

**Predicción del número de cetano de biodiesel
de Piñón (*Jatropha curcas*) y Palma Africana
(*Elaeis guineensis*) por cromatografía de gases**

Karla Gabriela Manzanarez Paz

Zamorano, Honduras

Noviembre, 2011

**Predicción del número de cetano de biodiesel
de Piñón (*Jatropha curcas*) y Palma Africana
(*Elaeis guineensis*) por cromatografía de gases**

Karla Gabriela Manzanarez Paz

Zamorano, Honduras

Noviembre, 2011

ZAMORANO
CARRERA DE AGROINDUSTRIA ALIMENTARIA

**Predicción del número de cetano del biodiesel
de Piñón (*Jatropha curcas*) y Palma Africana
(*Elaeis guineensis*) por cromatografía de gases**

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

Presentado por

Karla Gabriela Manzanarez Paz

Zamorano, Honduras
Noviembre, 2011

RESUMEN

Manzanarez Paz, K.G. 2011. Predicción del número de cetano de biodiesel de Piñón (*Jatropha curcas*) y Palma Africana (*Elaeis guineensis*) por cromatografía de gases. Proyecto especial de graduación del programa de Ingeniería en Agroindustria Alimentaria, Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano. Honduras. 22 p.

El número de cetano es un indicador primario de la calidad del combustible diesel. Para biodiesel está determinado por la norma ASTM D 6751 que establece un valor mínimo de 47. Está relacionado directamente con el perfil de ácidos grasos del biocombustible. El objetivo principal del estudio fue evaluar tres ecuaciones: Bamgboye y Hansen 2008, Gopinath *et al.* 2009, Knothe *et al.* 1998; para predecir el número de cetano de dos variedades de biodiesel de piñón (Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y biodiesel de palma africana a partir del perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases. Todos los tratamientos sobrepasaron el valor mínimo de cetano. El perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma africana mostró 46.64% de ácidos grasos saturados y 53.47% de ácidos grasos insaturados que coincide con la literatura. El perfil de ácidos grasos de biodiesel de piñón mostró 20.85-22% de ácidos grasos saturados y 77.86-79.13% de ácidos grasos insaturados, que difieren en un menor porcentaje de ácidos grasos saturados 27.1% y un mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados 72.9% con referencia a Dongmei Tong *et al.* (2010). La ecuación de Bamgboye y Hansen pudo predecir el número de cetano del biodiesel de piñón y biodiesel de palma. Las ecuaciones de Gopinath y Knothe no pudieron predecir con exactitud el índice de cetano para el biodiesel de piñón y de palma comparado con el método de referencia de ignición.

Palabras clave: Calidad de ignición, índice de cetano, IQT, perfil de ácidos grasos.

CONTENIDO

Portadilla.....	i
Página de firmas	ii
Resumen	iii
Contenido	iv
Índice de cuadros, figuras y anexos.....	v
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 MATERIALES Y MÉTODOS.....	3
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	4
4 CONCLUSIONES	9
5 RECOMENDACIONES	10
6 LITERATURA CITADA.....	11
7 ANEXOS	12

ÍNDICE DE CUADROS, FIGURAS Y ANEXOS

Cuadros		Página
1.	Biodiesel evaluados en el estudio.....	4
2.	Descripción de las ecuaciones para predicción del número de cetano.	5
3.	Análisis de calidad de biodiesel de piñón y palma africana.	10
4.	Norma de calidad ASTM D 6751.....	10
5.	Comparación del perfil de ácidos grasos de biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana.	11
6.	Resumen de análisis de varianza de las interacciones de biodiesel y ecuaciones.....	13
7.	Índice de cetano predicho para el biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana según las ecuaciones determinadas en el estudio.....	14
Figuras		Página
1.	Flujograma de proceso para la elaboración de Biodiesel de Piñón e inyección al cromatógrafo de gases.....	6
2.	Ácidos grasos del biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana determinantes en la predicción del número de cetano.....	12
Anexos		Página
1.	Flujograma de proceso para la elaboración y análisis de biodiesel de piñón.	18
2.	Ácidos grasos saturados identificados en los estándares.....	19
3.	Ácidos grasos insaturados identificados en los estándares.....	20
4.	Cálculo del valor de cetano del biodiesel de Cabo Verde utilizando cada una de las ecuaciones determinadas en el estudio.....	21

5.	Cromatogramas del biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y biodiesel de palma africana.	22
----	--	----

1. INTRODUCCIÓN

El número de cetano o hexadecano ($C_{16}H_{34}$), es una cadena larga de hidrocarburo utilizado como índice para definir la calidad de ignición de un combustible diesel. Determinado de acuerdo a la norma ASTM D 630, el método oficial para poder medirlo consta de una escala formada por dos hidrocarburos; isocetano (2,2,4,4,8,8-heptametilnonano) que posee una pobre combustión asignando con un valor de cetano de 15 y *n*-hexadecano que posee una alta combustión asignado con un valor de 100. El número de cetano está definido por el porcentaje en volumen de *n*-hexadecano presente en un combustible. La norma ASTM D 6751 establece que el biodiesel de palma africana tiene un valor de cetano de 64 y el biodiesel de piñón tiene un valor de cetano de 54 (Gopinath *et al.* 2010).

El valor de cetano puede ser determinado por otros métodos como IQT “Ignition Quality Test”, de acuerdo a la norma ASTM D 6890. Este método mide el tiempo que tarda el encendido utilizando un volumen constante con inyección directa del combustible y aire comprimido. Se utiliza una ecuación para convertir el tiempo de retardo en el encendido en el número de cetano derivado (Bacha *et al.* 2007).

