



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

TEMA DE TESIS

**ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA  
DEL DIESEL Y DEL BIODIESEL, Y APLICACIÓN DE  
TÉCNICAS MULTIVARIANTES PARA  
DETERMINAR SU ORIGEN**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICA**

PRESENTA:

**YESICA FLORES ARIAS**



**MÉXICO, D.F.**

**2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE: Profesor: LILIANA SALDIVAR OSORIO**

**VOCAL: Profesor: JOSÉ DE JESÚS GARCÍA VALDÉS**

**SECRETARIO: Profesor: OMAR AMADOR MUÑOZ**

**1er. SUPLENTE: Profesor: ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ**

**2º. SUPLENTE: Profesor: GLORIA GARCÍA RAMÍREZ**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Laboratorio de Especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Métodos Analíticos.**

**ASESOR DEL TEMA:** \_\_\_\_\_

**Dr. OMAR AMADOR MUÑOZ**

**SUSTENTANTE:** \_\_\_\_\_

**YESICA FLORES ARIAS**

**SUPERVISORA:** \_\_\_\_\_

**M. en C. BRENDA LÍZ VALLE HERNÁNDEZ**

## DEDICATORIA

Para mis padres que los adoro, los admiro y los amo. Son mi ejemplo, mis valores, mi lucha, mi fé, mis metas y mi todo. Gracias por sus consejos, paciencia y apoyo incondicional.

Para mis hermanos que siempre me han apoyado, aconsejado y brindado su amor interminable. Son mi existir. Gracias por ser quienes son, los adoro, pero sobre todo los amo.

Para mi abuela quien fue mi sostén, mi fuerza, mi valentía y mi esperanza. Gracias por haber sido parte de mi vida. Te amo.

Yesica

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesor el Dr. Omar Amador Muñoz por la oportunidad que me dio para trabajar con él, así como su paciencia y dedicación brindada durante este tiempo. Gracias.

Al grupo de trabajo de especiación Química de Aerosoles Orgánicos Atmosféricos y Desarrollo de Métodos Analíticos de Ciencias de la atmósfera.

A todos mis amigos que me apoyaron durante la carrera y la tesis. A mis compañeras de casa y amigas, por su apoyo, consejos y palabras de aliento, Guadalupe y Bernadette.

Y a todos los que no menciono pero que hoy y siempre estarán en mis pensamientos.

**MUCHAS GRACIAS**

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN.....   | 12 |
| 1. MARCO TEÓRICO.....  | 13 |
| 1.1 Biodiesel.....   | 13 |
| 1.1.1 Fuentes del biodiesel.....   | 13 |
| 1.1.2 Composición de los aceites vegetales.....  | 14 |
| 1.1.3 Posibles métodos para la producción del biodiesel.....   | 15 |
| 1.1.4 Propiedades físicas del biodiesel.....   | 18 |
| 1.1.5 Biodegradación y lubricidad del biodiesel.....   | 19 |
| 1.1.6 Composición del biodiesel.....   | 20 |
| 1.2 Diesel.....  | 22 |
| 1.2.1 Emisiones.....   | 23 |
| 1.2.1.1 Efectos a la salud.....  | 24 |
| 1.3 Análisis estadístico.....  | 25 |
| 1.3.1 Análisis estadístico multivariante.....  | 28 |
| 1.3.1.1 Análisis de componentes principales (ACP).....   | 28 |
| 1.3.1.2 Análisis de factores (AF).....   | 29 |
| 1.3.1.3 Análisis de agrupación ó cluster (AC).....   | 29 |
| 2. OBJETIVOS.....  | 32 |
| 2.1 Objetivo General.....  | 32 |
| 2.2 Objetivos Específicos.....   | 32 |
| 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....  | 33 |
| 3.1 Diseño experimental.....   | 33 |
| 3.2 Colecta de las muestras de diesel y biodiesel.....   | 34 |
| 3.3 Identificación y semicuantificación de los grupos orgánicos.....   | 34 |
| 3.3.1 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).....                    | 34 |
| 3.3.2 Deconvolución e identificación de los compuestos orgánicos mediante el Software AMDIS Versión 2.0..... | 35 |
| 3.3.3 Masa porcentual de los grupos orgánicos.....   | 37 |
| 3.3.3.1 Condiciones de operación de la estación de trabajo "Chem Station".....                               | 37 |
| 3.4 Determinación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel.....                            | 39 |

|   |    |
|---|----|
| 3.4.1 Preparación de la curva de calibración del método.....  | 39 |
| 3.4.2 Análisis cualitativo por CG-EM.....   | 42 |
| 3.4.2.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos de la curva de calibración del método..... | 42 |
| 3.4.3 Análisis cuantitativo por CG-EM.....  | 42 |
| 3.4.3.1 Evaluación de la homoscedasticidad de las varianzas .....   | 42 |
| 3.4.3.2 Cálculo de los parámetros de la curva de calibración ponderada .....                                | 43 |
| 3.4.3.3 Evaluación de la linealidad .....   | 44 |
| 3.4.3.4 Cálculos de los límites de detección y cuantificación instrumental.....                             | 44 |
| 3.4.4 Preparación de las disoluciones de los biodiesel .....  | 45 |
| 3.4.5 Análisis cualitativo por CG-EM.....   | 46 |
| 3.4.5.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel .....                     | 46 |
| 3.4.6 Determinación de la concentración de los ésteres de ácidos grasos en los biodiesel .....              | 47 |
| 3.4.7 Análisis estadístico multivariante .....  | 47 |
| 3.4.7.1 Análisis de conglomerados "cluster" y de componentes principales .....                              | 47 |
| 4. RESULTADOS .....   | 48 |
| 4.1 Identificación de los compuestos orgánicos mediante el Software AMDIS Versión 2.0 .....                 | 48 |
| 4.2 Determinación del porcentaje de los grupos orgánicos mediante el software "Chem Station".....           | 54 |
| 4.3 Análisis cualitativo de los ésteres metilados de ácidos grasos.....                                     | 55 |
| 4.3.1 Identificación .....  | 55 |
| 4.4 Análisis cuantitativo de los ésteres metilados de ácidos grasos.....                                    | 63 |
| 4.4.1 Evaluación de la homoscedasticidad de las varianzas .....   | 63 |
| 4.4.2 Cálculo de los parámetros de la regresión ponderada.....  | 65 |
| 4.4.3 Evaluación de linealidad.....   | 67 |
| 4.4.4 Cálculo de los límites de detección y de cuantificación del método .....                              | 70 |
| 4.5 Análisis cualitativo por CG-EM para las disoluciones de los biodiesel.....                              | 71 |
| 4.5.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel .....                       | 71 |
| 4.6 Análisis cuantitativo de los EM en los biodiesel .....  | 75 |

|  |    |
|--|----|
| 4.6.1 Determinación de la concentración de los ésteres de ácidos grasos en los biodiesel ..... | 75 |
| 4.6.2 Porcentaje de los ésteres de ácidos grasos en cada biodiesel.....                        | 81 |
| 4.6.3 Análisis de conglomerados "cluster" .....  | 84 |
| 4.6.4 .....  | 85 |
| Análisis de componentes principales (ACP).....   | 85 |
| 5. CONCLUSIONES.....   | 89 |
| 6. RECOMENDACIONES.....  | 91 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA.....   | 92 |



## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla I. Materias primas para la producción de biodiesel. ....  | 13 |
| Tabla II. Estructuras químicas de ácidos grasos más comunes en los aceites vegetales (Singh y Singh 2010). ....   | 14 |
| Tabla III. Composición de ácidos grasos en los aceites vegetales (Marchetti <i>et al.</i> 2007). ....   | 15 |
| Tabla IV. Comparación de las propiedades entre diesel y biodiesel. ....   | 19 |
| Tabla V. Compuestos químicos en biodiesel de soya, aceite de cocina y diesel (Peng <i>et al.</i> 2006). ....  | 21 |
| Tabla VI. Compuestos aromáticos en el diésel. ....  | 23 |
| Tabla VII. ANOVA para evaluar el modelo de regresión lineal. ....   | 26 |
| Tabla VIII. Formato de los datos en el análisis de conglomerados. ....  | 30 |
| Tabla IX. Condiciones de operación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas para el análisis de las muestras de diesel y biodiesel. ....  | 35 |
| Tabla X. Concentraciones en $\mu\text{g mL}^{-1}$ de 18 disoluciones "stock" en isooctano, de ésteres de ácidos grasos (Muníve-Colín 2009). ....  | 39 |
| Tabla XI. Preparación de los puntos de la curva de calibración del método. ....   | 41 |
| Tabla XII. Fórmulas para el cálculo de la regresión lineal ponderada. ....  | 43 |
| Tabla XIII. Preparación de las dos disoluciones de cada uno de los 20 biodiesel, $\mu\text{L}$ . ....   | 46 |
| Tabla XIV. Compuestos químicos sugeridos por el NIST versión 1.7 con correlación mayor a 800, presentes en los diferentes tipos de diesel y en una mezcla con biodiesel de origen animal, mediante el programa AMDIS versión 2.0. ....                      | 51 |
| Tabla XV. Compuestos químicos sugeridos por el NIST versión 1.7 con correlación mayor a 800 encontrados en los biodiesel B100 mediante el programa AMDIS versión 2.0. ....  | 53 |
| Tabla XVI. Principales grupos funcionales de las muestras de diesel y de biodiesel. ....  | 54 |
| Tabla XVII. Estándar de 18 ésteres metilados. Tiempos de retención absolutos (tr) y relativos (trr) al estándar interno (EI), pesos moleculares, pico base (masas /carga, m/z), iones secundarios (masa/carga, m/z), empleados para la identificación. .... | 57 |
| Tabla XVIII . Evaluación de la homoscedasticidad de las varianzas en la curva de calibración instrumental del tetracosanoato de metilo, C24:0, para cada nivel de conc. (n=3), con 2. ....  | 64 |
| Tabla XIX. Valor de "F de Fisher" a la cual $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ para evaluar la homoscedasticidad de las varianzas en las curvas de calibración instrumental, con $F_{\text{tab}2,2} = 19.0$ ( $p \leq 0.05$ ). ....                          | 65 |
| Tabla XX. Datos para determinar los parámetros de la regresión lineal ponderada de la curva de calibración del dodecanoato de metilo, C12:0. ....   | 65 |

