



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE
ACEITES Y GRASAS RESIDUALES POTENCIALES PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.A. Teresa Ramírez Nieves



Pedro Escobedo, Qro., México, Junio del 2018.



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Coordinador de Estudios de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de la alumna TERESA RAMÍREZ NIEVES una vez leída y revisada la Tesis: “**EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE ACEITES Y GRASAS RESIDUALES CON POTENCIAL PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por la alumna para aspirar al grado de Maestra en Ciencia y Tecnología con la opción terminal en INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente a los 22 días del mes de junio del año dos mil dieciocho.

Dr. Víctor Ángel Ramírez Coutiño

Presidente

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez

Secretario

M. en C. Jesús Cárdenas Mijangos

Vocal



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Este trabajo ha sido realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, bajo la dirección del Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez, a quien deseo expresar mi más sincera gratitud por su constante apoyo, atención, paciencia y ayuda a lo largo de la realización de este trabajo.

A mi jurado de examen de grado, agradezco su enriquecedor conocimiento y comentarios.

A mi familia por el apoyo y consejos brindados en cada una de las situaciones que he vivido durante esta etapa.

A mis amigos de generación Rosario Arévalo, Yael Torres, Guillermo Velasco, Javier Anzures y Raúl Castellanos quienes se han convertido en mis hermanos; agradezco cada una de las aventuras que vivimos al igual que sus sabios consejos.

Índice

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. MARCO TEÓRICO.....	8
2.1 Extracción de aceites y grasas.....	9
2.1.1 Tipos de extracción	9
2.2 Biocombustibles	10
2.2.1 Definición de biodiesel	10
2.2.2 Definición de bioqueroseno	11
2.2.3 Materias primas para la producción de biocombustibles	11
2.3 Composición de los aceites y grasas	12
2.4 Caracterización de las grasas y aceites empleados en la producción de biocombustibles líquidos	13
2.4.1 Índice de acidez.....	13
2.4.2 Índice de peróxido	14
2.4.3 Índice de yodo.....	14
2.4.4 Índice de saponificación.....	15
2.4.5 Índice de humedad	15
3. ANTECEDENTES	16
3.1 Grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles	17
3.2 Extracción de grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles	18
3.3 Caracterización de grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles..	19
4. JUSTIFICACIÓN.....	23
5. HIPÓTESIS.....	25
6. OBJETIVOS	27
6.1 Objetivo general:.....	28
6.2 Objetivos específicos:.....	28
7. METODOLOGÍA.....	29
7.1 Extracción de grasas animales:	30
7.1.2 Extracción con agua y residuo triturado.	31

7.1.3 Extracción sin agua y residuo triturado.....	32
7.1.4 Extracción con agua y residuo sin triturar.	33
7.1.5 Extracción sin agua y residuo sin triturar.	33
7.2 Caracterización de las materias primas.....	33
7.2.1 Humedad y Materia Volátil.....	34
7.2.2 Índice de Acidez.....	35
7.2.3 Índice de Saponificación	36
7. 2. 5 Índice de Peróxido.....	37
7.2.6 Condiciones y método cromatográfico (High Performance Liquid Chromatography).....	38
7.3 Determinación de perfil lipídico de materias primas	39
7.3.1. Producción de biodiesel	39
7.3.2. Condiciones y método de cromatografía de gases	40
8. RESULTADOS	41
8.1 Extracción de grasas animales.....	42
8.2 Humedad.....	47
8.3 Índice de acidez	48
8.4 Porcentaje de ácidos grasos libres.....	49
8.5 Índice de saponificación	50
8.6 Índice de yodo.....	51
8.7 Índice de peróxido.....	52
8.9 HPLC (High Performance Liquid Chromatography).....	53
8.10 Perfil lipídico	56
9. CONCLUSIONES	57
10. REFERENCIAS	60
11. ANEXOS	64
11.1 Anexo 1.....	65

Índice de Figuras	Página
Figura 1.1 Tendencia en la producción de biodiesel	5
Figura 1.2 Tendencia en el porcentaje de biodiesel producido a partir de residuos	6
Figura 2.1 Triglicéridos insaturados (Trioleína) y saturados (Triesterina)	13
Figura 7.1 Metodología general de la etapa de extracción de grasas de residuos animales	30
Figura 7.2 Esquema de extracción de grasas con agua y residuo triturado	32
Figura 8.1 Diagrama de Pareto estandarizada para eficiencia de extracción de grasas	44
Figura 8.2 Superficie de respuesta estimada	45
Figura 11.1 Diagrama de proceso para la extracción de grasas animales	65

Índice de Tablas	Página
Tabla 3.1 Principales materias primas para la elaboración de biodiesel	17
Tabla 3.2 Trabajos previos realizados en el área de caracterización de materia prima	21
Tabla 7.1 Especificaciones del diseño de experimentos	31
Tabla 7.2 Mili equivalente de ácidos grasos	36
Tabla 8.1 Resultados del proceso de extracción mediante el diseño factorial 2^3	42
Tabla 8.2 Efectos estimados para eficiencia	43
Tabla 8.3 Identificación de valor óptimo de extracción de grasa	45
Tabla 8.4 Cromatogramas de muestras (grasas y aceites)	54
Tabla 8.5 Porcentaje de ácidos grasos	56

Índice de Graficas	Página
Grafica 8.1 Rendimiento de extracción grasa de pollo	46
Grafica 8.2 Rendimiento de extracción sebo de res	47
Grafica 8.3 Índice de humedad y materia volátil	48
Grafica 8.4 Índice de acidez	49
Grafica 8.5 Porcentaje de ácidos grasos libres	50
Grafica 8.6 Índice de saponificación	51
Grafica 8.7 Índice de yodo	52
Grafica 8.8 Índice de peróxido	53

RESUMEN

La finalidad de este trabajo es estudiar las características que poseen distintos tipos de grasas y aceites residuales para producir biodiesel y bioturbosina, y determinar la calidad del producto para lo cual el presente proyecto se dividió en dos etapas:

1) Extracción de grasas animales: En esta etapa se evaluaron las operaciones empleadas para extraer las grasas animales contenidas en la piel de pollo y sebo de res” teniendo como resultado que los mejores rendimientos de extracción se obtuvieron en un proceso donde el material se encuentra seco, se realiza la trituración, calentamiento a 90 °C durante 1 h con posterior filtración, el promedio de extracción para la grasa de pollo fue de 18% y para el sebo de res del 67%.

2) Caracterización de materia prima: Con el propósito de identificar que aceite o grasa tiene mayor potencial para producir biocombustible se realizó una caracterización robusta tomando como referencia las Normas Mexicanas como índice de humedad que mide el contenido de agua, índice de acidez determina el contenido de ácidos grasos libres, índice de saponificación indica la cantidad necesaria de hidróxido de potasio para generar jabones, índice de yodo determina el tipo de ácido graso saturado o insaturado e índice de peróxido indica el grado de oxidación de las muestras; y se compararon con los parámetros que marca la ASTM (American Society for Testing and Materials) 6751 empleadas para la caracterización de biodiesel.

Conforme a los datos se determinó que las muestras recibirán un pretratamiento como un calentamiento para disminuir el contenido de agua y una esterificación para reducir el contenido de ácidos grasos libres.

Posterior al pretratamiento todas las muestras son aptas para producir biocombustibles de acuerdo al perfil lipídico, las muestras de sebo de res (GR1 y GR2) y el aceite vegetal (AV1) pueden ser usadas en la producción de bioturbosina mientras que las demás muestras son aptas para la producción de biodiesel.

1. INTRODUCCIÓN

El consumo de la energía en el mundo ha aumentado aceleradamente por el crecimiento de la población y la industrialización, por lo que dependemos de los derivados del petróleo. Del total del consumo energético un 88% se deriva del petróleo, la energía nuclear aporta un 5% y la hidroeléctrica un 6% [1].

Entre los problemas que tenemos por el uso de esta energía es la generación y acumulación de gases de efecto invernadero, por lo que nuestra tarea es encontrar combustibles renovables de poco impacto en el ambiente. México se ha dado a la tarea de seguir investigando e innovando estos combustibles como una opción en bioenergéticos renovables y menos contaminantes que el diésel de origen fósil. El concepto de biocombustible se extiende para hace más de 100 años, gracias al ingeniero alemán Rudolph Diesel, quien diseñó el motor diésel para funcionar con aceite vegetal. Fue diseñado inicialmente y presentado en la feria internacional de 1900 en París como el primer motor para "biocombustible", el ingeniero Diesel usó aceite de maní [2]. No obstante, el petróleo irrumpió en el mercado porque era barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible. Uno de sus derivados, el gasóleo, rápidamente se convirtió en el combustible más utilizado en el motor diésel, ya que desde que el ingeniero Diesel murió en 1913, su motor ha sido modificado para correr con el contaminante combustible petrolero, conocido como "diésel" [3].

A pesar del uso generalizado de combustibles derivados de fósiles de petróleo diésel, el interés en los aceites vegetales como combustibles para motores de combustión interna se reportó en varios países durante los años 1920 y 1930 y más tarde durante la Segunda Guerra Mundial. Bélgica, Francia, Italia, el Reino Unido, Portugal, Alemania, Brasil, Argentina, Japón y China probaron y usaron aceites vegetales como combustibles diésel durante este tiempo [3]. Solo hasta el año de 1970 el biodiesel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que se sucedía en el momento, y al elevado costo del petróleo. Las primeras pruebas técnicas con biodiesel se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero solo hasta el año de 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (Rapeseed Methyl Ester – metil éster aceite de semilla de colza) [4].

El biodiesel es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos como aceites vegetales o grasas animales, con o sin uso previo, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación, que intenta sustituir en un lípido, un alcohol por uno más

ligero como metanol, etanol, propanol o butanol [5]. La ASTM define al biodiesel como " un combustible compuesto de monoalquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, B100 designado" [6].

