
Evaluación de la contaminación del aire por combustión de biodiesel

**Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano
y col.**

Ayudas a la investigación 2010

Investigador Principal

Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano

Ingeniero. Universidad Del Valle de Guatemala

Equipo Investigador

Oscar Armando Maldonado Ordóñez

Ingeniero. Universidad Del Valle de Guatemala

Índice

	Página
1. RESUMEN	4
2. INTRODUCCIÓN	4
3. OBJETO Y ALCANCE	6
4. MATERIALES Y METODOLOGÍA	7
4.1. Materiales	7
4.2. Equipos	7
4.3. Metodología	7
5. RESULTADOS	9
5.1. Pruebas con caldera pirotubular usando mezclas de diesel / biodiesel de diferentes aceites vegetales	9
5.2. Pruebas con motor estacionario	10
6. DISCUSIÓN	12
7. CONCLUSIONES	13
8. BIBLIOGRAFÍA	13
9. ANEXOS	14
9.1. Certificado de Análisis de Diesel usado en las pruebas	14
9.2. Certificado de análisis de KOH usado en la fabricación de biodiesel	15
9.3. Certificado de análisis de NaOH utilizado para la fabricación de biodiesel	16
9.4. Certificado de análisis de metanol usado en la fabricación de biodiesel	17
9.5. Análisis de aceite de soya reciclado para fabricación de biodiesel	18
9.6. Procedimientos de análisis para aceites	19

1. RESUMEN

El proyecto denominado “Evaluación de la contaminación del aire por combustión de biodiesel” tenía como objetivo principal, establecer los cambios en la calidad del aire ambiente debidos a la presencia de gases provenientes de la combustión de mezclas de biodiesel-aceite diesel en varias proporciones.

El biodiesel utilizado fue producido en el laboratorio de Operaciones Unitarias del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Del Valle, usando la planta instalada para este propósito en el mismo, a partir de diferentes tipos de aceites vegetales y de reproceso.

Como materias primas para la evaluación de aceites de semillas oleaginosas se utilizaron las de jatropha curcas (piñón), palma africana, nuez de macadamia, entre otras. También se usaron aceites vegetales desechados de procesos de fabricación de alimentos.

Todos los aceites fueron transformados a biodiesel. Las diferentes muestras se alimentaron a una caldera pirotubular. Debido a que el comportamiento fue prácticamente el mismo para las diferentes muestras, se produjo biodiesel de aceite reciclado, ya que es el de más fácil obtención, además de resolver el problema del desecho inadecuado del mismo. Este biodiesel se evaluó en un motor industrial estacionario, de cuatro tiempos. Este motor expelle los gases de combustión al aire ambiente por medio de un sistema de escape.

En la evaluación con el motor estacionario se contó con un analizador de gases que mide los niveles de con-

taminación del aire en los gases de combustión (CO, NO, NO₂, NO_x y SO_x) y también el porcentaje de O₂ remanente.

Los resultados obtenidos permitirán apoyar cuantitativamente el uso de biodiesel en usos industriales, transporte urbano y extraurbano del país. Con el uso del biodiesel se estaría disminuyendo la importación de diesel, aliviando el problema de contaminación por emisiones a la atmósfera, el uso de recursos no explotados o reciclaje de grasa y aceites ya usados en otras industrias.

PALABRAS CLAVE: Biodiesel, emisiones a la atmósfera, análisis de gases, aceites reciclados.

2. INTRODUCCIÓN

En la ciudad de Guatemala, sobre las principales calzadas y avenidas como las siguientes: Calzada Roosevelt, Calzada San Juan, Zona 1 y Avenida Petapa, los parámetros de contaminación como Partículas Totales en Suspensión (PTM), Partículas Menores a 10 micras (PM₁₀), dióxido de nitrógeno (NO₂), dióxido de azufre (SO₂) y lluvia ácida, rebasan las cantidades recomendadas por la OMS.

A continuación se presenta un resumen de excedencia al valor guía de los principales contaminantes atmosféricos monitoreados en ciudad de Guatemala en el período 1995-2002, en las principales arterias tales como Aguilar Batres, Calzada San Juan, Trébol, Centro Histórico y Avenida Petapa.

Tabla 1. Resumen de excedencia al valor guía. Principales contaminantes atmosféricos monitoreados en Guatemala, Período 1995-2002 [1].

NÚMERO DE CASOS SUPERIORES AL VALOR GUÍA - (NCSupVG)					
Aguilar Batres	San Juan	Trebol	C. Histórico	C. Petapa	Total/Contaminante
88	73	54	79	77	371 - PTS
47	47	33	32	34	193 - PM ₁₀
0	2	9	0	12	23 - CO
63	60	63	48	62	296 - NO ₂
25	25	23	16	19	108 - O ₃

Aguilar Batres	San Juan	Trebol	C. Histórico	C. Petapa	Total/Contaminante
90	73	54	85	77	379 - PTS
72	55	40	79	49	295 - PM ₁₀
64	67	55	53	71	310 - CO
96	95	83	95	93	462 - NO ₂
61	59	49	62	59	209 - O ₃

En Guatemala existen varias instituciones que producen biodiesel, derivado principalmente de aceites reciclados de cafeterías y restaurantes, ó de aceites vegetales vírgenes no comestibles, tal como el aceite de la *jatropha curcas*.

Sin embargo, no se había logrado medir el efecto del impacto ambiental de la quema o combustión de biodiesel proveniente de la trans-esterificación de aceites vegetales y solamente se había tomado información de otros países, que indican las ventajas de los biocombustibles, especialmente con la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero.

La Universidad del Valle de Guatemala cuenta actualmente con una experiencia de más de cuatro años dedicados a la investigación y desarrollo de biocombustibles especialmente biodiesel, para lo cual se tiene disponible equipo a nivel de planta piloto, para extracción de aceites vegetales, por medio de una prensa tipo "expeller" o expulsor, con un sistema de cocina usando vapor saturado, para las semillas oleaginosas y filtración del aceite extraído.

Además, cuenta con una planta piloto automatizada, para producción de aproximadamente 60 litros diarios de biodiesel, que son utilizados para evaluaciones de emisiones de gases en la Caldera de 30 bhp que posee el laboratorio de operaciones unitarias del Departamento de Ingeniería Química y que dicho vapor es utilizado en los equipos que este laboratorio posee. Además se usa el biodiesel en un motor estacionario industrial de cuatro tiempos, usado para pruebas y en un pick-up experimental motor diesel, donado por USDA.

Tanto en la caldera como en el motor estacionario y pick-up experimental, se le realizan análisis de emisiones de gases y se obtienen los datos que se tabulan para verificar el impacto que representa el uso del biodiesel a diferentes proporciones, en la atmósfera.

Según los análisis realizados en otros estudios y que se encuentran en la bibliografía. Los resultados de las pruebas con mezclas de biodiesel tienen el comportamiento que se muestra en la figura a continuación:

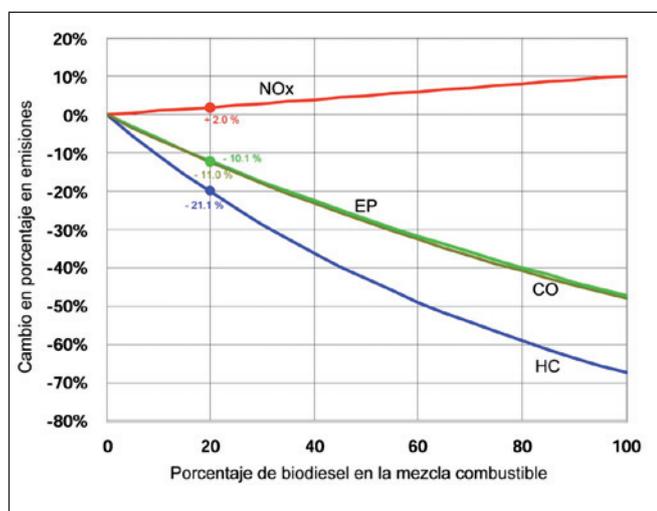


Figura 1. Cambio en porcentaje de emisiones para NOx, Emisiones de partículas EP, CO e Hidrocarburos HC. [2].

El contenido de CO, HC y EP en ppm disminuye a medida que las mezclas se enriquecen en biodiesel, mientras que el contenido en NOx aumenta. La mezcla más utilizada es el B20, que contiene 20% v/v de biodiesel.

Las fuentes de contaminación del aire antropogénicas suponen una mayor amenaza para los ecosistemas, ya que en los lugares próximos a las fuentes de emisión, las concentraciones de contaminantes pueden ser muy altas, afectando la calidad del aire

- Escala Local en Guatemala
 - ✓ Fuentes:
 - ❖ Tránsito vehicular, procesos de producción, generación
 - ✓ Factores:
 - ❖ Magnitud y distribución de las emisiones
 - ❖ Topografía del Terreno
 - ❖ Condiciones Meteorológicas
 - ✓ Efectos:
 - ❖ Salud por inhalación
 - ❖ Deterioro de cultivos y vegetación
 - ❖ Deterioro de infraestructura, edificios

La liberación de gases generados por actividades antropogénicas puede acumularse en la atmósfera y desestabilizar el equilibrio de la misma produciendo fenómenos que ocurren a escala mundial.

Entre estos podemos destacar:

- ✓ el progresivo calentamiento global debido al efecto invernadero,
- ✓ la lluvia ácida
- ✓ la disminución de la capa de ozono.

