

**Estudio de estabilidad en almacén del
biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine
max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz
(*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y
piñón (*Jatropha curcas*)**

César Armando Anguaya Velásquez

Zamorano, Honduras
Diciembre, 2007

ZAMORANO
CARRERA DE AGROINDUSTRIA ALIMENTARIA

**Estudio de estabilidad en almacén del
biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine
max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz
(*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y
piñón (*Jatropha curcas*)**

Proyecto especial presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero en Agroindustria Alimentaria
en el Grado Académico de Licenciatura

Presentado por:

César Armando Anguaya Velásquez

Zamorano, Honduras
Diciembre, 2007

El autor concede a Zamorano permiso para reproducir y distribuir copias de este trabajo para fines educativos. Para otras personas físicas o jurídicas se reservan los derechos de autor.

César Armando Anguaya Velásquez

Zamorano, Honduras
Diciembre, 2007

**Estudio de estabilidad en almacén del
biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine
max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz
(*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y
piñón (*Jatropha curcas*)**

Presentado por

César Armando Anguaya Velásquez

Aprobado:

Francisco Javier Bueso, Ph.D.
Asesor principal

Luis Fernando Osorio, Ph.D.
Director
Carrera Agroindustria Alimentaria

Edgar Ugarte, M.Sc.
Asesor

Raúl Espinal, Ph.D.
Decano Académico

Kenneth L. Hoadley, D.B.A.
Rector

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso por darme esta maravillosa vida y por brindarme sabiduría y perseverancia.

A mi padre que en S.P.D. y sé que desde el cielo me estuvo acompañando.

A mi madre María Velásquez, por haber jugado el papel de madre y padre durante toda mi vida.

A mi hermosa familia por darme el apoyo y la confianza para emprender este camino.

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, especialmente a mi hermana Esthela Anguaya por brindarme su apoyo moral y económico incondicional a lo largo de estos cuatro años.

A la Fundación W. Kellogg, por darme la mano en los momentos cuando más necesitaba de ayuda para seguir con mis estudios en Zamorano.

Al Dr. Francisco Javier Bueso, por fortalecerme con sus conocimientos técnicos para llevar a cabo este estudio.

Al Ing. Edgar Ugarte, por su colaboración en las instancias finales de este estudio.

A la Ing. Dina Fernández, por su apoyo incondicional.

Al Ing. Marcial Valeriano y a todo el módulo de Granos y Semillas de Zamorano, por aportar con su granito de arena para realizar este estudio.

A la Corporación Dinant y al proyecto AGROIPOSA, por facilitarme con los materiales de este estudio.

A mi compañero de cuarto Juan Antonio Vásquez, por su valiosa amistad brindada a lo largo de toda esta travesía.

A Juan Carlos Quezada, por el trabajo mancomunado realizado para la realización de nuestros respectivos estudios.

A mis amigos, Luis Telenchana, José Guerrón, Edgar Quijía, Luis Lima, Cristian Quilumba y Juan Carlos Naranjo por compartir conmigo los momentos alegres y tristes durante todo este tiempo.

RESUMEN

Anguaya, C. 2007. Estudio de estabilidad en almacén del biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz (*Zea mays*), higuierilla (*Ricinus communis*) y piñón (*Jatropha curcas*). Proyecto de Graduación del Programa de Ingeniería en Agroindustria Alimentaria, Escuela Agrícola Panamericana, El Zamorano, Honduras. 58p.

El biodiesel es un combustible renovable obtenido a partir de cualquier fuente de aceite vegetal o grasa animal, mediante la transesterificación donde el glicerol del triglicérido es sustituido por otro alcohol de bajo peso molecular (etanol o metanol) y con la ayuda de un catalizador (NaOH o KOH). Uno de los problemas principales del biodiesel es su limitada vida útil, por su perfil de ácidos grasos que tienden a degradarse con el paso del tiempo. El objetivo de este estudio fue realizar el estudio de estabilidad en almacenamiento del biodiesel obtenido de cinco aceites vegetales. Se utilizó un diseño experimental de parcelas divididas, bajo dos condiciones ambientales (24°C y 77% HR) y (45°C y 93% HR) y dos repeticiones. Cada tratamiento se evaluó a los 0, 15, 30 y 45 días. Se hizo un análisis de ANDEVA ($P < 0.05$) y una separación de medias ajustadas Tukey. Los análisis químicos realizados fueron: índice de acidez, índice de peróxidos y valor de ácido tiobarbitúrico (TBA), mientras que se realizó un análisis físico de color ($L^*a^*b^*$). Al finalizar los 45 días de estudio todos los biodiesel presentaron cambios significativos en los valores de las variables evaluadas en cada ambiente específico. Los biodiesel de palma, higuierilla y piñón mostraron el mismo comportamiento en los dos ambientes evaluados para el parámetro de índice de acidez ASTM D6751. En los dos ambientes evaluados el biodiesel que presentó la mejor estabilidad fue el de palma africana, seguido por la higuierilla que presentó buena estabilidad oxidativa, pero un alto valor de acidez y por consiguiente, tuvo una vida útil de 45 días con respecto a este parámetro en las condiciones ambientales de Zamorano.

Palabras clave: transesterificación, vida útil, índice de acidez, peróxidos, ácido tiobarbitúrico.

CONTENIDO

Portadilla	i
Autoría	ii
Página de firmas	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Resumen	vi
Contenido	vii
Índice de cuadros	ix
Índice de figuras	x
Índice de anexos	xii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. General	2
1.1.2. Específicos	2
2. REVISIÓN DE LITERATURA	3
2.1. ASPECTOS GENERALES DEL BIODIESEL	3
2.1.1. Características del biodiesel	4
2.2. VIDA ÚTIL	4
2.2.1. Estabilidad oxidativa	5
2.2.2. Ácidos grasos libres	6
2.2.3. Valor de TBA	8
3. MATERIALES Y MÉTODOS	9
3.1. LOCALIZACIÓN DEL ESTUDIO	9
3.2. MATERIALES	9
3.3. MÉTODOS	9
3.3.1. Obtención de materia prima (soya, palma y maíz)	9
3.3.2. Extracción química de aceites (piñón e higuera)	10
3.3.3. Elaboración del biodiesel	12
3.3.4. Diseño experimental	13
3.3.5. Análisis de estabilidad durante almacenaje	14
3.3.6. Análisis estadístico	18
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
4.1. CALIDAD DE MATERIA PRIMA	19
4.2. EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAJE	21
4.2.1. Índice de acidez	21
4.2.2. Índice de peróxidos	23

4.2.3. Valor de TBA.....	25
4.2.4. Análisis de color.....	27
4.3. COMPARACIÓN ENTRE AMBIENTES	32
4.3.1. Índice de acidez.....	32
4.3.2. Índice de peróxidos	33
4.3.3. Valor de TBA.....	34
4.3.4. Análisis de color.....	35
5. CONCLUSIONES	38
6. RECOMENDACIONES	39
7. BIBLIOGRAFÍA	40
8. ANEXOS	42

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1.	Análisis de calidad de materia prima.....	20
2.	Cambios en valor de acidez de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.....	32
3.	Cambios en valor de peróxidos de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.....	33
4.	Cambios en valor de TBA de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.....	34
5.	Cambios en valor L* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados	35
6.	Cambios en valor a* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.....	36
7.	Cambios en valor b* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Reacciones implicadas en la transesterificación.....	4
2. Etapas de la oxidación de lípidos.....	6
3. Reacción de saponificación.....	7
4. Diagrama de flujo de extracción de piñón e higuera.....	12
5. Cambios en valor de acidez del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	22
6. Cambios en valor de acidez del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	22
7. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	24
8. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	25
9. Cambios en valor de TBA del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	26
10. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	27
11. Cambios en valor L* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	28
12. Cambios en valor L* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	28
13. Cambios en valor a* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	29
14. Cambios en valor a* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	30

15.	Cambios en valor b^* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.....	31
16.	Cambios en valor b^* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.....	31

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo	Página
1. Especificaciones del biodiesel.....	43
2. Condición ambiental de Zamorano durante el estudio.....	44
3. Gráficas del comportamiento ambiental de Zamorano.....	45
4. Perfil de ácidos grasos de los aceites evaluados	46
5. Índice de acidez de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	47
6. Índice de acidez de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	48
7. Índice de peróxidos de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	49
8. Índice de peróxidos de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	50
9. Valor de TBA de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	51
10. Valor de TBA de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	52
11. Valor L* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	53
12. Valor L* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	54
13. Valor a* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	55
14. Valor a* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	56
15. Valor b* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa.....	57
16. Valor b* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa.....	58

1. INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al diesel fósil, pero obtenido a partir de productos renovables, como los aceites vegetales (soya, palma, piñón, higuera, girasol, colza, etc.) y las grasas animales, que son utilizados como sustitutos del gasóleo, que puede ser usado puro B100, o mezclado con diesel de petróleo en diferentes proporciones. El más común, (el B20), tiene 20% de biodiesel y 80% de diesel. La producción de combustibles alternativos de los fósiles a partir de sustancias renovables adquirió en los últimos años un relevante impulso a escala mundial. Las motivaciones han sido, entre otras, el inevitable agotamiento de los fósiles en un lapso relativamente corto considerado a escala histórica, las periódicas crisis del petróleo y/o alza de precios, el denominado efecto invernadero provocado por la acumulación de anhídrido carbónico en la atmósfera.

Sin embargo, en la actualidad se está generando una gran controversia sobre la producción de biodiesel, debido a que se dice estar atentando contra la seguridad alimentaria del mundo, al destinar gran cantidad de materia prima para su elaboración, generando una escasez de alimentos tanto para consumo humano, como para consumo animal. Por tal razón, se está investigando en otras fuentes o cultivos alternativos generadores de materia prima. En el presente estudio se incluyeron dos cultivos alternativos, piñón (*Jatropha curcas*) e higuera (*Ricinus communis*), debido a la fácil adaptabilidad de estos cultivos a condiciones extremas de suelo y clima, los mismos que en el ámbito local son considerados como malezas de poco valor nutricional y comercial.

En Honduras, existen dos entidades productoras de biodiesel, la Corporación Dinant y Aquafinca. La Corporación Dinant, se encuentra produciendo biodiesel a partir del aceite de palma (*Elaeis guineensis*), mientras que Aquafinca lo hace a partir del aceite de tilapia (*Oreochromis sp*). La producción de estas dos compañías está enfocada para mover la flota de transportes de carga de sus empresas.

En la Escuela Agrícola Panamericana, El Zamorano, el primer estudio relacionado con este tema fue desarrollado en el año 2006, el cual se enfocó en la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol usado recolectado del comedor estudiantil de la institución. Actualmente, el interés por estudios sobre el tema está tomando un auge considerable. Es de esta forma que para el año 2007 se desarrollaron varios proyectos investigativos relacionados con biocombustibles, tales como: análisis de rentabilidad, estudio de rendimiento, caracterización física y química.

Este estudio analizó el comportamiento en almacenamiento del biodiesel obtenido a partir de cinco aceites como materia prima (soya, palma africana, maíz, piñón e higuierilla), el mismo que fue el complemento de los estudios antes mencionados. Asimismo, en este estudio se espera identificar el aceite más estable bajo las condiciones ambientales de Zamorano y bajo condiciones extremas de temperatura y humedad relativa.

El biodiesel al estar elaborado a partir de aceites vegetales o grasa animal, tiende a degradarse con el paso del tiempo por varios factores, tales como: humedad relativa, temperatura, luz o por la misma naturaleza del lípido. En el proceso de la transesterificación todas las propiedades del aceite o grasa como tal, son transferidas al biodiesel, de esta manera, el biodiesel sigue las mismas etapas de degradación que hubiese seguido la materia prima originaria. Los posibles caminos de degradación del biodiesel son: la autooxidación, oxidación secundaria, formación de ácidos grasos libres (AGL), cambios en color, entre otros. Todos estos eventos traen consigo importantes efectos negativos en todos los motores que funcionan a base de diesel.

La Escuela Agrícola Panamericana, El Zamorano, como líder en el campo de la educación agrícola tiene la obligación de demostrar a la sociedad que está al día con los avances del mundo actual. Entonces, el tema de la energía renovable es algo aparentemente nuevo para nuestros países en vías de desarrollo, es por tal razón que la EAP tiene la misión de ser pionero en este campo, siendo base importante de todos los estudios que se puedan realizar con respecto a este tema.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. General

- Evaluar la estabilidad durante almacenamiento del biodiesel obtenido de cinco aceites vegetales: soya (*Glycine max*), palma africana (*Elaeis guineensis*), maíz (*Zea mays*), higuierilla (*Ricinus communis*) y piñón (*Jatropha curcas*).

1.1.2. Específicos

- Determinar la calidad inicial de cinco aceites vegetales y su biodiesel.
- Evaluar los cambios en la formación de AGL, índice de peróxidos, valor de TBA y color del biodiesel a partir de los cinco aceites durante 45 días.
- Evaluar la estabilidad de los cinco biodiesel bajo condiciones de deterioro acelerado, en comparación de las condiciones ambientales normales de Zamorano.

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 ASPECTOS GENERALES DEL BIODIESEL

El biodiesel es un biocombustible líquido producido a partir de los aceites vegetales y grasas animales, siendo la colza, el girasol y la soja las materias primas más utilizadas para este fin. Las propiedades del biodiesel son prácticamente las mismas que las del gasóleo de automoción en cuanto a densidad y número de cetano. Además, presenta un punto de inflamación superior. Por todo ello, el biodiesel puede mezclarse con el gasóleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan éstos convenientemente (García y García, 2006).

La ASTM (*American Society for Testing and Material Standard*) describe al biodiesel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión. Sin embargo, los ésteres más utilizados, son los de metanol y etanol (obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceites vegetales o grasas animales o de la esterificación de los ácidos grasos) debido a su bajo costo y sus ventajas químicas y físicas (Miliarium, 2004).

(Wikipedia, 2007), señala que la fuente de aceite vegetal suele ser aceite de colza, ya que es una especie con alto contenido de aceite, que se adapta bien a los climas fríos. Sin embargo existen otras variedades con mayor rendimiento por hectárea, tales como la palma, piñón, higuera, sacha inchi, etc. También se pueden utilizar aceites usados (por ejemplo, aceites de fritura), en cuyo caso la materia prima es muy barata y, además, se reciclan lo que en otro caso serían residuos.

El proceso de elaboración del biodiesel está basado en la llamada transesterificación de los glicéridos (Figura 1), utilizando catalizadores. Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales son triglicéridos, es decir tres cadenas moleculares largas de ácidos grasos unidas a un alcohol trivalente, el glicerol. Si el glicerol es reemplazado por metanol, se obtienen tres moléculas más cortas del ácido graso metiléster. El glicerol desplazado se recupera como un subproducto de la reacción. Por lo tanto en la reacción de transesterificación, una molécula de un triglicérido reacciona con tres moléculas de metanol o etanol para dar tres moléculas de monoésteres y una de glicerina o glicerol y éste con el objeto de ser vendido en el mercado internacional debe ser refinado para llegar a la calidad del glicerol técnico o, con una posterior destilación, a la del glicerol medicinal (99,8%) (SAGPyA, 2007).

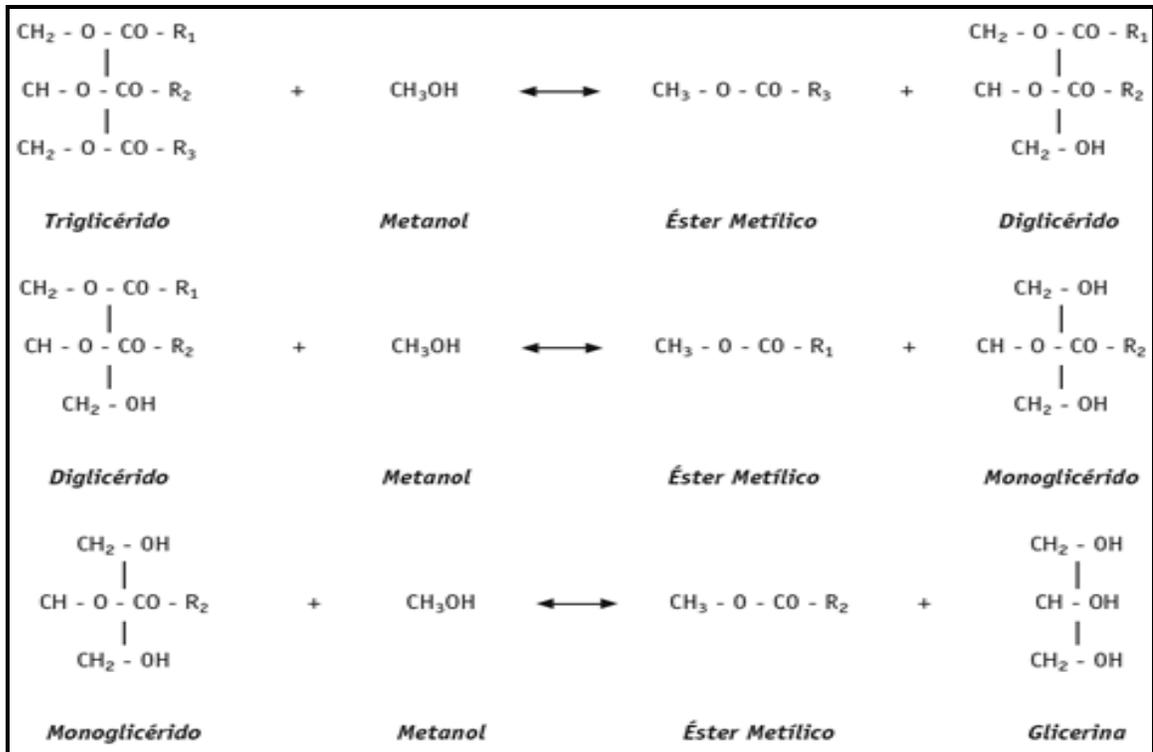


Figura 1. Reacciones implicadas en la transesterificación.