Los factores que afectan el perfil de ácidos grasos del aceite son: la genética de la variedad, el clima y el método de procesamiento (Bamgboye y Hansen 2008). La calidad de ignición del biodiesel está determinada por la estructura de los componentes de ésteres metílicos de ácidos grasos (Knothe 2005). El número de cetano es más alto cuando obtenemos ácidos grasos de cadena larga y cuando las moléculas son saturadas como el ácido láurico, mirístico, palmítico y esteárico. El número de cetano decrece al incrementar el número de dobles enlaces en la cadena de carbonos de ácidos grasos como el oleico, linoleico y linolénico (Gopinath *et al.* 2010).

La utilización de los métodos oficiales para determinar el número de cetano representa una alta inversión en equipo y tecnología. Para resolver el problema de definir el número de cetano se han desarrollado modelos matemáticos tomando en cuenta parámetros conocidos. Se ha establecido que la composición de los ésteres metílicos de ácidos grasos afecta el número de cetano, por lo que se han desarrollado modelos que relacionan el número de cetano con la composición de ácidos grasos. Bamgboye y Hansen (2008), desarrollaron una ecuación a partir del perfil de ácidos grasos de ocho fuentes de biodiesel utilizando como referencia literatura del método oficial. Gopinath *et al.* (2009), desarrolló una ecuación donde toma en cuenta cinco tipos de ácidos grasos clasificados por el número de carbonos desde el 12:0 (ácido láurico) hasta el 18:3 (ácido linolénico). Knothe *et al.* (1998) desarrolló un modelo tratando de simular las condiciones del estándar ASTM D 6890 utilizando “Nuclear Magnetic Resonance” (NMR por sus siglas en inglés).

Los aceites vegetales, grasas animales y sus derivados especialmente metil ésteres, son considerados una alternativa de interés para la producción de biodiesel. Numerosos estudios muestran que valores altos de cetano ayudan a la reducción de las emisiones de gases contaminantes como dióxido nitroso, dióxido de carbono e hidrocarburos (Tong *et al.* 2010).

Actualmente muchos países se encuentran sembrando *Jatropha curcas*: como México, Ecuador, El Salvador y Honduras. Con alianzas de empresas como Grupo Kuo (México), Fabril (Ecuador), Nathan Borja (El Salvador), Cooperativa Carprosul (Honduras) y proyectos de la Cooperación de Holanda y Alemania, cuenta con aproximadamente 4,500 agricultores y unas 6,000 Ha de tierra cultivable. El biodiesel de *Jatropha curcas* es parte del biodiesel de segunda generación ya que no constituye parte de la dieta humana y representa un 20% del total producido en América Latina.

En el presente estudio se definieron como objetivos:

- Determinar diferencias en el perfil de ácidos grasos entre las variedades de *Jatropha curcas* Cabo Verde e Hindú Salvadoreña.
- Determinar la ecuación que predice con mayor exactitud el índice de cetano de las variedades de *Jatropha curcas* Cabo Verde e Hindú Salvadoreña.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación 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 y una temperatura promedio de 24 °C.

Materiales

- Semillas de piñón de las variedades: Cabo Verde e Hindú Salvadoreña.
- Aceite de palma africana RBD donado por Corporación DINANT.
- Ácido cítrico monohidratado, > 98%, Grado reactivo, Sigma Aldrich.
- Metanol anhidro ACS, 99.9°GL, Grado HPLC, Sigma Aldrich.
- Hidróxido de Sodio ACS, > 97%, pellets, Merck.
- Hidróxido de Potasio, 85% ACS reactivo, pellets, Sigma Aldrich.
- Hexano, >95%, alta pureza, Grado HPLC, Fisher Scientific.
- Sulfato de Sodio ACS, > 99%, Grado reactivo, Merck.
- Gas de arrastre N₂.
- Gas aire y H₂ para la combustión de la llama.
- Estándares Nucheck Prep (GLC-714, GLC-463, GLC-68A, GLC-68B, GLC 68E, GLC-68F).
- Papel aluminio Diamond.
- Agua destilada.

Maquinaria y Equipo

- Extrusor OEKOTEC modelo D 85-1 G.
- Motor de extrusor modelo WDV 55/11 D101LA4.
- Beaker PYREX; 100 ml, 1000 ml.
- Centrifuga modelo IEC K, 115 Volts, 7 amps, 60 Hz., ¾ hp.
- Balanza AND EJ-61000.
- Balanza analítica Modelo AE 200 Metler®.
- Agitadores magnéticos Thomas Scientific.
- Termómetro Traceable.
- Placa magnética de agitación Fisher Scientific.

Producción de biodiesel

Para la producción y análisis de muestras de biodiesel se describe el flujo de proceso (Figura 1).