- Se reduce el nivel de polución atmosférica, puede descender la carga de la morbilidad causada por infecciones respiratorias, cardiopatías y cáncer de pulmón.
- Más de la mitad de la carga que supone la contaminación atmosférica para la salud humana recae sobre las personas de los países en desarrollo. En diversas ciudades, los niveles promedio anuales de PM₁₀ (cuya principal fuente de origen es la combustión de fósiles y otros tipos de carburantes) exceden los 70 microgramos por metro cúbico.
- Las Directrices indican que, para prevenir los daños a la salud, esos niveles deben situarse por debajo de los 20 microgramos por metro cúbico.
- Las Directrices sobre Calidad del Aire de la OMS constituyen el análisis más consensuado y actualizado sobre los efectos de la contaminación en la salud, y en él se recogen los parámetros de calidad del aire que se recomiendan para reducir de modo significativo los riesgos sanitarios.
- Primera Emisión en 1987 y revisadas en 1997, pero estaban circunscritas al ámbito europeo.
- Revisadas en 2005 y son aplicables a todas las regiones de la OMS y establecen nuevos límites de concentración de algunos contaminantes en el aire:
 - ✓ Partículas en suspensión (PM10 y PM2.5).

- ✓ Ozono (O₃),
 - ✓ Dióxido de nitrógeno (NO₂)
 - ✓ Dióxido de azufre (SO₂)
 - Como no se conoce un umbral de PM por debajo del cual desaparezcan los efectos nocivos para la salud, el valor recomendado debe representar un objetivo aceptable y alcanzable a fin de minimizar dichos efectos en función de las limitaciones, las capacidades y las prioridades locales en materia de salud pública.
- **Definición y fuentes principales**
- ✓ Principales componentes son partículas suspendidas de sulfatos, los nitratos, el amoníaco, el cloruro sódico, el carbón, metales pesados y el agua.
 - ✓ Las partículas se clasifican en función de su diámetro aerodinámico en PM₁₀ (partículas con un diámetro aerodinámico inferior a 10 µm) y PM_{2.5} (diámetro aerodinámico inferior a 2,5 µm).
 - ✓ Las PM_{2.5} suponen mayor peligro porque, al inhalarlas, pueden alcanzar las zonas periféricas de los bronquiolos y alterar el intercambio pulmonar de gases.
- **Efectos sobre la salud**
- ✓ La exposición crónica a las partículas aumenta el riesgo de *enfermedades cardiovasculares y respiratorias, así como de cáncer de pulmón*.
 - ✓ En los países en desarrollo, la exposición a los contaminantes derivados de la *combustión de combustibles sólidos* en fuegos abiertos y cocinas tradicionales en espacios cerrados aumenta el riesgo de *infección aguda en las vías respiratorias inferiores; afectando a niños principalmente*.
 - ✓ La polución atmosférica en espacios interiores procedente de combustibles sólidos constituye también un importante factor de riesgo de *enfermedad pulmonar obstructiva crónica y cáncer de pulmón* entre los adultos.
 - ✓ La mortalidad en ciudades con niveles elevados de contaminación supera entre un 15% y un 20%.
 - ✓ El límite (fijado previamente en 120 µg/m³ de media en 8h) ha descendido a 100 µg/m³ de media en 8h en base a la relación concluyente establecida recientemente entre el nivel de ozono y la mortalidad diaria en concentraciones inferiores a 120 µg/m³.

3. OBJETO Y ALCANCE

El objeto de este trabajo fue el estudiar la contaminación del aire por la combustión de biodiesel producido a partir de aceites vegetales extraídos de *jatropha curcas* (piñón), palma africana, macadamia y aceites reciclados en la operación de un motor diesel estacionario. Los paráme-

tros y contaminantes determinados en las evaluaciones de las diferentes mezclas fueron %CO₂, CO, NO, NO₂, SO_x teniendo como referencia el % O₂ remanente en los gases.

El alcance de este estudio fue la evaluación de las emisiones de la combustión de diferentes mezclas de biodiesel con diesel de petróleo en un motor estacionario, de uso industrial y en una caldera diseñada para el uso de diesel. Los resultados obtenidos permitieron medir el impacto que los gases producidos en estas combustiones podrían tener en la atmósfera de la ciudad de Guatemala.

Esta información es valiosa para poder soportar el uso de biocombustibles líquidos especialmente biodiesel proveniente de la trans-esterificación de ácidos grasos de aceites vegetales.

Actualmente se está tratando de introducir en el país el uso de biocombustibles líquidos como al alcohol etílico (etanol) y el biodiesel proveniente de la trans-esterificación de aceites vegetales, con el objeto de disminuir la importación de combustibles derivados del petróleo y que tienen su principal uso en el transporte de bienes y personas (autobuses, camiones, furgones) así como a nivel industrial, para calderas de producción de vapor.

En principio se conoce que la emisión de gases de combustión de un motor estacionario o móvil que utilice biodiesel es menor en comparación con la misma producción de gases de combustión del diesel derivado del petróleo.

Principalmente se ha mencionado la disminución de SO_x en cantidades apreciables lo cual coloca al biodiesel como una alternativa más amigable con el ambiente. Aunque tiene la desventaja de producir niveles más altos de NO_x que el derivado del petróleo.

El uso de aceite combustible No. 2 derivado del petróleo se fue popularizando principalmente por el bajo costo de este frente a los otros combustibles como la gasolina y kerosina. Sin embargo, actualmente y debido a la crisis de los precios del petróleo crudo sufrida principalmente en el año 2008, el interés en la producción de biocombustibles se ha incrementado a tal punto que hay varias empresas instaladas o en proceso de instalación en Guatemala que producen biodiesel a partir de aceites vegetales puros o reciclados.

Además del aspecto puramente económico respecto a la balanza de pagos al disminuir las importaciones de hidrocarburos, es necesario conocer el impacto ambiental sobre el aire por el efecto de gases tóxicos emitidos durante la combustión de biodiesel, en comparación con la misma emisión durante la combustión de diesel.

Los resultados del proyecto tendrían un impacto significativo principalmente en la disminución de la contaminación ambiental del aire y permitirían a las autoridades acelerar la promulgación de leyes tendientes al fomento del uso de biocombustibles basado en la mejora de la calidad del aire.

4. MATERIALES Y METODOLOGÍA

Este estudio es de tipo experimental para la evaluación de las emisiones producidas por combustión de diferentes mezclas de biodiesel con diesel, en proporciones de volumen de 5% a 50% en una caldera pirotubular de 30 bhp y un motor estacionario de cuatro tiempos.

El estudio no pretende evaluar los procedimientos de manufactura del biodiesel, rendimientos en la producción y caracterización del mismo.

4.1. Materiales

- 4.1.1. Aceite de jatropha curcas, extraído de las semillas de la planta, gomas removidas y pH regulado.
- 4.1.2. Aceite de macadamia, extraído de semillas peladas, gomas removidas y pH regulado.
- 4.1.3. Aceite de palma africana, gomas removidas y pH regulado.
- 4.1.4. Aceite vegetal de soya ya usado, proveniente de restaurantes y cafeterías locales (procesos de fritura).
- 4.1.5. NaOH en escamas, marca Hebei Nieshi Chemical Co. Ltd., China, 99% pureza min.
- 4.1.6. KOH en escamas, marca OxyChem Industries, Texas, Estados Unidos de América, 90% pureza min.
- 4.1.7. Metanol Pemex, g.e. 0.792 – 0.793 20/20°C, pureza 99.85% min.

4.2. Equipos

4.2.1. Analizador Medioambiental de Combustión marca Bacharach, modelo ECA450 con las siguientes especificaciones de medición y despliegue:

- Contenido de oxígeno en gases de chimenea en el rango de 0.1 a 20.9% de O₂.
- Temperatura de gases de chimenea en el rango de -20 a 1315 °C (-4 a 2400 °F).
- Aire primario en el rango de -20 a 999 °C (-4 a 999 °F).
- Presión en el rango de ±69 mb (±27.7 pulgadas de agua).
- Contenido de CO en gases de chimenea en el rango de 0 a 4,000 ppm CO (corregido por la presencia de hidrógeno).
- Óxido nítrico en el rango de 0 a 3,500 ppm NO
- Dióxido de nitrógeno en el rango de 0 a 500 ppm NO₂.
- Dióxido de azufre en el rango de 0 a 4,000 ppm SO₂.
- Combustibles para análisis: Gas natural, Aceite No. 2, No. 4, No. 5, No. 6, propano, carbón, madera, queroseno, bagazo.
- Presión de aire: atmosférica.
- Temperaturas de operación: para analizador de 0 a 40 °C, para la sonda 800 °C max.

4.2.2. Motor estacionario marca Fieldmarshal para diesel, modelo FM-12, 8.8 kW (12 hp), 1000 rpm, capacidad de cilindros 1768 cm³, cuatro tiempos, razón de compresión 17:1, presión de inyección 175 kgf/cm², capacidad del tanque de combustible 13 L.

4.2.3. Analizador manual de combustión y emisiones marca Bacharach Fyryzer modelo 250 – O₂ & CO, con las siguientes características:

- Temperatura de gases de chimenea de 0 a 850 °C (32 a 1562 °F).
- Temperatura de aire de combustión de -20 a 125 °C (0 a 257 °F).
- Oxígeno de 0.1 a 20.9% O₂.
- Presión, tiro de chimenea en el rango de ± 40.00 mbar (± 16.00 pulgadas de agua).
- Monóxido de carbono, compensado por hidrógeno de 0 a 4000 ppm.
- Combustibles para análisis: Gas natural, Aceite No. 2, No. 6, propano, carbón, madera, queroseno, bagazo y gas de digestor.
- Presión de aire: atmosférica.
- Humedad: 15 a 90 % de humedad relativa, no condensante.
- Temperatura de operación: para el analizador de 10 a 40 °C, para la sonda 800 °C max.