Fuente: VIRTUAL PRO, 2007.

2.1.1. Características del biodiesel.

Las propiedades del biodiesel comercial dependen tanto del proceso de fabricación como de la naturaleza de los lípidos a partir de los cuales se ha producido. El (Anexo 1) presenta algunas de las especificaciones para el uso de biodiesel. El biodiesel en función de la naturaleza de la fuente, animal o vegetal, proporcionará unas características particulares al nuevo combustible (VIRTUAL PRO, 2007).

2.2. VIDA ÚTIL

La vida útil del producto, se refiere a la estabilidad o inestabilidad que tiene el producto durante el tiempo. En lo referente al tiempo de duración, los expertos recomiendan que el biodiesel deba ser consumido dentro del año de producción para asegurar el mantenimiento de las cualidades del combustible. Las condiciones de almacenamiento deben ser adecuadas: sin exposición a la luz, sin contacto con el aire (es decir, en envases llenos y cerrados), sin contacto con la humedad y de ser posible a temperaturas no superiores a los 20°C. De preferencia, sin embargo, el biodiesel no se debe almacenar por largos períodos de tiempo, y por lo tanto los niveles de producción deben ser establecidos en función a la demanda (Castro et al., 2007).

El biodiesel requiere una logística de almacenamiento por su calidad de hidrófilo y degradable (más que el diésel común). Su tiempo de vida útil aún está en duda; algunos

dicen que es de apenas unos meses (6), y otros aseguran que llega a 10 años o más, dependiendo de la manipulación y almacenamiento (Córdova, 2006).

Los expertos industriales recomiendan que el biodiesel se use dentro del año para asegurar que se mantenga la calidad del combustible. El tiempo de almacenamiento no afecta la distribución de biodiesel dada la logística de su producción. El biodiesel generalmente no se almacena durante mucho tiempo. Los índices y niveles de producción se establecen para cubrir la demanda. Esto es una ventaja que proporcionan los combustibles renovables como el biodiesel que no puede ser compartida por los combustibles fósiles. En general, los procedimientos comunes de manejo y almacenamiento usados para diesel de petróleo pueden usarse para biodiesel. El combustible deberá ser almacenado en un lugar oscuro, limpio y seco. Los materiales aceptables para el almacenamiento incluyen aluminio, acero, polietileno fluorinado, polipropileno fluorinado y teflón. Se deberán evitar cobre, bronce, plomo, lata y cinc (SoyTech S.A., 2006).

2.2.1. Estabilidad oxidativa

En el caso del biodiesel por tratarse de ésteres metílicos de ácidos grasos, éstos son susceptibles a las reacciones de oxidación; es decir, a la acción del oxígeno sobre las insaturaciones de los ácidos grasos. Por tanto, esta autooxidación, será favorecida a medida que aumente la concentración de ácidos grasos insaturados (esteárico, oleico, linoléico y linolénico). Los más insaturados necesitan menos tiempo para absorber la misma cantidad de oxígeno y por consiguiente se oxidan más rápido. Otros factores coadyuvantes son: la temperatura, actividad de agua, presencia de peróxidos y ácidos grasos libres, metales divalentes, etc.) (Universidad Mayor de San Andrés, 2007).

Como resultado de la autooxidación se forman hidroperóxidos, muy reactivos descomponiéndose en una gama muy amplia de sustancias, entre las cuales se encuentran polímeros de alto peso molecular, con la consiguiente formación de gomas y sedimentos. La estabilidad del biodiesel es un factor importante cuando es almacenado por tiempos prolongados (Universidad Mayor de San Andrés, 2007).

La oxidación de lípidos causa el deterioro de la calidad de los aceites vegetales y sus derivados. La oxidación es una de las principales causas no microbiológicas de deterioro de los aceites. La velocidad de la oxidación aumenta a medida que las insaturaciones son mayores en el ácido graso. El desarrollo rápido de olores rancios crece más en los ácidos grasos poliinsaturados (Ω -3, Ω -6) (Norman, 1983).

La oxidación del aceite puede ser catalizada por:

1. Temperatura. La temperatura es un agente catalítico en cualquier reacción química. Siempre un aumento en la temperatura implica un aumento en la velocidad de reacción.
2. Luz. La radiación, en particular la ultravioleta promueve la formación de radicales libres que representa la etapa inicial de la reacción de autooxidación.

3. Iones Metálicos. Los iones metálicos, en particular hierro y cobre, catalizan la reacción de oxidación.
4. Disponibilidad de Oxígeno. Resulta evidente que la oxidación se presentará en mayor o menor grado según la cantidad de oxígeno presente.

Al igual, el método de extracción puede jugar un papel importante en el proceso de la reacción oxidativa. En los países desarrollados, se emplea un método de extracción por prensa al frío para contrarrestar el efecto de la temperatura y la luz durante el proceso. De acuerdo a los mecanismos de reacción, la velocidad de la oxidación puede ser alta dependiendo del nivel de radicales libres que se encuentran en la etapa de propagación (Soto, 1999).

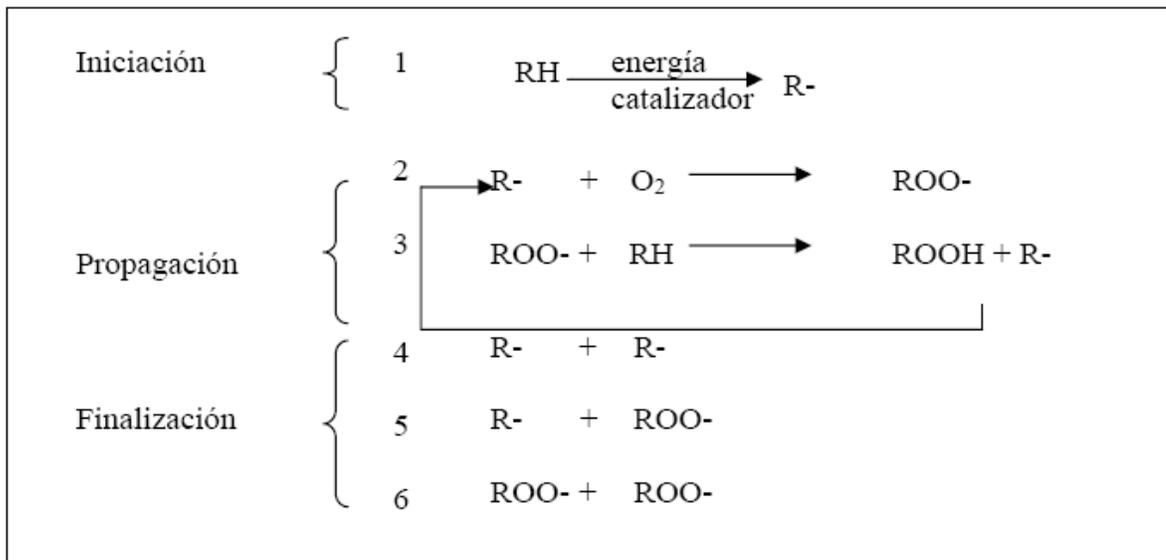


Figura 2. Etapas de la oxidación de lípidos.
Fuente: Badui, 1995.

Por su parte, el índice de peróxidos mide el estado de oxidación inicial de un aceite, se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kilo de grasa. Los peróxidos o compuestos de oxidación inicial se originan si la aceituna se maltrata, si el aceite no se protege de la luz y el calor o no se guarda en envases adecuados, como consecuencia de ello, a mayor índice de peróxidos menor será la capacidad antioxidante de un aceite (CERESPAIN, 2001).

2.2.2. Ácidos grasos libres

En la transesterificación hay que usar un exceso de lejía (NaOH) para convertir los AGL en jabones, que se depositan hasta la capa de subproductos. Esa capa, que suele llamarse "capa de glicerina", a veces tiene más jabón que glicerina. En la transesterificación la cantidad básica de lejía (NaOH) actúa como catalizador. La lejía rompe los enlaces de los ésteres y el alcohol se hunde hasta el fondo, quedando una cadena de ácido graso. El metanol y el etanol se unen a la cadena con más facilidad que la glicerina y eso evita que

la glicerina vuelva a unirse a la cadena. El resultado es que se forma un nuevo éster donde el metanol (o el etanol) sustituye a la glicerina (Addison, 2004).

Un exceso de la cantidad de lejía (NaOH) sigue rompiendo los enlaces de los ésteres, incluso los del biodiesel. Si sobra mucha lejía rompe los enlaces del biodiesel. Algunos de esos enlaces se unen a la lejía y forman jabón, pero otros se unen a una molécula de agua y forman nuevos AGL que quedan disueltos en el biodiesel. Esa formación excesiva de AGL se llama "acid number" en el ASTM de EE.UU. y en otros estándares nacionales de calidad. Es inevitable que se formen algunos AGL; si sobra lejía se forman muchos más de lo normal. Los ácidos grasos libres son electrolitos disueltos que aceleran los efectos de oxidación, es decir, la corrosión. Se forman sales de ácidos grasos y otros compuestos orgánicos. Tipos de daño: Corrosión del equipo de inyección, obturación del filtro y formación de depósitos. El máximo valor permitido por la ASTM D 6751 es (0.5 mg KOH/g muestra) (Addison, 2004).

La utilización de álcalis, que como se ha comentado es la opción más utilizada a escala industrial, implica que los glicéridos y el alcohol deben ser anhidros (<0,06 % v/v) para evitar que se produzca la saponificación. Además, los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen también jabones (VIRTUAL PRO, 2007).

De esta manera las reacciones secundarias que se pueden dar son las siguientes:

- Reacción de saponificación
- Reacción de neutralización de ácidos grasos libres
- El triglicérido reacciona con el catalizador básico, consumiendo éste, en presencia de agua dando lugar a la formación de jabones (reacción de saponificación), tal y como se puede ver en la figura 3.

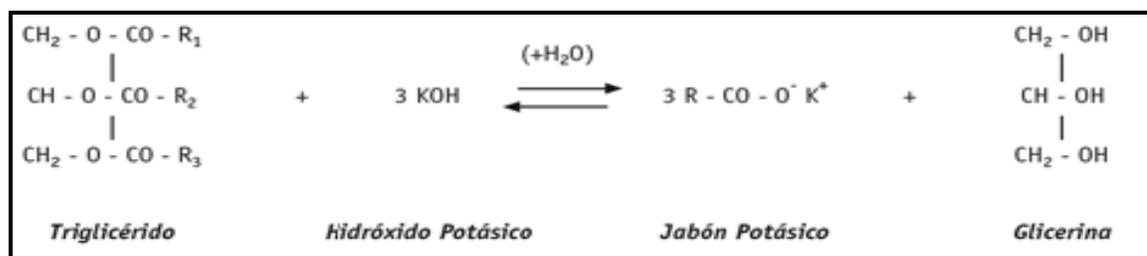


Figura 3. Reacción de saponificación.

Fuente: VIRTUAL PRO, 2007.

Como se ha explicado anteriormente uno de los mayores problemas en la estabilidad es la formación de hidroperóxidos. La estabilidad del biodiesel almacenado debe ser comprobada monitoreando el número de ácido, viscosidad e índice de peróxidos (Universidad Mayor de San Andrés, 2007).

2.2.3. Valor de TBA

La prueba de ácido tiobarbitúrico (TBA), es una de las técnicas más utilizadas para medir el incremento de productos secundarios de oxidación. El TBA se considera una técnica relativamente simple y presenta una elevada correlación con los resultados de la evaluación sensorial. Este método se basa en la reacción de una molécula de malonaldehído con 2 moléculas de TBA para formar un complejo coloreado malonaldehído-TBA, que puede ser cuantificado. Las limitaciones que se han señalado a esta técnica son que es poco sensible a bajas concentraciones de malonaldehído, además otras sustancias pueden reaccionar (sustancias reactivas al TBA) como sacáridos y otros aldehídos lo que puede interferir con la reacción malonaldehído-TBA. De igual forma el malonaldehído puede reaccionar con las proteínas encontrándose menores niveles a los que corresponden con la oxidación presente. Esta técnica se considera especialmente útil cuando se requiere determinar el incremento de la oxidación en el tiempo (Navarro, 2004).

Asimismo, se puede analizar el deterioro a causa de la oxidación en el aceite por medio de la Absorbancia o medida espectrofotométrica en el ultravioleta (UV): son indicadores de la presencia de un aceite de compuestos de oxidación complejos, distintos de los peróxidos. Se expresa mediante un coeficiente conocido como K_{270} . Se originan por una mala conservación o por modificaciones inducidas por los procesos tecnológicos. Por tanto a mayor K_{270} menor será la capacidad antioxidante de un aceite (CERESPAIN, 2001).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. LOCALIZACIÓN DEL ESTUDIO

Este estudio se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Análisis de Alimentos de Zamorano (LAAZ), ubicado en el Valle del Yeguaré, Departamento de Francisco Morazán, a 32 km al Este de Tegucigalpa, Honduras; con una altura de 800 msnm, una temperatura promedio anual de 24°C.

3.2. MATERIALES

Cinco aceites vegetales como materia prima:

Refinados

- Soya (*Glycine max*).
- Palma (*Elaeis guineensis*).
- Maíz (*Zea mays*).

Crudos

- Higuierilla (*Ricinus communis*).
- Piñón (*Jatropha curcas*).

3.3. MÉTODOS

3.3.1. Obtención de materia prima (soya, palma y maíz)

Para la elaboración del biodiesel se ocuparon cinco fuentes de aceite como materia prima: soya, palma africana, maíz, higuierilla y piñón, los mismos que fueron obtenidos de la siguiente manera:

Aceite de soya

El aceite se adquirió a través del Puesto de Ventas de Zamorano de la marca SABEMAS, el mismo que tenía TBHQ (t-butilhidroxiquinona) como antioxidante, citado en su etiqueta nutricional y con fecha de expiración en mayo del año 2008. De la misma forma,

se realizaron los respectivos análisis de calidad pertinentes antes de llevarlo al proceso de transesterificación: ácidos grasos libres, índice de peróxidos, valor de TBA y color.

Aceite de palma africana

El aceite de palma fue donado por la Corporación Dinant, ubicada en Tocoa, La Ceiba – Honduras, este aceite era nuevo y a su vez RBD (Refinado, Blanqueado y Desodorizado). Asimismo, se le realizaron las mismas pruebas de calidad antes mencionadas para su futura utilización.

Aceite de maíz

El aceite de maíz se obtuvo mediante la compra en un supermercado de Tegucigalpa, Honduras de la marca CORN OIL. El mismo que no citaba en su etiqueta nutricional la adición de algún tipo de antioxidante y tenía una fecha de expiración en noviembre del año 2007. Posteriormente se llevó a cabo el respectivo análisis de calidad.

3.3.2. Extracción química de aceites (piñón e higuera)

Reactivos

- Dietil éter (CHROMASOL V[®], grado HPLC, 99.9% (libre de inhibidores)).
- Hidróxido de sodio (NaOH).

Equipo

- Procesadora de alimentos (Cuisinart[®] Pro Custom 11TM).
- Campana evaporadora de gases (Labconco Protector Laboratory Hood).
- Soxhlet.
- Balón de destilación.
- Centrífuga modelo IEC K, 115 Volts, 7 amps, 60 Hz., 3/4 hp.
- Erlenmeyers.
- Papel filtro.

Procedimiento

Extracción de aceite de piñón

Las semillas de piñón fueron donadas por el Proyecto AGROIPSA, ubicado en Choluteca, Honduras, quien por su parte está montando un proyecto relacionado con el piñón para fines de biocombustibles.