|  |    |
|--|----|
| Tabla XXI. Parámetros de la regresión lineal ponderada de la curva de calibración del dodecanoato de metilo, C12:0.....  | 66 |
| Tabla XXII. Cálculos para determinar la $S(Y/X)W$ de la regresión lineal ponderada del dodecanoato de metilo.....  | 66 |
| Tabla XXIII. Cálculos para determinar el coeficiente de correlación de Pearson, para el dodecanoato de metilo (C12:0).....   | 67 |
| Tabla XXIV. Coeficientes de correlación ( $r$ ) y de determinación ( $r^2$ ) de la curva de calibración instrumental y $t_{cal}$ y $t_{tab} = 2.92$ ( $p \leq 0.01$ ) para los ésteres metilados de ácidos grasos analizados en el estudio $n=18$ , $gl= 16$ ..... | 68 |
| Tabla XXV. Cálculos previos para obtener $F_{cal}$ para la curva de calibración del dodecanoato de metilo (C12:0).....   | 68 |
| Tabla XXVI. Tabla de ANOVA.....  | 69 |
| Tabla XXVII. Valores de $F_{cal}$ para el resto de los ésteres metilados, con un $F_{tab1,16}$ de 8.53. ....   | 69 |
| Tabla XXVIII. Pendientes ( $b_w$ ) y ordenadas al origen ( $a_w$ ) ponderadas para la curva de calibración instrumental de los ésteres metilados. ....   | 70 |
| Tabla XXIX. Valores de concentración, desviación estándar, ( $S$ ) y % CV de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, $g L^{-1}$ . ....  | 76 |
| Tabla XXX. Valores de concentración, desviación estándar, ( $S$ ) y % CV de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, $g L^{-1}$ (continuación). ....   | 77 |
| Tabla XXXI. Valores de concentración, desviación estándar, ( $S$ ) y % CV de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, $g L^{-1}$ (continuación). ....  | 78 |
| Tabla XXXII. Valores de concentración, desviación estándar, ( $S$ ) y % CV de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, $g L^{-1}$ (continuación). ....   | 79 |
| Tabla XXXIII. Valores de concentración, desviación estándar, ( $S$ ) y % CV de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, $g L^{-1}$ (continuación). ....  | 80 |
| Tabla XXXIV. Cargas de los factores (factor loadings) en el análisis de componentes principales con rotación varimax normalizada para los biodiesel, basada en las concentraciones de los ácidos grasos metilados.....   | 88 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Reacción de la transesterificación del triglicérido.....   | 16 |
| Figura 2. Mecanismo de la reacción de transesterificación del triglicérido.....  | 16 |
| Figura 3. Descomposición de una matriz Y en dos matrices Z y C. ....   | 29 |
| Figura 4. Distancia entre dos cluster y los objetos que lo conforman. ....   | 30 |
| Figura 5. Deconvolución del espectro de masas por AMDIS versión 2.0. ....  | 36 |
| Figura 6. Parámetros de deconvolución, del programa AMDIS versión 2.0 para los compuestos del diesel y biodiesel. ....   | 36 |
| Figura 7. Parámetros de integración del programa Enhanced Chem Station versión E. 01.00.237 para los compuestos del diesel y biodiesel. ....   | 38 |
| Figura 8. Cromatograma 1. Acetona, 2. Octano, 3. Dimetilciclohexano, 4. Nonano, 5. Dimetilbenceno, 6. Decano, 7. Etilmetilbenceno, 8. Trimetilbenceno, 9. Undecano, 10. Etildimetilbenceno, 11. Indano, 12. Dodecano, 13. Tetrametilbenceno, 14. Dihidro, metilindeno, 15. Tetrahidronaftaleno, 16. Tridecano, 17. Naftaleno, 18. Dihidro, dimetilindeno, 19. Tetrahidro, metilnaftaleno, 20. Tetradecano, 21. Metilnaftaleno, 22. Pentadecano, 23. Hexadecano, 24. Trimetilpentadecano, 25. Tetrametilpentadecano, 26. Heptadecano, 27. Octadecano, 28. Nonadecano, 29. Eicosano, 30. Heneicosano, 31. Docosano, 32. Tricosano, 33. Tetracosano, 34. Pentacosano, 35. Hexacosano, 36. Heptacosano, 37. Hexadecanoato de metilo, 38. Octadecanoato de metilo, 39. Octadecenoato de metilo, 40. Octadecadienoato de metilo, 41. Octadecatrienoato de metilo .....   | 50 |
| Figura 9. Composición y porcentaje de las principales familias de grupos orgánicos que integran a los diferentes tipos del diesel y de biodiesel mediante el programa Enhanced Chem Station versión C. 00.00.237. ....   | 55 |
| Figura 10. Cromatograma del total de iones (TIC, en inglés) de la dilución 4 de la curva de calibración instrumental. La gráfica ilustra los tiempos de retención de los 18 ésteres metilados (EM): 1.Hexanoato de metilo, 2. Octanoato de metilo, 3. Decanoato de metilo, 4. Dodecanoato de metilo, 5. Tetradecanoato de metilo, 6. Cis-9-tetradecenoato de metilo, 7. Trans-9-hexadecenoato de metilo, 8. Cis-9-hexadecenoato de metilo, 9. Hexadecanoato de metilo, 10. Trans-9-octadecenoato de metilo, 11. Octadecanoato de metilo, 12. Cis-9-trans-12-octadecadienoato de metilo, 13. Trans-9-cis-12-octadecadienoato de metilo, 14. Cis-11-eicosenoato de metilo, 15. Eicosenoato de metilo, 16. Cis-13-docosenoato de metilo, 17. Docosanoato de metilo, 18. Tetracosanoato de metilo, 19. Escualeno como estándar interno (EI). ....  | 56 |
| Figura 11. Patrones de fragmentación de los ésteres metilados y del escualeno (estándar interno)....   | 63 |
| Figura 12. Curva de calibración instrumental para el tetracosanoato de metilo. Intervalo de concentración de 10.2 a 101.5 ng $\mu\text{L}^{-1}$ . ....   | 64 |
| Figura 13. Cromatograma del total de iones (TIC, en inglés) de la dilución para compuestos de menor concentración de los 20 biodiesel. La gráfica ilustra los tiempos de retención de los 18 EM: 1. Octanoato de metilo, 2. Tridecano, 3. Tetradecano, 4. Decanoato de metilo 5. Pentadecano, 6. Hexadecano, 7. Dodecanoato de metilo, 8. Heptadecano 9. Tetradecanoato de metilo, 10. Cis-9-tetradecenoato de metilo 11. Pentadecanoato de metilo, 12. Hexadecanoato de metilo, 13. Octadecatrien-1-ol, 14. Hexadecanoato de etilo, 15. 15-metilhexadecanoato de metilo 16. Heptadecanoato de metilo, 17. Heneicosano, 18. Cis-9-octadecenoato de metilo, 19. Octadecanoato de metilo, 20. Cis-9-trans-12-octadecadienoato de metilo, 21. Trans-9-cis-12-octadecadienoato de metilo, 22. Cis-9-cis-12-cis-15-Octadecatrienoato de metilo, 23. (E,E,E) 9-12-15-Octadecatrienoato de metilo, 24. 9.12-octadecadienoato de metilo (E,E), 25. Oleato de etilo, 26. Linoleato de etilo, 27. 2-Octilciclopropanoato de metilo 28. Cis-11-eicosenoato de metilo, 29. Eicosenoato de metilo, 30. Cis ó trans-3-Octiloxiranoctanoato de metilo, 31. Ciclohexaetanol, 32. Ricinoleto de metilo 33. Cis-13-docosenoato de metilo, 34. Z,Z,Z,Z-5,8,11,14-Eicosatetranoato de metilo 35. Docosanoato de metilo, 36. 9-octadecenal (Z) 37. Cis-1-decalona, 38. 7-Tetradecino, 39. 9,10-Dihidroxi-octadecanoato de metilo 40. Tricosanoato de metilo, 41. 15-tetracosenoato de metilo, 42. |    |

Tetracosanoato de metilo, 43. Escualeno como estándar interno (EI). 44. 3-hidroxipropil oleato de metilo, 45. 9, 12-Octadecadienoato de 2,3-dihidroxipropilo, 46. Hexacosanoato de metilo. .... 74

Figura 15. Porcentaje de los ésteres de ácidos grasos más abundantes en cada uno de los biodiesel (continuación)..... 82

Figura 16. Dendrograma para los datos de la tabla XXX y XXXI. Biodiesel: Cacahuete (CA), oliva (O), grasa de cerdo (GC), grasa de res (GR), palma [P (I)], palma P [(II)], alga (AL), mezcla de origen animal (MA), nutrioli (NT), girasol (GI), algodón (AG), ricino (R), aceite usado [AU (I)], aceite usado [AU (II)], maíz [M (I)], maíz [M (II)], soya [S (I)], soya [S (II)], soya [S (III)], jatrofa (J). .... 84

Figura 17. Gráfico con respecto a los dos primeros componentes principales. Biodiesel: Cacahuete (CA), oliva (O), grasa de cerdo (GC), grasa de res (GR), palma [P (I)], palma P [(II)], alga (AL), mezcla de origen animal (MA), nutrioli (NT), girasol (GI), algodón (AG), ricino (R), aceite usado [AU (I)], aceite usado [AU (II)], maíz [M (I)], maíz [M (II)], soya [S (I)], soya [S (II)], soya [S (III)], jatrofa (J). .... 85

## RESUMEN

El biodiesel es un bioenergético alternativo al diesel convencional que reduce las emisiones de CO<sub>2</sub>, hidrocarburos y material particulado (La Puerta *et al.* 2008). Recientemente se han realizado esfuerzos por simplificar métodos que identifiquen los componentes fuentes, y emisiones de estos biocombustibles o mezclas con petrodiesel. El análisis de componentes principales es un análisis multivariado que ofrece la posibilidad de conocer su origen y el grado de pureza, además de observar el tipo de contaminantes orgánicos emitidos a la atmósfera por la combustión de un biodiesel, sin la necesidad de experimentar con dichos biocombustibles.