Por otro lado, existe la bioturbosina la cual es un combustible que se obtiene a partir de fuentes renovables y puede ser utilizado en los motores de aviación [7]. También es conocido como queroseno debido a la longitud de su cadena de hidrocarburos la cual está comprendida C8 y C15.

Tendencias a nivel mundial han demostrado un aumento en la producción de biodiesel en los últimos años. Conforme a la información de la OCDE en el año 2015 a nivel mundial se esperaba producir 31.1 millones de litros de biodiesel y que esta producción aumente en el 2025 a 41.4 millones Figura 1.1 [8].

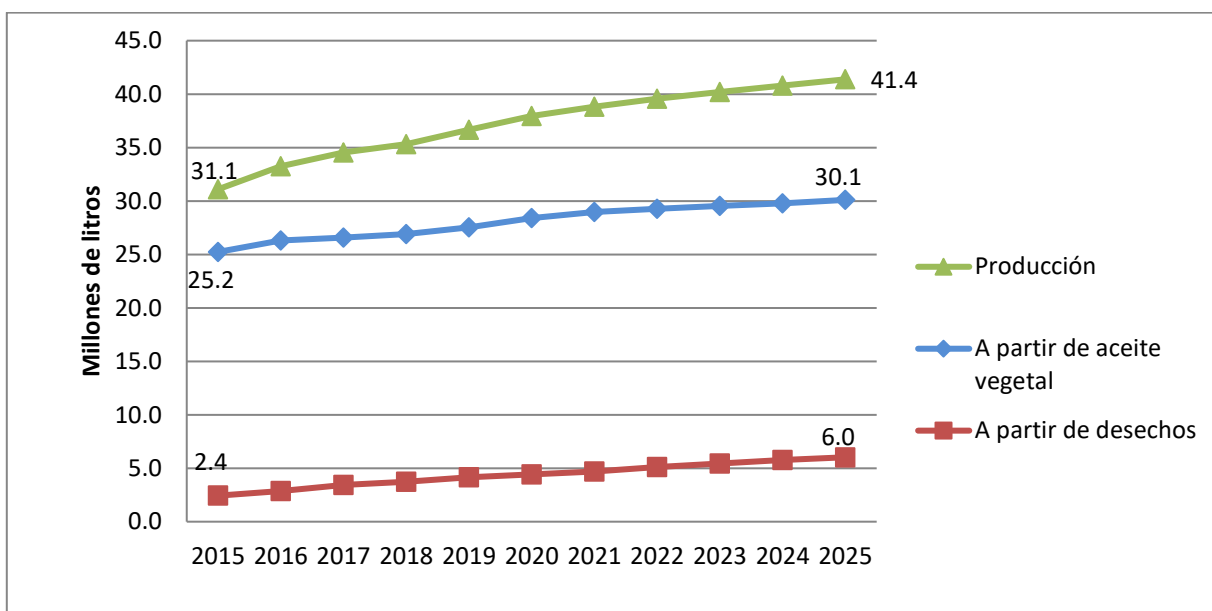


Figura 1.1 Tendencia en la producción de biodiesel [8].

Las materias primas comúnmente utilizadas para la producción de biodiesel tienden a provenir mayoritariamente de aceites extraídos de oleaginosas como son el girasol, colza, soya, palma, ricino, camelina sativa, jatropha curcas, etc. También se está produciendo biocombustible a partir de residuos como aceite vegetal usado, grasas de lodos de PTARS,

grasa de pollo, manteca de cerdo y sebo de res [9]. Como se observa en la Figura 1.2, se espera que la producción de biodiesel a partir del uso de residuos aumente del 7.83% en el año 2015 al 14.56% en el 2025 [8].

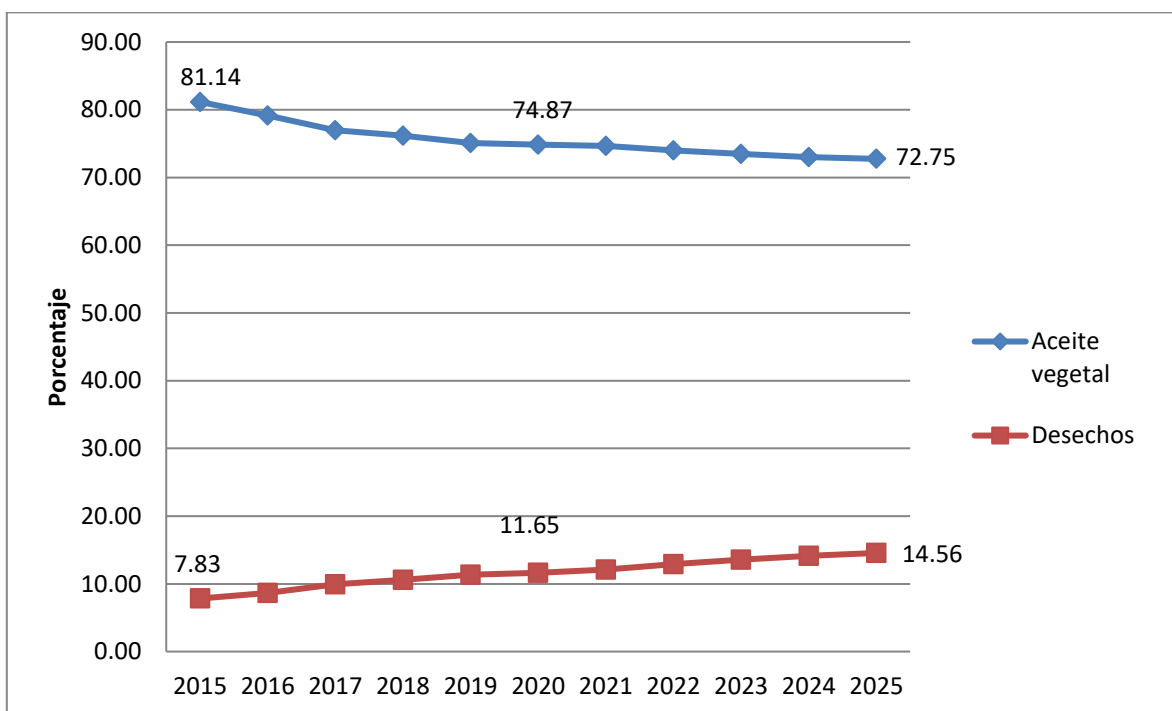


Figura 1.2 Tendencia en el porcentaje de biodiesel producido a partir de residuos [8].

Los parámetros más importantes que nos permiten evaluar la calidad de los aceites y grasas vegetales o animales son:

- Índice de Humedad [10]: es el contenido de agua en el aceite o grasa y produce la hidrólisis de los triglicéridos el cual consiste en la reacción (rompimiento) de las uniones entre los ácidos grasos y el glicerol generando ácidos grasos libres, mono glicéridos, di glicéridos y/o glicerol.
- Índice de yodo [11]: es el número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite; el valor que se obtiene establece una relación con el punto de fusión del aceite, tomando como condición que a mayores insaturaciones es menor el punto de fusión

del aceite. Dado que las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen después del proceso de la alcoholólisis, el punto de fusión de los biocombustibles producidos está relacionado al del aceite de procedencia.

- Índice de peróxido [12]: mide el estado de oxidación inicial de un aceite, este se asocia al enranciamiento de los aceites por lo general es un proceso natural, donde la composición de estos se altera con el tiempo, generando un cambio en las propiedades organolépticas, entre otras cosas.
- Índice de acidez [13]: es el número de mg de hidróxido de potasio necesario para neutralizar los ácidos grasos libres. El dato que se obtiene es importante para el proceso de la reacción de transesterificación, debido a que los ácidos grasos reaccionan con el catalizador dando lugar a la saponificación (jabones), conduciendo a la disminución en el rendimiento de la producción de biodiesel.
- Índice de saponificación [14]: es la cantidad de hidróxido de potasio necesario para saponificar. Un aspecto importante es que este valor indica la facilidad con la que la muestra se puede saponificar, además de que se emplea para establecer aproximadamente la masa molar promedio del aceite utilizado.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Extracción de aceites y grasas

Para extraer aceites y grasas animales se realizan varios procesos, entre los que se pueden mencionar un lavado para eliminar impurezas como sangre o restos de carne, el triturado que se realiza para facilitar la extracción de la grasa, el calentamiento a una temperatura elevada y finalmente una filtración para eliminar los restos de la materia triturada.

2.1.1 Tipos de extracción

La extracción de las grasas en muestras de residuos puede llevarse a cabo de diferentes maneras: por fusión con vapor, fusión seca y mediante extracción usando solventes.

2.1.1.1 Fusión con vapor

En la técnica de fusión con vapor se coloca la materia prima en un tanque cilíndrico de acero para resistir presión, con orificios del tanque que se cierran, salvo un pequeño respiradero, y al cual se inyecta vapor a presión. La cocción se hace en contacto directo con el vapor a presiones de 2.8 a 4.2 kg/cm² el tiempo necesario para la fusión varía entre 3 y 6 h. Cuando se corta la entrada del vapor, se hace bajar gradualmente la presión y se deja en reposo la grasa durante varias h. Mediante este proceso se forman tres capas: tejido carnoso en el fondo, agua en el medio y grasa en la parte superior. Se saca la grasa y se lleva a un depósito en el cual se elimina la pequeña cantidad de agua que contiene la grasa calentándola con un serpentín o una camisa de vapor [15].

2.1.1.2 Fusión seca

Este método consiste en que los tejidos grasos se colocan en un recipiente cilíndrico horizontal provisto de camisa de vapor y equipado con brazos rotativos para agitar el material. La humedad de los tejidos es expulsada por un respiradero o se extrae aplicando vacío o condensándola. Después que se ha cocido el material, se saca y se lleva a un depósito que tiene un falso fondo perforado. La grasa extraída pasa a través del falso fondo mientras que los residuos de carne quedan detenidos sobre el mismo [15].