4.2.4. Caldera pirotubular Cleaver-Brooks, modelo M 200X-30, No. de Serie L 70692, presión de vapor 150 psi, 30 BHP, Consumo aceite No. 2 (Diesel) 9.0 gph. Compra 1980. Orificio para toma de muestra de gases de 14 mm de diámetro, colocado en la chimenea de salida de 20 cm de diámetro a una altura de 46 cm con respecto a la garganta de la caldera.

4.3. Metodología

4.3.1. Pruebas con Caldera:

La caldera pirotubular de 30 BHP fue utilizada para la evaluación por separado de cada una de las mezclas de diesel con el biodiesel obtenido a partir de aceites de jatropha curcas, macadamia, palma africana y aceite reciclado de soya. El biodiesel se fabricó por medio de trans-esterificación básica usando metanol y KOH, en la planta de biodiesel.

Para realizar las pruebas con la caldera pirotubular, se efectuó el drenaje del combustible remanente en las tuberías y depósito de medición de consumo de combustible. Se procedió de la siguiente forma:

- Se prepararon las muestras de mezclas de biodiesel/aceite diesel No. 2 en las proporciones 5, 10, 20 y 50% v/v.
- Se llenó el depósito de medición con aceite combustible No. 2 (diesel) y se puso en funcionamiento la caldera en condiciones normales de operación, en un rango de presiones de 462.85 a 620.55 kPa

(70 a 90 psi) y flujo de aire fijo de 0.1339 m³/h (aire primario más secundario).

- Se esperó que la caldera completara su primer ciclo, se ahogó el vapor generado y se monitoreó el funcionamiento desde el segundo hasta el cuarto ciclo para tener el triplicado de la medición. Se hizo el análisis de gases de chimenea con el analizador Bacharach Fyrizer modelo 250 – O₂ & CO.
- Luego, se apagó el interruptor general de la caldera y se drenó el combustible remanente en tubos y depósito. Se agregó la mezcla de biodiesel correspondiente (5, 10, 20 o 50%) y se hizo el análisis como se describió anteriormente. Se repitió el procedimiento para las demás mezclas.
- Se hicieron diferentes pruebas dependiendo de la disponibilidad de biodiesel producido con cada uno de los aceites extraídos o reciclado. En el caso de aceite de palma africana y aceite reciclado, se hicieron cinco corridas a diferentes concentraciones, cada una con tres réplicas, mientras que para *jatropha curcas* se hicieron cuatro y para macadamia, tres corridas.
- Los datos obtenidos de todas las corridas se promediaron para establecer el valor de contaminantes en gases de combustión en cada una de las mezclas.
- Se midieron las siguientes variables:

Tabla 2. Variables medidas en análisis de gases de combustión para caldera pirotubular.

Variable	Unidades
Oxígeno, O ₂	% molar
Dióxido de carbono, CO ₂	% molar
Temperatura chimenea	°C
Temperatura ambiente	°C

4.3.2. Pruebas con Motor Estacionario

El motor estacionario fue utilizado para la evaluación de las mezclas de diesel con las muestras de biodiesel obtenidas de aceite reciclado de fabricación de alimentos. Se hizo por medio de trans-esterificación básica usando metanol y NaOH, en la planta de biodiesel.

Para realizar las pruebas con el motor estacionario, se efectuó la limpieza completa del motor, se hizo cambio de aceite de lubricación, cambio de filtro de aceite, limpieza de filtro de aire así como la adaptación de una chimenea para encauzar los gases de combustión (69 cm de largo, 12 cm de diámetro, agujero para sonda a 36 cm de la base de la chimenea, con 1 cm de diámetro).

Se procedió de la siguiente forma:

- Se prepararon las muestras de mezclas de biodiesel/aceite diesel No. 2 en las proporciones 20, 30, 40 y 50% v/v.
- Se colocó el motor estacionario en la parte externa del Laboratorio y se fijó la base del mismo al suelo

por medio de pernos para evitar movimientos y vibraciones.

- Se conectaron las dos mangueras flexibles en la entrada y salida del agua de enfriamiento. Los extremos restantes se conectaron al sistema de enfriamiento que consta de una torre atmosférica y una bomba de recirculación con su tanque para agua enfriada. La temperatura del agua se mantuvo por debajo de los 50 °C para evitar sobrecalentamiento del motor.
- Se drenó el tanque reservorio de combustible del motor estacionario para remover el combustible remanente. Se colocó un volumen de 2 litros de diesel puro en el reservorio.
- Usando la manivela de arranque se activó el motor y se dejó que el mismo se estabilizara en funcionamiento por un período no menor de 30 minutos, sin carga, para quemar todos los remanentes de combustible anterior en las tuberías, filtro, bomba de combustible, etc.
- El equipo medidor Bacharach de análisis de gases de combustión se puso en funcionamiento, esperando que el mismo hiciera la calibración y verificación automática (un minuto). Se introdujo la sonda de medición 6 cm dentro del agujero de la chimenea. Se esperó que la lectura de la medición de CO en los gases se estabilizara en la pantalla (no variación) y entonces se hizo la lectura imprimiendo el reporte de la misma.
- Cada medición se hizo en triplicado esperando tres minutos entre lectura y lectura.
- Este procedimiento se repitió para las mezclas de biodiesel al 20, 30, 40 y 50%
- Se hicieron 35 mediciones completas cada vez que se fabricó biodiesel una vez por semana, durante 35 semanas).
- Los datos obtenidos de todas las corridas se promediaron para establecer el valor de contaminantes en gases de combustión en cada una de las mezclas.
- Se midieron los siguientes parámetros para cada corrida de cada mezcla, en triplicado:

Tabla 3. Variables medidas en análisis de gases de combustión para motor estacionario.

Variable	Unidades
Oxígeno, O ₂	% molar
Monóxido de carbono, CO	ppm
Monóxido de nitrógeno, NO	ppm
Dióxido de nitrógeno, NO ₂	ppm
Óxidos de azufre, SO _x	ppm
Temperatura chimenea	°C
Temperatura ambiente	°C

Tabla 4. Resultados de % de O_2 en gases de chimenea en análisis de muestras en caldera piro tubular, usando diferentes mezclas de biodiesel a partir de diferentes aceites.

% Biodiesel en mezcla	% O_2 MOLAR EN GASES CHIMENEA							
	Jatropha curcas		Macadamia		Palma Africana		Reciclado, Aceite Soya	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
0%	6.08	0.23	6.08	0.23	6.08	0.23	6.08	0.23
5%	6.60	0.14	6.60	0.14	6.55	0.06	6.60	0.14
10%	7.13	0.30	7.05	0.10	7.18	0.24	7.18	0.24
20%	7.95	0.31	–	–	8.08	0.10	8.08	0.10
50%	–	–	–	–	9.00	0.00	9.10	0.08

5. RESULTADOS

5.1. Pruebas con caldera piro tubular usando mezclas de diesel / biodiesel de diferentes aceites vegetales

En la tabla 4 se muestra el resumen de los valores determinados para las pruebas realizadas en la caldera, usando las diferentes mezclas de biodiesel fabricado de diferentes aceites. Se obtuvo el promedio de las tres réplicas de cada corrida para las mediciones realizadas, junto con su desviación estándar. El rango de temperaturas para las mediciones de gases fue 203 °C a 224 °C, con un promedio de 215.1 °C y una desviación estándar de 7.9 °C (La temperatura ambiente varió de 25°C a 29°C, con un promedio de 27.2 °C y una desviación estándar de 1.17 °C):

Para visualizar claramente los resultados se construyó la siguiente gráfica (figuras 2 y 3) comparando los porcentajes de O_2 en base molar en los gases de combustión.

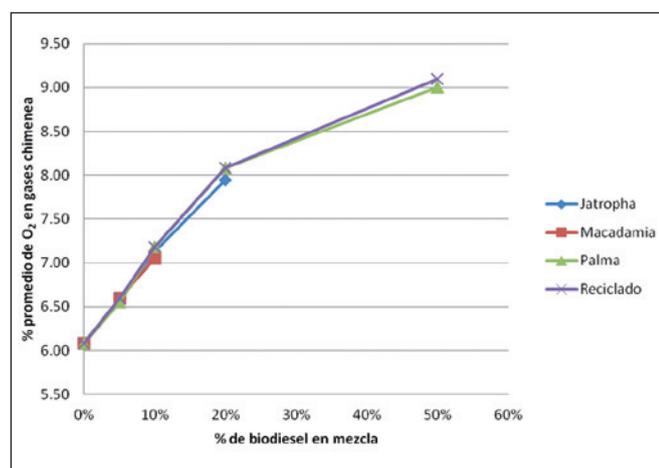


Figura 2. Resultados de porcentaje de O_2 en gases de chimenea en análisis de muestras en caldera piro tubular, usando diferentes mezclas de biodiesel a partir de diferentes aceites.

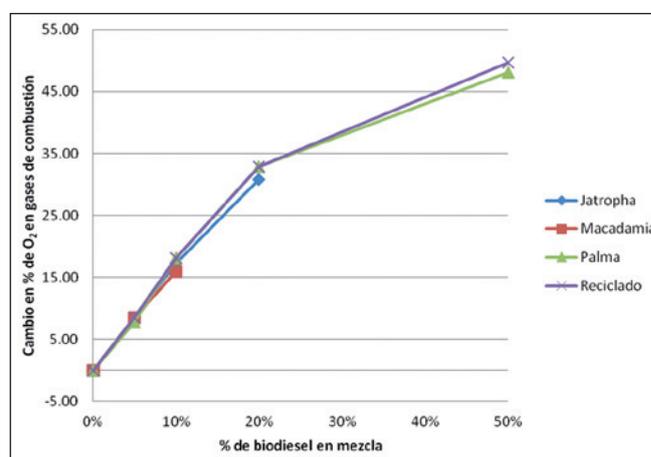


Figura 3. Cambio en porcentaje de O_2 molar en los gases de combustión de acuerdo al porcentaje de biodiesel en la mezcla de combustible.