En este estudio se analizaron muestras de diesel (D), diesel bajo en azufre (DBA) y diesel ultrabajo en azufre (DUBA) y la mezcla B20 (animal), así como de 20 tipos de biodiesel de diferentes materias primas por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) en impacto electrónico (IE), en modo scan. Con el propósito de identificar las principales familias orgánicas que integran al diesel y a los biodiesel de soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal, se empleó un Sistema de Identificación y Deconvolución Automática del Espectro de Masas (AMDIS) versión 2.0. La contribución de las familias identificadas se determinó con el programa Enhanced Chem Station Version E. 01.00.237.

Los compuestos más abundantes encontrados en los 3 tipos de biodiesel (excepto para el B20), son los ésteres de ácidos grasos saturados: C16:0, C18:0, C20:0 y el C22:0 e insaturados: C18:2, C18:3 y C20:1 (> 95 %). En diesel y DBA, alrededor del 60% fueron alcanos (C<sub>7</sub>-C<sub>27</sub>). Sin embargo, en el DUBA, los aromáticos contribuyeron con ~ 55 % del total de compuestos. En el caso de B20, predominaron los grupos ésteres metilados saturados con ~50 % y alcanos con ~25 %. Para el análisis multivariado se realizó una curva de calibración con 18 estándares de ésteres metilados presentes en la mayoría de los 20 biodiesel estudiados, a concentraciones de 100, 80, 60, 40, 20 y 10 ng μL<sup>-1</sup>, en isooctano usando como estándar interno el escualeno. El análisis multivariado se evaluó con las concentraciones de los ésteres metilados presentes en los 20 tipos de biodiesel.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Biodiesel

El biodiesel (en griego, bio, vida + diesel de Rudolf Diesel) se refiere a un diesel equivalente, es decir, combustibles esterificados, derivado de fuentes biológicas (Demirbas 2009). En 1893, Rudolf Diesel realizó pruebas con el aceite de cacahuate como combustible para su motor (Shay 1993). Entre los años 30`s y 40`s se utilizaba el aceite vegetal como combustible, pero su alta viscosidad, baja volatilidad y escaso flujo en frío, originaron el estudio y empleo del biodiesel (aceite vegetal esterificado). Este biocombustible puede usarse en cualquier mezcla con el diesel de petróleo. El nombre de biodiesel, fue introducido en los Estados Unidos de América (EUA) en 1992 por la Junta Nacional para el desarrollo de diesel de soya, que es pionera en la comercialización del biodiesel en EUA (Singh y Singh 2010).

#### 1.1.1 Fuentes del biodiesel

Una variedad de materias primas se utilizan para producir biodiesel. Los aceites más comunes para ello son la soya, el girasol, la palma y la canola (**Tabla I**). Las fuentes usualmente dependen del tipo de tierra y del clima de la región donde se cultiven. Diversos aceites se han empleado en diferentes países como materias primas para la producción de biodiesel. Por ejemplo el aceite de soya, se utiliza comúnmente en Estados Unidos, el de canola en muchos países europeos, y los de coco y de palma en Malasia e Indonesia (Srivastava y Verma 2008).

**Tabla I.** Materias primas para la producción de biodiesel.

| Grupo                        | Materia Prima   |
|------------------------------|---|
| Aceite vegetal comestible    | Soya, canola ó colza, cártamo, cebada, maní, avena, arroz, sorgo, trigo, amaranto, coco, olivo, albaricoque, semilla de limón.  |
| Aceite vegetal no comestible | Andiroba <sup>1</sup> , camelina <sup>2</sup> , jatropha, Anubias nana <sup>3</sup> , jojoba, laurel, palma, salvado de arroz, semilla del tabaco, ajonjolí, ricino, aceite de algodón de seda. |
| Grasas animales              | Manteca de cerdo, sebo vacuno, grasa de ave, aceite de pescado.   |
| Otras fuentes                | Bacteria, alga, hongo, látex.   |

<sup>1</sup> Andiroba: es un árbol de la selva Amazónica y su aceite es de un color amarillo claro.

<sup>2</sup> Camelina: es un género de angiospermas perteneciente a la familia de las crucíferas.

<sup>3</sup> Anubias nana: es una planta nativa de África Occidental que crece en el agua.

Más de 20 tipos de aceites se han encontrado adecuados para la producción del biodiesel, ya que cumplen con las especificaciones principales de las normas de biodiesel de los EUA (ASTM D6751-03) y de la Organización Europea (EN-14214-03) (Mohibbe *et al.* 2005, Demirbas 2009, Singh y Singh 2010).

### 1.1.2 Composición de los aceites vegetales

Los aceites provenientes de diferentes fuentes, tienen distintos compuestos de ácidos grasos. Aquellos usualmente encontrados en los aceites vegetales se resumen en la **tabla II**. Los ácidos grasos varían en función de la longitud de la cadena de carbono, en el número de enlaces insaturados que contienen o en la presencia de un grupo funcional diferente. Las grasas y los aceites están compuestos de un mol de glicerol y 3 moles de ácidos grasos y se conocen comúnmente como triglicéridos (Sonntag 1979). Químicamente las grasas y aceites consisten entre 90 y 98 % de triglicéridos y en menor cantidad de mono y diglicéridos y ácidos grasos libres (Demirbas 2002).

