismos aparatos, mismo laboratorio y al mismo tiempo) ; no deben ser mayor de 0.5 %.

## **APÉNDICE C**

### **ÍNDICE DE ÉSTER**

#### **APARATOS Y EQUIPOS**

Los utilizados en el apartado 5.2.3. ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN y 5.2.2. ÍNDICE Y PORCENTAJE DE ACIDEZ DE ACEITE DE JATROPHA

## **APÉNDICE D**

### **ÍNDICE DE YODO**

#### **REACTIVOS**

- Tiosulfato de Sodio, 0.1 N.
- Yoduro de Potasio al 15%.
- Ácido Acético glacial.
- Permanganato de Potasio.
- Indicador de Almidón.
- Bromo.
- Yodo.
- Cloroformo y Tetracloruro de Carbono.
- Reactivo de Hanus.

## PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

### 1.- Solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N

$$V_{(\text{H}_2\text{O Hervida, ya fría})} = 200 \text{ ml}$$

$$g_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = 3.1636 \text{ g}$$

### 2.- Solución de KI al 15%

$$g_{(\text{KI})} = 10.5 \text{ g}$$

$$V = 70 \text{ ml}$$

### 3.- Solución de Permanganato de Potasio 0.1 N

$$V_{(\text{soln.})} = 200 \text{ ml}$$

$$g_{(\text{K}_2\text{MnO}_4)} = 1.5803 \text{ g}$$

### 4.- Prueba del permanganato en ácido acético glacial

A 2 ml de ácido acético glacial se le agregan 10 ml de agua y solución de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) 0.1N, hasta observar una coloración rosa que persista durante una hora.

### 5.- Solución indicadora de Almidón

Mezclar 0.5 g de Almidón con agua para formar una pasta, agregar 50 ml de agua hervida, homogeneizar y filtrar a un recipiente de almacenaje.

### 6.- Reactivo de Hanus

- a) Medir 150 ml de ácido acético glacial no reductor para el permanganato de potasio, y adicionar poco a poco 2.4754 g de Yodo y calentar suavemente para disolver el yodo.
- b) Medir 31 ml de ácido acético glacial y adicionar 0.1639 ml de Bromo.
- c) Mezclar solución (a) y solución (b)

## APÉNDICE E

### ESPECTROS DE RMN $^{13}\text{C}$ Y RESONANCIA BIDIMENSIONAL BEPT DEL ACEITE DE RICINO

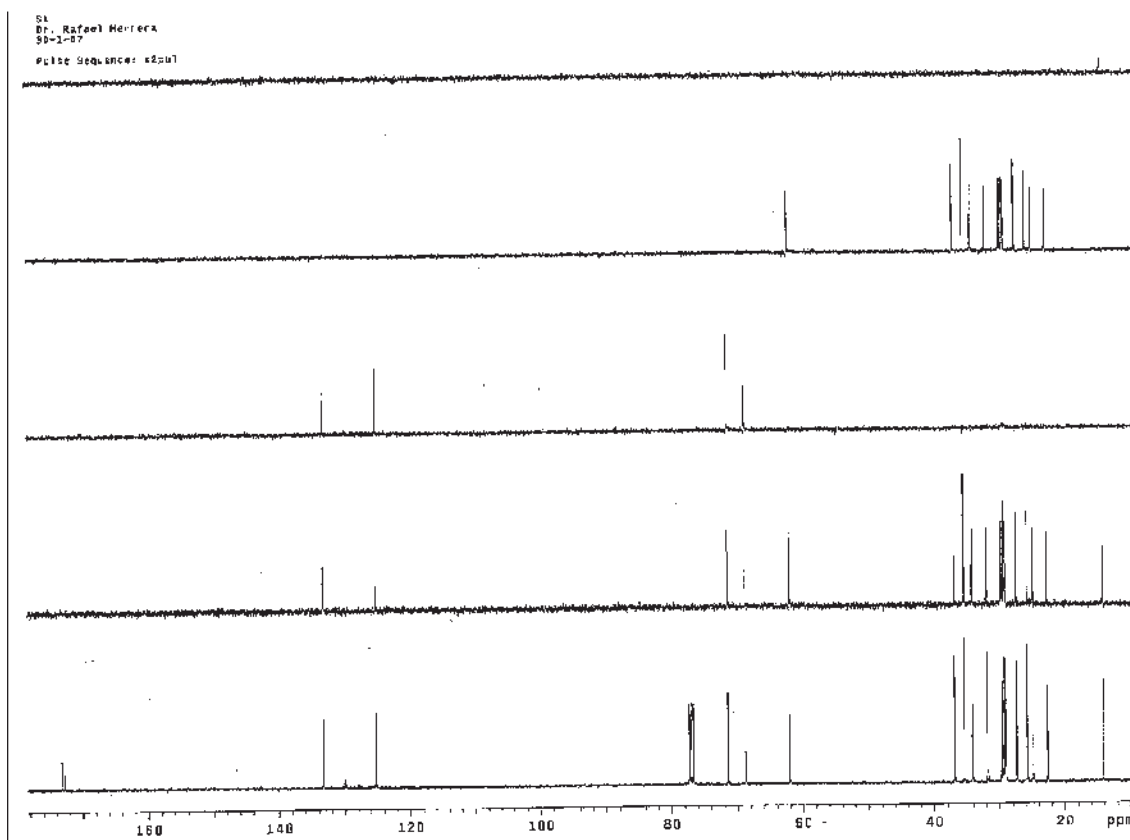
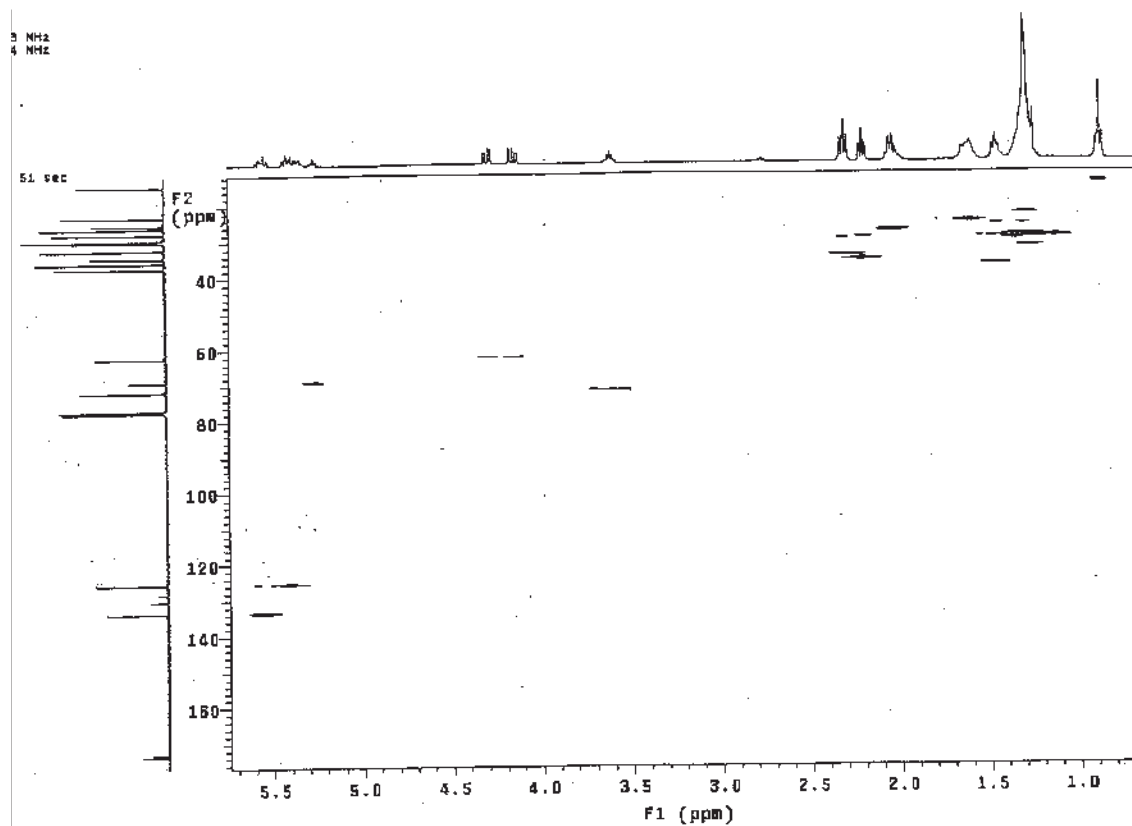