2.1.1.3 Extracción por solventes

Es el más utilizado, usa una extracción sólida-líquida en un aparato llamado de la misma manera, se tiene un flujo constante de un solvente orgánico, por lo general éter de petróleo, éter etílico o hexano-diclorometano. Este solvente es calentado hasta ebullición, luego condensado y dispuesto en el tubo soxhlet, en el cual se extrae el aceite contenido en la biomasa hasta que el tubo se llena. Cuando el tubo está lleno de solvente, éste es regresado por efecto sifón hasta el balón que contiene el resto de solvente y se repite el proceso [16].

2.1.1.4 Extracción asistida por microondas

Consiste en el calentamiento de un solvente en contacto con la muestra. El proceso implica la perturbación de los enlaces por puente de hidrógeno, como resultado de la rotación de dipolos por la radiación en las moléculas y la migración de iones; con la consiguiente penetración del solvente en la matriz, y transporte al seno del líquido de los componentes [16].

2.2 Biocombustibles

El término "biocombustibles" hace referencia a una amplia gama de combustibles elaborados a partir de prácticamente cualquier forma de materia orgánica reciente, a diferencia de los combustibles fósiles, que están hechos de materia orgánica que data de hace millones de años. Los biocombustibles pueden clasificarse por tipos (bioetanol, biodiesel, biogás) y por su procedencia (caña de azúcar, maíz, trigo, colza, productos de desecho agrícolas, algas) [17].

2.2.1 Definición de biodiesel

Conforme a la ASTM International, el biodiesel se define como: “Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasa de animales, y que se emplea en los motores de ignición de compresión (motores diésel) o en calderas de calefacción” [6].

2.2.2 Definición de bioqueroseno

Es la denominación genérica para un combustible obtenido a partir de fuentes renovables que pueda ser utilizado en los motores de aviación bien como único componente o, lo que será más habitual, en mezclas con el queroseno convencional [7]. Se conoce como queroseno a una compleja mezcla de hidrocarburos de longitud de cadena comprendida entre C8 y C15, punto de ebullición comprendido entre 190 a 275 °C y densidad típica en el entorno de 770 - 830 kg/m³.

2.2.3 Materias primas para la producción de biocombustibles

Cualquier materia prima que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biocombustibles como es el aceite de girasol, colza, soya, aceites de fritura usado, manteca de cerdo, sebo de vaca, etc. [9]. Aunque en algunos países la producción de biocombustibles proviene principalmente de los aceites extraídos de plantas oleaginosas, especialmente del girasol (en España e Italia) y de la colza (en países de Centroeuropa), el uso de los residuos de aceites vegetales usados y grasas animales se ha venido popularizando.

En términos generales, se considera que las principales materias primas para la elaboración de biocombustibles son [9]:

- Aceites vegetales convencionales: de girasol, colza, soya, coco, palma y ricino.
- Aceites vegetales alternativos: de brassica carinata, cynara curdunculus, camelina sativa, crambe abyssinica, pogianus y jatropha curcas.
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: de girasol de alto oleico.
- Grasas animales: sebo de vaca, manteca de cerdo y grasa de pollo.
- Aceites de fritura usados
- Aceites de otras fuentes: de producciones microbianas, microalgas, algas productoras de aceites, grasas residuales provenientes de plantas de tratamiento de aguas o de trampas de separación de grasas.

En nuestro caso en particular, se está evaluando la posibilidad de aprovechamiento de los aceites vegetales usados y de los residuos de grasas animales, por lo que la discusión se centrará en estos dos materiales.

2.3 Composición de los aceites y grasas

Los aceites y grasas vegetales o animales están compuestos principalmente por moléculas denominadas triglicéridos, que son ésteres de tres ácidos grasos unidos a un glicerol. Se caracterizan por ser insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos no polares. Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud y pueden ser saturados o insaturados [18].

De los ácidos grasos que son saturados e insaturados se encuentran los siguientes [18]:

- Ácidos grasos saturados: la mayor parte son grasas debido a que son sólidos a temperatura ambiente como lo son el butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, lignocérico.
- Ácidos grasos insaturados: la mayoría son aceites líquidos a temperatura ambiente como los son el miristoleico, palmitoleico, oleico, linoleico, linolénico, araquidónico.

Los puntos de fusión de las grasas y los aceites dependen del grado de insaturación en sus ácidos grasos. Un triglicérido derivado de ácidos grasos saturados tiene un punto de fusión más alto debido a que se empaqueta con mayor facilidad en una red cristalina sólida que un triglicérido derivado de ácidos grasos insaturados plegados. La Figura 2.1 muestra las conformaciones de los triglicéridos que contiene ácidos grasos saturados e insaturados. La triestearina tiene un punto de fusión de 72 °C ya que es una grasa saturada que se empaqueta bien en una red cristalina sólida. En el caso de la trioleína presenta un punto de fusión de -4 °C, ya que aunque tiene el mismo número de átomos de carbono que la triestearina, posee tres enlaces dobles, cuyas conformaciones plegadas evitan el empaquetamiento [19].

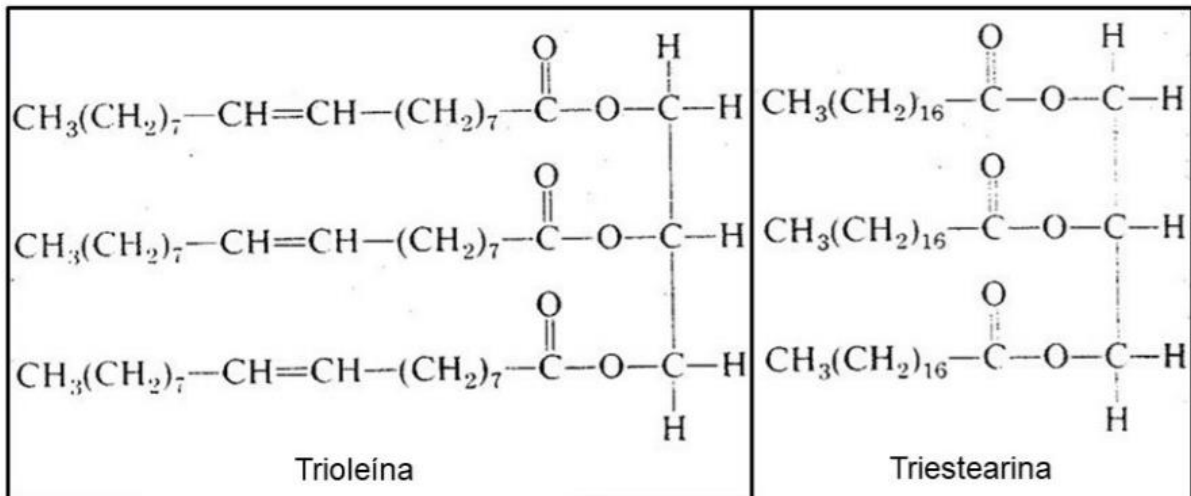


Figura 2.1 Triglicéridos insaturados (Trioleína) y saturados (Triestearina).

2.4 Caracterización de las grasas y aceites empleados en la producción de biocombustibles líquidos

La caracterización de los aceites y grasas se hace mediante una serie de normas Mexicanas las cuales son usadas para evaluar las propiedades fisicoquímicas de dichos aceites para el consumo humano. Dicha caracterización es de gran valor ya que a partir de ciertos resultados se puede predecir su comportamiento de dicho residuo durante su proceso para obtener un biocombustible, dentro de los parámetros que se evalúan se encuentran los siguientes.

2.4.1 Índice de acidez

Es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los ácidos grasos libres (moléculas que no se encuentran unidas a una molécula de glicérido), de 1 g de aceite. Esto se determina mediante la titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH. Un valor elevado del índice muestra el alto grado de hidrólisis que ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con la molécula de glicérido original. Este índice es importante para el proceso de la reacción de transesterificación, debido a que los ácidos grasos reaccionan con el catalizador de la transesterificación dando lugar a la saponificación (jabones), conduciendo a la disminución en el rendimiento de la producción de biodiesel. [20].

2.4.2 Índice de peróxido

Determina el estado de oxidación inicial de un aceite, el cual se asocia al enranciamiento de los aceites. Por lo general el enranciamiento es un proceso natural, donde la composición de estos se altera con el tiempo, generando un cambio en las propiedades organolépticas, entre otras cosas, lo que es indicativo de un proceso oxidativo intenso. El enranciamiento puede ser por hidrólisis o por oxidación: cuando se dice que es por hidrólisis los acilglicéridos de los aceites se hidrolizan liberando ácidos grasos y glicerina, pero cuando es por oxidación el proceso consiste en la incorporación del oxígeno en el doble enlace del ácido graso insaturado (ya sea libre o incorporado en un acilglicérido) para formar peróxidos e hidroperóxidos. Los peróxidos e hidroperóxidos son compuestos relativamente estables y se transforman progresivamente en aldehídos, cetonas condición que se manifiesta en problemas de olor en el aceite. La velocidad de oxidación aumenta por el incremento en la temperatura, a través de la exposición del oxígeno del aire, presencia de luz y contacto con materiales pro-oxidantes (cobre, latón, bronce, etc.), además el proceso de fritura favorece este proceso en el aceite [20]. El índice de peróxido se expresa en mili-equivalente de oxígeno por kilogramo (kg) de aceite (meq O₂/kg).

2.4.3 Índice de yodo

Este índice nos permite obtener el número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite, de manera que un aceite cuando se encuentra completamente saturado tendrá un índice de yodo igual a 0. El valor obtenido establece una relación con el punto de fusión del aceite, tomando como condición que a mayores insaturaciones es menor el punto de fusión del aceite. Dado que las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen después del proceso de la alcoholisis, el punto de fusión de los biocombustibles producidos está relacionado al del aceite de procedencia. [20].