**Tabla II.** Estructuras químicas de ácidos grasos más comunes en los aceites vegetales (Singh y Singh 2010).

| Nombre de ácidos grasos        | Nombre químico de los ácidos grasos     | Estructura C:D* | Fórmula  |
|--------------------------------|---|-----------------|--|
| <b>Láurico</b>                 | Dodecanoico                             | 12:0            | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Mirístico</b>               | Tetradecanoico                          | 14:0            | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Palmítico</b>               | Hexadecanoico                           | 16:0            | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Palmitoleico</b>            | Cis-9-hexadecenoico                     | 16:1            | C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Estearico</b>               | Octadecanoico                           | 18:0            | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Cis-9-oleico</b>            | Cis-9-octadecenoico                     | 18:1            | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Cis-9, cis-12-linoléico</b> | Cis-9-cis-12-octadecadienoico           | 18:2            | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Linolénico</b>              | Cis-9, cis-12, cis-15-Octadecatrienoico | 18:3            | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Araquidónico</b>            | Eicosanoico                             | 20:0            | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Behénico</b>                | Docosanoico                             | 22:0            | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Erúxico</b>                 | Cis-13-Docosenoico                      | 22:1            | C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> |
| <b>Lignocérico</b>             | Tetracosanoico                          | 24:0            | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> |

C:D (Número de carbonos: Número de dobles enlaces)

Los aceites vegetales contienen además de triglicéridos, ácidos grasos libres, fosfolípidos, carotenos, tocoferoles, compuestos de azufre y trazas de agua (Markley

1960). Diversos aceites vegetales se distinguen por la composición de sus ácidos grasos (**Tabla III**).

**Tabla III.** Composición de ácidos grasos en los aceites vegetales (Marchetti *et al.* 2007).

| Aceite vegetal             | Composición de ácidos grasos y porcentaje en peso |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                            | 16:1  | 18:0 | 20:0 | 22:0 | 24:0 | 18:1 | 22:1 | 18:2 | 18:3 |
| <b>Maíz</b>                | 11.7  | 1.9  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 25.2 | 0.0  | 60.6 | 0.5  |
| <b>Semillas de algodón</b> | 28.3  | 0.9  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 13.3 | 0.0  | 57.5 | 0.0  |
| <b>Crambe<sup>4</sup></b>  | 20.7  | 0.7  | 2.1  | 0.8  | 1.2  | 18.9 | 58.5 | 9.0  | 6.9  |
| <b>Cacahuates</b>          | 11.4  | 2.4  | 1.3  | 2.5  | 1.2  | 48.3 | 0.0  | 32.0 | 0.9  |
| <b>Colza</b>               | 3.4   | 0.9  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 64.4 | 0.0  | 22.3 | 8.2  |
| <b>Soya</b>                | 11.8  | 3.2  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 23.7 | 0.0  | 55.5 | 6.3  |
| <b>Girasol</b>             | 6.1   | 3.7  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 16.9 | 0.0  | 73.7 | 0.0  |

La variación en la composición de ácidos grasos, también se presenta en aceites vegetales de la misma especie, pero de diferentes regiones, posiblemente debido a los métodos de cultivos y a las condiciones climatológicas (Pereyra *et al.* 2009).

### 1.1.3 Posibles métodos para la producción del biodiesel

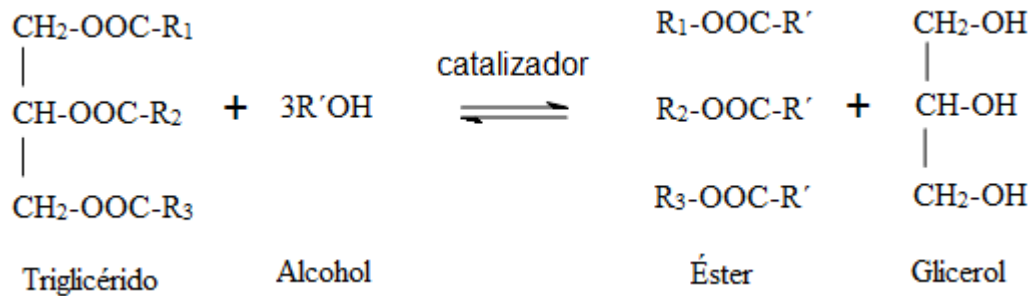
#### 1.1.3.1 Transesterificación

El biodiesel se produce por un proceso químico llamado transesterificación, donde los aceites derivados de las distintas fuentes mencionadas anteriormente, reaccionan con el alcohol y forman ésteres de ácidos grasos como los metil ésteres (Singh y Singh 2010). El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga como los ácidos láurico, palmítico, esteárico, oléico, etc. La transesterificación es una reacción química entre triglicéridos y el alcohol en presencia de un catalizador (**Figura 1**). Los triglicéridos (de aceites vegetales y grasas) son ésteres de cadenas largas de ácidos carboxílicos combinados con glicerol (Sharma y Singh 2008).

Los aceites vegetales pueden ser transesterificados por calor, con exceso de metanol anhidro con o sin la presencia de un catalizador

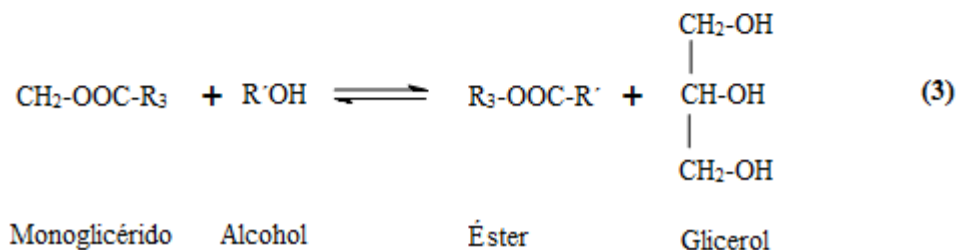
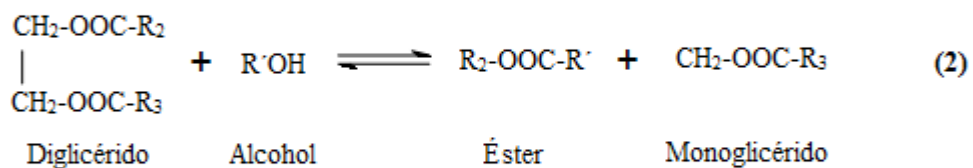
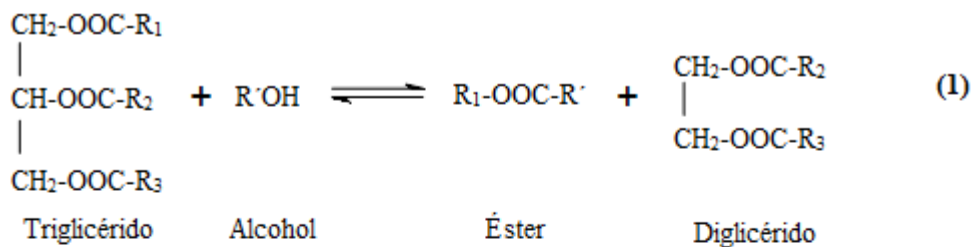
<sup>4</sup> Crambe: es un género de plantas con flores perteneciente a la familia Brassicaceae nativo de Europa, suroeste y Asia central y este de África.