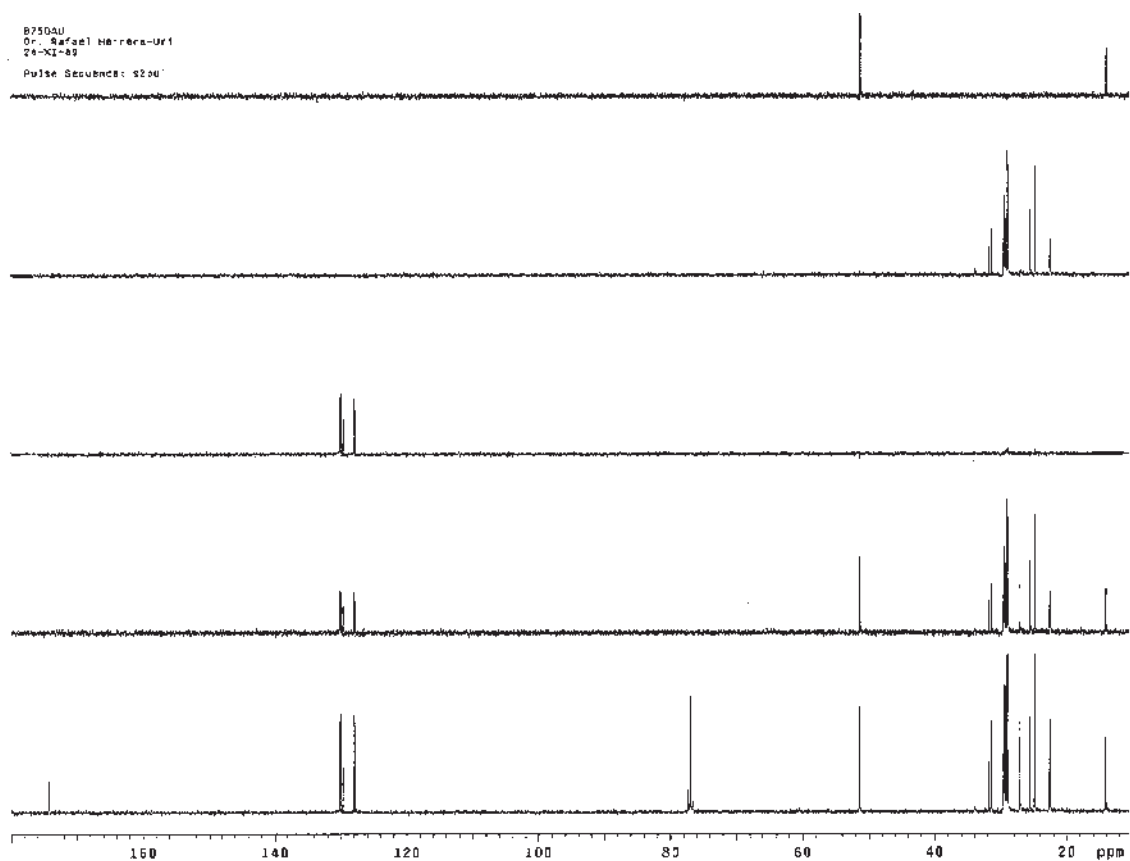
Figura 27. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 400 MHz, del aceite de ricino.