Debido a que el Laboratorio de Análisis de Alimentos de Zamorano (LAAZ) no cuenta con un extractor piloto de aceite, se recurrió al método de extracción química con dietil éter como solvente y el aparato Soxhlet para destilar y recuperar el solvente. Como el Soxhlet no tenía la capacidad suficiente para destilar la cantidad de aceite que se

necesitaba (500 gramos aprox.), se decidió acelerar el proceso dejando en reposo las muestras (30 gramos) previamente maceradas de semilla envueltas en papel filtro junto con el solvente dentro de los erlenmeyers (2000 ml) sellados cuidadosamente para evitar la volatilización del solvente durante 24 horas, dentro de la campana evaporadora de gases, luego se tamizó la solución aceite-solvente y finalmente se realizó el tamizado para su destilación y recuperación del solvente.

Seguidamente, una vez recuperado el solvente se llegó a obtener el aceite crudo, el cual poseía remanentes de sólidos que no pudieron ser separados al momento del filtrado. Entonces, se decidió realizar un nuevo filtrado al vacío y secado en horno a 105°C por 2 horas para tratar de obtener un aceite puro y libre de humedad. Luego se procedió a realizar la prueba de acidez, dando como resultado 8.1% de ácidos grasos libres (% AGL), la cual no es aceptada por las normas internacionales reguladoras del biodiesel, máximo permisible para materia prima (1% ASTM D6751). Finalmente, se realizó una neutralización de este aceite con hidróxido de sodio (NaOH 0.15 N). La neutralización dio origen a la formación de jabón (oleato de sodio) ya que los ácidos grasos libres del aceite reaccionaron con la base, el cual fue separado del aceite mediante un lavado con agua y posteriormente centrifugado a 3000 rpm por 20 min para separar las dos fases por diferencia de densidades, llegando a obtener una acidez final del 2%, la cual indica que no cumple con el parámetro establecido por la ASTM D6751, pero debido a la escasez de materia prima no se pudo seguir neutralizando y así se llegó a evitar las mermas por la formación de jabón y se dio paso a la elaboración del biodiesel.

Extracción de aceite de higuera

Las semillas de higuera fueron recolectadas de los alrededores de Zamorano y luego se procedió al descascarillado a mano. Una vez con las semillas descascarilladas se siguió con el mismo procedimiento del piñón. Se obtuvo el aceite con una acidez inicial del 11%, a la cual se neutralizó con hidróxido de sodio y centrifugado para bajar la acidez al 2%. Finalmente, se dio origen al procesamiento del biodiesel.



Figura 4. Diagrama de flujo de extracción de aceite de piñón e higuierilla.

3.3.3. Elaboración del biodiesel

Reactivos

- Metanol grado reactivo (062A-BS).
- Hidróxido de potasio (KOH), pellets, 99.99% semiconductor grade.
- Agua destilada.

Equipo

- Balanza analítica, Mettler, AE200.
- Beakers.
- Papel aluminio (ALUNASA FOIL 200SQ FT).
- Hornilla (Fisher Scientific®).
- Agitador magnético.
- Termómetro.
- Balones separadores, 500 ml PYREX No 6404.
- Horno 105°C (Fisher Scientific® Isotemp oven).
- Soportes.

Procedimiento

El proceso de transesterificación fue llevado a cabo por el método tradicional de catálisis básica y por tandas de 250g de aceite.

En primera instancia se pesaron las muestras de aceite (soya, palma, maíz, higuera y piñón). Luego se procedió a preparar el metóxido de potasio (MeKOH). Se pesó el alcohol (metanol) relacionándolo con el peso molecular de cada aceite, a una relación molar de 6:1, es decir, por cada mol de aceite se aplicó seis de metanol (CH_3OH). Esto se hizo con la finalidad de tener un exceso de alcohol para que la reacción sea a favor del producto (biodiesel). “Un valor muy alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres” (VIRTUAL PRO, 2007).

El alcohol previamente pesado fue mezclado con 1% (relacionado con la cantidad de muestra) de hidróxido de potasio (KOH) y se agitó constantemente hasta que los pellets de KOH se disolvieron por completo.

Las muestras de aceite fueron calentadas a 50°C , se añadió el metóxido de potasio al aceite previamente calentado. Se dejó reaccionando durante 60 min a esa temperatura, tapado con papel aluminio y en constante cinética ayudado por un agitador magnético. Se monitoreó cuidadosamente la temperatura evitando que alcanzara la temperatura de volatilización del metanol (65°C).

Después de los 60 minutos de reacción se realizó la decantación de la glicerina o glicerol en los balones decantadores, se dejó en reposo durante 60 min para la separación de las fases por diferencia de densidades: fase superior (biodiesel o metil éster) y fase inferior (glicerina o glicerol). No se presenció visualmente la formación de la interfase (jabón). A los 60 min de reposo, se llevó a cabo la decantación de la glicerina. Seguidamente, se hizo el lavado del biodiesel con agua a 80°C (1/3 de la cantidad inicial de aceite) y también se dejó en reposo durante 60 min para luego decantarlo. El lavado se realizó con la finalidad arrasar con el resto de los remanentes de KOH y metanol que no pudieron formar parte del proceso de transesterificación.

Finalmente, después del lavado se procedió al secado del biodiesel en horno a 105°C , durante 2 horas, para evaporar el remanente de agua que pudo haber quedado en suspensión.

Almacenaje del biodiesel

Los biodiesel fueron almacenados en dos ambientes para su respectivo estudio: ambiente normal (24°C y 77% humedad relativa promedio) y ambiente controlado (incubadora) o acelerado (45°C y 93% humedad relativa). Los dos ambientes estaban con ausencia de luz (cada muestra fue almacenada en un erlenmeyer recubierto con papel aluminio). El ambiente normal fue monitoreado constantemente con un medidor de temperatura y humedad relativa (Anexo 2 y 3).

3.3.4. Diseño experimental

Se utilizó el diseño de parcelas divididas, con dos tratamientos (dos ambientes y cinco aceites) y con dos repeticiones:

Parcela principal (ambientes): normal (24°C y 77% HR) y controlado (45°C y 93% HR).

Subparcelas (aceites): soya, maíz, palma, higuera y piñón

Se realizó un estudio de medidas repetidas en el tiempo expresado en días (0, 15, 30 y 45) y se utilizó un total 20 unidades experimentales. Las variables dependientes analizadas fueron: índice de acidez (IA), índice de peróxidos (IP), valor de ácido tiobarbitúrico (TBA) y color.

3.3.5. Análisis de estabilidad durante almacenaje

Ácidos grasos libres crudos y refinados (AOAC) 940.28 (1995)

Aceites crudos (AOAC) 940.28

Este método para aceites crudos se utilizó para las materias primas alternativas y biodiesel higuera y piñón ya que por falta de equipos adecuados no se pudo realizar el refinamiento completo.

Reactivos

- Solución de NaOH 0.1 N.
- Alcohol neutralizado.
- Solución de NaOH 0.25 N.
- Indicador de fenolftaleína al 1% (p/v) en metanol neutralizado.

Equipo

- Bureta 25ml.
- Erlenmeyer 125 ml.
- Agitador magnético.
- Hornilla (Fisher Scientific®).
- Soporte.

Procedimiento

1. Se pesó 7.05 g de aceite y/o biodiesel bien homogenizado y mezclado en un frasco o botella de 250 ml o 4 oz. Se adicionó 50 ml de alcohol, el mismo que fue neutralizado adicionando 2 ml de fenolftaleína y con suficiente solución de NaOH 0.1 N para tener un ligero color rosado permanente.
2. Se tituló la muestra con NaOH al 0.25 N agitando vigorosamente hasta que un color permanente ligeramente rosado se formara y persistiera durante más de 1 min. Se reportó el % de ácidos grasos libres expresados como ácido oleico, los ml de NaOH 0.25 N usados para la titulación correspondieron a este % de ácidos grasos libres.

Aceites refinados (AOAC) 940.28

El método para aceites refinados se utilizó para los tres aceites y biodiesel restantes, soya, palma y maíz.

1. Se colocó 50 ml de alcohol en un recipiente seco y limpio de 150 ml, adicionando a este alcohol algunas gotas de aceite y 2 ml de fenolftaleína. Se colocó el recipiente en agua a 60-65 °C hasta que se caliente y se adicionó suficiente cantidad de NaOH 0.1 N para desarrollar un color rosado ligero.
2. Se pesó 56.4 g de aceite y/o biodiesel en el alcohol neutralizado y se tituló con NaOH 0.1 N, calentándolo ocasionalmente y agitándolo violentamente hasta que el mismo color rosado aparezca en el sobre nadante del recipiente con el alcohol y la muestra. Se multiplicó los ml de NaOH al 0.1 N por 0.05 y se reportó como ácidos grasos libres expresados como ácido oleico.
3. Los ácidos grasos libres se expresaron en términos de acidez (mg KOH necesario para neutralizar 1g de muestra).

Cálculos:

$$\text{Valor de acidez} = \% \text{ ácidos grasos libres (como oleico)} * 1.99.$$

Determinación de índice de peróxidos (AOCS Cd 8-53)

El índice de peróxidos mide los peróxidos o hidropéroxidos producidos en la fase inicial del enranciamiento y que posteriormente se llegan a degradar a otras sustancias. El método cuantifica todas las sustancias que oxidan al yoduro de potasio y se expresa como miliequivalentes de peróxido por kg de muestra. Se aplica a cualquier grasa o aceite, pero si se trata de otros productos habrá que extraerle al menos 5 g de grasa para hacer el análisis.

Reactivos

- Solución de ácido acético (glacial) – cloroformo (Cloroformo 99.9% A. C. S grado HPLC): se preparó la solución con tres volúmenes de ácido acético y dos volúmenes de cloroformo.
- Solución saturada de yoduro de potasio: se disolvió el KI en agua hirviendo procurando que haya un exceso de KI sólido en el fondo.
- Soluciones estándares de tiosulfato de sodio 0.1 N y 0.01 N (preparado a partir de la dilución 0.1 N diluyendo con agua recién hervida fría).
- Solución de almidón al 1%.

Equipo

- Bureta de 25 ml.
- Erlenmeyer de 250 ml.
- Agitador magnético.

- Hornilla (Fisher Scientific®).
- Campana evaporadora de gases (Labconco Protector Laboratory Hood).
- Soporte metálico.

Procedimiento

Se utilizó este mismo método para todos aceites y/o biodiesel.

1. Se pesó aproximadamente 5 g de muestra en un erlenmeyer de 250 ml.
2. Se adicionó 30 ml de solución de ácido acético – cloroformo y se agitó hasta disolver la muestra.
3. Se agregó 0.5 ml de solución de KI saturada.
4. Luego se agitó alrededor de un minuto y se adicionó 30 ml de agua destilada.
5. Se tituló la muestra lentamente con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N agitando vigorosamente hasta que se pierda el color amarillo.
6. Se adicionó 1 ml de solución de almidón y se continuó con la titulación agitando hasta perder el color azul.
7. En caso de que alguna muestra utilizara menos de 0.5 ml de tiosulfato de sodio 0.1 N, se repitió la titulación con solución al 0.01 N.
8. Se corrió por duplicado blancos con agua destilada, los cuales tenían que emplear \leq 0.1 ml de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Este valor se restó del resultado obtenido de la titulación de la muestra.
9. Se realizó los cálculos de índice de peróxido con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de peróxidos (meq O}_2\text{/kg)} = S * N * 1000/\text{g muestra.}$$

Donde;

S = ml de tiosulfato de sodio utilizado para titular la muestra (corregido por los blancos)

N = Normalidad de la solución de tiosulfato usada (0.1 N ó 0.01 N).

Determinación del valor de TBA (ácido tiobarbitúrico) AOCS Cd 19-20

El mismo método fue utilizado para todos los aceites y/o biodiesel.

Este método mide un producto secundario de la oxidación de grasas: el malonaldehído, que al reaccionar con el ácido tiobarbitúrico (TBA) produce un compuesto coloreado cuya absorbancia se mide a 530 nm y que se correlaciona directamente a la concentración del malonaldehído en la muestra.

Reactivos

- Solución de tiobarbitúrico: se pesó 200 mg de ácido 2, tiobarbitúrico (mínimo 98% Sigma-Aldrich 99) y se disolvió en 100 ml de 1-butanol (99.8% grado HPLC). Se dejó la solución durante una noche, luego se filtró para remover sustancias insolubles;

Equipo

- Espectrofotómetro (Spectronic 20; Milton roy Company).
- Balones aforados de 25 y 100 ml.
- Tubos de ensayo.
- Agitador Vortex (Fisher Scientific®; Touch Mixer Model 231).
- Gradilla.
- Pipetas volumétricas de 5 ml.
- Bulbo.

Procedimiento

1. Se pesó de 50 a 200 mg de muestra en un balón volumétrico de 25 ml.
2. Se Disolvió la muestra con un poco de 1-butanol y luego se llevó a volumen de 25 ml con 1-butanol.
3. Seguidamente se transfirió 5 ml de la solución de muestra a un tubo seco y se añadió 5 ml de TBA, para luego taparlo y agitarlo bien.
4. Se colocó el tubo en baño a 95°C durante 2 hrs, después se removió el tubo y se enfrió con agua corriente por 10 min. Hasta temperatura ambiente.
5. Se midió la absorbancia de la muestra en espectrofotómetro a 530 nm. Usando agua destilada en el tubo de referencia como blanco.
6. Se calculó el valor de TBA expresados en (mg Malonaldehído/kg muestra) con la siguiente fórmula:

$$\text{Valor de TBA} = 50 * (A - B)/M).$$

Donde;

A = Absorbancia de la muestra.

B = Absorbancia del blanco (agua destilada).

M = peso de la muestra utilizada en mg.

Análisis de color

Equipo

- Colorflex HunterLab®. Método ASTM D1500.

Procedimiento

Se calibró el calorímetro, usando el color blanco y el negro. Luego, se colocó la muestra de aceite y/o biodiesel en el recipiente recomendado para fluidos.

Finalmente, se corrió la muestra por el colorflex, el cuál proyectaba los resultados a través de la computadora. Los resultados mostrados estaban clasificados en letras de L* (L 100= blanco y L0= negro), a* (+60a= rojo y -60a= verde) y b* (+60b= amarillo y -60b= azul).

3.3.6. Análisis estadístico

Se realizó un ANDEVA con nivel de significancia ($P < 0.05$) y con una separación de medias ajustadas Tukey, utilizando el programa estadístico SAS[®] (Statistical Analysis System) versión 9.1.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CALIDAD DE MATERIA PRIMA

La calidad de materia prima fue analizada antes de ser llevada al proceso de transesterificación. El análisis más importante fue la prueba de acidez como método oficial establecido por la ASTM D6751, tal parámetro exige que no debe exceder del 1% de ácidos grasos libres (AGL). Los aceites de soya (0.02% AGL), palma (0.04% AGL) y maíz (0.03% AGL) cumplieron con este parámetro. Sin embargo, los aceites de piñón e higuerilla no cumplieron tal parámetro, porque presentaron una concentración de 2% AGL (Cuadro 1).

Aceites con un contenido de hasta 5% de ácidos grasos libres pueden ser procesados con catálisis alcalina añadiendo mayor cantidad de catalizador para compensar las pérdidas en el jabón. El jabón que se produce es eliminado en el glicerol y/o durante el proceso de lavado con agua, y la única desventaja de este proceso es la pérdida de materia prima en jabones en lugar de biodiesel. Aceites con más del 5% de AGL no pueden ser transesterificados por catálisis alcalina, porque los jabones inhibirían la separación del biodiesel de la glicerina y además llevarían a la formación de emulsiones durante el lavado (Van Gerpen, 2005 citado por Castro et al., 2007).

El índice de peróxidos para todos los aceites alcanzó valores por debajo de los 10 meq O_2 /kg muestra (Cuadro 1); el mencionado valor es el máximo permitido para los lípidos en general. Sin embargo, el aceite de maíz alcanzó un valor muy próximo al límite (9 meq O_2 /kg muestra), este valor sobresaliente puede ser explicado porque tal aceite estaba muy próximo a alcanzar su fecha de expiración, así como se puede notar en la sección de materiales y métodos.

Asimismo, el valor de TBA fue otro de los análisis realizados, todos los aceites llegaron a obtener valores por debajo de 0.2 mg Malonaldehído/kg muestra, dicho valor es el máximo permitido para lípidos en general. Los aceites que presentaron la mayor concentración del complejo malonaldehído-TBA u oxidación secundaria fueron la higuerilla (0.09 mg malonaldehído/kg muestra), la soya y piñón, ambos con una concentración de (0.07 mg malonaldehído/kg muestra). Por su parte, la palma y el maíz presentaron concentraciones bajas, ambos con (0.02 mg malonaldehído/kg muestra) (Cuadro 1).