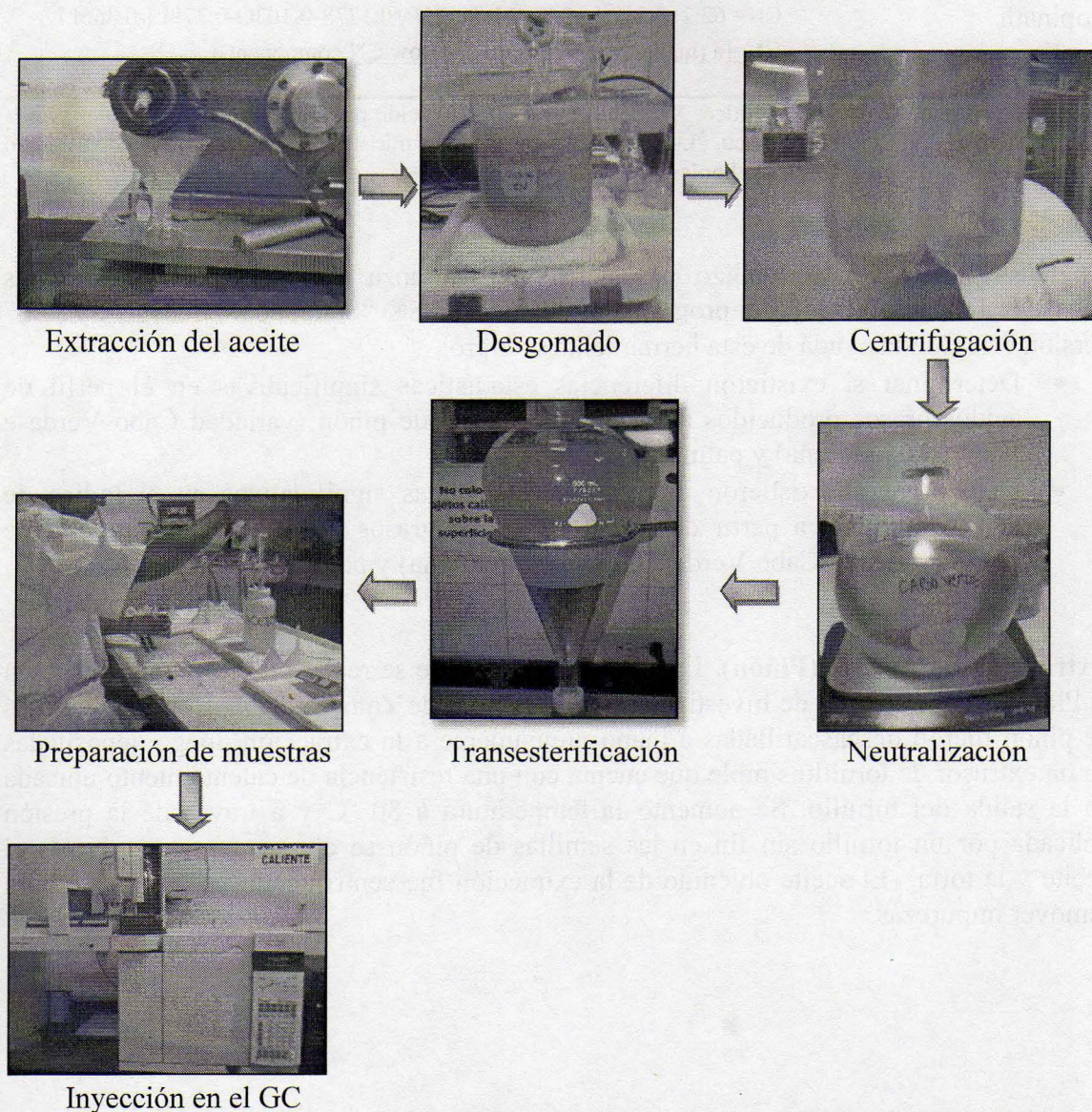


Figura 1. Flujograma de proceso para la elaboración de Biodiesel de Piñón e inyección al cromatógrafo de gases.

Desgomado de Aceite (Piñón). El procedimiento de desgomado fue tomado de Haas y Mittelbach (2000):

Se pesó la cantidad de muestra de aceite a desgomar y se calentó a 80 °C. Se agregó a la muestra una mezcla de 0.2% de ácido cítrico y 3% de agua destilada (en relación al peso de la muestra de aceite) previamente calentada a 90 °C. Se dejó reaccionar por 60 min en agitación constante a esa temperatura. Luego de la reacción se procedió a centrifugar las muestras de aceite por 30 min a 3000 rpm para la separación de las dos fases (aceite y gomas).

El aceite se trasladó en un balón de base redonda que se colocó en el evaporador rotatorio al vacío en baño maría a una temperatura de 100 °C durante 30 min para secar la muestra.

Neutralizado de Aceite (Piñón). El procedimiento fue tomado de Mis (2008):

Se determinó la cantidad de ácidos grasos libres que contenía cada muestra de aceite de piñón por medio del método oficial (AOAC) 940.28.

Se utilizó una relación de 0.142 kg de NaOH por cada kg de ácidos grasos libres. Se preparó una solución del 10% con la cantidad de NaOH a utilizar para la neutralización. La muestra se mantuvo en agitación constante a 500 rpm durante 20 min. Se decantó la muestra para separar las dos fases de neutralización. Se secó la muestra a 105 °C en el Horno Fisher Isotemp Scientific ® durante 12 horas para eliminar el exceso de agua.

De acuerdo a la ASTM D 680 se puede utilizar como materia prima para elaboración de biodiesel los aceites que contenga menos de 0.8 mg KOH/ kg muestra, las muestras que presentaron menos de 0.8 mg KOH/ kg muestra no fueron neutralizadas.

Elaboración de Biodiesel. El procedimiento fue tomado de Knothe *et al.* (2006):

El proceso de transesterificación fue llevado a cabo por el método tradicional de catálisis básica.

Primero se pesaron las muestras de aceite (piñón, palma africana). Luego se procedió a preparar la solución de metóxido de potasio (MeKOH). Se pesó el metanol relacionándolo con el peso molecular de cada aceite, utilizando una relación molar de 6:1, es decir, por cada mol de aceite se aplicó seis de metanol (CH₃OH). Esto con el fin de obtener un exceso de alcohol para que la reacción fuera a favor del producto (biodiesel).

El alcohol previamente pesado se mezcló con 1% (en relación al peso de la muestra de aceite) de hidróxido de potasio (KOH) y se mantuvo en constante agitación hasta la disolución de los pellets de KOH.

Las muestras de aceite fueron calentadas a 60 °C, se añadió el metóxido de potasio al aceite previamente calentado. Se dejó reaccionar durante 60 min a esa temperatura a 700

rpm en agitación constante, cubierto con papel aluminio. Luego de los 60 min de reacción se procedió a la decantación de la glicerina en embudos decantadores, se dejó en reposo durante 30 min para la separación de las fases por diferencia de densidades: sobrenadante (biodiesel) y precipitado o fase inferior (glicerina). Seguidamente, se realizó un lavado del biodiesel con agua a 80 °C (1/3 de la cantidad inicial de aceite) se dejó en reposo durante 60 min para luego decantarlo. El lavado se realizó con la finalidad de remover el KOH y metanol que no reaccionaron en el proceso de transesterificación.