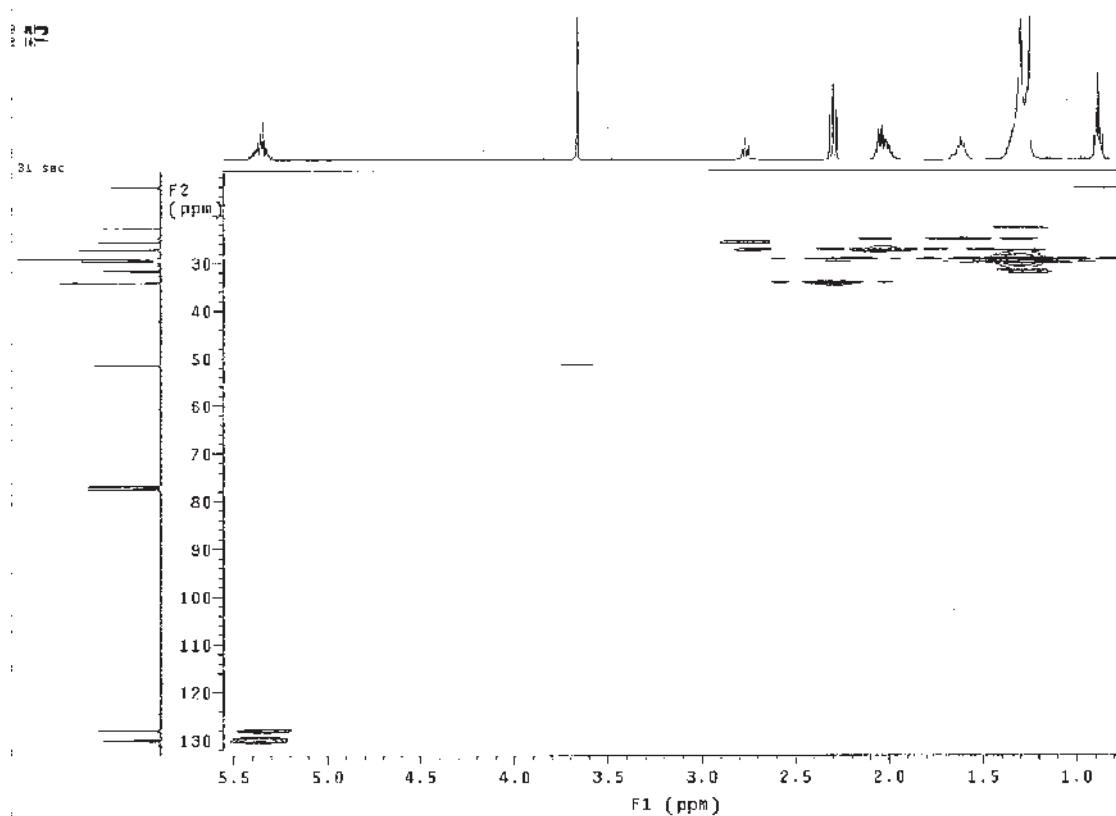
**Figura 28.** Resonancia bidimensional hetcor de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del aceite de ricino.