Finalmente, para el análisis físico de color; el aceite de soya fue el más transparente o luminoso, ya que presentó un valor ($L^* = 81.79$), mientras que el aceite menos claro o transparente fue la higuierilla ($L^* = 57.09$). Los aceites de maíz ($L^* = 79.65$), piñón ($L^* = 73.75$) y palma ($L^* = 70.80$), presentaron valores intermedios o moderadamente claros. Con respecto al valor a^* , todos los aceites presentaron una tendencia al color verde ($-a^*$), excepto la higuierilla que presentó un valor neutro entre rojo y verde (0.03). El aceite que presentó la mayor tendencia al color verde fue el de maíz ($a^* = -5.31$). Por último, con respecto al valor ($-b^* =$ azul y $b^* =$ amarillo), Los aceites que presentaron los valores más altos fueron la palma ($b^* = 32.55$) y la higuierilla ($b^* = 32.50$), es decir, fueron más amarillos, mientras que la soya fue la menos amarilla ($b^* = 9.78$) (Cuadro 1). Los valores de L^* y b^* son inversamente proporcionales, es decir, a mayor valor L^* , menor valor b^* y viceversa. En otras palabras, entre más claro o luminoso, menos amarillo y viceversa; así como se puede presenciar en el aceite de soya ($L^* = 81.79$ y $b^* = 9.78$), esta particularidad está relacionado con la presencia o ausencia de los pigmentos de color amarillo denominado carotenoides.

Todos los análisis de calidad para materia prima no fueron medidos estadísticamente, ya que el objetivo principal de este estudio no estaba enfocado directamente a la materia prima, sino al biodiesel obtenido de estas fuentes. Se realizó, este análisis sólo con la finalidad de tener referencias sobre la clase de materia prima con la cual se dio inicio el estudio.

Cuadro 1. Análisis de calidad de materia prima.

Aceite	AGL	Índice peróxidos	Valor de TBA	Color		
	%	meq O_2 /kg	mg Ma/kg	L^*	a^*	b^*
Soya	0.02	2.00	0.07	81.79	-3.44	9.78
Palma	0.04	4.98	0.02	70.80	-2.45	32.55
Maíz	0.03	9.00	0.02	79.65	-5.31	27.50
Piñón	2.00	2.99	0.07	73.75	-2.07	26.49
Higuierilla	2.00	3.00	0.09	57.09	0.03	32.50

AGL = Ácidos grasos libres

TBA = Tiobarbitúrico

Ma = Malonaldehído

4.2. EFECTO DEL TIEMPO DE ALMACENAJE

4.2.1. Índice de acidez

Los ácidos grasos libres expresados en índice de acidez mostraron una disminución en el día cero para todos los biodiesel con respecto a la materia prima original (Cuadro 1). Ésto es debido a que el proceso de transesterificación fue llevado a cabo por el método de catálisis básica, en donde se utilizó una solución básica (hidróxido de potasio), la cuál reaccionó con los ácidos grasos libres presentes en la materia prima y dio paso a la formación de jabón, el mismo que después del respectivo lavado con agua fue separado del metil éster, dando como resultado la disminución de la acidez. Esta disminución de acidez no fue medida estadísticamente, porque el objetivo de este estudio no era comparar la calidad de materia prima con respecto al biodiesel. Entonces, al obtener el biodiesel se realizó la prueba de acidez, la cual presentó valores por debajo del límite permitido por la ASTM D 6751 (0.5 mg KOH/g muestra) para todos los biodiesel, es decir, todos los biodiesel cumplieron con el parámetro de acidez. Se realizó la prueba de acidez como único método oficial emitido por la ASTM ya que los demás parámetros evaluados en este estudio todavía están en discusión

Con respecto a las condiciones ambientales normales (24 °C y 77% HR) (Figura 5 y Anexo 5), al día cero de estudio todos los biodiesel cumplieron con el parámetro de acidez ya que estaban por debajo del límite permitido. Con el paso de los días todos los biodiesel aumentaron significativamente su valor de acidez y a los 45 días los biodiesel que presentaron los valores más altos de acidez fueron la higuera (0.50^a mg KOH/g muestra) y el de piñón (0.40^b mg KOH/g muestra), lo cual se justifica porque tales biodiesel fueron llevados al proceso de transesterificación con un porcentaje inicial alto de acidez con un 2% AGL cada uno, pero no sobrepasaron el límite establecido (0.5 mg KOH/g muestra). En resumen, la vida útil de la higuera para el parámetro de acidez fue 45 días.

Por su parte, en las condiciones ambientales normales, los biodiesel que mostraron el menor índice de acidez a los 45 días de estudio fueron el de maíz y soya, ambos con un contenido de (0.11^{efgh} mg KOH/g muestra) y en la posición intermedia se ubicó el biodiesel palma con un contenido de acidez de (0.15^{de} mg KOH/g muestra) (Anexo 5).

Asimismo, con respecto a las condiciones ambientales aceleradas (45°C y 93% HR) (Figura 6 y Anexo 6), se suscitó un escenario similar para todos los biodiesel; al día cero empezaron con valores por debajo del límite y posteriormente aumentaron su valor de acidez significativamente y a los 45 días de estudio los biodiesel de higuera y piñón, mostraron un contenido de (0.50^a y 0.40^b mg KOH/g muestra) respectivamente, por tal razón son los de mayor contenido de acidez, pero no sobrepasaron el límite establecido (0.5 mg KOH/g muestra). Por su parte, los biodiesel que mostraron el mejor comportamiento fueron el de maíz (0.23^{fgh} mg KOH/g muestra) y palma (0.27^{def} mg KOH/g muestra). Tales valores basados en la separación de medias no fueron significativamente diferentes (Anexo 6). Finalmente, el biodiesel que mostró un comportamiento intermedio fue el de soya con un valor (0.33^{cd} mg KOH/g muestra) de acidez.

Sin embargo, tanto en las condiciones ambientales normales, como en las aceleradas los biodiesel de palma, higuierilla y piñón mostraron el mismo comportamiento, lo cual no ocurrió en los demás biodiesel quienes variaron significativamente entre los dos ambientes, es decir, los valores tomados en condiciones ambientales aceleradas fueron significativamente superiores a los valores tomados en las condiciones ambientales normales. Esta aseveración se encuentra detallada más adelante en la sección de comparación entre ambientes (Cuadro 2).

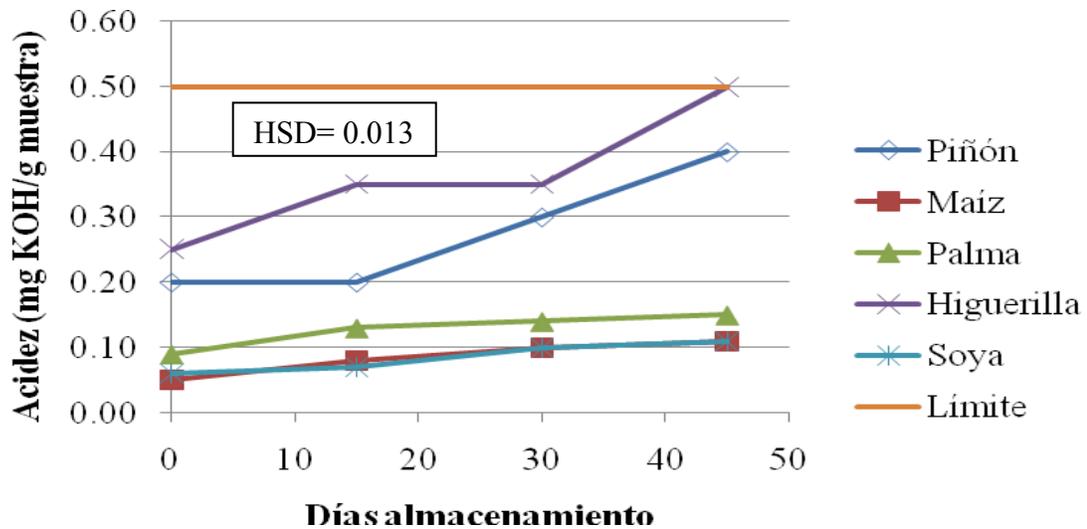


Figura 5. Cambios en valor de acidez del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

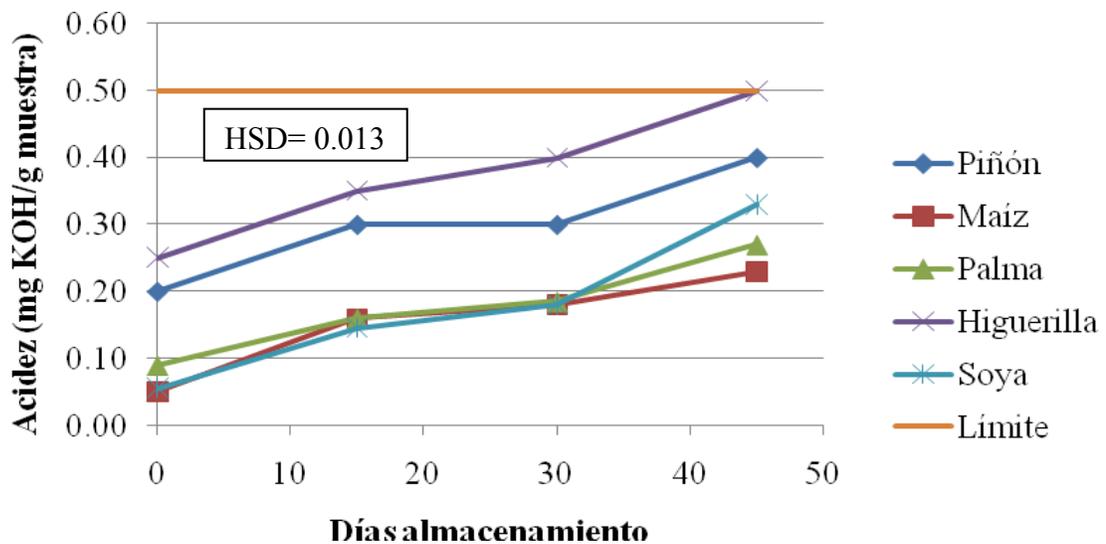


Figura 6. Cambios en valor de acidez del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

4.2.2. Índice de peróxidos

El contenido de peróxidos disminuyó en el biodiesel del día cero con respecto a la materia prima de todos los biodiesel (Cuadro 1), este caso es similar a lo ocurrido con el contenido de acidez. La causa de este efecto se debe a que los peróxidos son productos de la auto oxidación natural de los lípidos y que tal proceso origina la formación inicial de hidroperóxidos y éstos se desencadenan en una serie de reacciones secundarias, llegando hasta el punto de formar polímeros de pesos moleculares muy altos; en el biodiesel los polímeros están incluidos dentro de la clasificación de las gomas o sustancias insaponificables, las cuales fueron removidas del biodiesel por diferencia de densidades y con la ayuda de un lavado con agua. La disminución del valor de peróxidos tampoco fue medida estadísticamente, por las razones ya explicadas anteriormente.

Para las condiciones ambientales normales (24°C y 77% HR) (Figura 7 y Anexo 7), al día cero todos los biodiesel presentaron valores bajos (1.00^e, 2.50^e, 1.50^e y 3.00^e meq O₂/kg muestra) (palma, higuera, soya y piñón respectivamente), a excepción del maíz que tuvo un valor inicial por encima de los anteriores (8.48^{cd} meq O₂/kg muestra), es decir, el maíz mostró la mayor tendencia inicial a oxidarse. Con el paso de los días, todos los biodiesel aumentaron significativamente sus valores de peróxidos y a los 45 días de análisis los biodiesel que mostraron un alto índice de oxidación fueron el de maíz (19.47^a meq O₂/kg muestra), piñón (18.89^a meq O₂/kg muestra) y soya (17.52^a meq O₂/kg muestra), los cuales según la separación de medias (Anexo 7), no fueron significativamente diferentes. Estos resultados se pueden sustentar técnicamente porque el perfil de ácidos grasos de estos tres aceites como materia prima fue algo similar, porque presentaron números parecidos de insaturaciones en su perfil (Anexo 4). Por su parte, los biodiesel que mostraron el mejor comportamiento fueron el de palma (4.50^{de} meq O₂/kg muestra) e higuera (7.98^{cd} meq O₂/kg muestra), los cuales fueron estadísticamente iguales y la justificación de estos resultados están relacionados con el perfil de ácidos grasos (Anexo 4).

Para las condiciones ambientales aceleradas (45°C y 93% HR) (Figura 8 y Anexo 8), todos los biodiesel presentaron un comportamiento similar a las condiciones normales, es decir, al día cero iniciaron con valores bajos, luego presentaron un incremento significativo de valor paulatinamente, hasta que en el día 45 los biodiesel que mostraron un alto índice de oxidación fueron el de maíz (62.93^a meq O₂/kg muestra) y soya (59.43^b meq O₂/kg muestra), los cuales fueron significativamente diferentes, pero sobresalieron de manera considerable del resto de los biodiesel. Por su parte, los biodiesel que mostraron el mejor comportamiento fueron el de palma (19.99ⁱ meq O₂/kg muestra) e higuera (21.46^h meq O₂/kg muestra), mientras que el piñón mostró un comportamiento intermedio (32.99^d meq O₂/kg muestra).

Por su parte, la norma internacional que establece el límite de oxidación es la EN 14112, la cuál utiliza un equipo denominado RANCIMAT[®] para llevar a cabo el análisis de estabilidad oxidativa, en donde, se someten las muestras a condiciones extremas de temperatura (110°C) y oxígeno. La norma establece que el biodiesel debe mantenerse estable por lo menos 6 horas para ser considerado de buena calidad.

En la práctica se trata de un envejecimiento acelerado que equivale a 18 meses de almacenamiento. El objeto es determinar la formación de gomas y lacas que pueden obturar los inyectores, de ahí la importancia de que la materia prima tenga la menor cantidad posible de enlaces —C=C— (o dobles enlaces) que disminuyen la estabilidad oxidativa. Este punto tiene relación con uno próximo que es el referido al índice de iodo de la materia prima (Kerlakian, 2004).

Para este estudio no se pudo conseguir el equipo antes mencionado, es debido a ésto que este análisis se basó en los estudios realizados por (Monyem et al., 1999) quienes encontraron que todavía no existe un valor límite de peróxidos para el biodiesel, en sus estudios llegaron a obtener hasta un valor de 350 meq O_2 / kg muestra y con dicho valor no pudieron observar problemas en el motor de los vehículos.

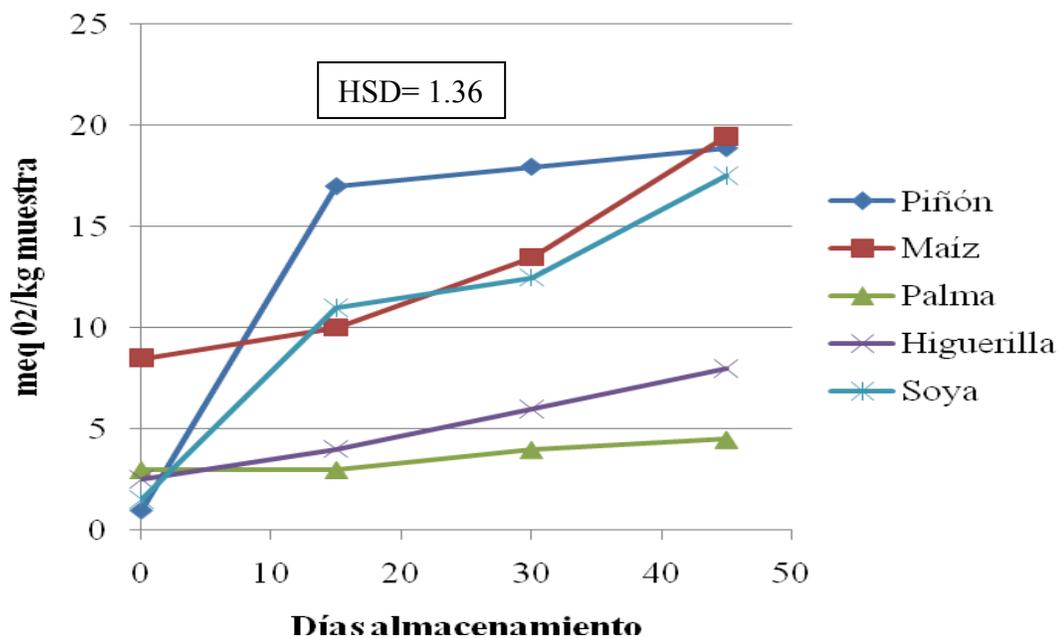


Figura 7. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

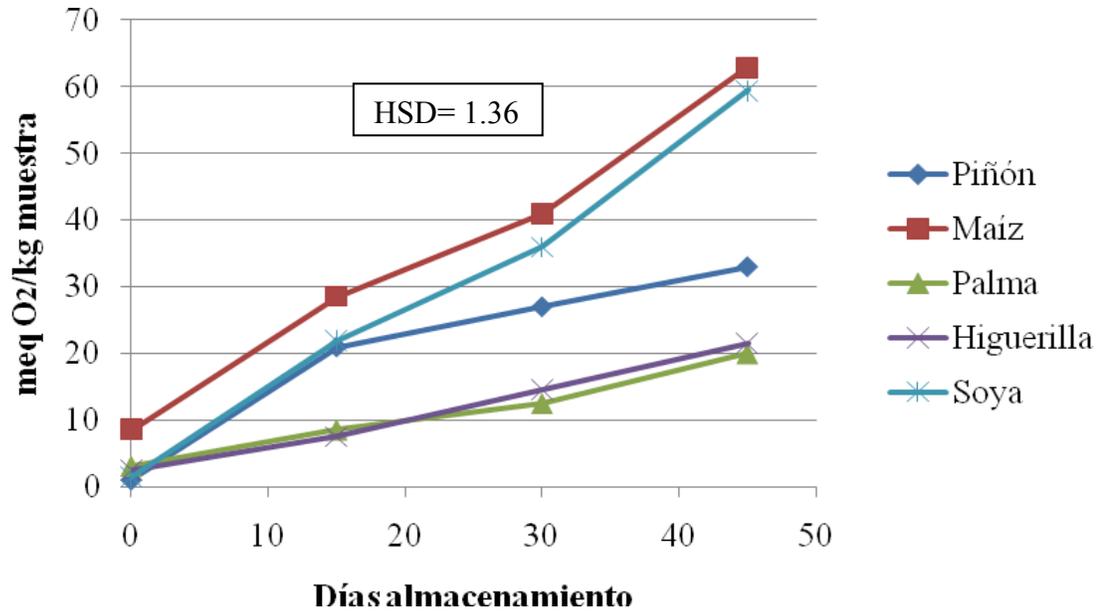


Figura 8. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

4.2.3. Valor de TBA

El contenido de la concentración de malonaldehído también se redujo en el biodiesel del día cero con respecto a la materia prima en todos los biodiesel (Cuadro 1). Esto es debido a que el valor de TBA se relaciona directamente con los peróxidos, porque es la oxidación secundaria, en donde se forma la concentración de malonaldehído, dicho producto al igual que las demás sustancias antes mencionadas en los ítems anteriores fueron removidos en el proceso de purificación del biodiesel.