Finalmente se procedió al secado del biodiesel en horno a 105 °C Horno Fisher Isotemp Scientific ®, durante 24 h, para evaporar el remanente de agua que pudo haber quedado en suspensión.

Análisis de Calidad de Biodiesel. Para determinar la calidad del biodiesel producido a base de semilla de piñón y aceite de palma se realizaron análisis por duplicado. Los parámetros evaluados se describen a continuación:

Ácidos grasos libres crudos AOAC 940.28 (1995). Este método de aceites crudos se utilizó para el aceite de piñón y palma africana. Los resultados fueron reportados en mg KOH/g muestra. Se evaluaron nueve unidades experimentales con dos réplicas por unidad experimental. El valor máximo permitido es 0.8 mg KOH/g muestra según la norma ASTM D 6751.

Determinación del índice de peróxidos AOCS Cd 8-53. El índice de peróxidos mide los peróxidos o hidroperóxidos producidos en la fase inicial de enranciamiento que producen una reacción en cadena. El método cuantifica todas las sustancias que oxidan al yoduro, los resultados fueron reportados en mEq de peróxido/ kg biodiesel. Se evaluaron nueve unidades experimentales con dos réplicas por unidad experimental. El valor máximo permitido es de 10 mEq de peróxido/kg biodiesel según la norma ASTM D 6751.

Determinación del porcentaje de humedad AOAC 948.28. Este método se utilizó para la determinación de la humedad del aceite de piñón y palma africana. Los resultados fueron reportados en % de humedad. Se evaluaron nueve unidades experimentales con dos réplicas por unidad experimental. El valor máximo permitido es de 0.05% en volumen según la norma ASTM D 6751.

Análisis de Cromatografía de Gases AOAC 996.06. Para el análisis del perfil de ácidos grasos del biodiesel de piñón y palma africana no se realiza la derivatización porque fue previamente transesterificado.

El procedimiento realizado se describe a continuación:

Para el análisis por cromatografía de gases se prepararon tubos de ensayo, con un gramo de sulfato de amonio y cuatro ml de hexano por cada tubo, se colocó un tapón de hule para evitar la volatilización del hexano. El sulfato de amonio se añadió para remover agua que pudo estar presente en la muestra de biodiesel y el hexano como disolvente. Se agregó 0.3 ml de biodiesel de cada una de las muestras de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana en el tubo de ensayo previamente preparado y luego se procedió a agitarlo en el vortex por 30 segundos. Todo el procedimiento se realizó dentro de la campana de gases.

La muestra de biodiesel derivatizada se dejó en reposo por 8 min, luego se trasladó a los viales que fueron previamente rotulados con el número de muestra y colocados en el automuestreador del cromatógrafo de gases. Se procedió entonces a la inyección. Las muestras fueron colocadas en la bandeja del cromatógrafo, se introdujo la secuencia de las muestras en el software y luego un brazo electrónico tomó las muestras que fueron inyectadas a través de una jeringa (muestra 1 μL) dentro de la columna capilar (flujo interno 0.24-0.25 ml/min, 11.53 psi, velocidad 7.2336 cm/seg) que había sido previamente preparada a 240 °C en el horno (temperatura inicial 100 °C, temperatura máxima 240 °C, tasa de incremento 3 °C/min, tiempo de corrido 140.67 min). Una fase móvil de nitrógeno acarreo la muestra del puerto de inyección (225 °C, 11.53 psi, flujo total 26.903 ml/min, purga 2.41 ml/min) hacia la columna capilar que tiene una longitud de 100 m. Esta distancia causó que los ácidos grasos se separaran según su afinidad con la columna para ser identificados por el detector (225 °C, flujo de hidrógeno 40 ml/min, flujo de aire 450 ml/min, flujo de nitrógeno 45 ml/min, flama activada). Cada uno de los ácidos grasos presentó un tiempo de elusión (min que tarda en salir) y un área bajo la curva que representó la concentración del ácido graso en relación a la sumatoria de todas las áreas. Una vez recolectados los datos se procede al análisis del perfil de ácidos grasos.

Análisis de los Datos. Los datos del área bajo la curva de los ácidos grasos de cada tratamiento (biodiesel de piñón variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña y biodiesel de palma) representados en los cromatogramas fueron expresados como porcentaje y luego sustituidos en las ecuaciones (Bamgboye y Hansen 2008, Gopinath *et al.* 2009, Knothe *et al.* 1998). Los datos obtenidos fueron comparados con el método oficial de la norma ASTM D 6751 (Gopinath *et al.* 2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de calidad del biodiesel de piñón y palma. Los resultados de los parámetros de calidad medidos en el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña y biodiesel de palma africana se describen en el Cuadro 3.

Los resultados de calidad para peróxidos y ácidos grasos libres nos muestran que todo el biodiesel producido (Cuadro 3), cumplió con las normas de calidad de la norma ASTM D 6751. En el porcentaje de humedad observamos que los biodiesel superaron el límite máximo permitido de 0.05% (Cuadro 4).

Cuadro 3. Análisis de calidad de biodiesel de piñón y palma africana.

Fuente de Biodiesel	Humedad	Peróxidos	AGL
	(%)	(mEq/kg muestra)	(mg KOH/g muestra)
	Media ± D.E. &	Media ± D.E. &	Media ± D.E. &
Piñón (Cabo Verde)	0.6±0.27	0.46±0.11	0.19±0.0
Piñón (Hindú Salvadoreña)	0.7±0.31	0.46±0.11	0.19±0.0
Palma africana	1.3±0.28	1.67±0.12	0.19±0.0

&D.E.= Desviación estándar.