## APÉNDICE F

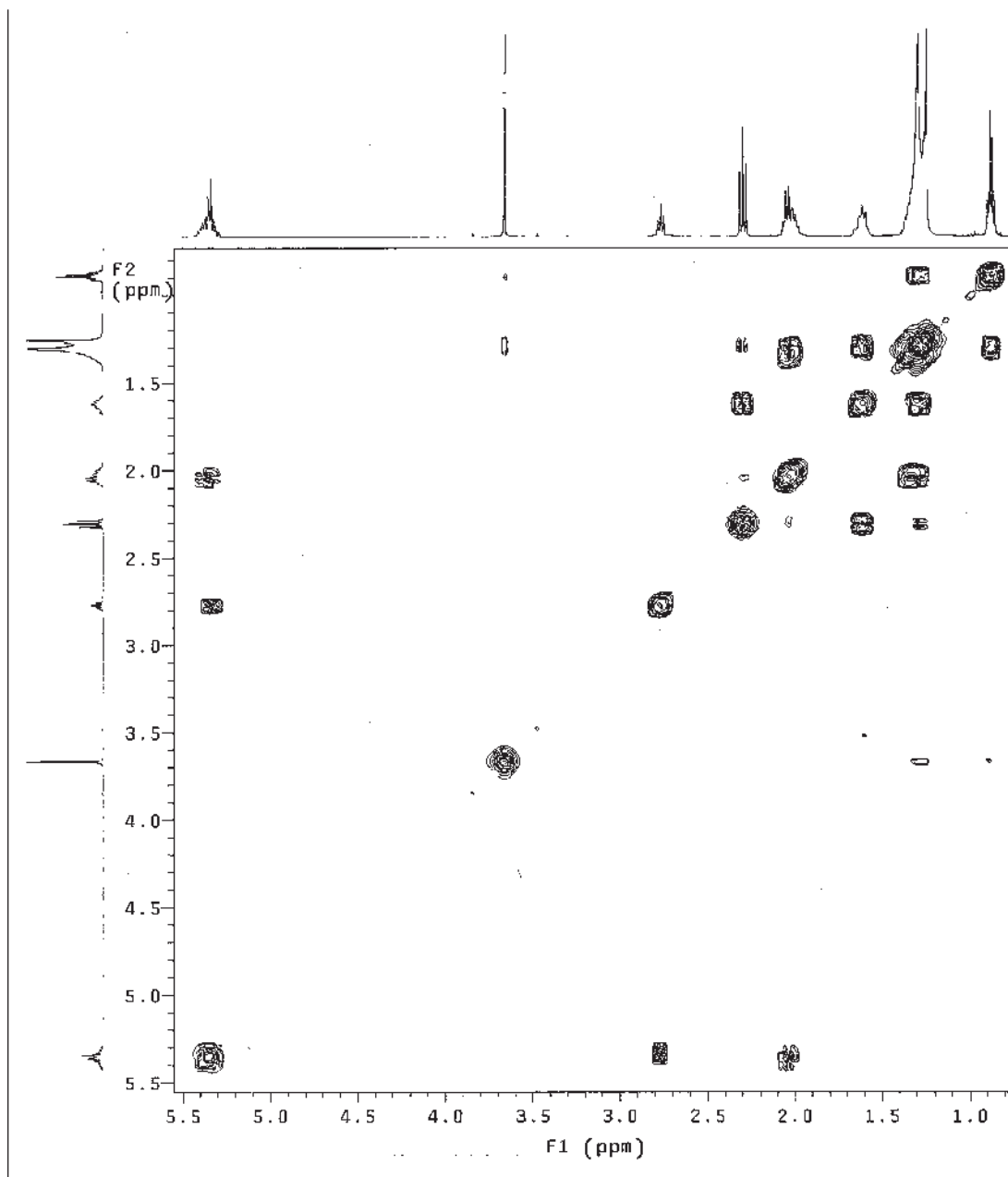
### ESPECTROS DE RMN $^{13}\text{C}$ , BEPT Y ESPECTRO BIDIMENSIONAL DE $^1\text{H}$ RELAYH DEL BIODIESEL DERIVADO DEL ACEITE RECICLADO



**Figura 29.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 200 MHz, de biodiesel derivado del aceite reciclado.



**Figura 30.** Espectro de RMN bidimensional hetcor de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de biodiesel derivado del aceite reciclado.

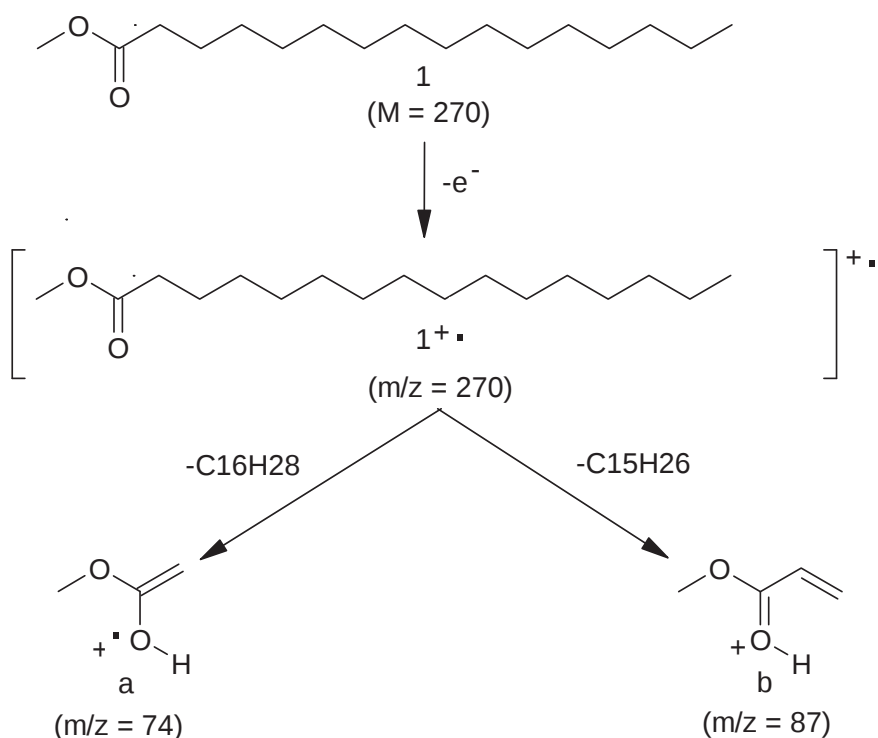


**Figura 31.** Espectro bidimensional de  $^1\text{H}$  relay de biodiesel derivado del aceite reciclado.

## APÉNDICE G

### IONES MOLECUCLARES Y SUS FRAGMENTACIONES MÁS ABUNDANTES EN EL BIODIESEL HECHO CON ACEITE DE JATROPHA, ACEITE RECICLADO Y ACEITE DE RICINO.