Se hizo el mismo análisis para el CO_2 y se presentan los resultados en la tabla 5 y figura 4 para su mejor visualización.

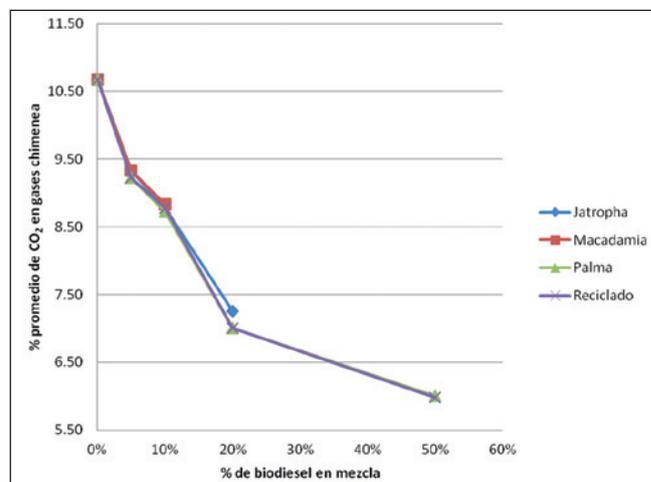


Figura 4. Resultados de % de CO_2 en gases de chimenea en análisis de muestras en caldera piro tubular, usando diferentes mezclas de biodiesel a partir de diferentes aceites.

Tabla 5. Resultados de % de CO₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en caldera pirotubular, usando diferentes mezclas de biodiesel a partir de diferentes aceites.

% Biodiesel en mezcla	% O ₂ MOLAR EN GASES CHIMENEA							
	Jatropha curcas		Macadamia		Palma Africana		Reciclado, Aceite Soya	
	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.	Promedio	Desv. Est.
0%	10.67	0.33	10.67	0.33	10.67	0.33	10.67	0.33
5%	9.33	0.24	9.33	0.24	9.23	0.15	9.23	0.15
10%	8.78	0.21	8.83	0.24	8.73	0.15	8.78	0.21
20%	7.25	0.29	-	-	7.00	0.00	7.00	0.00
50%	-	-	-	-	6.00	0.00	5.98	0.13

Al obtener los porcentajes de disminución en emisiones de CO₂ para las distintas muestras de biodiesel preparado se obtuvo la siguiente figura:

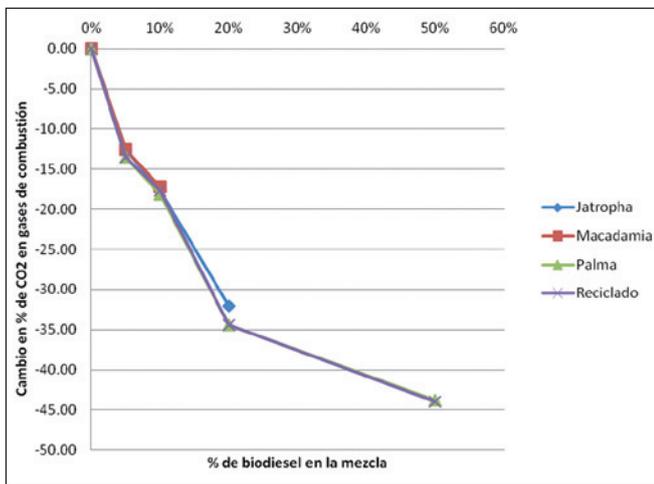


Figura 5. Cambio en porcentaje de CO₂ molar en los gases de combustión de acuerdo al porcentaje de biodiesel en la mezcla de combustible.

5.2. Pruebas con motor estacionario

En la siguiente tabla se muestra el resumen de los valores determinados para las pruebas realizadas en el motor estacionario, usando las diferentes mezclas de biodiesel.

Tabla 6. Resultados por contaminante para análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel fabricado a partir de aceite de soya reciclado.

Contaminante	0% Biodiesel (Diesel puro)		20% Biodiesel		30% Biodiesel		40% Biodiesel		50% Biodiesel	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
CO, ppm	311.33	12.45	269.67	13.48	253.67	15.22	224.33	10.10	215.20	11.84
NO, ppm	76.00	3.19	52.67	2.63	61.33	2.15	67.67	5.41	73.67	2.58
NO ₂ , ppm	49.67	1.94	32.00	1.15	39.67	1.59	51.25	2.00	48.33	2.17
NO _x , ppm	125.67	5.03	84.67	5.08	101.00	5.25	118.92	3.57	122.00	3.05
SO _x , ppm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Se obtuvo el promedio de las 35 mediciones, junto con su desviación estándar:

Para visualizar los resultados anteriores se construyó la siguiente figura 6. Hay que hacer notar que no se graficaron los valores de SO_x ya que los mismos fueron 0.00 ppm para todas las determinaciones:

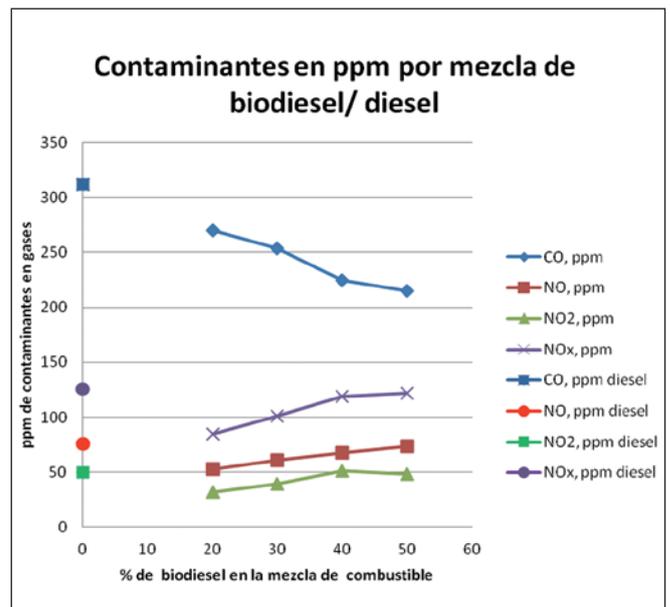


Figura 6. Resultados por contaminante para análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel, en ppm.

Tabla 7. Resultados de porcentaje de O₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel.

	0% Biodiesel (Diesel puro)		20% Biodiesel		30% Biodiesel		40% Biodiesel		50% Biodiesel	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
O ₂ % molar	18.77	0.28	19.00	0.25	18.87	0.40	18.77	0.26	18.8	0.36

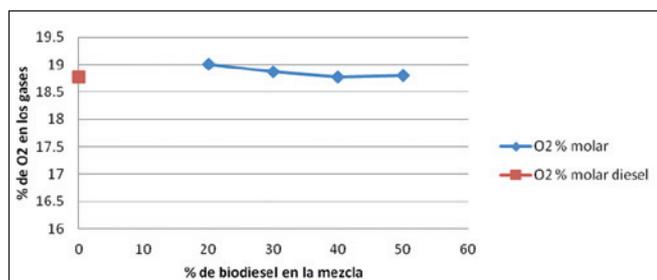
Tabla 8. Resultados de porcentaje de CO₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel (Calculados).

	0% Biodiesel (Diesel puro)		20% Biodiesel		30% Biodiesel		40% Biodiesel		50% Biodiesel	
	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.	Media	Desv. Est.
CO ₂ % molar	1.61	0.03	1.31	0.02	1.39	0.03	1.46	0.02	1.43	0.03

Tabla 9. Resultados de porcentaje de CO₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel (Calculados).

	0% Biodiesel (Diesel puro)	20% Biodiesel	30% Biodiesel	40% Biodiesel	50% Biodiesel
Temp. gases comb. °C	89.67	84.00	85.33	87.25	91
Temp. ambiente °C	19.23	26.40	25.37	26.00	27.7
Diferencia Temp. °C	70.43	57.60	59.97	61.25	63.30

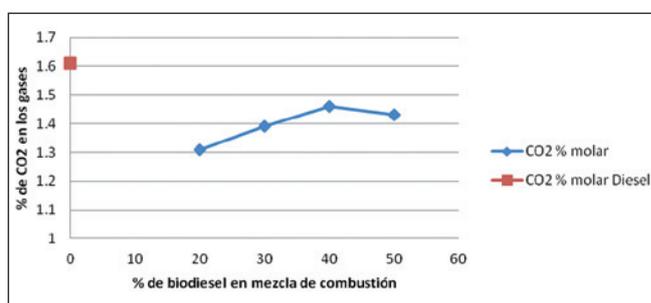
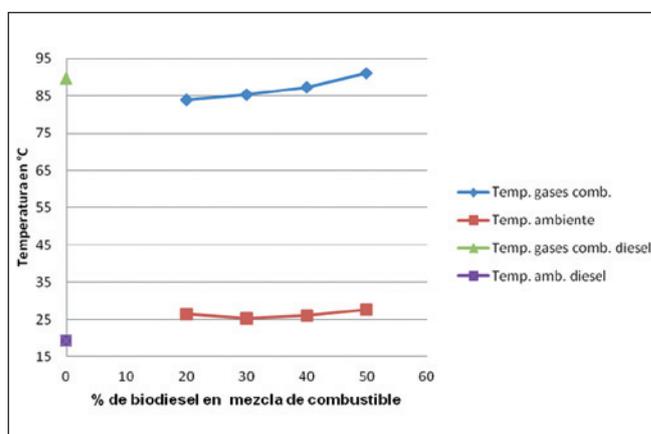
Los resultados promedio para los análisis con diesel aparecen puntuales ya que constituyen sólo una referencia. En el caso de los resultados de porcentaje de O₂ medido y CO₂ calculado, se construyeron tablas (tabla 7) y figuras (figura 7) separadas ya que las unidades de medida son diferentes.