Cuadro 4. Norma de calidad ASTM D 6751

Propiedad	Método	Límite	Unidades
Agua	D2709	0.05 máx.	% Volumen
Índice de acidez	D644	0.8 máx.	mg KOH/g muestra
Índice de peróxidos	-	10 máx.	mEq/kg muestra
Número de cetano	D613	47 min.	-

Perfil de ácidos grasos. El perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma africana mostró 46.3% de ácidos grasos saturados y 53.47% de ácidos grasos insaturados comparados con los resultados obtenidos por Bamgboye y Hansen (2008), que muestran que el perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma está formado por un 44.47-56.7% de ácidos grasos saturados y un 42.62%-53.09% de ácidos grasos insaturados, los resultados obtenidos para el perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma coinciden con la literatura (Bamgboye y Hansen 2008). El perfil de ácidos grasos obtenido del biodiesel de piñón mostró 20.85% de ácidos grasos saturados para la variedad Cabo Verde y 22.0% para la variedad Hindú

Salvadoreña. Por otro lado los ácidos grasos insaturados presentaron 79.13 y 77.86% para las variedades Cabo Verde e Hindú Salvadoreña (Cuadro 5). Comparando Tong *et al.* (2010), reporta que el perfil de ácidos grasos del biodiesel de piñón está formado 27.1% de ácidos grasos saturados y 72.9% de ácidos grasos insaturados, es decir que los resultados del biodiesel de piñón difirieron de la literatura (Tong *et al.* 2010), mostrando un 5.1-6.25% menos de ácidos grasos saturados y un 4.96-6.23% más de ácidos grasos insaturados, lo que resultará en una reducción en el índice de cetano para el biodiesel de piñón.

Cuadro 5. Comparación del perfil de ácidos grasos de biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana.

Ácido graso	Cabo verde	Hindú salvadoreña	Palma africana
	(%) Media ± D.E. &	(%) Media ± D.E. &	(%) Media ± D.E. &
4:0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.12±0.19 ^a
6:0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.14±0.20 ^a
12:0	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.32±0.14 ^a
14:0	0.05±0.04 ^b	0.06±0.04 ^b	1.00±0.07 ^a
15:0	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.04±0.03 ^a
16:0	13.4±0.59 ^b	12.8±0.59 ^b	40.1±2.64 ^a
16:1 cis-9	0.75±0.03 ^a	0.72±0.06 ^a	0.14±0.09 ^b
17:0	0.07±0.05 ^a	0.09±0.07 ^a	0.08±0.06 ^a
17:1 cis-10	0.03±0.03 ^a	0.04±0.03 ^a	0.03±0.02 ^a
18:0	7.19±0.56 ^a	6.12±0.38 ^b	4.11±0.31 ^c
18:1n9c cis-9	45.0±0.51 ^a	38.2±1.54 ^b	43.3±1.97 ^{ab}
18:2n6 cis - 9,12	32.6±0.44 ^b	38.4±1.60 ^a	9.34±0.80 ^c
18:3n3 cis - 9,12,15	0.19±0.21 ^a	0.33±0.23 ^a	0.39±0.06 ^a
19:0	0.03±0.01 ^b	1.82±1.33 ^a	0.07±0.11 ^b
19:1 cis-7	0.00±0.00 ^b	0.02±0.04 ^a	0.00±0.00 ^b
20:0	0.00±0.00 ^b	1.06±1.57 ^a	0.38±0.02 ^b
20:1 cis-8	0.06±0.04 ^a	0.06±0.04 ^a	0.03±0.02 ^a
20:1 cis-11	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.10±0.02 ^a
22:0	0.04±0.02 ^a	0.02±0.00 ^a	0.04±0.03 ^a
20:3n3 cis - 11,14,17	0.39±0.03 ^a	0.04±0.03 ^a	0.14±0.15 ^a
24:0	0.03±0.00 ^a	0.03±0.02 ^a	0.04±0.03 ^a
∑ sat	20.8±0.39 ^c	22.0±2.22 ^b	46.3±2.69 ^a
∑ MUFA	45.9±0.54 ^a	39.0±1.53 ^c	43.6±1.92 ^b
∑ PUFA	33.2±0.65 ^b	38.7±1.73 ^a	9.87±0.99 ^c

& Letras distintas en la misma fila indican diferencias estadísticas con un nivel de significancia del 5%.

D.E.=Desviación estándar.

Los ácidos grasos que presentaron diferencia significativa entre el biodiesel de piñón (Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) versus el biodiesel de palma africana fueron el ácido láurico (12:0), ácido mirístico (14:0), ácido palmítico (16:0), ácido palmitoleico (16:1n9c

cis-9), ácido esteárico (18:0), ácido oleico (18:1n9c cis-9), ácido linoleico (18:2n6 cis - 9,12). Existió una mayor proporción de ácidos grasos saturados en el biodiesel de palma africana en comparación con el biodiesel de piñón (Figura 2).

El perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma africana mostró un 40.14% de ácido mirístico en comparación con el biodiesel de piñón que mostró 13.44% para la variedad Cabo Verde y 12.8% para la variedad Hindú salvadoreña. Por otra parte se encontró 9.34% de ácido linoleico (18:2n6 cis - 9,12) en el biodiesel de palma africana en comparación con 32.65 y 38.41% para el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña respectivamente, lo que causó que el biodiesel de palma africana obtuviera un mayor índice de cetano que el biodiesel de piñón (Bangboye y Hansen 2008), que se confirma en el Cuadro 7.

Los ácidos grasos que presentaron diferencia significativa entre el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde y el biodiesel de piñón variedad Hindú Salvadoreña fueron el ácido palmítico (16:0), ácido esteárico (18:0), ácido oleico (18:1n9c cis-9), ácido linoleico (18:2n6 cis - 9,12) y ácido nonadecílico (19:0) (Cuadro 5).

El perfil de ácidos grasos del biodiesel de piñón variedad Cabo Verde mostró significativamente un mayor porcentaje de ácidos grasos saturados que la variedad Hindú Salvadoreña. Por otra parte, el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde mostró significativamente menor porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados que la variedad Hindú Salvadoreña. El ácido oleico se presentó en 6.8 % más en el biodiesel de la variedad Cabo Verde y 5.8% más de ácido linoleico en el biodiesel de la variedad Hindú Salvadoreña. Al presentar un menor porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados el perfil de biodiesel de piñón variedad Cabo Verde presentará un índice de cetano mayor que el biodiesel de piñón variedad Hindú Salvadoreña.