**Figura 1.** Reacción de la transesterificación del triglicérido.

La reacción consiste en una secuencia de tres reacciones reversibles consecutivas, donde los triglicéridos se convierten a diglicéridos, después a monoglicéridos, y por último a glicerol (**Figura 2**).



**Figura 2.** Mecanismo de la reacción de transesterificación del triglicérido.

Las variables que afectan el rendimiento en el proceso de transesterificación para obtener el éster metílico son la relación del alcohol con el aceite vegetal, la temperatura de reacción, la cantidad y el tipo de catalizador y la materia prima (Marchetti 2007).

### **1.1.3.2 Métodos de transesterificación**

La reacción de transesterificación puede ser catalizada por álcalis, ácidos o enzimas.

#### **1.1.3.2.1 Transesterificación catalizada por un ácido**

Los métodos de transesterificación catalizados por ácidos en metanol, emplean ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Ghadge y Raheman 2005, Tiwari *et al.* 2007); sulfato férrico  $\{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\}$  (Wang *et al.* 2007); ácido sulfónico ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ) (Guerreiro *et al.* 2006); ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) (Darnoko y Cheryan 2000) y trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) (Rule 1997). Los ácidos sulfúrico, clorhídrico y sulfónico generalmente son los preferidos. Cada paso en el proceso es reversible, pero en presencia de un exceso de alcohol, el equilibrio de la reacción se desplaza hasta obtener el producto final de la esterificación.

#### **1.1.3.2.2 Transesterificación catalizada por una base**

Los catalizadores más utilizados para esta reacción son el  $\text{KOH}$  o el  $\text{NaOH}$ . Alcóxidos de metales alcalinos (como  $\text{CH}_3\text{ONa}$  para metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que proporcionan rendimientos  $> 98 \%$ , en un tiempo de reacción corto de 30 min. Incluso si se aplican a bajas concentraciones molares (0.5 % mol). Sin embargo, requieren la ausencia de agua, lo que los hace inadecuados para los típicos procesos industriales (Schuchardt *et al.* 1998). La transesterificación catalizada por un álcali en los aceites vegetales, procede más rápido que la reacción catalizada por un ácido. La reacción es generalmente más lenta con alcoholes de mayor peso molecular (Singh y Singh 2010).

### **1.1.3.2.3 Transesterificación catalizada por una enzima**

El biodiesel puede obtenerse por una enzima o por un método de transesterificación bio-catalítica. La enzima más empleada para este sistema es la lipasa, conocida por que actúa en alcoholes grasos de cadenas largas, en lugar de las cadenas cortas (Singh y Singh 2010). Entre las lipasas estudiadas en recientes trabajos se encuentran *Chromobacterium viscosum*, *Candida Rugosa* y *Porcine páncreas* (Shah et al. 2004).

### **1.1.4 Propiedades físicas del biodiesel**

Al biodiesel puro o “combustible sin diesel” se le conoce como B100. Una mezcla de biodiesel con petrodiesel se le denomina BXX. El XX indica la cantidad del biodiesel en la mezcla, por ejemplo, la más común es la B20, con 20 % del biodiesel puro y 80 % del petrodiesel (Demibas 2009), aunque el reglamento actual prevee un máximo permitido de 5.75 % de biodiesel (Demibas 2008).

Los combustibles utilizados en el transporte están sujetos, cada vez más, a estrictas regulaciones, como es el caso del diesel en Europa con la UNE EN-590-20-04 y en EUA con la ASTM D975-06. Dentro de las restricciones aplicadas al combustible diesel se encuentran la reducción del azufre (con un máximo permitido para el 2009 de 50 ppm en Europa). Al igual que el diesel, el biodiesel también debe cumplir ciertos parámetros establecidos por la norma ASTM D6751-03 de los EUA y por la UNE EN-14214-20-03 de Europa. Esta última es un estándar internacional que describe los requisitos mínimos para la producción del combustible biodiesel a partir de canola (también conocido como ésteres metílicos de canola).

Los biodiesel en general, son líquidos de color amarillo-ámbar y se caracterizan por su viscosidad, densidad, contenido de azufre, punto de fluidez, inflamación y nube (Demirbas 2009). Los aceites vegetales pueden ser utilizados como combustibles; sin embargo, como su viscosidad llega a ser aproximadamente 20 veces mayor que la del diesel convencional, pueden afectar la potencia del motor, los frenos y las condiciones de carga, ocasionando con ello el requerimiento en la modificación de los motores para diesel. Para solucionar este inconveniente se utiliza el proceso de transesterificación, en el que la conversión de los triglicéridos a ésteres metílicos o etílicos reduce la viscosidad en un factor de 8 (La Puerta et al. 2008). La **tabla IV** muestra las propiedades del diesel y biodiesel en base a la norma de los EUA (Singh y Singh 2010).

Los valores de viscosidad y de densidad del biodiesel son cercanos al de petrodiesel. El biodiesel no es flamable y tampoco explosivo (Marugasen *et al.* 2009). Dos parámetros importantes en el diesel y biodiesel son: el punto de nube y el punto de fluidez, el primero se refiere a la temperatura a la que se hace visible la formación de una nube (cera solidificada) cuando el fluido se enfría bajo ciertas condiciones experimentales y el segundo a la mínima temperatura a la que el combustible fluye bajo ciertas condiciones experimentales (Demirbas 2009).

**Tabla IV.** Comparación de las propiedades entre diesel y biodiesel.

| <b>Propiedades</b>   | <b>Diesel</b> | <b>Biodiesel</b> |
|--|---------------|------------------|
| <b>Norma</b>   | ASTM D975     | ASTM PS 121      |
| <b>Composición química</b>                                       | C10-C21 HC    | C12-C22 FAME     |
| <b>Viscosidad cinemática 40°C (mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)</b> | 1.3-4.1       | 1.9-6.0          |
| <b>Densidad, lb gal<sup>-1</sup> a 15°C</b>                      | 7.079         | 7.328            |
| <b>Agua (ppm)</b>  | 161           | 50 máx.          |
| <b>Carbono (% peso)</b>  | 87            | 77               |
| <b>Hidrógeno (% peso)</b>  | 13            | 12               |
| <b>Oxígeno (% peso)</b>  | 0             | 11               |
| <b>Azufre (ppm)</b>  | 50 máx.       | 00-2.4           |
| <b>Punto de ebullición (°C)</b>                                  | 188-343       | 182-338          |
| <b>Punto de nube (°C)</b>  | De -15 a 5    | De -3 a 12       |
| <b>Punto de inflamación (°C)</b>                                 | 60-80         | 100-170          |
| <b>Punto de fluidez (°C)</b>                                     | de -35 a -15  | de -15 a 10      |

### **1.1.5 Biodegradación y lubricidad del biodiesel**

El biodiesel (aceite vegetal transesterificado) no es tóxico y se degrada alrededor de cuatro veces más rápido que el petrodiesel (Murugesan *et al.* 2009). Su contenido en oxígeno mejora el proceso de biodegradación. La lubricidad es un factor importante en el funcionamiento del motor a diesel. Diversos estudios revelan que el biodiesel contiene alta lubricidad debido a sus ésteres metílicos (Ma F. y Hanna Ma (1999), Demirbas 2003, 2009) observándose una mejora notable en la lubricación cuando se le añade biodiesel al diesel convencional (Demirbas 2008).