**Figura 7.** Resultados de porcentaje de O₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel.

Los valores de CO₂ que se reportan a continuación en la tabla 8 y figura 8, corresponden a un cálculo basado en estequiometría y exceso de aire usado en el motor estacionario.

Los valores de la temperatura promedio medida de gases de combustión se tabulan en la tabla 9.

Para una mejor visualización, se construyó la figura 9, haciendo la aclaración que el valor promedio para temperaturas de las mediciones para diesel, aparece como puntual.

**Figura 8.** Resultados de porcentaje de CO₂ en gases de chimenea en análisis de muestras en motor estacionario, usando diferentes mezclas de biodiesel (Calculados).**Figura 9.** Mediciones promedio de temperatura de gases de combustión y temperatura ambiente para las pruebas de biodiesel en motor estacionario (°C).

6. DISCUSIÓN

Las extracciones de los aceites de macadamia, jatropha curcas y palma africana fueron realizadas en la planta de extracción del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad Del Valle. Se hizo la remoción de gomas y la regulación de pH. El aceite reciclado de soya se obtuvo de la misma fuente (aproximadamente 400 kg por mes) y provenía de procesos de fabricación de alimentos (frituras) por lo que las características de los lotes recibidos son prácticamente las mismas. El aceite reciclado fue filtrado para retirar todo el material sólido asentado o suspendido y también fue deshidratado por calentamiento, como lo requiere el proceso normal de fabricación de biodiesel.

Es muy importante remarcar que el aceite de uso en plantas de alimentos, cafeterías y restaurantes es desechado normalmente sin tratamiento y en muchos de los casos el mismo va directamente al drenaje. Es por esta razón que es de gran importancia el reciclaje del mismo. La disponibilidad del aceite reciclado es casi constante ya que no está sujeto a estacionalidad como lo es el caso de los aceites de palma africana, macadamia y jatropha curcas. Hay que recordar que el aceite de palma y de macadamia son aceites comestibles y esa es la prioridad de uso. Fueron evaluados para determinar los rendimientos del biodiesel obtenido a partir de los mismos.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las mediciones de porcentaje de O_2 y CO_2 en los gases de combustión para las muestras fabricadas de biodiesel con los aceites vegetales mencionados y evaluadas en la caldera pirotubular (Tablas No. 4 y 5, y Figuras No. 2 y 3), se observó que las tendencias de concentración de contaminantes se repiten no importando el tipo de aceite vegetal usado para hacer el biodiesel. También se observó que la diferencia en las concentraciones de O_2 y CO_2 es mínima cuando se utiliza el aceite reciclado. Las desviaciones estándar obtenidas para las mediciones de las concentraciones corresponden a un rango del 1.24 al 3.90 % del valor promedio con una buena precisión de las mediciones en las réplicas.

Por otra parte, el consumo de O_2 en la combustión del biodiesel fabricado con el aceite reciclado es menor que el consumo en la combustión de las otras tres muestras de biodiesel preparado.

El porcentaje promedio de CO_2 generado por la combustión en la caldera es muy similar al de palma africana, pero en la mezcla al 50%, el porcentaje promedio resultó ser menor. Con respecto a los otros dos aceites si es menor. Este comportamiento se evidencia fácilmente en la Tabla No.5 y Figura No.2.

Para confirmar los resultados, en la Figura No. 2 se graficó el cambio porcentual de la concentración molar de O_2 con respecto al aumento en el porcentaje de biodiesel en la mezcla combustible para los análisis de caldera pirotubular. Se observa en dicha gráfica una tendencia de incremento en el porcentaje no lineal, la cual se explica por la presencia de oxígeno en las moléculas de

biodiesel y por lo tanto, que en porcentaje, el valor de los elementos contaminantes es menor. En el caso del CO_2 , el cambio en la concentración porcentual disminuyó con respecto al aumento del porcentaje de biodiesel en la mezcla. Estos comportamientos responden al comportamiento reportado por las fuentes bibliográficas, según se observa en la Figura No. 1 y los confirman, no importando el tipo de aceite utilizado para la fabricación de biodiesel.

Cabe mencionar que no se observó ninguna dificultad en la operación de la caldera usando el rango de porcentaje de biodiesel de 0 a 50% en la mezcla combustible (B0 a B50). No hubo ningún problema en el arranque del equipo. Por estas razones se decidió usar este biodiesel para hacer las evaluaciones en el motor estacionario, fabricando las mezclas en diferentes proporciones de volumen.

En el caso del análisis de combustión usando el motor estacionario con biodiesel fabricado con aceite de soya reciclado se hizo un análisis similar. Este motor de cuatro tiempos permite monitorear fácilmente las emisiones y hacer los cambios en las fórmulas en forma rápida, usando un volumen de 3 L de combustible por corrida.

Sobre la base de los datos que se resumen en la Tabla No. 6 y Figura No. 5, las concentraciones de CO en ppm fueron disminuyendo a medida que se incrementó el porcentaje de biodiesel en las mezclas de combustible y por supuesto, todas menores a las emisiones del diesel. Por otra parte, los contenidos de NO y NO_2 (ambos sumados proporcionan el valor de NOx) aumentaron de acuerdo a las gráficas en la Figura No. 5, lo cual confirma los datos reportados en la literatura. En el caso del contenido de SOx, el medidor reportó 0.00 ppm para todos los casos.

También se observa que los valores de emisiones de NO, NO_2 y NOx son menores a los valores obtenidos para las emisiones del diesel.

Con respecto al porcentaje promedio de O_2 en los gases de combustión del motor, se observó un rango entre 18.77 y 19.00 %, con una disminución en el porcentaje de O_2 a medida que aumenta el porcentaje de biodiesel hasta el 50% ya que en ese momento empieza a aumentar el porcentaje nuevamente. El valor obtenido para el diesel es menor en comparación a los cuatro promedios obtenidos. Esto significa que el diesel requiere más oxígeno para la combustión. El oxígeno presente en la molécula de biodiesel proporciona un extra en la reacción.

Con respecto a las emisiones de CO_2 calculadas y contabilizadas como porcentaje en los gases de combustión, las mismas tienen el comportamiento inverso que el O_2 , pero todos los valores promedio calculados son menores que el porcentaje de CO_2 producido por la combustión del diesel.

Las temperaturas promedio de los gases de combustión registradas con respecto a la temperatura ambiente, aumentaron a medida que se aumentaba el porcentaje de biodiesel en la mezcla, pero la diferencia de temperatura registrada promedio (temperatura de gases – temperatura

ambiente) siempre fue menor que la del diesel, en un rango de 57.60 °C a 63.30 °C, mientras que la del diesel fue de 70.43 °C.

Al analizar los resultados consolidados de ambos equipos usados, se observa claramente que las emisiones producidas por la combustión de las diferentes mezclas de biodiesel produjeron menos contaminantes que los producidos en la combustión del diesel.

7. CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos, la cantidad de emisiones producidas de CO₂, CO, NO, NO₂ y NO_x en las diferentes mezclas de biodiesel, en el rango de B5 a B50, evaluadas para las diferentes muestras de biodiesel de macadamia, palma africana, jatropha curcas y aceite reciclado de soya, tienen los mismos comportamientos cuando se hace la combustión en la caldera pirotubular.
- La producción de gases de invernadero CO₂ y CO son menores en la combustión de las diferentes mezclas de biodiesel dentro del rango de B5 a B50 con respecto a la producción los mismos en la combustión de diesel en caldera pirotubular o en motores estacionarios de cuatro tiempos.
- Los aceites reciclados de soya que resultan de procesos de manufactura de alimentos pueden usarse en la fabricación de biodiesel y producir menos emisiones en la combustión para calderas y motores estacionarios que el diesel normal. Además, no requieren de remoción de gomas y estabilización de pH.
- El porcentaje de CO₂ producido en la combustión de las mezclas de biodiesel B5 a B50 disminuyó de

9.3% a 5.98% en comparación con el 10.67% para el diesel en la caldera pirotubular. En el caso del motor estacionario, el porcentaje de CO₂ calculado aumentó de 1.31 % (B20) a 1.43% (B50), pero fueron menores que el 1.61% para el diesel normal.

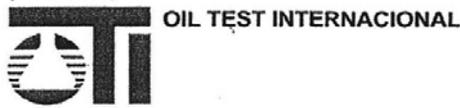
- La cantidad consumida de O₂ en la combustión de las mezclas de biodiesel B5 a B50 es menor que la requerida en la combustión de diesel normal tanto para la caldera pirotubular como para el motor estacionario industrial de cuatro tiempos.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Instituto de Agricultura, Recursos Naturales y Agrícolas. Estado actual del clima y la calidad del aire en Guatemala. Guatemala: Universidad Rafael Landívar; 2003.
2. United States Environmental Protection Agency. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions. Estados Unidos de América: EPA420-P-02-001; 2002.
3. Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., *The biodiesel handbook*. Illinois: AOCS Press; 2005.
4. Hernández Gaitán, J. A., *Diseño del proceso para la extracción de aceite de la semilla de jatropha especie curcas, utilizando medios mecánicos y por solventes, para la producción de biodiesel del aceite extraído a nivel laboratorio* [Trabajo de graduación], Guatemala, Universidad Del Valle de Guatemala; 2010.
5. Cifuentes de León, R. R., *Extracción de aceite a partir de la semilla de jatropha criolla para la producción de biodiesel, a nivel laboratorio y planta piloto* [Trabajo de graduación], Guatemala, Universidad Del Valle de Guatemala; 2009.
6. Rossi Solís, P. P., *Procedimiento de extracción de palma africana por medio de método seco y método húmedo en la planta de aceites ubicada en el Laboratorio de Operaciones Unitarias* [Trabajo de graduación], Guatemala, Universidad Del Valle de Guatemala; 2010.