Para las condiciones ambientales normales (Figura 9 y Anexo 9), al día cero se presentaron dos escenarios diferentes; los biodiesel de palma (0.01^j mg Ma/kg muestra), maíz (0.02^{ij} mg Ma/kg muestra) y piñón (0.03^{hij} mg Ma/kg muestra) iniciaron con valor bajos, los cuales no fueron significativamente diferentes entre ellos, mientras que los biodiesel de higuierilla (0.08^{cd} mg Ma/kg muestra) y soya (0.07^{de} mg Ma/kg muestra) empezaron con valores altos y significativamente diferentes a los tres biodiesel ya mencionados anteriormente. Con el paso del tiempo todos los biodiesel aumentaron significativamente en al menos en una toma de datos, excepto el biodiesel de higuierilla que no presentó cambios significativos en sus valores del día cero con respecto al valor del día 45. El biodiesel que mostró la mayor formación del complejo malonaldehído-TBA pasado los 45 días de estudio fue el biodiesel de soya (0.17^a mg Ma/kg muestra), mientras que el biodiesel de palma mantuvo la tendencia baja (0.03^{hi} mg Ma/kg muestra) y los biodiesel de higuierilla (0.10^c mg Ma/kg muestra), maíz (0.06^{ef} mg Ma/kg muestra) y piñón (0.05^{fg} mg Ma/kg muestra), mostraron un comportamiento regular.

Para las condiciones ambientales aceleradas (Figura 10 y Anexo 10), se suscitó el mismo comportamiento que para las condiciones ambientales normales. Con el paso de los días todos los biodiesel incrementaron significativamente su valor en al menos una toma de datos. Los biodiesel que presentaron la mayor formación del complejo malonaldehído-TBA a los 45 días de estudio fueron la soya (0.13^a mg Ma/kg muestra) y la higuierilla (0.12^a mg Ma/kg muestra), siendo significativamente diferentes a los demás biodiesel; mientras que la palma mostró el mejor comportamiento (0.03^h mg Ma/kg muestra). En cambio, el piñón y el maíz presentaron un comportamiento regular (0.05^e y 0.05^{ef} mg Ma/kg muestra) respectivamente.

No existe todavía una norma internacional que establezca el límite de formación del complejo malonaldehído-TBA para el biodiesel, solo se llegó a evaluar los cambios en su valor para tenerlo como referencia.

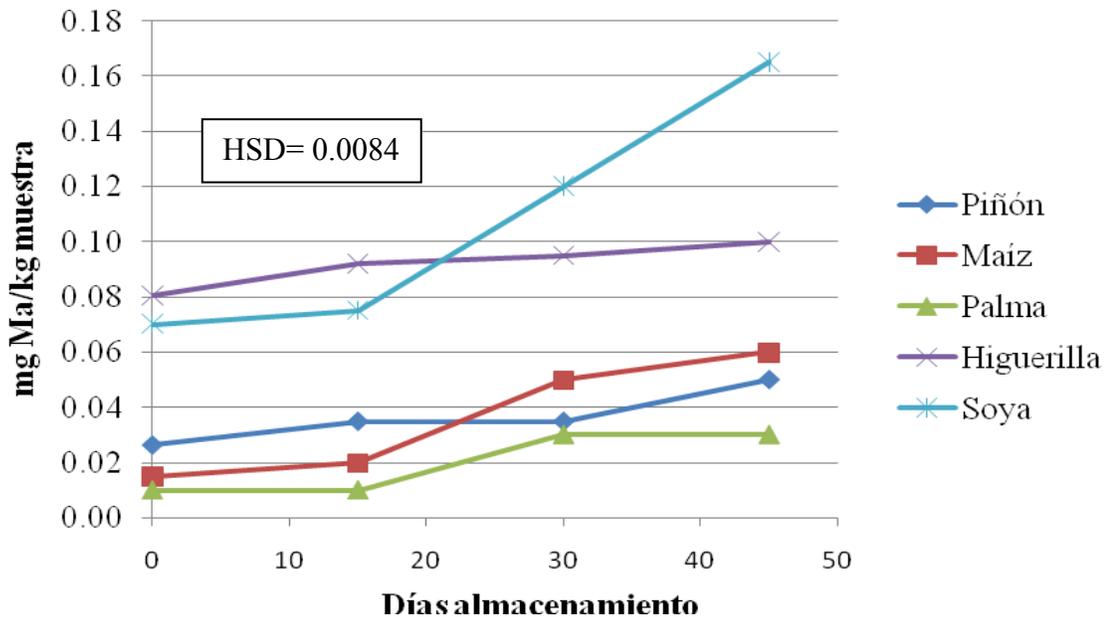


Figura 9. Cambios en valor de TBA del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

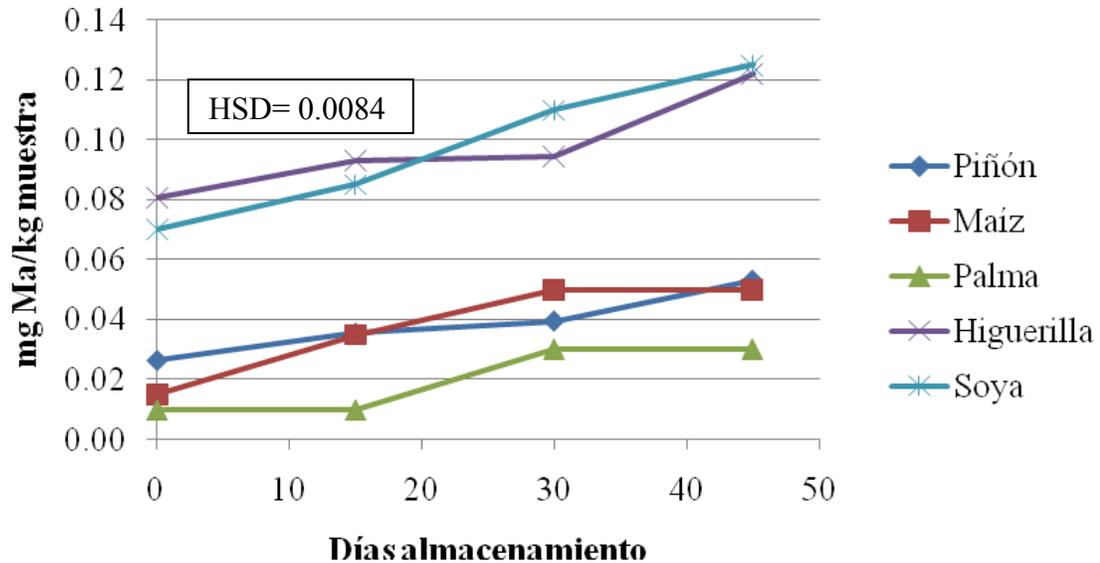


Figura 10. Cambios en valor de peróxidos del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

4.2.4. Análisis de color

Valor L*

El análisis de color también fue otro de los parámetros medidos en este estudio. Actualmente, está por definirse la norma ASTM D1500 que establecerá los parámetros que deberá cumplir el biodiesel para ser considerado de buena calidad. Se realizó este análisis porque es aconsejable tener algún dato relacionado con esta norma hasta mientras.

En primer lugar, se evaluaron los posibles cambios en la luminosidad (L^*) a través del tiempo. Entonces, con respecto a las condiciones ambientales normales (Figura 11 y Anexo 11), al día cero todos los biodiesel empezaron con valores significativamente diferentes entre ellos, siendo el biodiesel de soya ($L^* = 80.62^f$), el cual presentó el valor inicial más alto con respecto a los demás, en otras palabras fue el más claro. Con el paso de los días todos los biodiesel mostraron un incremento significativo en la luminosidad. A los 45 días de estudio, el biodiesel de soya (82.19^a) fue el de mayor luminosidad y el piñón (79.71^j) el menor luminosidad, mientras que el maíz (81.44^c), palma (81.01^e) e higuierilla (80.92^c) se ubicaron en las posiciones intermedias. El aumento del valor L^* es debido a la oxidación de los carotenoides presentes en el aceite que fueron transferidos al biodiesel, el aumento del valor L^* está inversamente relacionado con el valor b^* , es decir, un aumento en L^* provocará la disminución del valor b^* (pérdida de color amarillo = mayor claridad o luminosidad).

Para las condiciones ambientales aceleradas (Figura 12 y Anexo 12), se obtuvieron resultados muy variables a través del tiempo, esto podría estar relacionado con la inestabilidad de los biodiesel en condiciones aceleradas o simplemente por errores experimentales; pero a los 45 días de estudio, la soya (80.00^e) y la higuierilla (80.09^{de})

alcanzaron un valor alto de luminosidad en comparación con los otros biodiesel evaluados, cabe señalar, que estos valores no son las medias más altas, ya que la misma soya tuvo un valor inicial al día cero de (80.62^a). Por su parte, presentó la menor luminosidad el biodiesel de maíz (77.91ⁿ) y el biodiesel de palma (79.70^g) y piñón (79.19^k) presentaron los valores intermedios, los cuales fueron significativamente diferentes.

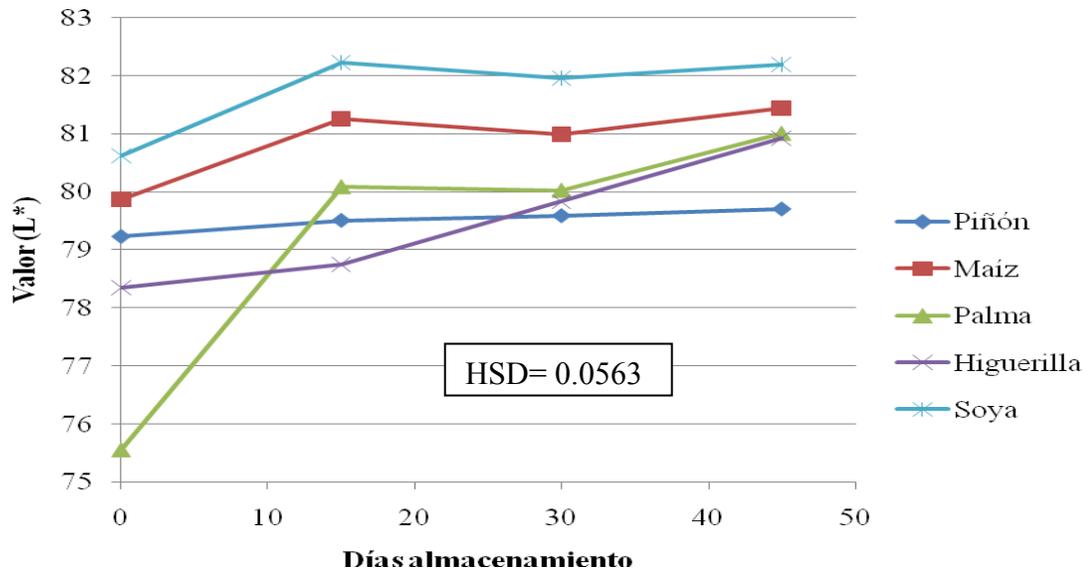


Figura 11. Cambios en valor L* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

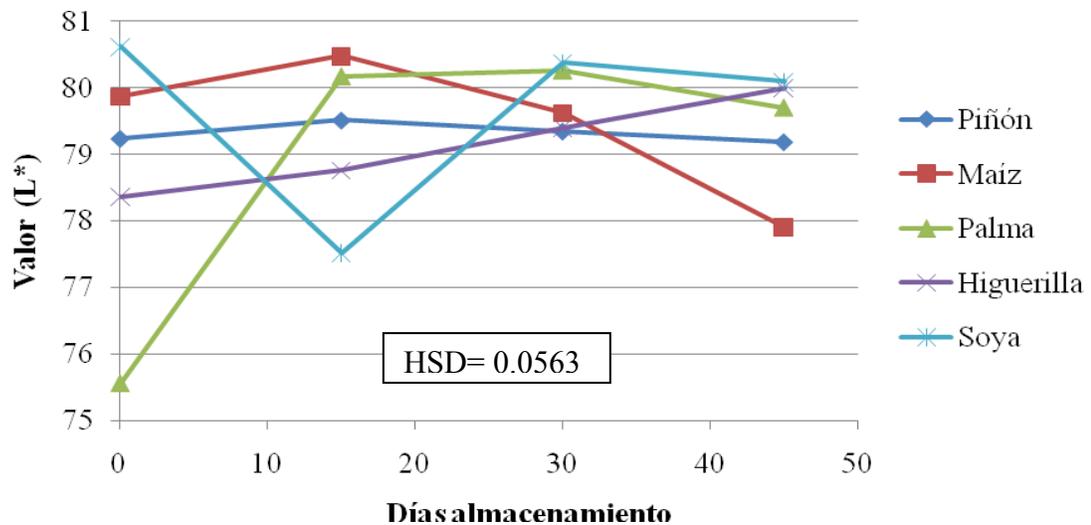


Figura 12. Cambios en valor L* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

Valor a*

Para el valor a* se realizó una separación de medias ordenando de forma descendente, ordenando los valores menos negativos (color rojo) como las medias más altas y los más negativos (color verde) como las medias más bajas, es decir, no se tomaron los valores como absolutos, se explica esto, por la peculiaridad de las figuras para este valor.

Entonces, para las condiciones ambientales normales (Figura 13 y Anexo 13) se obtuvo un comportamiento casi similar para el piñón, soya y maíz durante los 45 días evaluados. Sin embargo, los biodiesel de palma (-5.83ⁿ) e higuierilla (-5.27^k) mostraron una tendencia a tomar un color más verde.

Asimismo, para las condiciones ambientales aceleradas (Figura 14 y Anexo 14), Con el paso de los días, todos los biodiesel mostraron la tendencia a tomar un color menos verde, ya que sus valores se orientaron a ser más positivos, de esta manera, el biodiesel que mostró la mayor tendencia a tomar un color menos verde fue el piñón (-2.37^a), mientras que la palma mantuvo la tendencia a ser la más verde (-5.83ⁿ), y por su parte la soya (-3.13^e), maíz (-4.24^g) e higuierilla (-4.31^h), mostraron valores intermedios, pero siempre manteniendo la tendencia a perder el color verde. Todos estos cambios fueron significativamente diferentes.