2.4.4 Índice de saponificación

Este se define por el número de mg de KOH necesario para saponificar 1 gr de aceite. Un aspecto importante es que este valor indica la facilidad con la que la muestra se puede saponificar, además de que se emplea para establecer aproximadamente la masa molar promedio del aceite utilizado. [21]

2.4.5 Índice de humedad

Establece la cantidad de agua presente en el aceite, lo que puede causar la hidrólisis de los triglicéridos, generando ácidos grasos libres, mono glicéridos, di glicéridos y/o glicerol. Este proceso se acelera en el aceite por un aumento de altas temperaturas y presión así como una cantidad excesiva de agua. Existen varios métodos para determinar la humedad pero por lo general se hace por el método de evaporación de la misma; otro método muy aplicado es Karl Fischer, método que químicamente mide la cantidad de agua contenido en la muestra [20].

3. ANTECEDENTES

3.1 Grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles

La producción de biodiesel a partir de aceites vegetales refinados ha sido ampliamente explorada, esta estrategia genera inquietud debido a que no se conoce el efecto que pueda producir sobre el sector agropecuario. Se estima que el crecimiento acelerado de la industria de biocombustible impondrá importantes demandas sobre los recursos de tierra y agua, al tiempo que las necesidades para la producción de alimentos también las requerirán. Algunos autores han determinado que la materia prima representa aproximadamente entre 75% y 88% del costo total de producción del biodiesel, por lo que es necesario reducir estos costos para generar un producto competitivo en el mercado [22]. Para ello, se han buscado materias primas alternativas (Tabla 3.1), las cuales produzcan biodiesel con características similares al producido de aceites vegetales refinados, pero eviten la competencia por el uso de la tierra para fines de alimentación. Cabe recalcar que entre las materias primas alternativas, destacan los residuos grasos animales y vegetales, los cuales son una materia prima barata, además de que con su utilización se evitan los costos de tratamiento como residuo [23].

Tabla 3.1 Principales materias primas para la elaboración de biodiesel.

Aceites vegetales convencionales	Aceite vegetales alternativos	Otras fuentes
Aceite de girasol	Aceite de Brassica carinata	Aceite de semillas modificadas genéticamente
Aceite de colza	Aceite de Cynara cardunculus	Grasas animales
Aceite de soya	Aceite de Camelina sativa	Aceites de fritura usados
Aceite de coco	Aceite de Crambe abyssinica	Aceites producidos por microorganismos y microalgas
Aceite de palma	Aceite de Pogonius	
	Aceite de Jatropha curcas	

Japón, Estados Unidos de América y algunos países europeos han logrado producir cantidades importantes de biodiesel a partir de aceite vegetal reciclado. En algunos de estos países este combustible se utiliza en el transporte público.

Además de los aceites vegetales residuales, otras materias primas que han sido estudiadas son los aceites vegetales no comestibles y los aceites producidos por microorganismos (bacterias, levaduras y algas). Las levaduras y bacterias del grupo actinomicetos son capaces de sintetizar triglicéridos intracelulares, bajo ciertas condiciones de cultivo, hasta en 80% de su peso seco, utilizando diversas fuentes de carbono (azúcares, ácidos orgánicos, alcoholes y aceites, entre otras) [24]. Este proceso es costoso, ya que estos microorganismos requieren un alto consumo de oxígeno.

3.2 Extracción de grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles

La extracción de grasas a partir de residuos es una alternativa viable a la falta de recursos o materia prima para la producción de biocombustibles, por lo cual se hizo una revisión referente a los métodos de extracción.

En la tesis de los autores de Galeano León y Guapacha Marulanda en 2011 realizó una investigación sobre la extracción de aceites a partir de residuos grasos de pollo la cual se llevó a cabo por una técnica de cocción que consistía en colocar el residuo con agua en un recipiente de alta presión (olla express) durante 3 h posteriormente se hizo la separación del agua y aceite mediante un embudo de separación y por último se centrifugó el aceite, obteniendo un 48.53% de grasa total del residuo [25].

En el artículo de Cardona Palacios 2016 trabajó con el unche de la res por medio de la técnica de cocción donde hizo experimentación a nivel laboratorio y a escala piloto donde observó el comportamiento de la obtención de grasa contra el volumen de agua adicionada en el proceso; logrando como resultado a nivel laboratorio que al adicionar más de 50 mL de agua al proceso se genera una disminución en la producción de grasa de 0.16 a 0.06 a una temperatura de 70 °C a 85 °C en un tiempo de 30 min se obtiene 0.12% de grasa a nivel laboratorio mientras que a escala piloto en las mismas condiciones se obtiene 0.16% de grasa y la cantidad de agua en este proceso es de 1000 mL [26].

En la tesis de Torres Toro 2013 trabajo con residuos de vísceras, cabezas y carcasas de trucha arco iris donde realizo un pretratamiento a los residuos el cual consistió en utilizar un horno eléctrico a 65 °C durante 4 días para reducir el exceso de humedad, la extracción de aceites es por la técnica de fluidos supercríticos donde los parámetros óptimos son temperatura de 65 °C a una presión de 350 bar durante 4 h y se obtuvo de las cascaras 34.79%, las cabezas 43.70% y las vísceras de 31.74% [27].

3.3 Caracterización de grasas y aceites utilizados para producir biocombustibles

La caracterización de materias primas para la producción de biocombustibles es de vital importancia ya que a partir del índice de humedad, acidez, saponificación, peróxido y yodo se puede determinar su uso para la producción de biodiesel o bioturbosina. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de diferentes aceites y grasas residuales.

El artículo de Montenegro et al, 2012, utilizaron grasa de pollo la cual fue suministrada por una industria de alimentos, se realizaron tres pruebas de caracterización como índice de humedad, acidez y peróxido, sin embargo no indican la técnica utilizada para cada una de las pruebas.

Los resultados de cada una de las caracterizaciones fueron los siguientes:

- Índice de humedad 1.5%
- Índice de acidez 1.5 mg KOH/g
- Índice de peróxido 5 meqO₂/kg

A partir de la caracterización realizaron la reacción de transesterificación para producir biodiesel, el rendimiento que se obtuvo fue del 60%.

Por lo tanto la grasa de pollo es una materia prima viable para la producción de biodiesel, se debe realizar una esterificación para disminuir el número de acidez y así obtener un mejor rendimiento de biodiesel [28].

El artículo de los autores Ordoñez et al 2013, trabajaron con aceites vegetales residuales los cuales son reutilizados varias veces para el mismo proceso como los siguientes:

- Aceite de asaderos de pollo (10 veces)
- Aceite del hogar (3 a 6 veces)
- Aceite fresco (nuevo)

La caracterización de los aceites se realizó por medio de normas técnicas de Colombia se evaluó humedad y materia volátil (NTC 287 de 2002), índice de yodo (NTC 283 de 1998), índice de saponificación (NTC 335 de 1998) e índice de acidez (NTC 213 de 1999). Los resultados se pueden observar en la Tabla 3.2 de cada parámetro.

Los rendimientos que obtuvieron en la producción de biodiesel fueron de 75% aceite fresco, 81.5% aceite de hogar y 73% aceite de asaderos. Se determinó que el aceite vegetal residual es apto para la producción de biodiesel sin importar las veces que es utilizado en un proceso y no requieren de un pretratamiento [29].

La tesis del autor Limón 2015, utilizo manteca de puerco y aceite vegetal con los cuales hizo diversas combinaciones para producir biodiesel, la caracterización la hizo mediante normas Mexicanas se evaluó humedad y materia volátil (NMX-F-211-1981), índice de acidez (NMX-F-101-1987), índice de saponificación (NMX-F-174-1981), índice de yodo (NMX-F-408-1981) e índice de peróxido (NMX-F-154-1987).

De acuerdo al resultado de índice de acidez de 0.54 mg KOH/g tuvo que realizar una esterificación acida a la manteca para reducir el número de acidez; los rendimientos que obtuvo en las mezclas fueron de 90 a 95% en la producción de biodiesel [30].

Tabla 3.2 Trabajos previos realizados en el área de caracterización de materia prima.

Grasas y aceites	Índice de humedad	Índice de Acidez	Índice de Saponificación	Índice de Yodo	Índice de Peróxido	Referencia
Grasa de pollo	1.5	1.5	-	-	5.0	Montenegro Mier, M. A., Sierra Vargas, F. B., & Guerrero Fajardo, C. A. (2012). Production and characterization of biodiesel from chicken fat. <i>Informador Técnico</i> , 62-71.
Aceite vegetal de desecho (10 veces máx.)	0.1046	9.193	201.5	107.76	-	Murcia Ordoñez, B., Chaves, L., Rodríguez-Pérez, W., Murcia, M. and Alvarado, E. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina. <i>Biotecnología</i> , XV, pp.61-70.
Aceite vegetal usado (6 veces máx.)	0.0899	1.87	185.6	99.585	-	Murcia Ordoñez, B., Chaves, L., Rodríguez-Pérez, W., Murcia, M. and Alvarado, E. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina. <i>Biotecnología</i> , XV, pp.61-70.
Aceite vegetal fresco (0 veces máx.)	0.1526	1.07	160.1	93.95	-	Murcia Ordoñez, B., Chaves, L., Rodríguez-Pérez, W., Murcia, M. and Alvarado, E. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina. <i>Biotecnología</i> , XV, pp.61-70.
Aceite vegetal usado(pescadería)	0.08	0.49	40.39	98.85	11.30	Limón, L. (2015). <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales</i> . Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77
Manteca de cerdo	0.24	0.54	16	127.53	19	Limón, L. (2015). <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales</i> . Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77
Manteca de cerdo y aceite usado 50/50	0.11	0.38	19.63	105	14.12	Limón, L. (2015). <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales</i> . Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77
Manteca de cerdo y aceite usado 80/20	0.18	0.44	16	109.76	18	Limón, L. (2015). <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales</i> . Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77

Manteca de cerdo y aceite usado 20/80	0.10	0.16	20	99	12.87	Limón, L. (2015). <i>Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales</i> . Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77
---	------	------	----	----	-------	---

4. JUSTIFICACIÓN

El uso de los aceites y grasas residuales representan una alternativa viable a la limitada disponibilidad de materia prima para la producción de biocombustibles, y que a partir de su caracterización fisicoquímica se puede determinar el acondicionamiento que se les dará para su aprovechamiento.