9. ANEXOS

9.1 Certificado de Análisis de Diesel usado en las pruebas



Client : CHEVRON PRODUCTS/GLENCORE
Client Reference : N/A
Our Reference : OTIGT11-0387 **Lab. Reference:** 0381-2011
Terminal : PUERTO QUETZAL/ PACIFIC OIL
Location : PUERTO QUETZAL, ESCUINTLA, GUATEMALA
Product⁽¹⁾ : DIESEL OIL
Sample Obtained by⁽³⁾ : OTI GUATEMALA / OPERATIONS
Sample Obtained from : SHIP COMPOSITE SAMPLE BEFORE DISCHARGE MT YASA BODRUM
Sample Date : APRIL 23, 2011
Sample Analyzed by : OTI GUATEMALA
Analysis Date : APRIL 23, 2011

Analysis Report				
<input checked="" type="checkbox"/> Analyzed <input type="checkbox"/> Witness ⁽²⁾				
Test	Units	Method	Specifications	Results
APPAREANCE	N/A	D 4176	C&B	C & B
COLOR ASTM	SCALE	D 1500	REPORT	L 2.0
API GRAVITY @ 60 °F	DEGREES	D 287	REPORT	33.8
KINEMATIC VISCOSITY @ 40 °C	cSt	D 445	1.9 - 4.1	4.00
SULFUR	wt%	D 4294	0.5 MAX	0.15
FLASH POINT	°C	D 93	52 MIN	76.1
CETANE INDEX	N/A	D 976	45 MIN	49.9
BS&W	vol%	D 2709	0.05 MAX	L 0.05
CARBON CONRADSON RESIDUE	wt%	D 189	0.1 MAX	0.02
ASH	wt%	D 482	0.01 MAX	L 0.001
COPPER STRIP CORROSION @ 122 °F	SCALE	D 130	No. 2 MAX	1 A
POUR POINT	°C	D 97	REPORT	-6
CLOUD POINT	°C	D 2500	0 MAX	-3
AROMATICS	vol%	D 1319	REPORT	23.4
DISTILLATION	---	D 86	---	--
INITIAL BOILING POINT	°C		REPORT	192.4
10% RECOVERED	°C		REPORT	250.2
50% RECOVERED	°C		REPORT	292.4
90% RECOVERED	°C		282-360	343.6
FINAL BOILING POINT	°C		REPORT	365.8
RECOVERY	vol%		REPORT	98.0
RESIDUE	vol%		REPORT	1.0
LOSS	vol%		REPORT	1.0

*** As describe by client

Remarks:

Oil Test Internacional

⁽²⁾ Our responsibility in the witnessing of analysis is solely to witness that the analysis is conducted on the correct sample and the standard method indicated by the client. Therefore the Client agrees that Oil Test Internacional is not responsible for the condition of apparatus, instrumentation and measuring devices, and that accepts calibration data, reagents, etc., as presented.

⁽³⁾ Analysis report corresponds to the sample supplied to the laboratory by (see above "Sample Obtained by")

This Report of Analysis may not be reproduced partially without the written permission of Oil Test Internacional

9.2 Certificado de análisis de KOH usado en la fabricación de biodiesel

OxyChem[®]

Basic Chemicals



SALES SPECIFICATION

Caustic Potash Flake

<u>Property</u>	<u>Minimum</u>	<u>Maximum</u>
Hydroxide Alkalinity as KOH (wt. %)	90	
Potassium Carbonate as K ₂ CO ₃ (wt. %)		0.44
Potassium Chloride as KCl (ppm by wt.)		150
Iron as Fe (ppm by wt.)		3
Nickel as Ni (ppm by wt.)		4

Produced in a non-mercury cell process.

Meets ANSI/AWWA B511-05 test requirements.

Meets Food Chemicals Codex (FCC) test requirements.

Meets U.S. Pharmacopeia and National Formulary (USP/NF) test requirements.

EC-CP-29 9/08

 **Occidental Chemical Corporation**
A subsidiary of Occidental Petroleum Corporation

Occidental Tower
5005 LBJ Freeway, Suite 2200
Dallas, Texas 75244-6119
800-752-5151

Important: The information presented herein, while not guaranteed, was prepared by technical personnel and is true and accurate to the best of our knowledge. NO WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR OF FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, OR WARRANTY OR GUARANTY OF ANY OTHER KIND, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE REGARDING PERFORMANCE, SAFETY, SUITABILITY, STABILITY OR OTHERWISE. This information is not intended to be all-inclusive as to the manner and conditions of use, handling, storage, disposal and other factors that may involve other or additional legal, environmental, safety or performance considerations, and OxyChem assumes no liability whatsoever for the use of or reliance upon this information. While our technical personnel will be happy to respond to questions, safe handling and use of the product remains the responsibility of the customer. No suggestions for use are intended as, and nothing herein shall be construed as, a recommendation to infringe any existing patents or to violate any Federal, State, local or foreign laws.

9.3. Certificado de análisis de NaOH utilizado para la fabricación de biodiesel

Hebei Nieshi Chemical Co.,Ltd

Caustic soda flake (NaOH 99%min)

[Updated: 2011/10/11]



Caustic soda flake

Formula: NaOH

CAS No.: 1310-73-3 HS code: 28151100

Molecular weight:40

Properties: colorless crystalline in the shape of flake

Item Caustic Soda Flake

NaOH 99% min

Na₂CO₃ 0.7% max

NaCl 0.1% max

Fe₂O₃ 0.01% max

Application:

Caustic soda is used as a raw material in the manufacture of soaps, detergents, textiles and paper. And likewise, in water softening and treatment, drilling mud in oil field, refining petroleum products, and washing beer and soft drink bottles. In food and drug industry, it is used as acidity regulator, alkali, impregnants pigment.

Property:

Pure anhydrous sodium hydroxide is white translucent, crystalline solid. Solid sodium hydroxide has strong moisture absorption, it is easily mixed with water and release heat. There is a strong corrosive, water absorption, can be used as desiccant. not dry sulfur dioxide, carbon dioxide and hydrogen chloride gas.

Spec	99%min
Package	25kg/bag 25MT/20'FCL
Valid Until	2012/10/11

9.4. Certificado de análisis de metanol usado en la fabricación de biodiesel

CERTIFICADO DE CALIDAD

CLIENTE:	LOTE:	TV-5507B
PRODUCTO: METANOL PEMEX	FECHA:	2-Sept-2011
CANTIDAD: 37,000 KG		

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICACIÓN	MÉTODO	RESULTADO
APARIENCIA	Líquido claro libre de materia en suspensión	MCA-02	Líquido claro libre de materia en suspensión
COLOR (PT/Co)	5 Máx.	MCA-02	2,5
GRAVEDAD ESPECÍFICA A 20/20 °C	0.792 - 0.793	MCA-02	0.7926
PUREZA (% PESO)	99.85 mín.	MCA-02	99.99
RANGO DE DESTILACIÓN A 760 mm DE Hg	1.0 °C máx. debe incluir 54.6 °C	MCA-02	0.20
ACIDEZ COMO ÁCIDO ACÉTICO PPM	30 máx.	MCA-02	0.0013
OLOR	CARACTERÍSTICO	MCA-02	CARACTERÍSTICO
AGUA (% PESO)	0.10 máx.	MCA-02	0.0062
MATERIAL NO VOLATIL (mg/1000 ml)	0.003 máx. 8 máx.	MCA-02 MCA-02	0.002 0.0004
SUSTANCIAS CARBONIZABLES PPM	50 máx.	MCA-02	5
PRUEBA DE PERMANGANATO	50 minutos mín.	MCA-02	90

OBSERVACIONES: *** LOS RESULTADOS ANALÍTICOS PRESENTADOS SON UNA TRANSCRIPCIÓN DEL CERTIFICADO DE ORIGEN DEL FABRICANTE.

9.5. Análisis de aceite de soya reciclado para fabricación de biodiesel

ACEITE RECICLADO DE SOYA, ANÁLISIS.

Datos promedio para los análisis realizados

	$\bar{x} \pm s$
Acidez (% de AGL en función de la M del ácido oléico)	5.38 ± 1.29
Viscosidad @ 40 °C y 50 rpm	86.78 ± 3.45
pH @ 25 °C	4.44 ± 0.88
Densidad @ 25 °C	0.93 ± 0.01

Análisis de cromatografía para el Biodiesel del Aceite Reciclado de soya de restaurantes:
Ácidos grasos identificados.