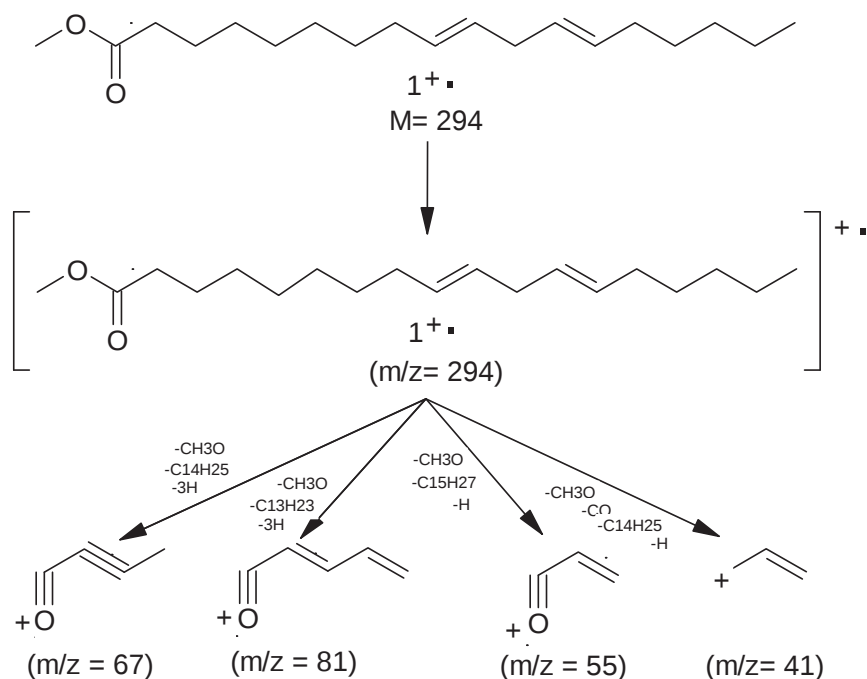
El esquema 4 muestra las fragmentaciones sufridas por el ión molecular correspondiente al éster metílico del ácido palmitito.



**Esquema 4.** Ión molecular  $M = 270$  y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel de aceite de jatropa, aceite reciclado y de ricino.

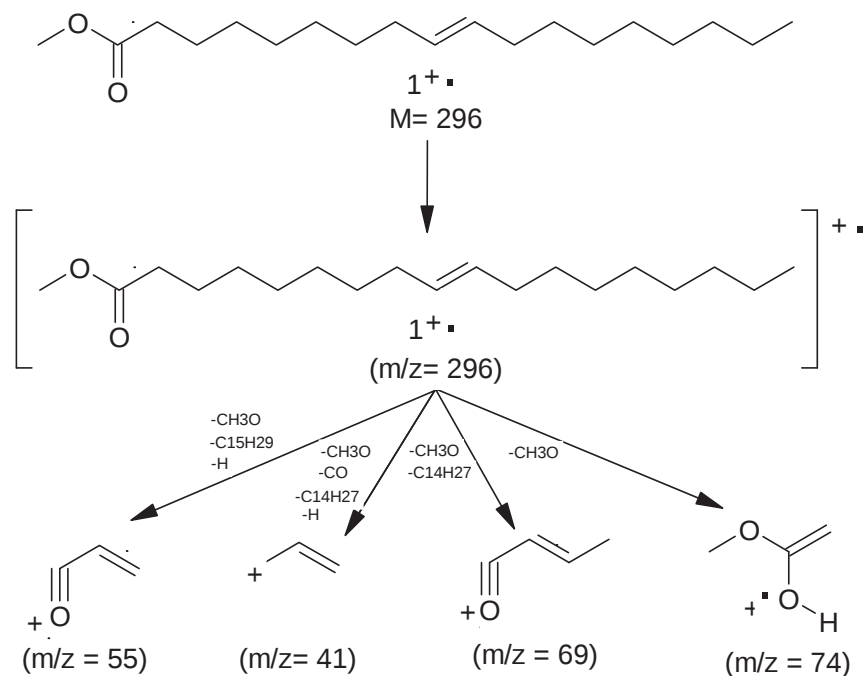
En el Esq. 4 claramente puede observarse que los fragmentos  $m/z = 74$  y  $m/z = 87$  son ésteres metilados, estos fragmentos moleculares son producto de la transesterificación del aceite, los cuales indican que el biodiesel ha tenido una efectiva elaboración.

El esquema 5 es la representación del ión molecular  $M = 294$  y sus fragmentaciones sufridas, el ión molecular corresponde al éster metílico del ácido linoleico.

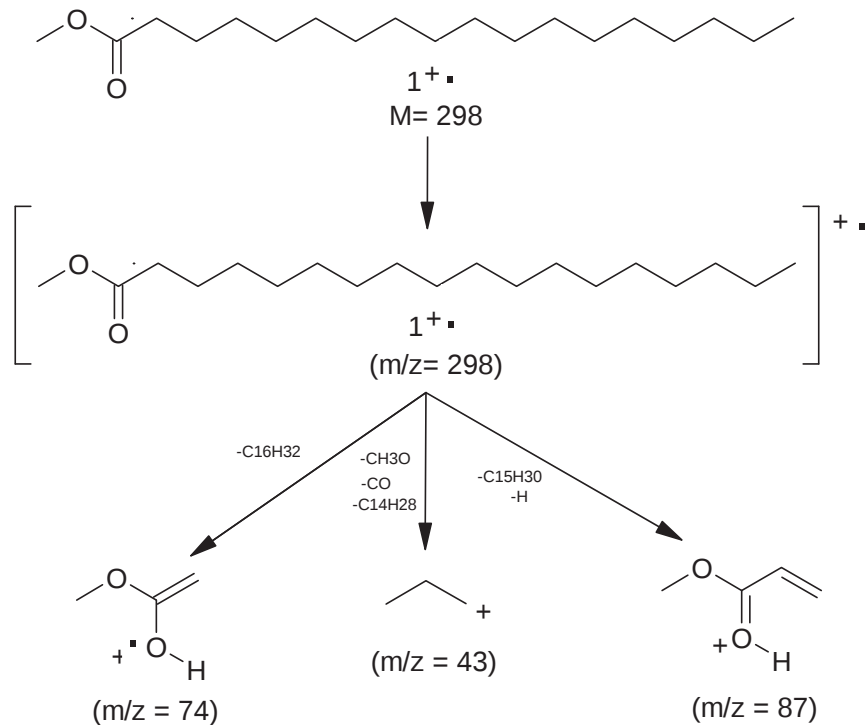


**Esquema 5.** Ión molecular  $M = 294$  y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropa, aceite reciclado y aceite de ricino.