### 1.1.6 Composición del biodiesel

Diversos estudios han mostrado que el diesel contiene mayor número de compuestos que el biodiesel (Pitz y Charles 2010). Químicamente los biodiesel están compuestos mayoritariamente de metil ésteres en lugar de compuestos como n-alcános e hidrocarburos aromáticos característicos del diesel, derivado del petróleo (Tyson *et al.* 2004). Los biodiesel conocidos internacionalmente son aceite de soya, canola y de palma (Tyson y R.L 2006). La distribución individual de los metil ésteres de ácidos grasos (ó FAME) en el biodiesel puro (B100) depende de la fuente de la materia prima. Las cantidades relativas de éstos compuestos puede variar considerablemente (Tyson *et al.* 2006).

Peng *et al.* (2006) encontraron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), la composición de 2 tipos de biodiesel (de soya y de residuos de aceite de cocina) más la del diesel (**Tabla V**). En los dos tipos de biodiesel, los compuestos que presentaron mayor porcentaje en masa fueron los ésteres metilados de los ácidos linoleico, oleico, palmítico, linolénico y esteárico. Con respecto al diesel, los compuestos que mostraron mayor abundancia fueron los alcános como tetradecano, pentadecano y hexadecano.

Seeley *et al.* (2007) analizaron por cromatografía de gases bidimensional (CGxCG) y detector de ionización de llama, el diesel derivado del petróleo y el biodiesel B100, de diferentes fuentes de aceites vegetales como: soya, canola, palma, girasol, cacahuate, aves de corral, grasa de cerdo y aceite de coco; además de mezclas de los combustibles biodiesel con diesel. Los resultados mostraron diferente distribución de metil ésteres de ácidos grasos, alcános y monoaromáticos para cada tipo de biodiesel. Con respecto al diesel, se identificaron hidrocarburos saturados, compuestos monoaromáticos y diaromáticos. Muchos estudios han empleado la cromatografía multidimensional para el análisis de metil ésteres de ácidos grasos en asignación de fuentes (Gaines *et al.* 1999).

**Tabla V.** Compuestos químicos en biodiesel de soya, aceite de cocina y diesel (Peng *et al.* 2006).

| Biodiesel de soya     |      | Biodiesel de aceite de cocina |      | Diesel                     |     |
|-----------------------|------|-------------------------------|------|----------------------------|-----|
| Compuestos químicos   | (%)  | Compuestos químicos           | (%)  | Compuestos químicos        | (%) |
| Metil Linoleato       | 47.7 | Metil linoleato               | 50.1 | Pentadecano                | 9.9 |
| Metil oleato          | 18.4 | Metil palmitato               | 17.1 | Hexadecano                 | 9.0 |
| Metil palmitato       | 16.2 | Metil oleato                  | 15.6 | Tetradecano                | 9.0 |
| Metil linolenato      | 1.0  | Metil linolenato              | 7.3  | Octadecano                 | 7.5 |
| Metil estearato       | 6.6  | Metil estearato               | 6.1  | Tridecano                  | 7.2 |
| Metil araquidato      | 0.5  | Metil araquidato              | 0.8  | Nonadecano                 | 6.4 |
| Metil heptadecanoato  | 0.1  | Metil docosanoato             | 0.8  | Eicosano                   | 5.7 |
| Metil miristato       | 0.1  | Metil caprilato               | 0.6  | Dodecano                   | 4.8 |
| Metil palmitoleato    | 0.1  | Metil 11-eicosenoato          | 0.4  | 5-metiltetradecano         | 4.7 |
| Metil 11-eicosenoato  | 0.0  | n-Hexadecanoato               | 0.3  | Heneicosano                | 4.3 |
| 9,12-octadecadienoato | 0.0  | Metil Tetracosanoato          | 0.2  | 2,6,10-trimetilpentadecano | 3.6 |
| Metil caprilato       | 0.0  | Metil palmitoleato            | 0.2  | Undecano                   | 3.0 |
|                       |      | Metil pentadecanoato          | 0.2  | Docosano                   | 2.0 |
|                       |      | Metil heptadecanoato          | 0.1  | 3,7-dimetil nonano         | 2.0 |
|                       |      | Metil miristato               | 0.1  | 2-Metil tridecano          | 1.8 |
|                       |      | Metil tricosanoato            | 0.1  | Decano                     | 1.6 |
|                       |      | Metil heneicosanoato          | 0.1  | 2-Metil pentadecano        | 1.5 |
|                       |      |                               |      | 2-Metil hexadecano         | 1.5 |
|                       |      |                               |      | 3-Metil hexadecano         | 1.2 |
|                       |      |                               |      | 4-metil tetradecano        | 1.0 |

## 1.2 Diesel

El diesel se obtiene por destilación fraccionada del petróleo entre 250°C y 350°C a presión atmosférica. No tiene compuestos oxigenados. Es una mezcla compleja, compuesta aproximadamente por el 75 % de hidrocarburos alifáticos saturados (primordialmente n-parafinas, isoparafinas y cicloparafinas) y 25 % de hidrocarburos aromáticos (incluyendo naftalenos y alquilbencenos) (ASTDR 1995).

De acuerdo a los principales grupos funcionales, algunos autores clasifican a los componentes de combustible diesel derivado del petróleo en: n-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos o arenos. El número de carbonos de los componentes se encuentra entre  $C_{10}$  y  $C_{22}$  (Pitz y Charles 2010).

### ✓ n- alcanos

Estos se conocen como hidrocarburos parafínicos, de fórmula  $C_nH_{2n+2}$ . El petrodiesel se distingue por tener hidrocarburos saturados, un ejemplo de ello, es el n-hexadecano. Sus puntos de ebullición aumentan con el número de átomos de carbono. Los alcanos son líquidos a temperatura ambiente, debido a que suelen tener puntos de ebullición altos (Carey 2006).