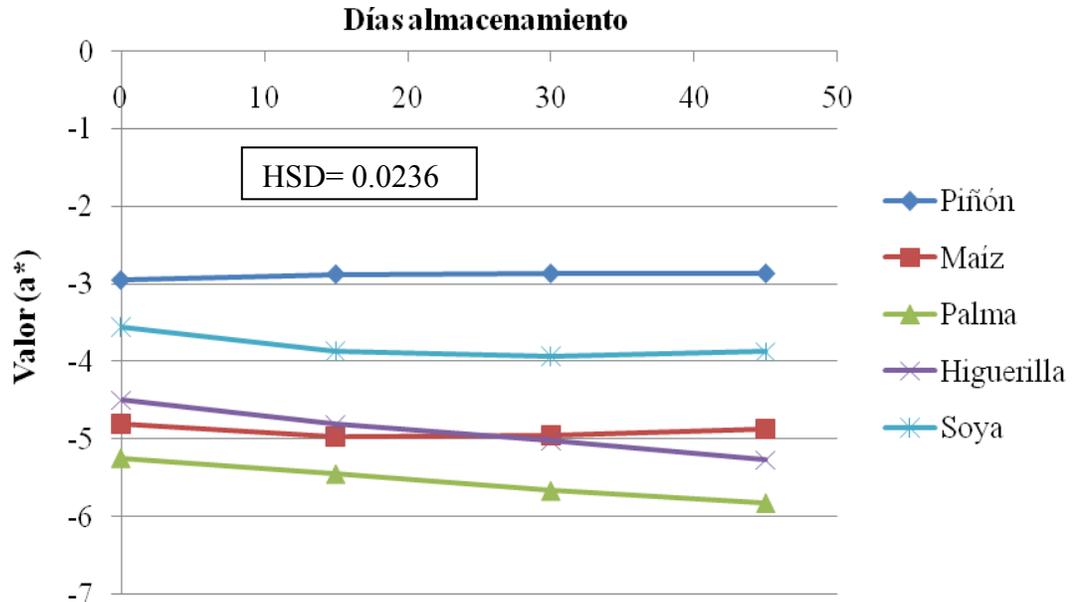


Figura 13. Cambios en valor a* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

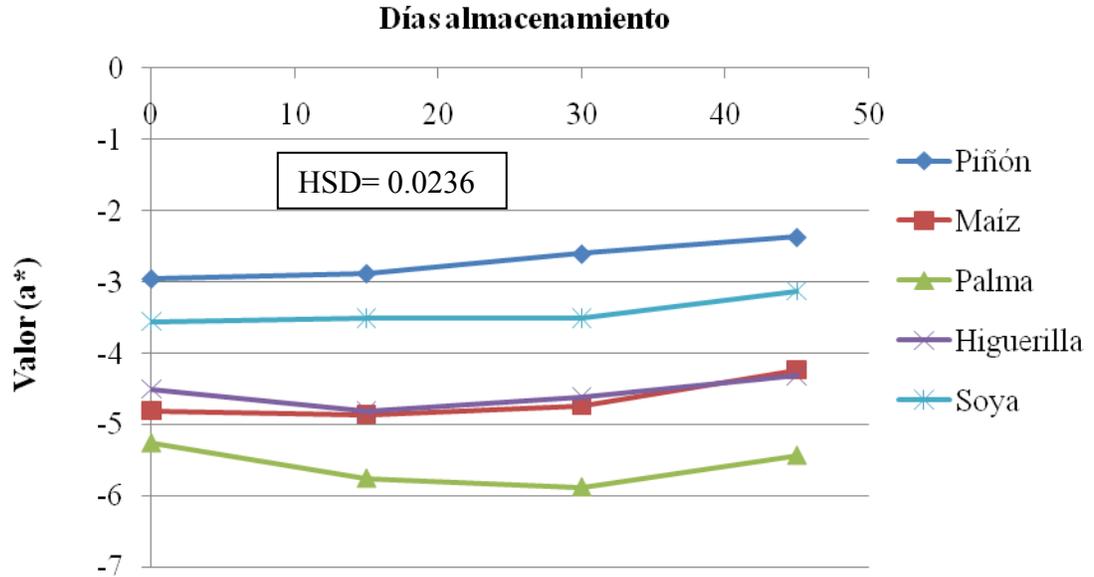


Figura 14. Cambios en valor a^* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

Valor b^*

Con respecto al valor ($+b^*$ = amarillo y $-b^*$ = azul); en las condiciones ambientales normales (Figura 15 y Anexo 15), al día cero los siguientes biodiesel presentaron valores altos de b^* (palma = 26.88^c, maíz = 21.60ⁱ, piñón = 18.96ⁿ y soya = 13.77^q), con respecto a los valores obtenidos al día 45 (palma = 23.36^f, maíz = 18.97ⁿ, piñón = 18.30^ñ y soya = 13.53^r). En otras palabras, hubo una disminución significativa de color amarillo para los biodiesel mencionados, pero el biodiesel de higuierilla incrementó significativamente el valor de 23.74^e a 31.76^a y se podría asumir que fue menos susceptible a la oxidación de los carotenoides.

Para las condiciones ambientales aceleradas o controladas (Figura 16 y Anexo 16), se mantuvo la misma tendencia que para las condiciones normales, es decir, al día cero empezaron con valores altos de b^* (palma = 26.88^a, maíz = 21.60^h y piñón = 18.96^m) y luego a los 45 días hubo una disminución significativa de valor (palma = 19.69^k, maíz = 18.59ⁿ y piñón = 16.38^o). Sin embargo, la soya aumentó significativamente de 13.77^s a 14.87^q y la higuierilla de 23.74^f a 24.10^d.

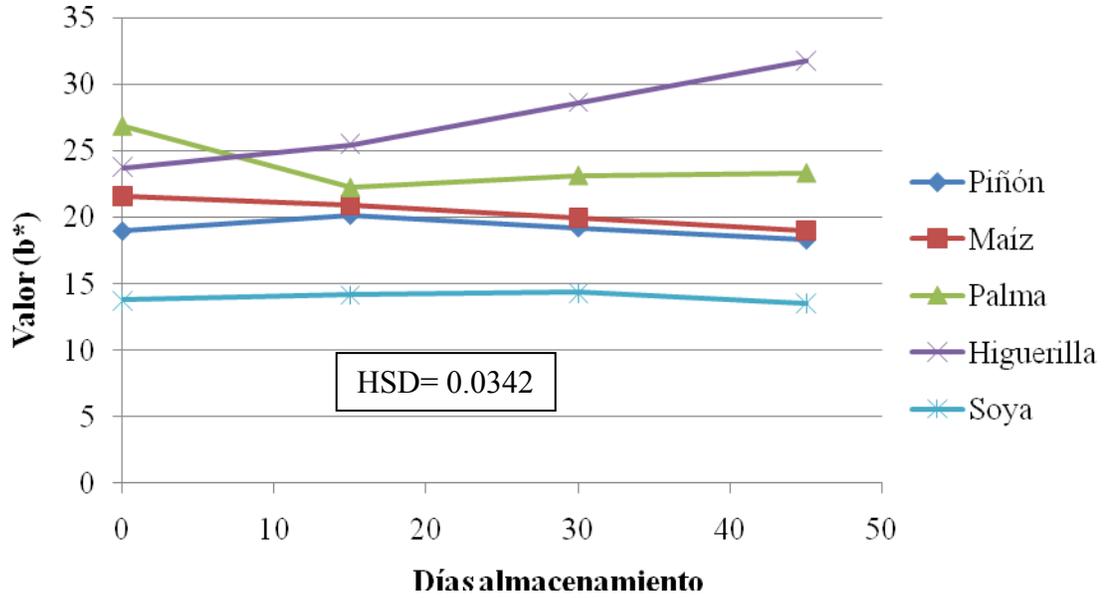


Figura 15. Cambios en valor b^* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones ambientales de Zamorano.

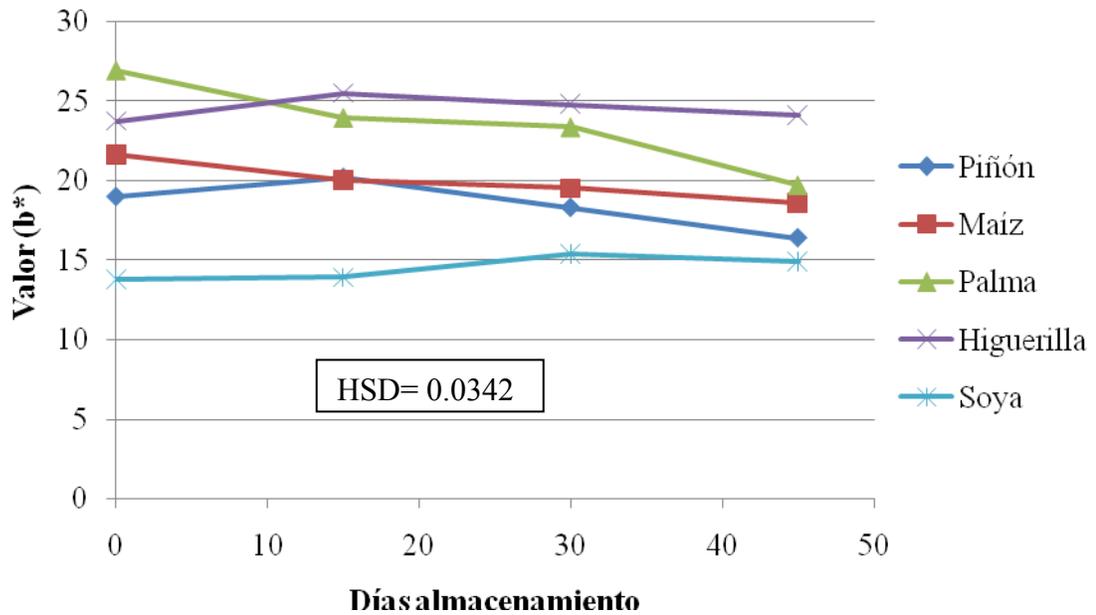


Figura 16. Cambios en valor b^* del biodiesel almacenado 45 días bajo condiciones de deterioro acelerado.

4.3. COMPARACIÓN ENTRE AMBIENTES

4.3.1. Índice de acidez

Al comparar los cambios en el valor acidez entre los dos ambientes (Cuadro 2) en los mismos días de análisis, se observó que todos los biodiesel iniciaron al día cero con un valor similar para los dos ambientes, es decir, no fueron significativamente diferentes, pero con el pasar de los días se presenciaron algunos cambios significativos. Es de esta forma, que el biodiesel de soya tuvo incrementos significativos, del ambiente normal al ambiente acelerado a los días (15, 30 y 45). El biodiesel de palma no incrementó significativamente en los días (15 y 30), pero al día 45 tuvo un incremento significativo. El biodiesel de maíz incrementó significativamente en los días (15, 30 y 45). Por su parte, los biodiesel de higuera y piñón no tuvieron incrementos significativos entre los ambientes en todos los días de análisis, excepto el piñón que al día 15 tuvo el único incremento significativo. En resumen, los biodiesel que mostraron comportamientos similares entre los ambientes fueron: palma, higuera y piñón (Cuadro 2).

Cuadro 2. Cambios en valor de acidez de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		mg KOH/g muestra	±Std. Dev	mg KOH/g muestra	±Std. Dev
Soya	0	0.06 ^A	0.00	0.06 ^A	0.01
Soya	15	0.07 ^A	0.00	0.15 ^B	0.01
Soya	30	0.10 ^A	0.00	0.18 ^B	0.00
Soya	45	0.11 ^A	0.01	0.33 ^B	0.00
Palma	0	0.09 ^A	0.01	0.09 ^A	0.01
Palma	15	0.13 ^A	0.01	0.16 ^A	0.00
Palma	30	0.14 ^A	0.01	0.19 ^A	0.02
Palma	45	0.15 ^A	0.01	0.27 ^B	0.00
Maíz	0	0.05 ^A	0.01	0.05 ^A	0.01
Maíz	15	0.08 ^A	0.02	0.16 ^B	0.01
Maíz	30	0.10 ^A	0.00	0.18 ^B	0.00
Maíz	45	0.11 ^A	0.00	0.23 ^B	0.00
Higuera	0	0.25 ^A	0.00	0.25 ^A	0.07
Higuera	15	0.35 ^A	0.07	0.35 ^A	0.07
Higuera	30	0.35 ^A	0.07	0.40 ^A	0.00
Higuera	45	0.50 ^A	0.00	0.50 ^A	0.00
Piñón	0	0.20 ^A	0.00	0.20 ^A	0.00
Piñón	15	0.20 ^A	0.14	0.30 ^B	0.00
Piñón	30	0.30 ^A	0.00	0.30 ^A	0.00
Piñón	45	0.40 ^A	0.00	0.40 ^A	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

% HR = Humedad relativa

4.3.2. Índice de peróxidos

El valor de peróxidos tuvo valores iniciales del día cero estadísticamente iguales para todos los biodiesel, con el paso de los días (15, 30 y 45), todos los biodiesel tuvieron cambios o incrementos significativos (Cuadro 3). En resumen, el ambiente influyó directamente en los biodiesel.

Cuadro 3. Cambios en valor de peróxidos de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		meqO ₂ /kg	±Std. Dev	meqO ₂ /kg	±Std. Dev
Soya	0	1.50 ^A	0.71	1.50 ^A	0.71
Soya	15	10.99 ^A	4.25	21.99 ^B	1.41
Soya	30	12.48 ^A	3.51	35.50 ^B	4.26
Soya	45	17.52 ^A	0.72	59.43 ^B	0.76
Palma	0	3.00 ^A	0.00	3.00 ^A	0.00
Palma	15	3.00 ^A	0.00	8.49 ^B	0.70
Palma	30	3.99 ^A	0.01	12.48 ^B	0.67
Palma	45	4.50 ^A	0.71	19.99 ^B	0.02
Maíz	0	8.48 ^A	0.69	8.48 ^A	0.69
Maíz	15	9.99 ^A	0.01	28.50 ^B	3.54
Maíz	30	13.48 ^A	0.71	40.97 ^B	0.01
Maíz	45	19.47 ^A	0.64	62.93 ^B	1.56
Higuerilla	0	2.50 ^A	0.71	2.50 ^A	0.71
Higuerilla	15	4.00 ^A	0.00	7.50 ^B	0.72
Higuerilla	30	5.99 ^A	0.01	14.48 ^B	0.71
Higuerilla	45	7.98 ^A	0.00	21.46 ^B	0.00
Piñón	0	1.00 ^A	0.00	1.00 ^A	0.00
Piñón	15	17.01 ^A	0.00	20.97 ^B	0.00
Piñón	30	17.97 ^A	0.00	26.98 ^B	0.00
Piñón	45	18.89 ^A	0.00	32.99 ^B	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

% HR = Humedad relativa

4.3.3. Valor de TBA

Al día cero todos los biodiesel tuvieron valores de TBA estadísticamente iguales al comparar el ambiente normal con el acelerado entre sí. Al pasar el tiempo (15, 30 y 45) días, la mayoría de los biodiesel se comportaron de la misma forma en los dos ambientes, es decir, no hubo diferencia significativa, a excepción de los biodiesel de soya e higuierilla que al día 45 tuvieron cambios significativos; en este día, el valor del biodiesel de soya del ambiente acelerado disminuyó significativamente con respecto al ambiente normal, este suceso podría estar relacionado con errores experimentales. Por su parte, el valor del biodiesel de higuierilla del ambiente acelerado incrementó significativamente con respecto al ambiente normal (Cuadro 4).

Cuadro 4. Cambios en valor de TBA de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		mg Ma/kg	±Std. Dev	mg Ma/kg	±Std. Dev
Soya	0	0.07 ^A	0.01	0.07 ^A	0.01
Soya	15	0.08 ^A	0.01	0.09 ^A	0.01
Soya	30	0.12 ^A	0.03	0.11 ^A	0.01
Soya	45	0.17 ^A	0.02	0.13 ^B	0.01
Palma	0	0.01 ^A	0.00	0.01 ^A	0.00
Palma	15	0.01 ^A	0.00	0.01 ^A	0.00
Palma	30	0.03 ^A	0.00	0.03 ^A	0.00
Palma	45	0.03 ^A	0.00	0.03 ^A	0.00
Maíz	0	0.02 ^A	0.01	0.02 ^A	0.01
Maíz	15	0.02 ^A	0.00	0.04 ^A	0.02
Maíz	30	0.05 ^A	0.00	0.05 ^A	0.00
Maíz	45	0.06 ^A	0.00	0.05 ^A	0.00
Higuierilla	0	0.08 ^A	0.00	0.08 ^A	0.00
Higuierilla	15	0.09 ^A	0.00	0.09 ^A	0.01
Higuierilla	30	0.10 ^A	0.00	0.10 ^A	0.00
Higuierilla	45	0.10 ^A	0.00	0.12 ^B	0.00
Piñón	0	0.03 ^A	0.00	0.03 ^A	0.00
Piñón	15	0.04 ^A	0.01	0.04 ^A	0.01
Piñón	30	0.04 ^A	0.01	0.04 ^A	0.00
Piñón	45	0.05 ^A	0.00	0.05 ^A	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

TBA = Tiobarbitúrico.

Ma = Malonaldehído

Std. Dev = Desviación estándar.

% HR = Humedad relativa

4.3.4. Análisis de color

Valor L*

Todos los biodiesel tuvieron al día cero valores estadísticamente iguales, con el pasar de los días (15, 30 y 45), todos los biodiesel mostraron cambios significativos, a excepción de los biodiesel de palma, higuierilla y piñón que al día 15 presentaron valores estadísticamente iguales (Cuadro 5).