La generación de energía por medio de biocombustibles se caracteriza por ser un proceso de obtención a partir de tres tipos esenciales de materias primas: aceites vegetales, grasas animales y aceites usados [31]. Ante una situación de escasez y encarecimiento de alimentos se recomienda el uso de biocombustibles de segunda generación (procedente de fuentes no alimentarias). Es decir, se deben considerar como materias primas fuentes poco valiosas tales como: los residuos de aceites y grasas de cocina y las grasas animales recogidas en los supermercados, los mataderos, etc., [32, 33]. El uso de los aceites y grasas residuales representan una alternativa viable a la limitada disponibilidad de materia prima ya que a partir de su caracterización fisicoquímica se puede determinar que acondicionamiento se le dará para su aprovechamiento y producir biocombustibles.

5. HIPÓTESIS

Se puede obtener biodiesel y bioturbosina a partir de grasas animales y aceites vegetales residuales, que cumplan parámetros de buena calidad en base a las normas ASTM 6751.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo general:

- Evaluar las características de aceites y grasas residuales de diferentes orígenes y determinar si son aptas para ser usadas como materia prima para la producción de biocombustibles.

6.2 Objetivos específicos:

- Evaluar los métodos de extracción húmedo y seco de grasas animales.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de aceites y grasas residuales.
- Determinar el perfil de lípidos a partir del biodiesel obtenido.

7. METODOLOGÍA

7.1 Extracción de grasas animales:

En la Figura 7.1 se muestra la metodología seguida para el desarrollo de los objetivos antes mencionados, incluyendo la realización de un diseño de experimentos, desarrollo de procesos de extracción de grasas y posteriormente la caracterización fisicoquímica de estas grasas.

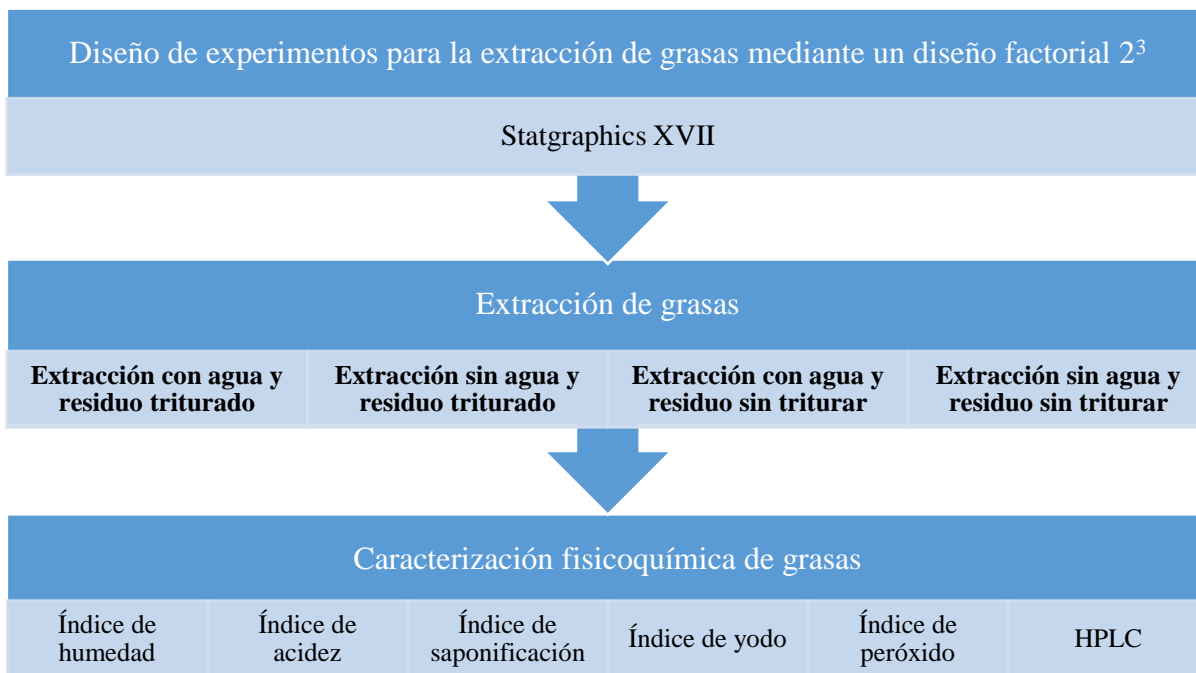


Figura 7.1 Metodología general de la etapa de extracción de grasas de residuos animales.

Para realizar la extracción de grasas animales se efectuó un diseño de experimentos de 2³ donde los factores y niveles se especifican en la Tabla 2. Estas corridas fueron realizadas por triplicado dando un total de 24 experimentos. Posteriormente, se realizó un análisis estadístico utilizando el Software Statgraphics XVII.

Tabla 7.1 Especificaciones del diseño de experimentos.

Factor \ Nivel	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
Tipo de residuo	Piel de pollo	Sebo de res
Agua adicionada	0	100
Triturado	no	si

Las grasas animales fueron extraídas empleando el diseño de experimentos anteriormente descrito, a continuación se describe cada método para mejor comprensión.

7.1.2 Extracción con agua y residuo triturado.

La metodología seguida para extraer grasas con ayuda de agua adicionada y previamente triturando el residuo, fue:

Se pesaron 100 g del residuo (piel de pollo y/o sebo de res) triturado en un vaso de precipitado, adicionando 100 mL de agua desionizada, las muestras se colocaron dentro del horno y se programó durante 1 h a 90 °C al concluir el tiempo se procedió a sacar las muestras del horno, posteriormente se hace el vaciado en un vaso de precipitado el cual ya había sido previamente pesado, se filtró la grasa mediante una malla de acero inoxidable. Se calentó nuevamente la grasa en una parrilla eléctrica a 120 °C durante 30 min para eliminar el agua, se pesó nuevamente el vaso con la grasa y por último se realizaron los cálculos para determinar la grasa recuperada. En la Figura 7.2 se esquematiza el proceso mencionado anteriormente.

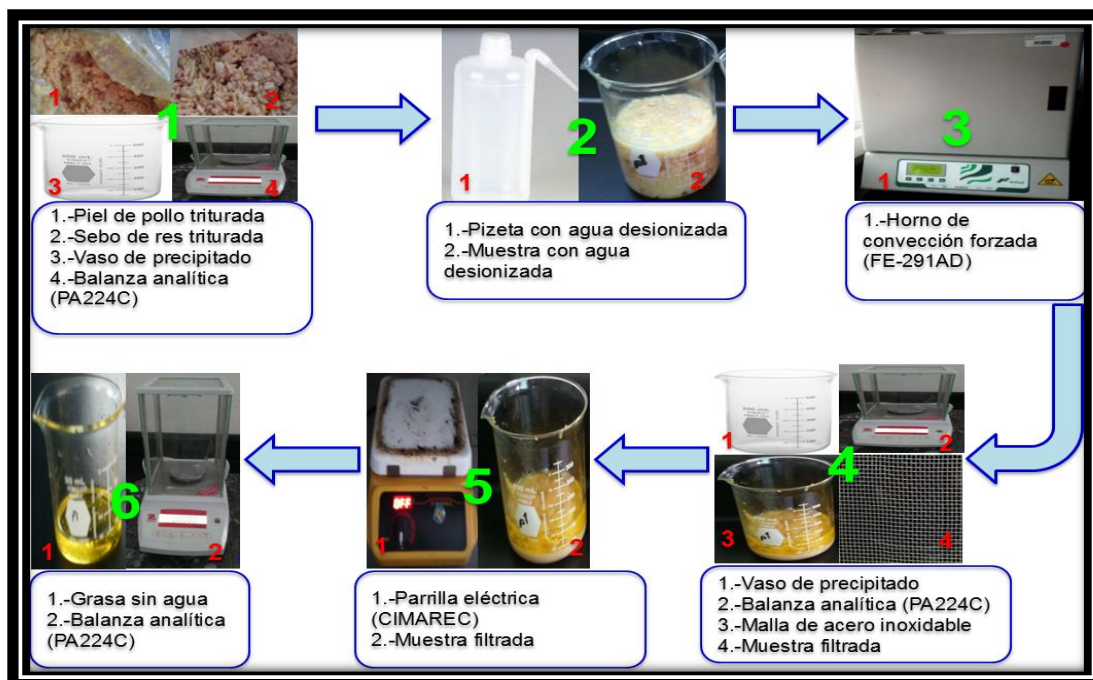


Figura 7.2 Esquema de extracción de grasas con agua y residuo triturado.

7.1.3 Extracción sin agua y residuo triturado

La metodología a seguir para extraer grasas sin ayuda de agua adicionada y previamente triturando el residuo, fue:

Se pesaron 100 g del residuo (piel de pollo y/o sebo de res) triturado en un vaso de precipitado, las muestras se colocaron dentro del horno y se programó durante 1 h a 90 °C al concluir el tiempo se procedió a sacar las muestras del horno, posteriormente se hace el vaciado en un vaso de precipitado el cual ya había sido previamente pesado, se filtró la grasa mediante una malla de acero inoxidable. Se pesó nuevamente el vaso con la grasa y por último se realizaron los cálculos para determinar la grasa recuperada.

7.1.4 Extracción con agua y residuo sin triturar.

La metodología a seguir para extraer grasas con ayuda de agua adicionada pero sin triturar el residuo, fue:

Se pesaron 100 g del residuo (piel de pollo y/o sebo de res) en un vaso de precipitado, adicionando 100 mL de agua desionizada, las muestras se colocaron dentro del horno y se programó durante 1 h a 90 °C al concluir el tiempo se procedió a sacar las muestras del horno, posteriormente se hace el vaciado en un vaso de precipitado el cual ya había sido previamente pesado, se filtró la grasa mediante una malla de acero inoxidable. Se calentó nuevamente la grasa en una parrilla eléctrica a 120 °C durante 30 min para eliminar el agua, se pesó nuevamente el vaso con la grasa y por último se realizaron los cálculos para determinar la grasa recuperada.