Tiempo de retención (aproximado)	Nombre IUPAC	Nombre común
15.259	Metil ester ácido hexadecanóico	
17.347	Metil ester ácido octanóico	Metil ester del ácido Caprílico
27.6	2,4-Decadienal	
28.373	Metiltetradecanoato	Metil ester del ácido Mirístico
31.511	Metil ester ácido hexadecanóico	Metil ester del ácido Palmítico
33.899	9-oxo metil ester ácido nonanóico	
34.472	Metil ester ácido ocatadecanóico	Metil ester del ácido Esteárico
35.073	Metil ester ácido (Z)-9-octadecenóico	Metil ester del ácido Oléico
36.101	Metil ester ácido (Z,Z)-9,12-Octadecadienóico	Metil ester del ácido Linoléico
36.738	Metil ester ácido 9,12,15-octadecatrienóico	Metil ester del ácido Linolénico
37.147	Metil ester ácido eicosanóico	Metil ester del ácido Eicosanóico
39.117	Metil ester ácido docosanóico	Metil ester del ácido Behénico

9.6. Procedimientos de análisis para aceites

PROCEDIMIENTOS ANÁLISIS DE MATERIA PRIMA

A. Cromatografía de Gases

DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN GRASAS Y ACEITES

Introducción

Las grasas y los aceites constituyen los lípidos más abundantes e importantes en el estudio de los alimentos: ambos grupos están constituidos prácticamente por el 100% de triacilglicéridos, los que a su vez son ácidos grasos con glicerol.

Las diferencias de estabilidad (tendencia a la oxidación), el comportamiento, la plasticidad, el estado físico, el patrón de cristalización, el índice de yodo, la temperatura de solidificación, etc. de las grasas y los aceites se deben fundamentalmente a la presencia y a la concentración de los ácidos grasos constituyentes.

Los ácidos grasos se definen como ácidos monocarboxílicos de cadena alifática con un número par de átomos de carbono, que podían ser saturados o insaturados; sin embargo, en la medida en que las técnicas de análisis cualitativo y cuantitativo mejoraron, se identificaron muchos otros con estructuras diferentes, tales como ácidos cíclicos, ramificados, hidroxilados, con número non de átomos de carbono, etc., de tal manera que en la actualidad se conocen más de 400 que se localizan en los tejidos animal y vegetal, así como en ciertos microorganismos. Aún cuando son muchos, la mayoría de ellos se encuentran en muy bajas concentraciones, por lo que en realidad no influyen en las características físicas y químicas de los alimentos que los contienen.

Los ácidos grasos se producen industrialmente a partir de diversas fuentes de grasa, y se utilizan en la elaboración de diversos aditivos para la industria alimentaria. Algunos monoésteres del glicerol presentan una actividad antimicrobiana contra bacterias y ciertas levaduras. Los ácidos de 10 a 18 átomos de carbono se emplean como emulsionantes en forma directa o como sus respectivos ésteres de sorbitana; destacan el palmitato, el oleato y el estearato. Además las sales de calcio y magnesio del palmítico y del esteárico se usan como antiaglomerantes en vegetales deshidratados y en otros productos secos porque son insolubles en agua y porque al recubrir las partículas sólidas, repelen el agua y evitan la aglomeración.

Objetivos

- Determinar los ácidos grasos presentes en muestras de grasas y aceites.
- Familiarizarse con la determinación por cromatografía de gases.

Reactivos

Soluciones a preparar por toda la clase:

- Solución Babcock 17.5 g hexametáfosfato de sodio en 150 mL de H₂O. Agregar 8 mL de triton x 100 y 1 mL metanol. Aforar a 250 mL.
- 50 mL de NaOH 0.5N disuelto en metanol.

- 50 mL Trifluoruro de boro al 20% en metanol.
- 150 mL Solución saturada de cloruro de sodio en agua.

Preparación de la Muestra

- Grasas y Aceites: derretir una cantidad aproximada de 5 g en un vaso de precipitados. La grasa fluida se toma para efectuar los análisis de ácidos grasos y esteroides.

Extracción

- Verter la muestra homogenizada con el reactivo de Babcock, en dos o tres butirómetros de 9 g, hasta la marca de 3 cm. Colocar la mezcla en un baño maría hirviendo, hasta que la grasa se separe. Agregar a cada butirómetro una solución de metanol-agua (1:1), hasta la altura del cuello. Centrifugar durante 5 min. Agregar solución metanol agua (1:1) hasta la parte superior del butirómetro. Centrifugar 3 min y extraer la grasa con una pipeta Pasteur.

Análisis de Ácidos Grasos

1. Preparación de las muestras:

- Derretir la grasa, trabajar el aceite directamente.
- Colocar 20 gotas de la grasa o aceite en un balón de 25 mL.
- Agregar 5 mL de NaOH 0.5N aforado con metanol.
- Colocar en una estufa y calentar a 70°C por 10 minutos hasta que se saponifique totalmente.
- Agregar 3 mL de BF₃ en metanol al 20%.
- Agregar 5 mL de heptano.
- Agregar solución saturada de NaCl hasta el aforo.
- Trasvasar la capa superior (heptano + ácidos grasos) a un vial de 4 mL que contenga 0.5 g de sulfato de sodio anhidro.

2. Determinación por cromatografía:

En esta práctica se trabajará con temperatura programada. Se utilizará una columna semicapilar. Prepárese para la práctica revisando las principales secciones del Manual del Sistema Cromatográfico HP 5890 II Cromatógrafo de Gases de Alta Resolución con Software HP Chem Station.

- Ajustar el equipo a las siguientes condiciones:
 - Columna SPB-5 (30m x 0.53mm di X 1 microm)
 - Nitrógeno (43 psi) con split 94:1, acarreador 2.4 mL/min, 2 psi in col
 - Inyector 245°C, Detector FID, Ionización de Llama 260 °C (H₂ 13 psi, Aire 36 psi)
 - Horno 100°C, 10°C/min hasta 250°C, 10 min.
 - Sistema cromatográfico HP 5890II/ ChemStation.
- Inyectar 0.4 micro litros de las muestras a analizar.

Resultados

- Interpretar los cromatogramas obtenidos con los perfiles y tablas de grasas y aceites puros establecidos en la teoría.

Bibliografía

Badui Dergal, Salvador, QUIMICA DE LOS ALIMENTOS Editorial Alhambra Mexicana. 1995. México.

B. Acidez

LÍPIDOS – DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ (ÁCIDOS GRASOS LIBRES)

MÉTODO VOLUMÉTRICO

Introducción

El aceite constituye uno de los productos alimenticios de mayor y permanente demanda por parte de los consumidores. Dentro de éstos, los aceites denominados 100% vegetal y los de maravilla son los que muestran mayor variedad de marcas y precios en el mercado.

De acuerdo con el Reglamento Sanitario de los Alimentos, los aceites comestibles de maravilla no deberán contener más de un 0,25% de acidez libre expresado como % de ácido oleico.

Respecto a la acidez es importante saber que el grado de acidez no se refiere a lo que la palabra “ácido” significa normalmente. Como parámetro químico, la acidez se refiere a la proporción de ácidos grasos libres que contiene el aceite, expresada en grados.

Estos grados no tienen relación con la intensidad del sabor. Un aceite de oliva virgen extra de baja acidez no es un aceite de poco sabor. Se trata de la garantía de un fruto sano, elaborado en condiciones óptimas en todo su proceso.

Quede claro pues que los grados de acidez del aceite son una pauta para catalogar, pero no guardan ninguna relación con el sabor.

El método se basa en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y valoración de los ácidos grasos libres mediante una solución etanólica de hidróxido de Potasio.

Materiales y Reactivos

- Balanza analítica
- Vaso de precipitados 100 mL (1)
- Matraz erlenmeyer 250 mL (2)
- Bureta graduada 50 mL
- Vaso de precipitados 250 mL
- Probeta 100 mL.
- Etanol: éter etílico (1:1 v/v), 150 mL, neutralizada
 - KOH 0,01 N (etanólico); 1 L. (ya preparado)
 - Ftalato ácido de potasio
 - Fenolftaleína, 1% (etanólica), 100 mL
- KOH 0,1 N 250 mL , (etanólico) (ya preparado)

Procedimiento

Nota: Antes de comenzar el procedimiento estandarizar solución de KOH (VER ANEXO)

- Pesarse exactamente en un erlenmeyer una gota del aceite a analizar (lo que representa de 0.0200 a 0.0400 g) y disolver con 10mL de la solución etanol éter 1:1.
- Agregar tres gotas de fenolftaleína.
- Agitar y titular con solución de KOH 0,01N valorada, hasta que el primer tono rosado dure alrededor de 20 segundos.

Cálculos

Porcentaje de Acidez

$$A = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

Donde

A = porcentaje de acidez

V = volumen en mL de KOH utilizado en la titulación

C = Normalidad estandarizada de KOH

M = masa molar del ácido oléico, 282 g/mol

P = Peso de la muestra en gramos

Anexo

a. Preparación KOH 0.01N (etanólico)

Pesar 0,560 gramos de hidróxido de sodio y traspasarlos a un matraz aforado de 1L, disolverlos con 100 mL de etanol 96°, dejar enfriar a temperatura ambiente y aforar hasta la marca con el mismo etanol.

b. Estandarización de KOH 0.01N

- Antes de iniciar el procedimiento seque durante una hora entre 4 y 5 gramos de ftalato ácido de potasio.
- Pesarse exactamente alrededor de 0.0500 gramos de ftalato ácido de potasio seco.
- Disolver en 20 mL de agua y completar con 100 mL más de agua.
- Agregar 2 gotas de fenolftaleína y titular con KOH 0.01N, medir el gasto hasta aparición color violeta.
- Repetir la operación cuatro veces, desechar el valor de la 1ª titulación y obtener el promedio de las normalidades con valores repetitivos.

c. Cálculo de la Normalidad:

$$N = \frac{m \cdot 1000}{B \cdot 204,2}$$

Donde:

m: masa de ftalato ácido de potasio en gramos

B : volumen gastado de KOH en mL.

d. Solución etanol:éter (1:1)

- Medir 75 mL de etanol 96° y traspasarlos a un matraz erlenmeyer.
- Agregar 75 mL de éter etílico agitar y mezclar.
- Preparar la mezcla etanol:éter etílico en un vaso de precipitados seco, de 250 mL.
- Medir pH inicial con potenciómetro y neutralizar con KOH 0,1 N, verificando con potenciómetro.