Para el metil éster del ácido oleico se encontró el ión molecular  $M = 296$  con sus respectivas fragmentaciones más abundantes como muestra el esquema 6.

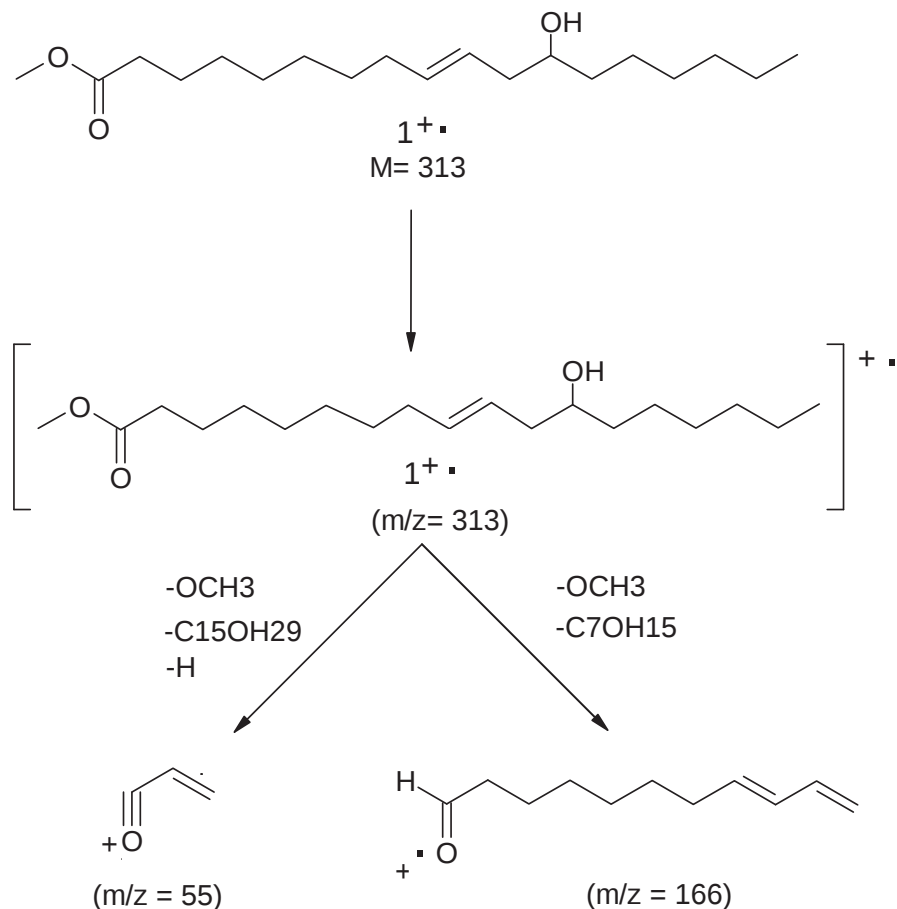


**Esquema 6.** Ión molecular  $M = 296$  y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropha, aceite reciclado y de ricino.



**Esquema 7.** Ión molecular  $M = 298$  y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de jatropha, aceite reciclado y aceite de ricino.

El ión molecular  $M = 313$  solo fue encontrado en el biodiesel derivado del aceite de ricino, dicho ión molecular se encontró que pertenece al éster metílico del ácido ricinoléico, esquema 8.



**Esquema 8.** Ión molecular  $M = 313$  y sus principales fragmentos moleculares hallados en el espectro de MS del biodiesel derivado de aceite de ricino.

Es sabido que el peso molecular del éster metílico derivado del ácido ricinoleico es 312 g/mol, lo que sugiere debió haberse encontrado un ión molecular  $M = 312$  unidades de masa atómica y no un ión molecular  $M = 313$ . Aun así, es válido encontrar el ión molecular  $M = 313$  y que revele la misma estructura molecular que el esperado  $M = 312$ , este hecho responde a la posible presencia de algún isótopo estable que contenga mayor masa atómica que la que posee el mismo elemento comúnmente, p. ej.: El isótopo más abundante del núcleo de

carbono es el Carbono-12, pero existen otros núcleos del mismo elemento con mayor masa atómica como es el Carbono-13. En el ión molecular  $M = 313$  puede haber un átomo de Carbono-13, aumentando así (en una unidad de masa atómica) la masa molecular del ión  $M = 312$ , de este modo es posible justificar la presencia del ión molecular  $M = 313$ .

## APÉNDICE H

### OXIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN LOS ACEITES

(Información extraída del libro “Química de los Alimentos” de Salvador Badiu, 2005 [2])

Los aceites sufren transformaciones químicas, conocidas comúnmente como rancidez; estas transformaciones se han dividido en dos grupos: la lipólisis o rancidez hidrolítica y la autooxidación o rancidez oxidativa.