Cuadro 5. Cambios en valor L* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		L*	±Std. Dev	L*	±Std. Dev
Soya	0	80.62 ^A	0.03	80.62 ^A	0.03
Soya	15	82.23 ^A	0.01	77.51 ^B	0.04
Soya	30	81.96 ^A	0.00	80.38 ^B	0.13
Soya	45	82.19 ^A	0.00	80.09 ^B	0.08
Palma	0	75.56 ^A	0.08	75.56 ^A	0.08
Palma	15	80.09 ^A	0.01	80.17 ^A	0.19
Palma	30	80.03 ^A	0.01	80.26 ^B	0.04
Palma	45	81.01 ^A	0.01	79.70 ^B	0.05
Maíz	0	79.87 ^A	0.00	79.87 ^A	0.00
Maíz	15	81.25 ^A	0.01	80.48 ^B	0.07
Maíz	30	80.99 ^A	0.07	79.62 ^B	0.04
Maíz	45	81.44 ^A	0.01	77.91 ^B	0.15
Higuierilla	0	78.36 ^A	0.01	78.36 ^A	0.01
Higuierilla	15	78.76 ^A	0.01	78.76 ^A	0.01
Higuierilla	30	79.83 ^A	0.01	79.40 ^B	0.03
Higuierilla	45	80.92 ^A	0.00	80.00 ^B	0.00
Piñón	0	79.24 ^A	0.00	79.24 ^A	0.00
Piñón	15	79.52 ^A	0.06	79.52 ^A	0.06
Piñón	30	79.60 ^A	0.01	79.35 ^B	0.03
Piñón	45	79.71 ^A	0.00	79.19 ^B	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

% HR = Humedad relativa

Std. Dev = Desviación estándar

L* = Luminosidad

Valor a*

Al día cero todos los biodiesel tuvieron valores estadísticamente iguales entre los dos ambientes y con el transcurso del tiempo (15, 30 y 45) sus valores difirieron significativamente, a excepción del biodiesel de higuera que al día 15 fue estadísticamente igual (Cuadro 6).

Cuadro 6: Cambios en valor a* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		a*	±Std. Dev	a*	±Std. Dev
Soya	0	3.56 ^A	0.01	3.56 ^A	0.01
Soya	15	3.87 ^A	0.01	3.51 ^B	0.03
Soya	30	3.94 ^A	0.01	3.51 ^B	0.03
Soya	45	3.88 ^A	0.01	3.13 ^B	0.05
Palma	0	5.25 ^A	0.05	5.25 ^A	0.05
Palma	15	5.46 ^A	0.01	5.76 ^B	0.02
Palma	30	5.67 ^A	0.00	5.88 ^B	0.04
Palma	45	5.83 ^A	0.02	5.43 ^B	0.04
Maíz	0	4.81 ^A	0.02	4.81 ^A	0.02
Maíz	15	4.97 ^A	0.00	4.86 ^B	0.01
Maíz	30	4.95 ^A	0.06	4.74 ^B	0.00
Maíz	45	4.87 ^A	0.01	4.24 ^B	0.04
Higuera	0	4.50 ^A	0.00	4.50 ^A	0.00
Higuera	15	4.82 ^A	0.01	4.82 ^B	0.01
Higuera	30	5.03 ^A	0.02	4.61 ^B	0.01
Higuera	45	5.27 ^A	0.00	4.31 ^B	0.00
Piñón	0	2.96 ^A	0.01	2.96 ^A	0.01
Piñón	15	2.88 ^A	0.01	2.88 ^A	0.01
Piñón	30	2.87 ^A	0.01	2.61 ^B	0.04
Piñón	45	2.87 ^A	0.00	2.37 ^B	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

% HR = Humedad relativa

Std. Dev = Desviación estándar

a* = color rojo – verde.

Valor b*

Como para todas las variables evaluadas anteriormente los valores iniciales al día cero no fueron significativamente diferentes, pero siempre se suscitaron cambios significativos con el paso de días (15, 30 y 45) en todos los biodiesel, a excepción del biodiesel de higuierilla que al día 15 no fue significativamente diferente (Cuadro 7).

Cuadro 7. Cambios en valor b* de biodiesel almacenado 45 días en los dos ambientes evaluados.

Biodiesel	Día	24°C y 77% HR		45°C y 93% HR	
		b*	±Std. Dev	b*	±Std. Dev
Soya	0	13.77 ^A	0.01	13.77 ^A	0.01
Soya	15	14.21 ^A	0.04	13.90 ^B	0.04
Soya	30	14.35 ^A	0.01	15.37 ^B	0.01
Soya	45	13.53 ^A	0.00	14.87 ^B	0.00
Palma	0	26.88 ^A	0.00	26.88 ^A	0.00
Palma	15	22.25 ^A	0.03	23.92 ^B	0.03
Palma	30	23.16 ^A	0.01	23.33 ^B	0.01
Palma	45	23.36 ^A	0.05	19.69 ^B	0.05
Maíz	0	21.60 ^A	0.04	21.60 ^A	0.04
Maíz	15	20.89 ^A	0.01	20.01 ^B	0.01
Maíz	30	19.92 ^A	0.06	19.51 ^B	0.06
Maíz	45	18.97 ^A	0.01	18.59 ^B	0.01
Higuierilla	0	23.74 ^A	0.01	23.74 ^A	0.01
Higuierilla	15	25.50 ^A	0.02	25.50 ^A	0.02
Higuierilla	30	28.60 ^A	0.04	24.81 ^B	0.04
Higuierilla	45	31.76 ^A	0.00	24.10 ^B	0.00
Piñón	0	18.96 ^A	0.00	18.96 ^A	0.00
Piñón	15	20.16 ^A	0.03	20.16 ^B	0.03
Piñón	30	19.22 ^A	0.03	18.28 ^B	0.03
Piñón	45	18.30 ^A	0.00	16.38 ^B	0.00

& = Cifras en fila con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

% HR = Humedad relativa.

Std. Dev = Desviación estándar

b* = color amarillo – azul.

5. CONCLUSIONES

- Todos los biodiesel cumplieron con la norma de índice de acidez (IA), establecida por la ASTM D 6751.
- El biodiesel que presentó mayor estabilidad para condiciones ambientales normales fue el de palma africana, seguido por la higuera que mostró buena estabilidad oxidativa pero un alto índice de acidez, la cual tuvo una vida útil de 45 días para el parámetro oficial de acidez, mientras que los biodiesel de maíz, soya y piñón mostraron un alto nivel de oxidación.
- Al comparar entre los dos ambientes, la tasa promedio de aceleración de deterioro a 45°C y 93% HR con respecto a 24°C y 77% HR, fue de 2 veces para IA, como parámetro oficial.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio similar durante seis meses y en varios ambientes, evaluando otras variables relacionadas con la estabilidad tales como: viscosidad cinemática, humedad, ataque de microorganismos descomponedores y contacto con metales, para obtener una ecuación de regresión que prediga el tiempo exacto de vida útil para las condiciones ambientales de Zamorano.
- Evaluar antioxidantes que prolonguen la estabilidad (6 meses) en almacenamiento del biodiesel, como BHA, TBHQ y antioxidantes naturales.
- Fomentar la idea de producir biodiesel a partir de cultivos alternativos, con la finalidad de promover el desarrollo rural.

7. BIBLIOGRAFÍA

Addison, 2004. Por qué la calidad es importante (en línea). Consultado el 29 de noviembre de 2006. Disponible en: http://journeytoforever.org/es/biodiesel_FIEM.html

Addison, 2004. ¿Qué son los ácidos grasos libres? (en línea). Consultado el 30 de noviembre de 2006. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>

Badui, S. 1995. Química de Alimentos. Editorial Alhambra Mexicana. México D.F. México.

Castro et al., 2007. Libro del Biodiesel (en línea). Consultado el 25 de octubre de 2007. Disponible en: <http://www.solucionespracticas.org.pe/publicaciones/pdf/prousbio.pdf>

CERESPAIN S.L, 2001. Aceite de Oliva Virgen (en línea). Consultado el 5 de mayo de 2007. Disponible en: <http://www.cerespain.com/aceite.html>

Córdova, 2006. Biodiesel, el combustible del futuro (en línea). Consultado el 8 de noviembre de 2007. Disponible en:
<http://www.salonautomotriz.com/noticias/biodiesel.html>

García, J. y García, JA. Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol (en línea). Consultado el 3 de septiembre de 2007). Disponible en:
http://www.energiasrenovables.ciemat.es/?pid=4000&id_seccion=12&tipo=documentos&id=342

Kerlakian, C. 2004. Biodiesel producido a partir de aceites vegetales de oleaginosas tradicionales (en línea). Consultado el 4 de septiembre de 2007. Disponible en:
http://www.sagpya.mecon.gov.ar/new/0-0/agricultura/otros/biodiesel/foronacional/dia29/4CALIDAD/BIODIESEL%20PRODUCIDO%20A%20PARTIR%20DE%20ACEITES%20VEGETALES%20DE%20OLEAGINOSAS%20TRADICIONALES_Lic.%20Carlos%20A.%20Kerlakián_archivos/frame.htm

Monyem et al., 1999. Investigation of biodiesel Thermal Stability under Simulated In-Use Condition. Iowa State University.

Miliarium, S. 2004. Biodiésel (en línea). Consultado el 30 de agosto de 2007. Disponible en: <http://www.miliarium.com/Monografias/Biocombustibles/Biodiesel/Biodiesel.asp>

Navarro, G. 2004. Nueva Herramienta para el Estudio de la Oxidación de los Ácidos Grasos, una de las Causas Fundamentales de la Pérdida de la Calidad de los Alimentos para la Acuicultura (en línea). Consultado el 9 de mayo de 2007. Disponible en: <http://educacion.uanl.mx/publicaciones/maricultura/vii/pdf/26GerardoNavarro.pdf>

Norman, W. 1983. Elementos de tecnología de alimentos. AVI Publishing Company, Inc. Connecticut. USA. 1ed. 783p.

Quezada, J. 2007. Evaluación de la energía de combustión y otros parámetros físico-químicos del biodiesel obtenido a partir de cinco aceites vegetales. Tesis de Ingeniería en Agroindustria Alimentaria. Escuela Agrícola Panamericana, El Zamorano. Carrera de Agroindustria Alimentaria. Tegucigalpa, HN. 47p.

SAGPyA, 2007. Proceso de elaboración de biodiesel (en línea). Consultado el 30 de octubre de 2007. Disponible en: http://www.sagpya.mecon.gov.ar/new/0-0/agricultura/otros/biodiesel/biodiesel_3.php

Soto, R. 1999. Uso de Antioxidantes en Productos Fritos Influencia Genética y Nutricional en la Calidad de la Carne de Cerdo (en línea). Consultado el 5 octubre de 2007. Disponible en: <http://www.ag.uiuc.edu/~asala/espanol/profiles/NOTMar99.htm>

SoyTech S.A. 2006. Terminología básica del biodiesel (en línea). Consultado el 8 de noviembre de 2007. Disponible en: http://www.soypower.com.ar/sp/soypower/informacion_tecnica/terminologia.html

Universidad Mayor de San Andrés, 2007. Adecuación tecnológica de la obtención de biodiesel (en línea). Consultado el 20 de octubre de 2007. Disponible en: http://www.pncc.gov.bo/esp/pq-pncc/PRIMERA%20CONVOCATORIA/UMSA-IIDEPROQ/doc%20biodiesel_UMSA_IIDEPROQ_PNCC.pdf

VIRTUALPRO. 2007. I SEMINARIO-TALLER BIOCOMBUSTIBLES BIODIESEL – BIOETANOL 2007 BOGOTÁ – COLOMBIA (en línea). Consultado el 2 de septiembre de 2007. Disponible en: <http://www.biocombustiblescolombia.com/files/memorias/Biodiesel.pdf>

Wikipedia, 2007. Biodiesel (en línea). Consultado el 25 de noviembre de 2006. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodi%C3%A9sel>

8. ANEXOS

Anexo 1. Especificaciones para biodiesel.

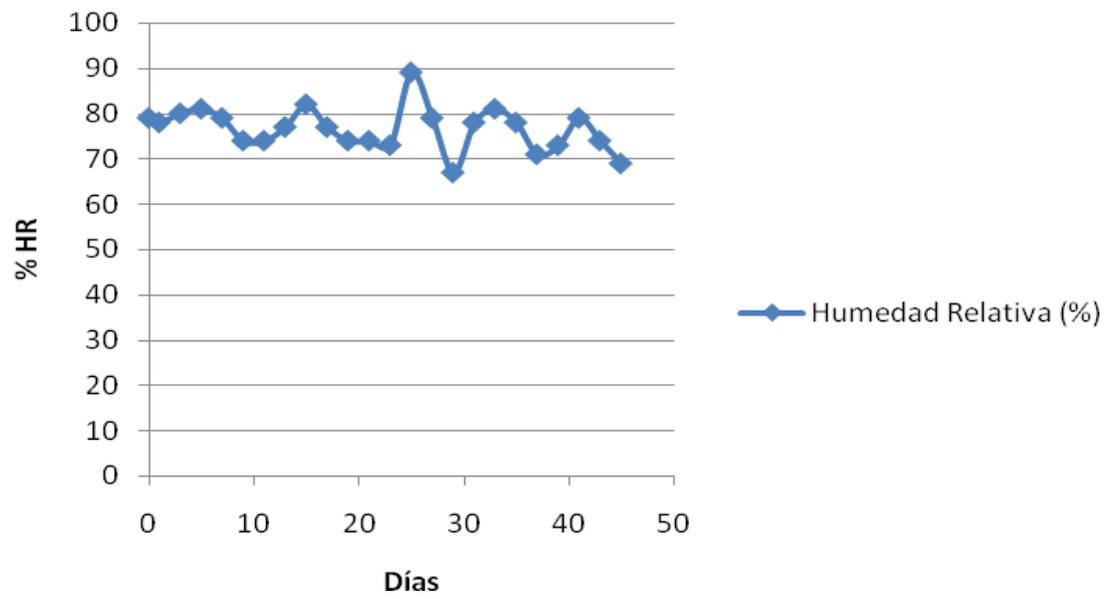
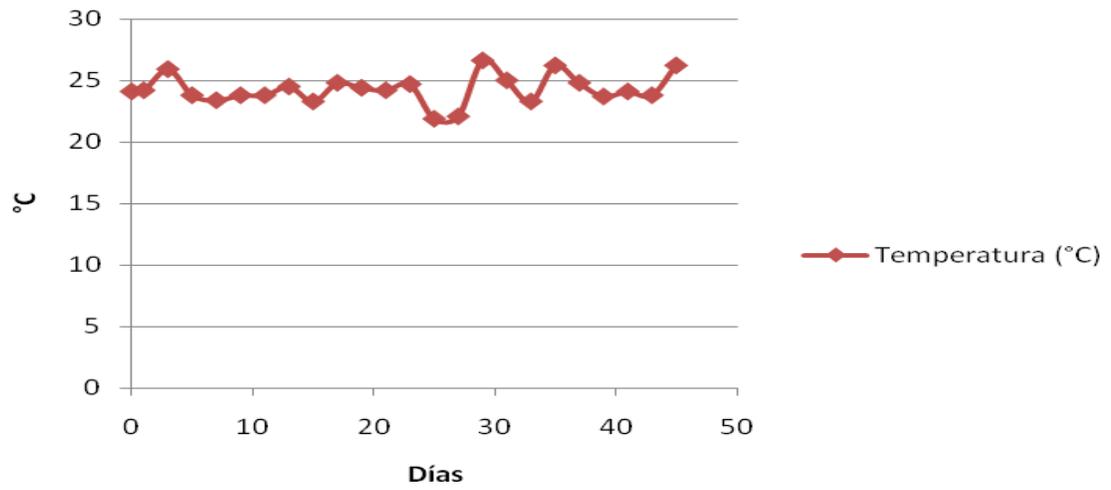
Parámetro	Norma	Unidades	ASTM PS 121:99*	Límite CEN/TC 19**	Límite NBB***
Densidad (15°C)	ASTM D 1298 <u>EN ISO 12185</u>	g/cm ³	0.860-0.900		
Viscosidad Cinemática 40°C	ASTM D 445 <u>EN ISO 3104</u>	cSt	1.9-6.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Punto inflamación V/C	ASTM D 93 <u>ISO/CD 3679</u>	°C	100 mín.	101 mín.	130 mín.
POFF	IP 300	°C	Usuario	Usuario	Usuario
Punto de Nube	ASTM D 2500	°C	Usuario	Usuario	Usuario
Azufre	ASTM D 5455 <u>UNE EN ISO 14596</u>	%	0.05 máx.	10 ppm máx.	0.05 máx.
Residuo Carbonoso	ASTM D 4530 <u>EN ISO 10370</u>	%	0.05 máx.	0.3 máx. 10%	0.05 máx.
Agua y Sedimentos	ASTM D 2709	%	0.05 máx.		0.05 máx.
Estabilidad Oxidación	<u>pr EN 14112</u>	horas		mín. 6	
Destilación 90%	ASTM D 86	°C	345 máx.		360 máx.
Agua	ASTM D 1533 <u>EN ISO 12937</u>			500 máx.	
Contaminación total	<u>EN 12662</u>	mg/kg		máx. 24	
Corrosión al cobre	ASTM D 130 <u>EN ISO 2160</u>	-	Nº 3 máx.	Clase 1	Nº 3 máx.
Cenizas Sulfatadas	ASTM D 874 <u>ISO 3987</u>	%	0.02 máx.	0.02 máx.	0.02 máx.
TAN	ASTM D 664 <u>prEN 14104</u>	mg KOH/g	0.080 máx.	0.5 máx.	0.8 máx.
Metanol	<u>prEN 14110</u>	% (m/m)	0.2 máx.	0.2 máx.	
Monoglicéridos	<u>prEN 14105</u>	% (m/m)	0.8 máx.	0.6 máx.	
Diglicéridos	<u>prEN 14105</u>	% (m/m)	0.2 máx.	0.3 máx.	
Triglicéridos	<u>prEN 14105</u>	% (m/m)	0.2 máx.	0.2 máx.	
Glicerina Libre	ASTM D 6584 <u>prEN 14105- 06</u>	% (m/m)	0.02 máx.	0.02 máx.	0.02 máx.
Glicerina Total	ASTM D 6584 <u>prEN 14105</u>	% (m/m)	0.240 máx.	0.250 máx.	0.240 máx.
Contenido en éster	<u>prEN 14103</u>	% (m/m)		mín. 96.5	
Éster metílico del ácido linoléico	<u>prEN 14103</u>	% (m/m)		máx. 12	
Ésteres metílicos poli- insaturados (≥4 = enlaces)		% (m/m)		máx. 1	
Índice de Yodo	<u>prEN 14111</u>	-	110 máx.	120 máx.	
Fósforo	ASTM D 4951 <u>prEN 14107</u>	mg/kg		10 máx.	10 máx.
Sodio + Potasio	<u>prEN 14108- 09</u>	mg/kg		5 máx.	
Número de Cetano	ASTM D 613 <u>EN ISO 5165</u>	-	40 mín.	51 mín.	47 mín.