7.1.5 Extracción sin agua y residuo sin triturar.

La metodología a seguir para extraer grasas sin ayuda de agua adicionada, y sin triturar el residuo, fue:

Se pesaron 100 g del residuo (piel de pollo y/o sebo de res) en un vaso de precipitado, las muestras se colocaron dentro del horno y se programó durante 1 h a 90 °C al concluir el tiempo se procedió a sacar las muestras del horno, posteriormente se hace el vaciado en un vaso de precipitado el cual ya había sido previamente pesado, se filtró la grasa mediante una malla de acero inoxidable. Se pesó nuevamente el vaso con la grasa y por último se realizaron los cálculos para determinar la grasa recuperada.

7.2 Caracterización de las materias primas

Se obtuvieron muestras reales de aceites y grasas residuales de diferentes lugares para realizar la caracterización en base a la normatividad mexicana. Para realizar las pruebas se nombraron las muestras de la siguiente forma:

- Grasa de pollo extraída (**GP1**),
- Grasa de pollo (**GP2**),
- Sebo de res extraída (**GR1**),
- Aceite residual vegetal 1 (**AV1**),
- Aceite residual vegetal 2 (**AV2**),
- Aceite residual vegetal 3 (**AV3**).
- Aceite residual de pescadería (**AP1**),
- Res de primera (**GR2**),
- Hueso de expeller (**GH1**)

7.2.1 Humedad y Materia Volátil

Este parámetro se evaluó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-211-1981 [10], se pesaron 3g de cada una de las muestras en una capsula de porcelana y se colocaron en la estufa a una temperatura de 100 °C durante 2 horas; después se dejó enfriar en el desecador por 30 minutos, pasando el tiempo de enfriamiento se procedió a pesar y a realizar el cálculo por medio de la siguiente ecuación (1):

$$\%HMV = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100 \text{ Ecuación (1)}$$

% HMV=% de humedad y materia volátil.

M1=Masa de la muestra.

M2=Masa de la muestra sin humedad y materia volátil.

7.2.2 Índice de Acidez

La determinación de dicho parámetro se hizo de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-101-1987 [13], se pesaron 0.50 g de cada una de las muestras las cuales se disolvieron en alcohol etílico. Posteriormente se tituló con hidróxido de potasio, utilizando fenolftaleína como indicador y para finalizar se calculó la cantidad de mg de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en 1 g de muestra a través de la siguiente ecuación (2):

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 \cdot N \cdot V}{P} \quad \text{Ecuación (2)}$$

56.1=Equivalente químico de la potasa.

N=Normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V=cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P=Masa de la muestra en g.

Después de obtener el valor de índice de acidez se procede a calcular el % de ácidos grasos libres el cual especifica en porcentaje la cantidad de ácidos grasos en la muestra se utilizó la siguiente ecuación (3):

$$\% \text{ AGL} = \frac{\text{meq} \cdot N \cdot V}{P} * 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

meq=Mili equivalente químico del ácido graso de referencia. Ver la Tabla 7.2

N=Normalidad de la solución de hidróxido de potasio.

V=cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

Tabla 7.2 Mili equivalente de ácidos grasos.

Ácido graso	Mili equivalente
Ácido oleico	0.2824
Ácido palmítico	0.2564
Ácido laurico	0.2003

7.2.3 Índice de Saponificación

El análisis de esta prueba se evaluó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-174-1981 [14], se pesaron 2.5g de las muestras, se agregó hidróxido de potasio en solución alcohólica. Se adaptó un refrigerante de reflujo y se colocó a baño María hirviente durante 60 min, agitándolo frecuentemente. Una vez terminada la saponificación de 60 min se le agrega solución indicadora de fenolftaleína al 1 % titulándolo en frío, con ácido clorhídrico al 0.5 N. El punto final de la titulación se determinó cuando se solidificó la solución por la formación de jabón. Se hace una prueba testigo, se calcula el índice de saponificación en base a la siguiente ecuación (4):

$$I. S. = \frac{V_1 - V}{P} * 28.05 \text{ Ecuación (4)}$$

IS=Índice de saponificación.

V1=cm³ de solución de ácido clorhídrico 0.5N empleados en la titulación del testigo.

V=cm³ de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación de la muestra.

P=Masa de la muestra en gramos.

28.05=mg de hidróxido de potasio equivalente a 1 cm³ de ácido clorhídrico.

7.2.4 Índice de Yodo

El procedimiento de análisis se realizó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-408-1981 [11], el cual consistió en pesar 0.15 g de grasa que se disolvieron en cloroformo posteriormente se añade el reactivo HANUS y se mantuvo en oscuridad durante 1 h. Transcurrido este tiempo, se añadió yoduro de potasio, agua desionizada y por último almidón, se valoró el yodo desprendido con tiosulfato de sodio al 0.1 M. Se hace un blanco en las mismas condiciones que las muestras de análisis. Los resultados se expresan de acuerdo a la siguiente ecuación (5).

$$I = \frac{(V_t - V_m) * 0.01269}{M} * 100 \text{ Ecuación (5)}$$

I=Índice de yodo.

V_t=Volumen de testigo.

V_m=Volumen de muestra.

M=Peso de la muestra.

0.01269=Constante de yodo.

7. 2. 5 Índice de Peróxido

Este parámetro se evaluó de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-F-154-1987 [12], el cual consistió en colocar 5 g de muestra y se añadió la solución preparada de ácido acético y de cloroformo, y se agitó hasta que la muestra se disolvió totalmente. Se agregó solución saturada de yoduro de potasio, se agitó y se dejó reposar durante 1 min, después del cual se adiciono agua desionizada. Se tituló con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N agitando vigorosamente después de cada adición, hasta tener una coloración ligeramente amarilla; se añadió solución indicadora de almidón y se continuó la titulación sin dejar de agitar hasta la desaparición del color azul, se calcula mediante la siguiente ecuación (6).

$$IP = (A - A1) * N * \frac{1000}{M} \quad \text{Ecuación (6)}$$

IP=Índice de peróxido.

A=Volumen de la muestra.

A1=Volumen del testigo.

N=Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

M=Masa de la muestra en gramo

7.2.6 Condiciones y método cromatográfico (High Performance Liquid Chromatography)

HPLC es una técnica para separar e identificar los componentes de una mezcla basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna. En nuestro caso en particular podemos identificar si las grasas extraídas contienen triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos o bien ácidos grasos libres.

Para preparar la muestra se tomaron 0.038 µL de la grasa de pollo y se diluyó con 0.960 µL de Hexano-2 propanol. Posteriormente se leyó la muestra en el HPLC, con las siguientes condiciones:

- Inyección de muestra: 20 µL
- Solventes: Metanol grado HPLC, y mezcla de Hexano-2 propanol (5:4 v/v)
- Temperatura de columna: 35 °C
- Longitudes de onda para detección por espectro UV-Visible: 205 nm, 254 nm, 280 nm, 500 nm

Para preparar las muestras solidas se hizo el cálculo mediante la fórmula de la densidad para calcular la masa que se requiere para diluir en 0.960 μL de diclorometano. Posteriormente se leyó la muestra en el HPLC, con las siguientes condiciones:

- Inyección de muestra: 20 μL
- Solventes: Metanol grado HPLC, y mezcla de Hexano-2 propanol (5:4 v/v)
- Temperatura de columna: 35 °C
- Longitudes de onda para detección por espectro UV-Visible: 205 nm, 254 nm, 280 nm, 500 nm.

7.3 Determinación de perfil lipídico de materias primas

A partir de la caracterización que se realizó a cada una de las materias primas se pudo determinar que acondicionamiento se les debería dar para producir biodiesel y así mismo poder determinar los perfiles lipídicos por medio del cromatógrafo de gases donde se utilizó una norma Europea EN 14103 para poder realizar dicha determinación.

7.3.1. Producción de biodiesel

De acuerdo a la caracterización previa se determinó que la mayoría de las muestras tienen un alto contenido de Ácidos Grasos Libres por lo tanto se planteó un procedimiento para disminuir los AGL y a la vez producir biodiesel.

1. Se midió previamente el nivel de AGL.
2. Se agregaron 2.25 mL de metanol y 0.05 mL de ácido sulfúrico por cada gramo de ácido graso libre en el aceite o grasa. El ácido sulfúrico y el metanol deben mezclarse primero y luego agregarse lentamente al aceite.
3. Se agito durante una hora a 60-65 °C.
4. Dejamos que la mezcla se asiente, la mezcla de metanol y agua subirá a la superficie.
5. Se tomó una muestra de la parte inferior y se volvió a medir el nivel de AGL.
6. Si AGL es > 0.5%, se vuelve a realizar el procedimiento a partir del paso 2 con el nuevo nivel de AGL. Si AGL es < 0.5%, se procede al paso 7.

7. Se agregó una cantidad de metanol igual a $0.217 \times [\text{g de triglicéridos sin reaccionar}]$ y una cantidad de metóxido de potasio igual a $[0.25 + (\% \text{ AGL}) 0.190] / 100 \times [\text{g de triglicéridos sin reaccionar}]$. Mezclar el metóxido de potasio con el metanol y luego agregar el aceite. Esto corresponde a una relación molar de 6:1 de metanol a aceite.

8. Se agita la mezcla durante 1 h a 60°C .

9. Se deja la mezcla en un embudo de separación por 4 h, al tener las fases separadas en la parte inferior queda el glicerol y en la parte superior se encuentra el biodiesel.

10. Se realizaron de 2 a 3 lavados con agua desionizada al biodiesel esto se hizo para obtener un pH de 7.

7.3.2. Condiciones y método de cromatografía de gases

Después de haber obtenido el biodiesel se procedió a preparar las muestras para que se analizaran en el cromatógrafo de gases para lo cual se utilizó la norma Europea EN 14103 [34] y se siguieron los pasos que se determinan para poder obtener el perfil lipídico:

Se pesaron 50 mg de la muestra de biodiesel en viales de 10 mL, se añadieron 50 μL del estándar interno (metil miriotato), después se agregaron 50 μL de MSTFA y por último se adicionaron 4 mL de la mezcla Hexano-2 propanol (5:4 v/v). Al terminar de preparar las muestras se procede a realizar la lectura en el cromatógrafo de gases.