Lipólisis: Esta reacción es catalizada por lipasas y, en ciertas condiciones, por las altas temperaturas en presencia de agua (en el freído), en la que se hidroliza el enlace éster de los triacilglicéridos y de los fosfolípidos y se liberan ácidos grasos. En forma natural, en los granos crudos existe una fuerte actividad lipásica, cuya función biológica es aprovechar los lípidos para suministrar nutrimentos y fortalecer la germinación. A diferencia de otras reacciones enzimáticas, esta se efectúa con una baja actividad del agua.

Autooxidación: Es el deterioro más común de las grasas y aceites y se refiere a la oxidación de los ácidos grasos insaturados. La oxidación ocurre cuando un átomo cede un electrón a otro átomo distinto mediante el proceso de la reducción. En la autooxidación se generan compuestos que mantienen y aceleran la reacción y sintetizan sustancias de bajo peso molecular que confieren el olor típico de grasa oxidada. Esta reacción se favorece con el incremento del índice de yodo, como se ha visto con el esteárico, oleico, linoleico y linolénico que absorben oxígeno con el patrón mostrado en la tabla 14.

| <i>Aceite</i> | <i>Índice de yodo</i> | <i>Velocidad</i> | <i>Minutos</i> | <i>velocidad</i> |
|---------------|-----------------------|------------------|----------------|------------------|
|---------------|-----------------------|------------------|----------------|------------------|

|            |     | <i>relativa de oxidación</i> | <i>necesarios para absorber 1g de Oxígeno/Kg de aceite a 100°C</i> | <i>relativa de hidrogenación</i> |
|------------|-----|------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Esteárico  | 0   | 0                            | 1250                                                               | 0                                |
| Oleico     | 86  | 10                           | 115                                                                | 1                                |
| Linoleico  | 173 | 100                          | 11                                                                 | 20                               |
| Linolénico | 260 | 150                          | 7                                                                  | 40                               |

**Tabla 14.** Velocidades relativas de oxidación y de hidrogenación de los ácidos grasos en un aceite.

Esto indica que los más insaturados necesitan menos tiempo para absorber la misma cantidad de gas y, por consiguiente, se oxidan más rápido.

Los agentes promotores e inhibidores de la oxidación se enlistan en el siguiente tabla (tabla 15).

| <i>Promotores</i>            | <i>Inhibidores</i>                  |
|------------------------------|-------------------------------------|
| Temperaturas altas           | Refrigeración                       |
| Metales, Cu, Fe, etcétera    | Secuestradores                      |
| Peróxidos de grasas oxidadas | Antioxidantes                       |
| Lipoxidasa                   | Escaldado                           |
| Presión de oxígeno           | Gas inerte o vacío                  |
| Luz UV, azul                 | Empaque opaco                       |
| Poliinsaturación             | Hidrogenación de ácidos insaturados |

**Tabla 15.** Factores influyentes en la oxidación de lípidos.

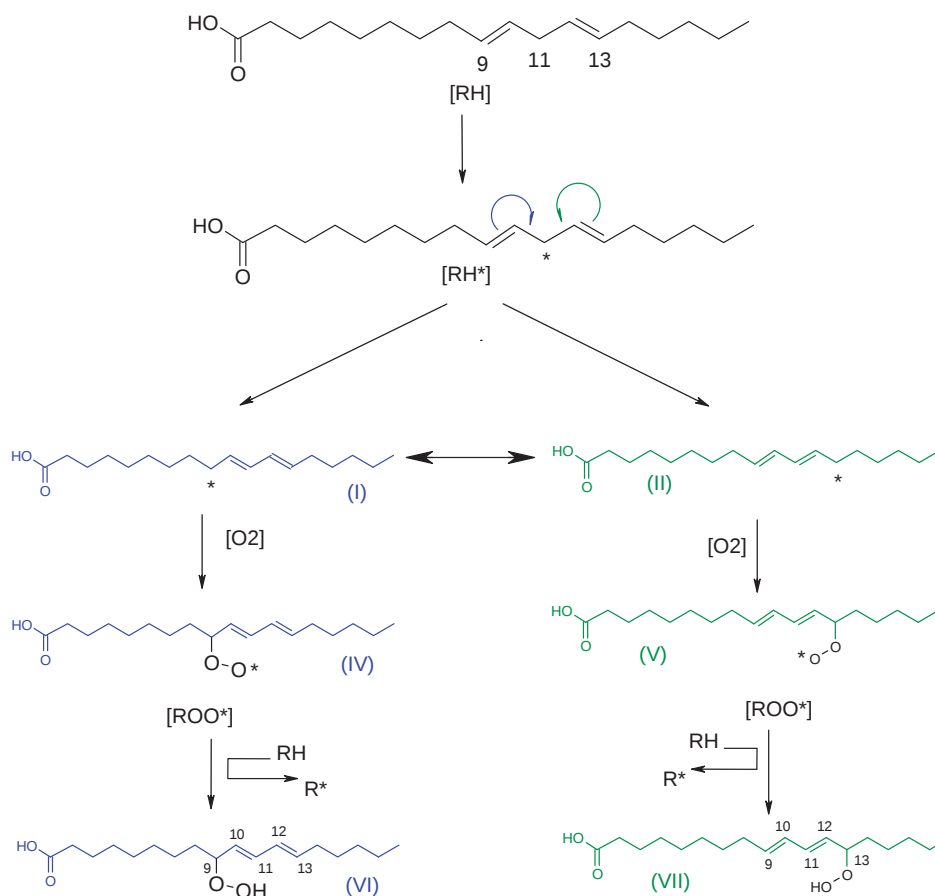
La reacción de oxidación requiere de una energía de activación ( $E_a$ ) de 20-30 kcal/mol, lo cual indica que a bajas temperaturas, por ejemplo a 20°C, la autooxidación si es un proceso importante. Aunque la  $E_a$  es baja, necesita de catalizadores ya que el  $O_2$  en estado normal de triplete (electrones externos con *spin* igual) es poco electrófilo y no actúa en los dobles enlaces; sin embargo, cuando los *spin* son diferentes hay una repulsión, el oxígeno se excita y se vuelve electrófilo con una configuración de singulete que se une a los ácidos insaturados que están como singuletes. La clorofila, las hemoproteínas y algunos colorantes actúan como fotosintetizadores y facilitan la conversión del triplete del oxígeno al singulete. La velocidad se duplica por cada 15°C de incremento; sin embargo, ocurre aun en frío en productos en donde los promotores estén muy activos.