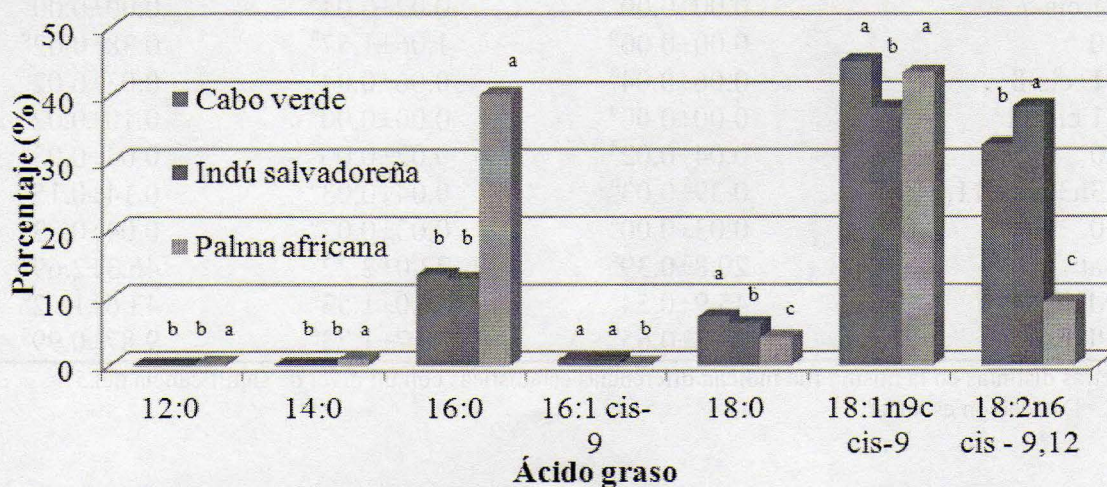


Figura 2. Ácidos grasos del biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana determinantes en la predicción del número de cetano.

Los factores evaluados en el estudio (fuente de biodiesel, ecuaciones) si tuvieron influencia sobre la predicción del número de cetano (Cuadro 6), así también la interacción entre factores mostraron tener influencia en la predicción del número de cetano.

Cuadro 6. Resumen de análisis de varianza de las interacciones de biodiesel y ecuaciones.

Factores	GL	F	P
Fuente de Biodiesel	2	1026.17	<0.0001
Ecuación	4	707.58	<0.0001
Biodiesel×Ecuación	2	15.88	<0.0001

GL; grados de libertad, F; valor F, P; probabilidad.

Según Moser (2009), un valor alto de cetano es obtenido cuando tenemos un mayor porcentaje de ácidos grasos saturados de cadena larga, por el contrario cuando tenemos ácidos grasos insaturados causa un decrecimiento en el valor del número de cetano. Observamos entonces que de acuerdo al perfil de ácidos grasos obtenido para el biodiesel de palma africana y piñón, el biodiesel de palma africana mostró un valor de número de cetano mayor al del biodiesel de piñón, que se confirma en el Cuadro 7.

Para el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde el valor de cetano predicho por la ecuación de Bamgboye y Hansen (54.41 ± 0.62) no mostró diferencia con Gopinath *et al.* (2010) que reportó un valor de cetano de 54. La ecuación de Bamgboye y Hansen fue capaz de predecir el número de cetano para el biodiesel de piñón variedad Cabo Verde. La ecuación de Gopinath mostró un valor de cetano significativamente menor (51.20 ± 0.64) en comparación con la literatura (Gopinath *et al.* 2010). Por otro lado la ecuación de Knothe mostró un valor de cetano significativamente mayor (60.37 ± 0.05) en comparación con la literatura (Gopinath *et al.* 2010).

Para el biodiesel de piñón variedad Hindú Salvadoreña el número de cetano calculado por la ecuación de Bamgboye y Hansen (52.89 ± 0.62) no mostró diferencia con la literatura (54). La ecuación de Bamgboye y Hansen fue capaz de predecir el número de cetano para el biodiesel de piñón variedad Hindú Salvadoreña. La ecuación de Gopinath mostró diferencia en el valor de cetano predicho significativamente menor (49.97 ± 0.64) en comparación con el método de referencia norma ASTM D 6751 (Gopinath *et al.* 2010). Por otro lado la ecuación de Knothe mostró un valor de cetano significativamente mayor (59.42 ± 0.05) que el método de referencia norma ASTM D 6751 (Gopinath *et al.* 2010).

Para el biodiesel de palma africana el número de cetano calculado por la ecuación de Bamgboye y Hansen (63.12 ± 0.81) no mostró diferencia con el método de referencia norma ASTM D 6751 (64). La ecuación de Bamgboye y Hansen fue capaz de predecir el número de cetano para el biodiesel de palma africana. El valor de cetano predicho por la ecuación de Gopinath mostró un valor de cetano significativamente menor (60.41 ± 0.75) en comparación con el método de referencia norma ASTM D 6751 (Gopinath *et al.* 2010). Por otro lado la ecuación de Knothe mostró un valor de cetano significativamente mayor (66.36 ± 0.75) que el método de referencia norma ASTM D 6751 (Gopinath *et al.* 2010).

Podemos decir entonces que la ecuación de Bamgboye y Hansen fue más exacta para predecir el índice de cetano en biodiesel de piñón variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña y biodiesel de palma africana en comparación con las ecuaciones de Gopinath y Knothe.

Cuadro 7. Índice de cetano predicho para el biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y palma africana según las ecuaciones determinadas en el estudio.