Para el análisis de los datos se ocupó la siguiente fórmula para determinar el porcentaje de cada uno de los ácidos grasos.

$$\% = \frac{AL}{(\epsilon A) - AEI} * 100\% \quad \text{Ecuación (7)}$$

AL=Área del pico total del ácido graso deseado.

EA=Sumatoria de los metiles esteres.

AEI=Área del metil miriotato

8. RESULTADOS

8.1 Extracción de grasas animales

En la Tabla 8.1 se muestran los resultados de la extracción de grasas mediante el diseño experimental 2^3 , con tres réplicas, indicado como réplica 1, réplica 2 y réplica 3, así como el promedio de las tres repeticiones del porcentaje de grasa extraída (%).

Tabla 8.1 Resultados del proceso de extracción mediante el diseño factorial 2^3 .

Muestra	Tipo de grasa	Agua	Triturado	Réplica 1 grasa recuperada (%)	Réplica 2 grasa recuperada (%)	Réplica 3 grasa recuperada (%)	Promedio grasa recuperada (%)
P1	Pollo	0	No	5.9147	7.5144	6.4723	6.63
P2	Pollo	100	No	6.5397	2.1273	7.0642	5.24
P3	Pollo	0	Si	18.7354	18.9801	16.2309	17.98
P4	Pollo	100	Si	3.8139	6.1575	5.6923	5.22
S1	Res	0	No	1.2305	4.6162	1.911	2.59
S2	Res	100	No	1.7053	1.4511	2.1533	1.77
S3	Res	0	Si	66.7369	65.8347	66.9449	66.51
S4	Res	100	Si	60.9572	60.4966	58.1826	59.88

Se realizó un análisis estadístico de los resultados obtenidos en la Tabla 8.1 usando el software statgraphics XVII. Para estimar los efectos de los factores los resultados se muestran en la Tabla 8.2.

Tabla 8.2 Efectos estimados para eficiencia.

Efecto	Estimado	Int. Confianza	V.I.F.
promedio	20.8638	+/- 0.707943	
A:tipo grasa	24.1987	+/- 1.41589	1.0
B:adición agua	-5.5575	+/- 1.41589	1.0
C:triturado	33.1487	+/- 1.41589	1.0
AB	1.53625	+/- 1.41589	1.0
AC	27.6375	+/- 1.41589	1.0
BC	-4.30125	+/- 1.41589	1.0
bloque	0.065	+/- 2.45239	1.5
bloque	0.57	+/- 2.45239	1.5
bloque	-0.3175	+/- 2.45239	1.5

Donde los intervalos de confianza del 95.0 basados en el error total con 22 g.l. ($t = 2.07388$). Donde se muestran las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. Igualmente se muestran los intervalos de confianza del 95,0% para los estimados. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.5, para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Los efectos de los factores se pueden apreciar en la Figura Figura8.1, donde se puede observar que el mayor efecto está relacionado con el triturado de la muestras (efecto estandarizado alrededor de 50), seguido de la combinación del tipo de grasa-triturado (efecto estandarizado cercano a 40) y del tipo de grasa (efecto estandarizado de 35). Estos resultados coinciden con las observaciones realizadas en la sección anterior del análisis de los porcentajes de extracción alcanzados.

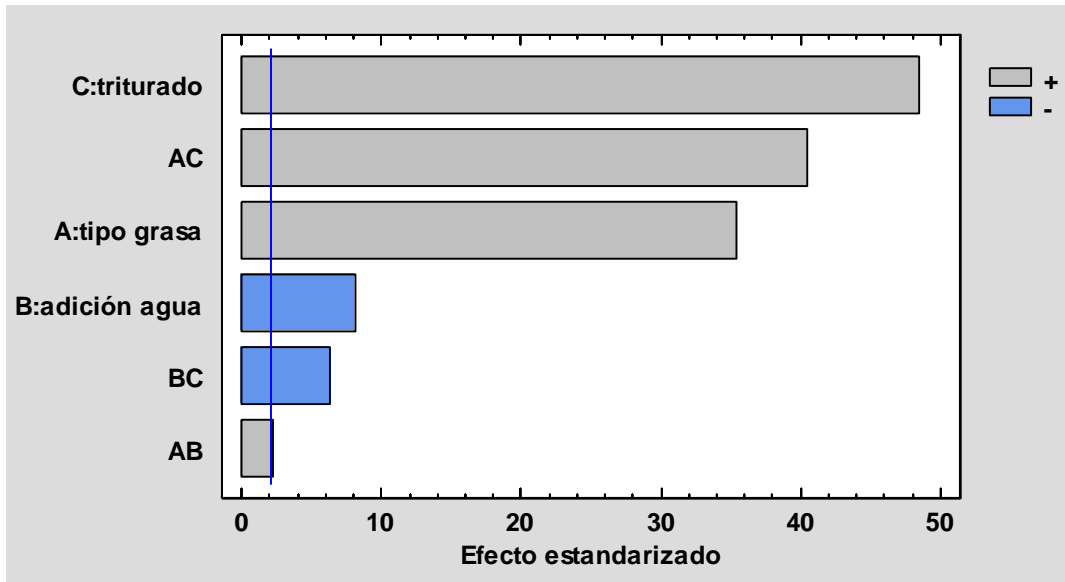


Figura 8.1 Diagrama de Pareto estandarizada para eficiencia de extracción de grasas.

Ecuación de ajuste

A partir del análisis anterior, la ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Eficiencia (\%)} = 20,8638 + 12,0994 \cdot \text{tipo grasa} - 2,77875 \cdot \text{adición agua} + 16,5744 \cdot \text{triturado} + 0,768125 \cdot \text{tipo grasa} \cdot \text{adición agua} + 13,8187 \cdot \text{tipo grasa} \cdot \text{triturado} - 2,15062 \cdot \text{adición agua} \cdot \text{triturado}$$

En la Figura 8.2 se muestra la superficie de respuesta obtenida para la extracción de grasas.

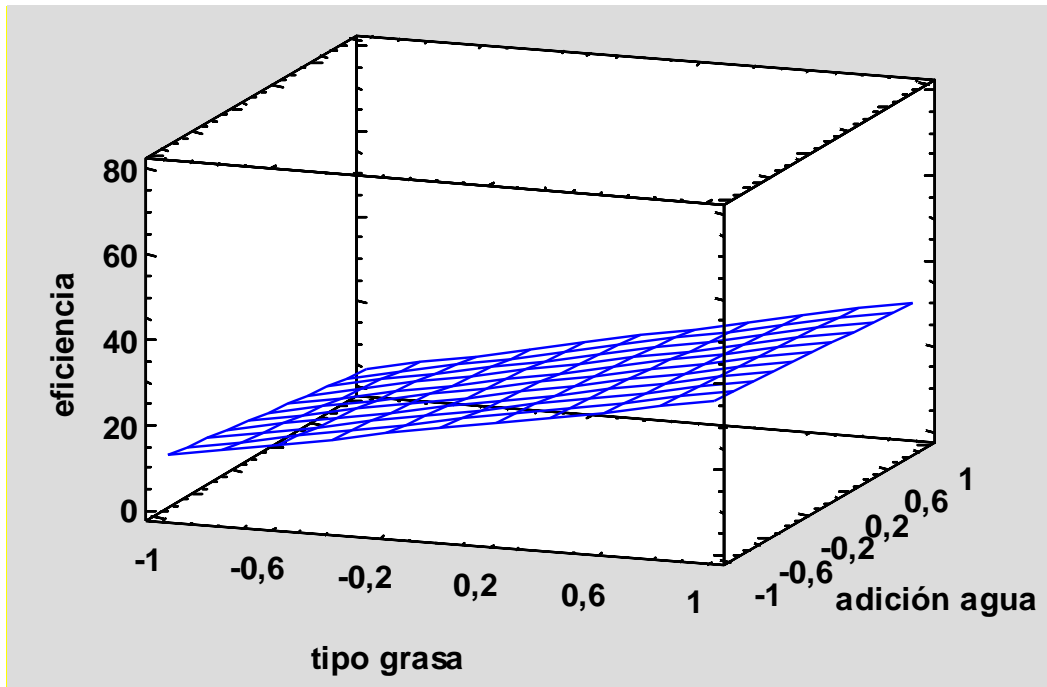


Figura 8.2 Superficie de respuesta estimada.

Respuesta optima

Posteriormente se calculó la respuesta óptima, siendo el valor óptimo = 67 %. En la Tabla 8.3 se muestra el valor óptimo de cada uno de los factores analizados.

Tabla 8.3 Identificación de valor óptimo de extracción de grasa.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
tipo grasa	-1,0	1,0	1,0
adición agua	-1,0	1,0	-1,0
triturado	-1,0	1,0	1,0

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

9. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, los factores que más afectan a la extracción es la trituración, el tipo de grasa y la presencia/ausencia de agua. Los mayores porcentajes de extracción se obtuvieron usando residuos de sebo de res, triturando la muestra y una extracción en seco, lo que permitió obtener alrededor de un 67% en peso de la masa del residuo. En el caso de los residuos de piel de pollo, se logró obtener cerca del 18% de su masa en grasa cuando la muestra se tritura y se realiza la extracción en seco.

Las muestras que son aptas para producir biocombustibles conforme los resultados de índice de humedad y materia volátil son el aceite vegetal AV1, grasa de pollo GP2 y res de primera GR2 ya que no rebasan el parámetro de la norma ASTM 2709 para biodiesel (0.05%) por ende dichas muestras no requieren recibir previamente un secado para eliminar el exceso de agua que está presente, caso contrario de las demás muestras que necesitan eliminar el contenido de agua ya que se puede generar una hidrólisis a las grasas o aceites.