Las grasas rancias (oxidadas) favorecen la reacción de autooxidación, por lo que no es conveniente mezclarlas con grasas frescas.

El mecanismo de reacción de la autooxidación de lípidos es mediante radicales libres, y para efectos didácticos se considera que procede en tres etapas como muestra el esquema 9. Iniciación, propagación y terminación. Para simplificar se usan sistemas modelo de un solo ácido, cómo el linoleico (esquema 10). El metileno C11 tiene sus dos hidrógenos activados por la influencia de los dobles enlaces adyacentes ; esto hace que un fotón produzca un radical ácido graso ( $R^*$ ) al actuar sobre uno de los hidrógenos. Por su distribución electrónica inestable, (I) se transforma en dos híbridos de resonancia conjugados más estables (II) y (III) en equilibrio que, en presencia de oxígeno, generan los correspondientes radicales hidroperóxidos ( $ROO^*$ ; IV y V); éstos, a su vez, interactúan con un ácido graso insaturado (RH) y producen los hidroperóxidos ( $ROOH$ ; VI y VII), además de generar ( $R^*$ ) que vuelve a entrar a la reacción.

|                            |                   |                               |                         |
|----------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Iniciación                 | $RH$              | $\longrightarrow R^* + H^*$   | Radical libre           |
| Propagación                | $R^* + O_2$       | $\longrightarrow ROO^*$       | Radical hidropéroxido   |
|                            | $ROO^* + RH$      | $\longrightarrow R^* + ROOH$  | Hidropéroxido           |
| Terminación                | $R^* + R^*$       | $\longrightarrow RR$          | Compuestos muy estables |
|                            | $R^* + ROO^*$     | $\longrightarrow ROOR$        |                         |
|                            | $ROO^* + ROO^* +$ | $\longrightarrow ROOR + O_2$  |                         |
|                            | $RO^* + R^*$      | $\longrightarrow ROR$         |                         |
|                            | $2RO^* + 2ROO^*$  | $\longrightarrow 2ROOR + O_2$ |                         |
| RH: Ácido Graso Insaturado |                   |                               |                         |

**Esquema 9.** Mecanismo de oxidación de lípidos.



**Esquema 10.** Mecanismo de oxidación del ácido linoléico.

Los hidroperóxidos formados en el esquema 10 son reactivos, producen nuevos radicales que alimentan la reacción, interaccionan con otras moléculas, se polimerizan e incrementan la viscosidad, se oxidan, sintetizan epóxidos, su ruptura genera aldehídos, cetonas, ácidos y otros compuestos de bajo peso molecular que confieren olor, se deshidratan y sintetizan cetoglicéridos, se ciclan, etcétera. Por esta razón el índice de peróxidos (al igual que otras determinaciones) no necesariamente refleja el grado de oxidación de una grasa; depende del momento en que se determina.

En los hidroperóxidos del oleico se rompe la unión O-O y se sintetiza el radical alcoxi correspondiente, para después escindir el enlace C-C en dos posiciones, a la derecha y a la izquierda, lo que produce una gama enorme de compuestos de bajo peso molecular (Tabla 16).

| <i>Hidroperóxido</i> | <i>Aldehído</i> | <i>Ácido</i> | <i>Hidrocarburo</i> | <i>Cetoácido</i>      |
|----------------------|-----------------|--------------|---------------------|-----------------------|
| 8                    | 2-Undecenal     | Heptanoico   | Decano              | 8-Cetooctanoico       |
| 9                    | 2-Decenal       | Octanoico    | Nonano              | 9-Cetononanoico       |
| 10                   | Nonanal         | Nonanoico    | Octano              | 10-Ceto-8-decenoico   |
| 11                   | Octanal         | Decanoico    | Heptano             | 11-Ceto-9-undecanoico |

**Tabla 16.** Compuestos formados por la ruptura de los hidroperóxidos del ácido oleico.

Esta situación se complica mucho para los hidroperóxidos del ácido linoleico y aún más para el linolénico.

Además de la autooxidación, los ácidos saturados o insaturados se descomponen a temperaturas elevadas en presencia o en ausencia de oxígeno. Con los saturados implica la formación de monohidroxiperóxidos, cuya ruptura produce compuestos de peso molecular bajo, responsables de olores

característicos, algunos semejantes a los de las reacciones de oxidación; calentarlos a más de 200 °C en ausencia de oxígeno, provoca la escisión de los ésteres y la formación de cetonas, hidrocarburos, aldehídos, acroleína, monóxido y bióxido de carbono, etcétera.