Fuente de Biodiesel	Índice de cetano			
	Bamgboye y Hansen	Gopinath	Knothe	Gopinath (ASTM D 6751)
	Media \pm D.E. ^{&}	Media \pm D.E. ^{&}	Media \pm D.E. ^{&}	
Piñón (Cabo Verde)	54.4 \pm 0.62 ^{b(y)}	51.2 \pm 0.64 ^{c(z)}	60.4 \pm 0.05 ^{a(y)}	54.0 ^b
Piñón (Hindú Salvadoreña)	52.9 \pm 0.62 ^{b(z)}	50.0 \pm 0.64 ^{d(y)}	59.4 \pm 0.05 ^{a(z)}	54.0 ^b
Palma Africana	63.1 \pm 0.81 ^{b(x)}	60.4 \pm 0.75 ^{c(x)}	66.4 \pm 0.75 ^{a(x)}	64.0 ^b

[&]Letras distintas en la misma fila (abc) indican diferencias estadísticas con un nivel de significancia del 5%. Letras distintas en la misma columna (xyz) indican diferencias estadísticas con un nivel de significancia del 5%. D.E.=Desviación estándar.

4. CONCLUSIONES

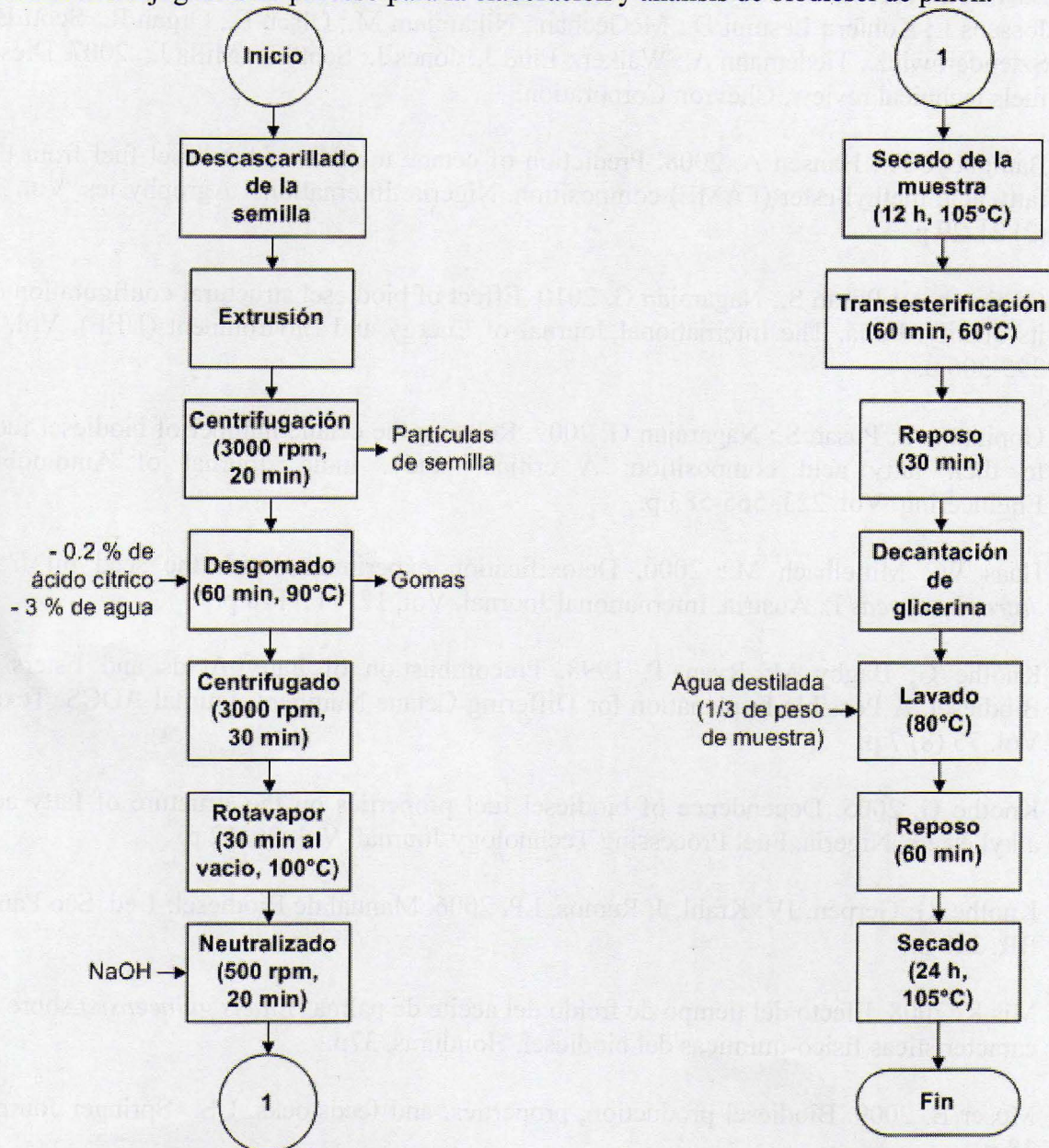
- El perfil de ácidos grasos del biodiesel de palma africana mostró un porcentaje significativamente mayor de ácidos grasos saturados y un menor porcentaje de ácidos grasos insaturados en comparación al biodiesel de piñón variedad Hindú Salvadoreña y Cabo Verde, lo que resultó en un aumento del valor del índice de cetano.
- El perfil de ácidos grasos del biodiesel de piñón variedad Cabo Verde presentó un porcentaje significativamente menor de ácidos grasos saturados y poliinsaturados en comparación con la variedad Hindú Salvadoreña, lo que resultó en un aumento del valor del índice de cetano.
- La ecuación de Bamgboye y Hansen pudo predecir con exactitud el valor de cetano para los biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y el biodiesel de palma africana.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio que involucre un mayor número de variedades de biodiesel de piñón para determinar una ecuación que nos ayude a predecir el número de cetano.
- Realizar un estudio evaluando el efecto del tiempo de almacenamiento del biodiesel sobre el valor del número de cetano de diferentes fuentes de materia prima.
- Realizar un estudio para mejorar el índice de cetano del biodiesel de piñón por medio de hidrogenación sin dañar sus características físicas.