Fuente: VIRTUAL PRO, 2007.

Anexo 2. Condiciones ambientales normales de Zamorano durante el estudio.

Día	Temperatura (°C)	Humedad Relativa (%)
0	24.1	79
1	24.2	78
3	25.9	80
5	23.8	81
7	23.4	79
9	23.8	74
11	23.8	74
13	24.5	77
15	23.3	82
17	24.8	77
19	24.4	74
21	24.2	74
23	24.7	73
25	21.9	89
27	22.1	79
29	26.6	67
31	25.0	78
33	23.3	81
35	26.2	78
37	24.8	71
39	23.7	73
41	24.1	79
43	23.8	74
45	26.2	69
Promedio	24.28	76.67

Anexo 3. Gráficas del comportamiento ambiental de Zamorano.



Anexo 4. Perfil de ácidos grasos de los aceites evaluados.

Nivel de saturación	Ácidos grasos	Número de carbonos y enlaces dobles	Aceites				
			Palma	Soya	Maíz	Piñón	Higuerilla
			%				
Saturados	Misístico	C14:0	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0
	Palmítico	C16:0	45.2	11.0	10.0	16.4	2.0
	Estearico	C18:0	4.9	4.5	3.0	5.5	3.0
	Araquídico	C20:0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Insaturados	Palmitoléico	C16:1	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	Oléico	C18:1	38.0	21.6	40.0	40.5	3.0
	Ricínoléico	C18:1	0.0	0.0	0.0	0.0	85.0
	Vaccínico	C18:1	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0
	Eicosanóico	C20:1	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0
Poliinsaturados	Linoleico	C18:2	10.5	54.0	48.0	37.0	1.0
	Linolénico	C18:3	0.0	6.7	0.0	0.0	5.0

Fuente: Quezada, 2007.

Anexo 5. Índice de acidez de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	mg KOH/g muestra	±Std. Dev
Higuerilla	45	0.50 ^a	0.00
Piñón	45	0.40 ^b	0.00
Higuerilla	30	0.35 ^{bc}	0.07
Higuerilla	15	0.35 ^{bc}	0.07
Piñón	30	0.30 ^c	0.00
Higuerilla	0	0.25 ^{cd}	0.14
Piñón	15	0.20 ^d	0.00
Piñón	0	0.20 ^d	0.00
Palma	45	0.15 ^{de}	0.01
Palma	30	0.14 ^{def}	0.01
Palma	15	0.13 ^{efg}	0.01
Maíz	45	0.11 ^{efgh}	0.00
Soya	45	0.11 ^{efgh}	0.01
Soya	30	0.10 ^{efgh}	0.00
Maíz	30	0.10 ^{efgh}	0.00
Palma	0	0.09 ^{efgh}	0.01
Maíz	15	0.08 ^{fgh}	0.02
Soya	15	0.07 ^{fgh}	0.00
Soya	0	0.06 ^{gh}	0.00
Maíz	0	0.05 ^h	0.01

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 6. Índice de acidez de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	mg KOH/g muestra	±Std. Dev
Higuerilla	45	0.50 ^a	0.00
Piñón	45	0.40 ^b	0.00
Higuerilla	30	0.40 ^b	0.00
Higuerilla	15	0.35 ^{bc}	0.07
Soya	45	0.33 ^{cd}	0.00
Piñón	30	0.30 ^{cde}	0.00
Piñón	15	0.30 ^{cde}	0.00
Palma	45	0.27 ^{def}	0.00
Higuerilla	0	0.25 ^{efg}	0.07
Maíz	45	0.23 ^{fgh}	0.00
Piñón	0	0.20 ^{ghi}	0.00
Palma	30	0.19 ^{ghi}	0.02
Maíz	30	0.18 ^{hi}	0.00
Soya	30	0.18 ^{hi}	0.00
Palma	15	0.16 ⁱ	0.00
Maíz	15	0.16 ⁱ	0.01
Soya	15	0.15 ^{ij}	0.01
Palma	0	0.09 ^{jk}	0.01
Soya	0	0.06 ^k	0.01
Maíz	0	0.05 ^k	0.01

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 7. Índice de peróxidos de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	meqO₂/kg	±Std. Dev
Maíz	45	19.47 ^a	0.64
Piñón	45	18.89 ^a	0.00
Piñón	30	17.97 ^a	0.00
Soya	45	17.52 ^a	0.72
Piñón	15	17.01 ^a	0.00
Maíz	30	13.48 ^b	0.71
Soya	30	12.48 ^{bc}	3.51
Soya	15	10.99 ^{bc}	4.25
Maíz	15	9.99 ^c	0.01
Maíz	0	8.48 ^{cd}	0.69
Higuerilla	45	7.98 ^{cd}	0.00
Higuerilla	30	5.99 ^d	0.01
Palma	45	4.50 ^{de}	0.71
Higuerilla	15	4.00 ^{de}	0.00
Palma	30	3.99 ^{de}	0.01
Palma	15	3.00 ^e	0.00
Palma	0	3.00 ^e	0.00
Higuerilla	0	2.50 ^e	0.71
Soya	0	1.50 ^e	0.71
Piñón	0	1.00 ^e	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 8. Índice de peróxidos de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	meqO₂/kg	±Std. Dev
Maíz	45	62.93 ^a	1.56
Soya	45	59.43 ^b	0.76
Maíz	30	40.97 ^c	0.01
Soya	30	35.50 ^c	4.26
Piñón	45	32.99 ^d	0.00
Maíz	15	28.50 ^e	3.54
Piñón	30	26.98 ^f	0.00
Soya	15	21.99 ^g	1.41
Higuerilla	45	21.46 ^h	0.00
Piñón	15	20.97 ⁱ	0.00
Palma	45	19.99 ⁱ	0.02
Higuerilla	30	14.48 ^j	0.71
Palma	30	12.48 ^k	0.67
Palma	15	8.49 ^k	0.70
Maíz	0	8.48 ^l	0.69
Higuerilla	15	7.50 ^m	0.72
Palma	0	3.00 ⁿ	0.00
Higuerilla	0	2.50 ^o	0.71
Soya	0	1.50 ^p	0.71
Piñón	0	1.00 ^q	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 9. Valor de TBA de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	mg Ma/kg	±Std. Dev
Soya	45	0.17 ^a	0.02
Soya	30	0.12 ^b	0.03
Higuerilla	45	0.10 ^c	0.00
Higuerilla	30	0.10 ^c	0.00
Higuerilla	15	0.09 ^c	0.00
Higuerilla	0	0.08 ^{cd}	0.00
Soya	15	0.08 ^{de}	0.01
Soya	0	0.07 ^{de}	0.01
Maíz	45	0.06 ^{ef}	0.00
Piñón	45	0.05 ^{fg}	0.00
Maíz	30	0.05 ^{fg}	0.00
Piñón	30	0.04 ^{gh}	0.01
Piñón	15	0.04 ^{gh}	0.01
Palma	45	0.03 ^{hi}	0.00
Palma	30	0.03 ^{hi}	0.00
Piñón	0	0.03 ^{hij}	0.00
Maíz	15	0.02 ^{hij}	0.00
Maíz	0	0.02 ^{ij}	0.01
Palma	15	0.01 ^j	0.00
Palma	0	0.01 ^j	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

TBA = Tiobarbitúrico.

Ma = Malonaldehído

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 10. Valor de TBA de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	mg Ma/kg	±Std. Dev
Soya	45	0.13 ^a	0.01
Higuerilla	45	0.12 ^a	0.00
Soya	30	0.11 ^{ab}	0.01
Higuerilla	30	0.01 ^{bc}	0.00
Higuerilla	15	0.09 ^c	0.01
Soya	15	0.09 ^c	0.01
Higuerilla	0	0.08 ^{cd}	0.00
Soya	0	0.07 ^d	0.01
Piñón	45	0.05 ^e	0.00
Maíz	45	0.05 ^{ef}	0.00
Maíz	30	0.05 ^{ef}	0.00
Piñón	30	0.04 ^{efg}	0.00
Piñón	15	0.04 ^{fg}	0.01
Maíz	15	0.04 ^{fg}	0.02
Palma	45	0.03 ^{gh}	0.00
Palma	30	0.03 ^{gh}	0.00
Piñón	0	0.03 ^{ghi}	0.00
Maíz	0	0.02 ^{hi}	0.01
Palma	15	0.01 ⁱ	0.00
Palma	0	0.01 ⁱ	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

TBA = Tiobarbitúrico

Ma = Malonaldehído

Std. Dev = Desviación estándar.

Anexo 11. Valor L* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	L*	±Std. Dev
Soya	15	82.23 ^a	0.01
Soya	45	82.19 ^a	0.00
Soya	30	81.96 ^b	0.00
Maíz	45	81.44 ^c	0.01
Maíz	15	81.25 ^d	0.01
Palma	45	81.01 ^e	0.01
Maíz	30	80.99 ^e	0.07
Higuerilla	45	80.92 ^e	0.00
Soya	0	80.62 ^f	0.03
Palma	15	80.09 ^g	0.01
Palma	30	80.03 ^g	0.01
Maíz	0	79.87 ^h	0.00
Higuerilla	30	79.83 ^h	0.01
Higuerilla	15	78.76 ⁱ	0.01
Piñón	45	79.71 ^j	0.00
Piñón	30	79.60 ^k	0.01
Palma	0	75.56 ^l	0.08
Piñón	15	79.52 ^m	0.06
Higuerilla	0	78.36 ⁿ	0.01
Piñón	0	79.24 ^{n̄}	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

L* = Luminosidad

Anexo 12. Valor L* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	L*	±Std. Dev
Soya	0	80.62 ^a	0.03
Maíz	15	80.48 ^b	0.07
Soya	30	80.38 ^b	0.13
Palma	30	80.26 ^c	0.04
Palma	15	80.17 ^d	0.19
Soya	45	80.09 ^{de}	0.08
Higuerilla	45	80.00 ^e	0.00
Maíz	0	79.87 ^f	0.00
Palma	45	79.70 ^g	0.05
Maíz	30	79.62 ^{gh}	0.04
Piñón	15	79.52 ^h	0.06
Higuerilla	30	79.40 ⁱ	0.03
Piñón	30	79.35 ^{ij}	0.03
Piñón	0	79.24 ^{ik}	0.00
Piñón	45	79.19 ^k	0.00
Higuerilla	15	78.76 ^l	0.01
Higuerilla	0	78.36 ^m	0.01
Maíz	45	77.91 ⁿ	0.15
Soya	15	77.51 ^ñ	0.04
Palma	0	75.56 ^o	0.08

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

L* = Luminosidad

Anexo 13. Valor a* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	a*	±Std. Dev
Piñón	45	-2.87 ^a	0.00
Piñón	30	-2.87 ^a	0.01
Piñón	15	-2.88 ^a	0.01
Piñón	0	-2.96 ^b	0.01
Soya	0	-3.56 ^c	0.01
Soya	15	-3.87 ^d	0.01
Soya	45	-3.88 ^d	0.01
Soya	30	-3.94 ^e	0.01
Higuerilla	0	-4.50 ^f	0.00
Maíz	0	-4.81 ^g	0.02
Higuerilla	15	-4.82 ^g	0.01
Maíz	45	-4.87 ^h	0.01
Maíz	30	-4.95 ⁱ	0.06
Maíz	15	-4.97 ⁱ	0.00
Higuerilla	30	-5.03 ^j	0.02
Palma	0	-5.25 ^k	0.05
Higuerilla	45	-5.27 ^k	0.00
Palma	15	-5.46 ^m	0.01
Palma	30	-5.67 ⁿ	0.00
Palma	45	-5.83 ^ñ	0.02

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

a* = color rojo – verde.

Anexo 14. Valor a* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	a*	±Std. Dev
Piñón	45	-2.37 ^a	0.00
Piñón	30	-2.61 ^b	0.04
Piñón	15	-2.88 ^c	0.01
Piñón	0	-2.96 ^d	0.01
Soya	45	-3.13 ^e	0.05
Soya	30	-3.51 ^f	0.03
Soya	15	-3.51 ^f	0.03
Soya	0	-3.56 ^f	0.01
Maíz	45	-4.24 ^g	0.04
Higuerilla	45	-4.31 ^h	0.00
Higuerilla	0	-4.50 ⁱ	0.00
Higuerilla	30	-4.61 ^j	0.01
Maíz	30	-4.74 ^k	0.00
Maíz	0	-4.81 ^l	0.02
Higuerilla	15	-4.82 ^{lm}	0.01
Maíz	15	-4.86 ^m	0.01
Palma	0	-5.25 ⁿ	0.05
Palma	45	-5.43 ^ñ	0.04
Palma	15	-5.76 ^o	0.02
Palma	30	-5.88 ^p	0.04

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

a* = color rojo – verde.

Anexo 15. Valor b* de biodiesel a 24°C y 77% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	b*	±Std. Dev
Higuerilla	45	31.76 ^a	0.00
Higuerilla	30	28.60 ^b	0.04
Palma	0	26.88 ^c	0.00
Higuerilla	15	25.50 ^d	0.02
Higuerilla	0	23.74 ^e	0.01
Palma	45	23.36 ^f	0.05
Palma	30	23.16 ^g	0.01
Palma	15	22.25 ^h	0.03
Maíz	0	21.60 ⁱ	0.04
Maíz	15	20.89 ^j	0.01
Piñón	15	20.16 ^k	0.03
Maíz	30	19.92 ^l	0.06
Piñón	30	19.22 ^m	0.03
Maíz	45	18.97 ⁿ	0.01
Piñón	0	18.96 ⁿ	0.00
Piñón	45	18.30 ^ñ	0.00
Soya	30	14.35 ^o	0.01
Soya	15	14.21 ^p	0.04
Soya	0	13.77 ^q	0.01
Soya	45	13.53 ^r	0.00

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

b* = color amarillo – azul.

Anexo 16. Valor b* de biodiesel a 45°C y 93% humedad relativa[&]

Biodiesel	Día	b*	±Std. Dev
Palma	0	26.88 ^a	0.00
Higuerilla	15	25.50 ^b	0.02
Higuerilla	30	24.81 ^c	0.04
Higuerilla	45	24.10 ^d	0.00
Palma	15	23.92 ^e	0.03
Higuerilla	0	23.74 ^f	0.01
Palma	30	23.33 ^g	0.01
Maíz	0	21.60 ^h	0.04
Piñón	15	20.16 ⁱ	0.03
Maíz	15	20.01 ^j	0.01
Palma	45	19.69 ^k	0.05
Maíz	30	19.51 ^l	0.06
Piñón	0	18.96 ^m	0.00
Maíz	45	18.59 ⁿ	0.01
Piñón	30	18.28 ^ñ	0.03
Piñón	45	16.38 ^o	0.00
Soya	30	15.37 ^p	0.01
Soya	45	14.87 ^q	0.00
Soya	15	13.90 ^r	0.04
Soya	0	13.77 ^s	0.01

[&] = Cifras en columna con letra común no difieren estadísticamente al nivel 0.05

Std. Dev = Desviación estándar

b* = color amarillo – azul.