Los aceites y grasas mostraron valores que rebasan los límites máximos permisibles de la norma ASTM D 664 para biodiesel (0.05 mg KOH/g) que tiene relación con la prueba de índice de acidez ya que nos indica un alto contenido de ácidos grasos libres que pueden ocasionar problemas en las partes mecánicas del motor como corrosión para evitar esto antes de realizar la transesterificación se recomienda reducir los ácidos grasos mediante una esterificación ácida. El índice de acidez está directamente relacionado con la conversión de materia prima a biodiesel, ya que si existe un alto índice de acidez es posible que no se tenga un buen rendimiento en la producción de biodiesel y provoque la formación de jabones al final de la reacción dichos resultados que también se relacionan con la prueba de cromatografía de líquidos ya que a partir de los datos se determina la presencia de ácido grasos libres y el contenido de triglicéridos presentes en las muestras.

Conforme a los resultados obtenidos de porcentaje de ácidos grasos libres se determinó que las muestras de aceite vegetal (AV1, AV2 y AV3), grasa de pollo (GP1 y GP2) y sebo de res (GR1) son aptas para producir biocombustibles ya que su contenido de ácidos grasos libres es menor al 5%.

Las muestras analizadas mediante las técnicas de índice de yodo e índice de saponificación presentan resultados aceptables porque las muestras en su mayoría tienen insaturaciones lo cual favorece la calidad del biodiesel debido que a temperatura ambiente no se llegara a solidificar y referente al índice de saponificación las muestras necesitan una gran cantidad de hidróxido de potasio para que estas se lleguen a saponificar.

En la prueba de índice de peróxido se determina que todas las muestras ya están oxidadas.

De los datos obtenidos en cromatografía de líquidos las muestras grasa de pollo GP1, aceite vegetal AV1, aceite vegetal AV3, aceite vegetal AV2, grasa de pollo GP2, sebo de res GR1, GR2, hueso de expeller GH1 y aceite de pescadería AP1; son aptas para producir biodiesel debido a la presencia de triglicéridos.

En la determinación del perfil lipídico todas las muestras tienen grandes contenidos de ácido esteárico y palmítico lo cual nos indica que son materias primas que deben pasar por una esterificación para disminuir el contenido de ácidos grasos y posterior a ese proceso se pueden utilizar para la producción de biocombustibles, en el caso de las grasas de res puede ser usada en el proceso de producción de bioturbosina debido a que se necesita una grasa saturada.

10. REFERENCIAS

- [1] Lin lin, Zhou Cunsha, Savitporn Vittayapadung, Shen Xiangqian, Dong Mingdong. 2011.
- [2] Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel. *Applied Energy*. 88: 1020-1031.
- [3] Bozbas, Kahraman. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the european unión. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 542– 552
- [4] Al-Salim, Hikmat y Ibrehem, Ahmmed. Advanced Mathematical Model To Describe The Production Of Biodiesel Process. En: *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 4(2), 37-42 (oct. 2009).
- [5] Jáuregui, Juan. Producción de biodiesel a partir de grasas de desecho. Universidad Autónoma de Aguascalientes. Departamento de ingeniería bioquímica. Centro de ciencias básicas. Aguascalientes (México), 2006.
- [6] ASTM, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blendstock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM, Editor 2012, ASTM.
- [7] Agrisoma. 2012. First Biojet Test Flight Program to Use New Resonance™ Energy Feedstock Launches in Ottawa. 18.04.2012.
- [8] OCDE/FAO. (2016). OCDE-FAO Perspectivas Agrícolas 2016-2026. Obtenido de OCDE Publisher: <http://dx.doi.org/10.1787/agr-data-en>
- [9] Ciria, José Ignacio. Propiedades y características de combustibles diésel y biodiesel. [www.wearcheckiberica.es] España: WearcheckIbérica, 2004.
- [10] Norma Mexicana NMX-F-211-1981, Determinación de humedad y materia volátil.
- [11] Norma Mexicana NMX-F-408-1981, Determinación del índice de yodo.
- [12] Norma Mexicana NMX-F-154-1987, Determinación del índice de peróxido.
- [13] Norma Mexicana NMX-F-101-1987, Determinación del índice de acidez.
- [14] Norma Mexicana NMX-F-174-1981, Determinación del índice de saponificación.
- [15] Ali Sabri Badday, Ahmad Zuhairi Abdullah, Keat Teong Lee, Muataz Sh. Khayoon. 2012. Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 4574–4587
- [16] José Luis Capelo-Martínez. Ultrasound in Chemistry Analytical Applications. In Wiley-VCH (Ed). Dept. de Quimica-Requimte Quinta Torre Caprica Portugal. 2009 pp. 1-9
- [17] Air Transport Action Group. 2011a. Powering the future of flight - The six easy steps to growing a viable aviation biofuels industry. <http://www.enviro.aero/The-6-easy-steps.aspx>

- [18] Bernardini, E., Tecnología de aceites y grasas. Ed. Alhambra. España 1991.
- [19] Philip S. Bailey, Christina A. Bailey. “Química orgánica: conceptos y aplicaciones”. Pearson Educación, 1998 - 115 pages.
- [20] Singh SP, Singh D.2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renew Sustain Energy Rev.*14:200–16.
- [21] Formo, Marvin. W. Esters reactions of fatty materials. s.l.: Journal of American Oil Chemists’ Society (JAOCS) 1954.
- [22] Demirbas, A., Biodiesel: a realistic fuel alternative for diésel engines. Londres: Springer-Verlag, 2008a.
- [23] Sharma, Y.C.; Singh, B.; Upadhyay, S.N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87: 2355-2373, 2008.
- [24] Kosa, M.; Ragauskas, A.J., Lipids from heterotrophic microbes: advances in metabolism research. *Trends in Biotechnology*, 29(2): 53-61, 2011.
- [25] C. A. Galeano León y E. Guapacha Marulanda, Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos del pollo para la producción de un biocombustible (biodiesel), 2011
- [26] L. F. Cardona Palacios, «Diseño óptimo del proceso de extracción de grasas a partir del residuo de descarte derivado del proceso de curtición,» *Lámpsakos*, nº 16, pp. 21-32, 2016.
- [27] C. Torres Toro, Extracción de aceite de pescado derivado de subproductos del beneficio de trucha arco iris, a través de la técnica de fluidos supercríticos, 2013.
- [28] Montenegro Mier, M. A., Sierra Vargas, F. B., & Guerrero Fajardo, C. A. (2012). Production and characterization of biodiesel from chicken fat. *Informador Técnico*, 62-71.
- [29] Murcia Ordoñez, B., Chaves, L., Rodríguez-Pérez, W., Murcia, M. and Alvarado, E. (2013). Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina. *Biotecnología*, XV, pp.61-70.
- [30] Limón, L. (2015). Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de biodiesel producido a partir de grasas animales mezcladas con aceites vegetales. Maestría. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. 1-77
- [31] Jérôme, Hervé. Diseño conceptual de una planta de biodiesel. Chile, ago. 2007, 157 p. Trabajo de grado (Ingeniero civil). Universidad de Chile. Facultad de ciencias físicas y matemáticas. Departamento de ingeniería mecánica.

- [32] Agudelo, John; Benjumea, Pedro y Cano, Gabriel. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. En: *Scientia et Technica*, año X, No 24 (mayo 2004). UTP.
- [33] Gürü, Metin; Dogan, Bursev; Keskin, Ali y Koca Atilla. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. En: *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 498–502.
- [34] Norma EN 14103, Determinación de FAME total y éster metílico de ácido linoleico.
- [35] Mateos, G., Medel, P. y Rebollar. Utilización de grasas y productos lipídicos en alimentación animal: grasas puras y mezclas. FEDNA. Madrid (España), nov. 1996.
- [36] Fangrui Ma, Milford A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, (1999) 1-15.
- [37] Norma ASTM D 2709, Método de prueba estándar para la determinación de agua y sedimentos.
- [38] Norma ASTM D 664, Método de prueba estándar para el Ácido Número de productos derivados del petróleo mediante valoración potenciométrica.
- [39] Sánchez Sánchez, N. (2015). Obtension de Biodiésel Mediante Transesterificación de Aceite de Recino y Grasas Animales. Aprovechamiento Energetico Energetico de la Gliserina como Subproducto del Proceso. Universidad de Extremadura.
- [40] Canesin, E. A., de Oliveira, C. C., Matsushita, M., Felicidade Dias, L., Reghiany Pedrão, M., & Evelazio de Souza, N. (2013). Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electronic Journal of Biotechnology*, 1-7.

11. ANEXOS

11.1 Anexo 1

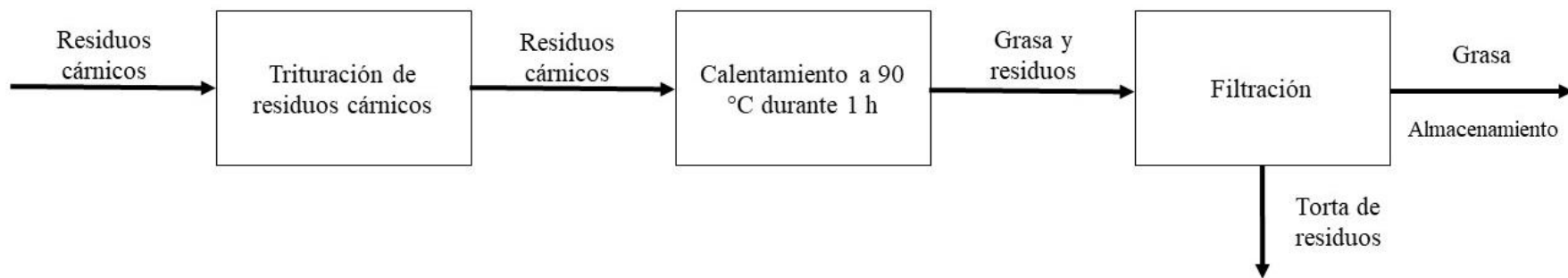


Figura 11.1 Diagrama de proceso para la extracción de grasas animales.