Bibliografía

Liceo Particular Mixto Los Andes, “Determinación de la Acidez (Ácidos Grasos Libres), Módulo 16: Grasas, Fibras y Glúcidos, 20 de abril de 2007.

C. Densidad y Gravedad Específica

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD Y LA GRAVEDAD ESPECÍFICA PARA GRASAS Y ACEITES

Introducción

La «densidad», también llamada «densidad absoluta» y «masa específica», se define como «la masa por unidad de volumen, que es igual al cociente entre la masa de un cuerpo (kg) y su volumen (m³)», sus unidades dimensionales son kg/m³ en el Sistema Internacional de Unidades, SI.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

La densidad tiene unidades. La unidad dimensional de la densidad es la que se use para expresar la masa dividida por la que se use para expresar el volumen, por ejemplo, en el sistema SI puede ser: kg/m³.

En los líquidos el volumen varía mucho con la temperatura y poco con la presión, y lo mismo ocurre con su densidad. Cuando aumenta la temperatura aumenta el volumen y, si no varía la masa, disminuye el valor de la densidad.

Por ello en las tablas de densidades debe especificarse la temperatura a la que se determinó cada valor de densidad del líquido. Y si la medimos también hay que tener en cuenta la temperatura del líquido en el momento de la medición.

La definición de gravedad específica o peso específico es la relación entre la densidad de una sustancia y la de otra. El peso específico estará relacionado con la gravedad y el campo electromagnético en las distancias atómicas.

La gravedad es provocada por la tensión de la curvatura longitudinal de la estructura reticular de la materia o globina. En consecuencia, en distancias cortas la fuerza de gravedad dependerá de la forma tridimensional de dicha estructura reticular que, a su vez, vendrá determinada por la presencia de la masa.

El micro picnómetro se utiliza para determinar la densidad de productos ya sea líquidos y sólidos. Se utiliza ya que se tiene un volumen conocido y se puede medir el peso del sustrato utilizado, esto se logra al pesar el micro picnómetro vacío, con agua destilada para lograr una calibración. Por último se toma la medición del peso con el líquido, a la misma temperatura en la que se tomó con el agua. Con la información obtenida se puede emplear la siguiente fórmula para encontrar la densidad del líquido problema.

Donde:

M1 = masa del micro picnómetro vacío

M2 = masa del micro picnómetro con agua destilada.

M3 = masa del micro picnómetro con aceite.

$$\rho = \left(\frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \right) \left(\rho_{H_2O}^T \right)$$

Ecuación n° 1

Objetivos

Determinar la densidad experimental de diferentes muestras de aceites o grasas, utilizando medidas de picnometría.

Equipo

- Micro picnómetro de 25 mL.
- Baño térmico
- Muestra de aceite a analizar
- Vaso de precipitados de 10 mL
- Balanza digital
- Agua destilada
- Solución amoniacal

Procedimiento

- Pesarse el micro picnómetro vacío, esto será el dato bajo la variable M1
- Llenar el micro picnómetro con agua destilada hasta llenarlo
- Introducir en el baño térmico y llevarlo a temperatura de 25°C.
- Pesarse el micro picnómetro de nuevo mientras se encuentra en la temperatura indicada.
- Vaciar el micro picnómetro y secarlo. Asegurarse de que el micro picnómetro este completamente seco.
- Agregar la muestra de aceite con un vaso de precipitar pequeño hasta llegar a llenarlo. Retirar el exceso de aceite para no alterar el peso tomado.
- Calentarlo hasta que llegue a 25 °C con el baño térmico. Tener cuidado con la temperatura ya que es necesario que se conserve la temperatura.
- Al tener el dato de peso necesario, lavar el micro picnómetro con solución amoniacal para retirar toda la muestra de aceite.
- Llenar con las muestras siguientes el micro picnómetro para determinar los siguientes pesos.
- Con los pesos de cada muestra se prosiguen a realizar los cálculos, los cuales se pueden obtener aplicando la ecuación No. 1.

NOTA: Es importante que el micro picnómetro se tome con papel para evitar agregar grada y altere el peso del mismo.

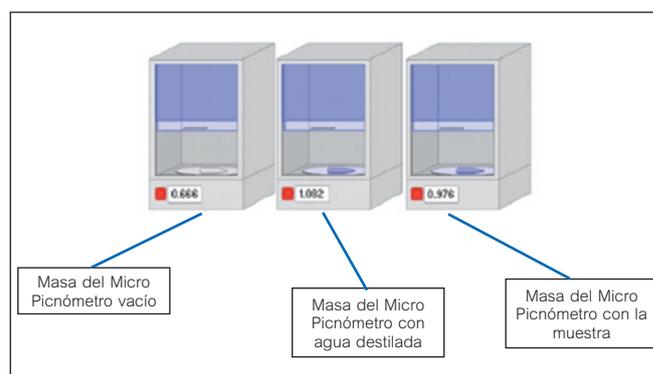


Imagen n° 1. Uso del micro picnómetro.

D. Viscosidad

Viscosidad Cinemática

Se utilizó un viscosímetro rotacional marca BROOKFIELD.

Las mediciones se realizan a 40 °C y a 50 rpm, con aguja S6 del juego de agujas del viscosímetro Brookfield.

PROCEDIMIENTOS ANÁLISIS DE PRODUCTOS

A. Acidez

LÍPIDOS – DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ (ÁCIDOS GRASOS LIBRES)

MÉTODO VOLUMÉTRICO

Introducción

El aceite constituye uno de los productos alimenticios de mayor y permanente demanda por parte de los consumidores. Dentro de éstos, los aceites denominados 100% vegetal y los de maravilla son los que muestran mayor variedad de marcas y precios en el mercado. De acuerdo con el **Reglamento Sanitario de los Alimentos**, los aceites comestibles de maravilla no deberán contener más de un 0.25% de acidez libre expresado como % de ácido oleico.

Respecto a la acidez es importante saber que el grado de acidez no se refiere a lo que la palabra “ácido” significa normalmente. Como parámetro químico, la acidez se refiere a la proporción de ácidos grasos libres que contiene el aceite, expresada en grados.

Estos grados no tienen relación con la intensidad del sabor. Un aceite de oliva virgen extra de baja acidez no es un aceite de poco sabor. Se trata de la garantía de un fruto sano, elaborado en condiciones óptimas en todo su proceso.

Quede claro pues que los grados de acidez del aceite son una pauta para catalogar, pero no guardan ninguna relación con el sabor.

El método se basa en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y valoración de los ácidos grasos libres mediante una solución etanólica de hidróxido de potasio.

Materiales y Reactivos

- Balanza analítica
- Vaso de precipitados 100 mL (1)
- Matraz erlenmeyer 250 mL (2)
- Bureta graduada 50 mL
- Vaso de precipitados 250 mL
- Probeta 100 mL.
- Etanol: éter etílico (1:1 v/v), 150 mL, neutralizada
 - KOH 0,01 N (etanólico); 1 L. (ya preparado)
 - Ftalato ácido de potasio
 - Fenolftaleína, 1% (etanólica), 100 mL
- KOH 0,1 N 250 mL , (etanólico) (ya preparado)

Procedimiento

NOTA: Antes de comenzar el procedimiento estandarizar la solución de KOH (VER ANEXO)

- Pesarse exactamente en un erlenmeyer una gota del biodiesel a analizar (lo que representa de 0.0200 a 0.0400 g) y disolver con 10mL de la solución etanol éter 1:1.
- Agregar tres gotas de fenolftaleína.
- Agitar y titular con solución de KOH 0.01N valorada, hasta que el primer tono rosado dure alrededor de 20 segundos.

Cálculos

Porcentaje de Acidez

$$A = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

Donde:

A = porcentaje de acidez

V = volumen en mL de KOH utilizado en la titulación

C = Normalidad estandarizada de KOH

M = masa molar del ácido oleico, 282 g/mol

P = Peso de la muestra en gramos

Anexo

e. Preparación KOH 0.01N (etanólico):

Pesar 0.560 gramos de hidróxido de sodio y transferir cuantitativamente a un matraz aforado de 1L, disolverlos con 100 mL de etanol 96° , dejar enfriar a temperatura ambiente y aforar hasta la marca con el mismo etanol.

f. Estandarización de KOH 0.01N

- Antes de iniciar el procedimiento seque durante una hora entre 4 y 5 gramos de ftalato ácido de potasio
- Pesarse exactamente alrededor de 0.0500 gramos de ftalato ácido de potasio seco
- Disolver en 20 mL de agua y completar con 100 mL más de agua.
- Agregar 2 gotas de fenolftaleína y titular con KOH 0.01N, medir el gasto hasta aparición color violeta.
- Repetir la operación cuatro veces, desechar el valor de la 1ª titulación y obtener el promedio de las normalidades con valores repetitivos.

g. Cálculo de la Normalidad:

$$N = \frac{m \cdot 1000}{B \cdot 204,2}$$

Donde:

m: masa de ftalato ácido de potasio en gramos

B : volumen gastado de KOH en mL.

h. Solución etanol:éter (1:1)

- Medir 75 mL de etanol 96° y traspasarlos a un matraz erlenmeyer
- Agregar 75 mL de éter etílico agitar y mezclar
- Preparar la mezcla etanol:éter etílico en un vaso de precipitados seco, de 250 mL.
- Medir pH inicial con potenciómetro y neutralizar con KOH 0,1 N, verificando con potenciómetro.

Bibliografía

Liceo Particular Mixto Los Andes, “Determinación de la Acidez (Ácidos Grasos Libres), Módulo 16: Grasas, Fibras y Glúcidos, 20 de abril de 2007.