7. ANEXOS

Anexo 1. Flujoograma de proceso para la elaboración y análisis de biodiesel de piñón.



Anexo 2. Ácidos grasos saturados identificados en los estándares.

Ácidos Grasos Saturados	Estándares						
	FAME 37	GLC 68A	GLC 68B	GLC 68E	GLC 68F	GLC 463	GLC 724
4:0	&X					X	
5:0	X					X	
6:0	X					X	
7:0						X	
8:0	X					X	X
9:0						X	
10:0	X					X	X
11:0	X					X	
12:0	X					X	X
13:0	X					X	X
14:0	X	X	X	X	X	X	X
15:0	X					X	
16:0	X					X	X
17:0	X					X	X
18:0	X	X		X	X	X	X
19:0						X	
20:0	X	X		X		X	X
21:0							X
22:0	X	X	X	X		X	X
23:0							X
24:0	X	X	X		X	X	

&ácido graso identificado.

Anexo 3. Ácidos grasos insaturados identificados en los estándares.

Ácidos Grasos Insaturados	Estándares						
	FAME 37	GLC 68A	GLC 68B	GLC 68E	GLC 68F	GLC 463	GLC 724
11:1 cis-10						X	
12:1 cis-11						X	
13:1 cis-12						X	
14:1 cis-9						X	
15:1 cis-10	&X	X	X			X	X
16:1 cis-9	X					X	
17:1 cis-10	X					X	
18:1n6c cis-6						X	
18:1n9c cis-9	X	X	X	X	X	X	
18:1 cis-11				X	X	X	X
19:1 cis-7	X					X	
20:1 cis-5						X	
20:1 cis-8						X	
20:1 cis-11	X	X	X	X	X	X	X
22:1 cis-13		X	X	X	X	X	X
24:1 cis-15	X	X	X	X	X	X	X
18:2n6 cis - 9,12	X	X	X	X	X	X	X
18:3n6 cis - 6,9,12				X	X		
18:3n3 cis - 9,12,15	X	X	X			X	X
20:2 cis - 11,14	X	X		X	X	X	
20:3n6 cis - 8,11,14		X	X			X	X
20:3n3 cis - 11,14,17	X	X	X	X	X		
20:4 cis - 5,8,11,14		X	X	X	X	X	X
20:5n3 cis 5,8,11,14,17				X		X	X
22:2 cis-13,16	X					X	
22:3 cis - 13,16,19						X	
22:4 cis - 7,10,13,16						X	
22:5 cis - 7,10,13,16,19						X	X
22:6n3 cis - 4,7,10,13,16,19		X	X	X	X	X	X
16:1n9t trans-9						X	
18:1n9t trans-9	X					X	
18:1n11t trans-11						X	

&ácido graso identificado en el estándar.

Anexo 4. Cálculo del valor de cetano del biodiesel de Cabo Verde utilizando cada una de las ecuaciones determinadas en el estudio.

Ecuación de Bamgboye:

$$\begin{aligned} \text{CN} &= 61.1 + 0.08X_2 + 0.133X_3 + 0.152x_4 - 0.101x_5 - 0.039x_6 - 0.243x_7 - 0.39x_8 \\ \text{CN} &= 61.1 + 0.08(0.00) + 0.133(13.4) + 0.152(7.19) - 0.101(0.75) - 0.039(45.0) - 0.243(32.6) \\ &\quad - 0.39(0.19) \\ \text{CN} &= \mathbf{54.14} \end{aligned}$$

Ecuación de Gopinath:

$$\begin{aligned} \text{CN} &= 62.2 + 0.017L + 0.074M + 0.115P + 0.177S - 0.103O - 0.279LI - 0.366LL \\ \text{CN} &= 62.2 + 0.017(0.00) + 0.074(0.05) + 0.115(13.4) + 0.177(7.19) - 0.103(45.0) - 0.279(32.6) \\ &\quad - 0.366(0.19) \\ \text{CN} &= \mathbf{51.21} \end{aligned}$$

Ecuación de Knothe:

Para determinar el número de cetano de cada ácido graso se utilizaron las ecuaciones 1 y 2.

$$Y = -57.26 + 14.892X - 0.4149X^2 \quad [1]$$

Donde:

Y = número de cetano de ácidos grasos saturados.

X = número de carbonos del ácido graso.

$$Y = -52.974 + (13.767 - 1.202db + 0.152db^2)X - 0.351X^2 \quad [2]$$

Donde:

Y = número de cetano de ácidos grasos insaturados.

db = número de dobles enlaces del ácido graso.

X = número de carbonos del ácido graso.

$$\text{CN} = \frac{[a (\text{high CN component}) + b (\text{low CN component})]}{100}$$

Donde:

a y b = porcentaje presente del ácido graso.

CN = número de cetano de cada ácido graso.

$$\begin{aligned} \text{CN} &= (0.00 \times 4.33) + (0.00 \times 17.15) + (0.00 \times 61.69) + (0.05 \times 69.91) + (0.00 \times 72.77) + \\ &\quad (13.4 \times 74.80) + (0.75 \times 60.64) + (0.07 \times 76) + (0.03 \times 61.78) + (7.19 \times 76.37) + (45.0 \times 62.21) \\ &\quad + (32.6 \times 48.78) + (0.19 \times 40.82) + (0.03 \times 75.91) + (0.00 \times 74.62) + (0.06 \times 60.97) + \\ &\quad (0.04 \times 74.62) + (0.39 \times 37.21) + (0.03 \times 34.45) / 100 \\ \text{CN} &= \mathbf{60.36} \end{aligned}$$

Anexo 5. Cromatogramas del biodiesel de piñón (variedad Cabo Verde e Hindú Salvadoreña) y biodiesel de palma africana.