### ✓ Iso-alcanos

Son alcanos ramificados y se conocen como isoparafinas. En el petrodiesel, la mayoría de los hidrocarburos saturados son ligeramente ramificados con uno o dos grupos metilo, un ejemplo de estos son los 2-metilpentadecanos (Pitz y Charles 2010). Estos en contraste con los n-alcanos lineales tienen puntos de ebullición menores (Carey 2006).

### ✓ Cicloalcanos

Conocidos también como ciclo-parafinas, de fórmula  $C_nH_{2n}$ . Los cicloalcanos del diesel suelen tener uno o dos anillos con varias cadenas laterales de alquilo, un ejemplo son el n-dodecil-ciclohexano y el decahidronaftaleno (decalina). Los cicloalcanos del petrodiesel pueden contribuir en una tercera parte o más en peso del diesel, dependiendo de la fuente de crudo y el grado de hidrotratamiento. La concentración de estos hidrocarburos es más grande en los combustibles del diesel alternativo, derivado de los depósitos de petróleo en arena (Pitz y Charles 2010).

✓ Compuestos aromáticos y nafto- aromáticos

Algunos autores afirman que los compuestos aromáticos comprenden alrededor del 30 al 35 % del peso promedio del petrodiesel. La mayoría de estos compuestos son monoaromáticos, con sustituyentes alquilos o múltiples cadenas. También hay algunos compuestos de dos anillos aromáticos y con sustituyentes alquilos. Los compuestos nafto-aromáticos tienen una estructura molecular que contiene anillos saturados o insaturados. El tetralín (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) es un nafto-aromático similar al naftaleno (con 2 anillos), solo que un anillo es saturado (Pitz *et al.* 2010). Algunos de los compuestos aromáticos identificados en los combustibles diesel derivados de los depósitos de petróleo en arena y fuentes convencionales de petróleo crudo, se muestran en la **tabla VI** (Briker *et al.* 2001).

**Tabla VI.** Compuestos aromáticos en el diésel.

| <b>Monoaromáticos</b> | <b>Diaromáticos</b> | <b>Triaromáticos</b>  | <b>Tetraaromáticos</b> | <b>Aromáticos de azufre</b> |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------|
| Alquilbencenos        | Naftalenos          | Fenantrenos           | Benzo-pirenos          | Benzo-tiofenos              |
| Benzo-cicloalcanos    | Nafto-cicloalcanos  | Fenantro-cicloalcanos | Benzo-fluorenos        | Dibenzo-tiofenos            |
| Benzo-dicicloalcanos  | Fluorenos           |                       | Crisenos               | Benzo-nafto-tiofenos        |

### 1.2.1 Emisiones

Las emisiones de diesel, directamente del escape del motor, son compuestos químicamente complejos, que contienen gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos distribuidos tanto en la fase gaseosa como en la particulada.

Las emisiones del diesel en fase gaseosa se componen principalmente de hidrocarburos, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).

Las emisiones en fase particulada se componen principalmente de metales, carbono elemental y compuestos orgánicos como HAP (hidrocarburos aromáticos policíclicos) y nitro-HAP (Kuusimäki *et al.* 2003). La composición de estas partículas depende generalmente de las condiciones en que se efectúen las operaciones del motor, del tipo



de motor y del combustible utilizado. Las partículas se clasifican según su tamaño: en finas (2.5-0.1  $\mu\text{m}$ ) y ultrafinas (<0.1  $\mu\text{m}$ ) (D'Amato *et al.* 2002); y con base a su origen, en primarias y en secundarias. Las primarias son aquellas que resultan de los procesos que ocurren en el motor mismo, y se emiten directamente de la combustión. Las partículas secundarias, son aquellas formadas como consecuencia de las interacciones de agregación y condensación, en la interacción de la fase gas-vapor en el sistema de escape del motor.

Los HAP son una familia de compuestos producidos de la combustión incompleta del combustible entre 650 y 900 °C. El número de anillos aromáticos de un HAP varía de 2 (naftaleno) a 6 (coroneno) tales como el antraceno, fenantreno, pireno, naftaleno y criseno (La Puerta *et al.* 2008).

Se ha observado que los compuestos emitidos por el diesel reducen con el biodiesel, en 50 % el monóxido de carbono (Peterson y Reece 1996, Krhal *et al.* 2003), 75 % en hidrocarburos (Last *et al.* 1995) pero no en los óxidos de nitrógeno (Wang *et al.* 2000, Nabi *et al.* 2006). Otros estudios también demuestran la reducción del 50 % en las emisiones de la fase particulada (Haas *et al.* 2001), así como del 80 % y 90 % en los HAP y nitro-HAP, respectivamente (Krahl *et al.* 1996).

#### **1.2.1.1 Efectos a la salud**

Las emisiones de diesel tienen el potencial de causar efectos adversos a la salud de la población, siendo función del tiempo de exposición, de la susceptibilidad de la persona y del tipo de contaminante. Algunos de los efectos principales provocados por dicha emisión son las enfermedades pulmonares y cardiovasculares (Grahame y Schlesinger 2010).

Las emisiones gaseosas se caracterizan por tener compuestos químicos irritantes y tóxicos. Las emisiones en fase particulada penetran fácilmente las vías respiratorias, causando problemas respiratorios, como alteraciones en la función pulmonar, fatiga, tos, asma y bronquitis (Bünger *et al.* 2000). Otros efectos identificados por las partículas emitidas son la mortalidad y morbilidad cardiovascular. Ejemplos de esta enfermedad son la aterosclerosis y el infarto al miocardio (Grahame y Schlesinger 2010).

Además de estos efectos, los HAP con 4 o más anillos aromáticos como el criseno y el benzo[*a*]antraceno y los nitro-HAP, son mutagénicos y cancerígenos (Krahl *et al.* 2003). Pueden causar diversos tipos de cáncer en laringe, vejiga, esófago, páncreas y pulmón.

### 1.3 Análisis estadístico

- **Linealidad**

Es la capacidad de un método analítico para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la muestra a través de análisis matemáticos. La linealidad se establece, bajo un mínimo de 5 concentraciones para estimar la bondad de ajuste de los puntos experimentales a una línea recta, calculando el *coeficiente de correlación de Pearson* obtenido con:

$$r = \frac{\sum_i \{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})\}}{\{[\sum_i (X_i - \bar{X})^2][\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2]\}^{1/2}} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Dicho coeficiente toma valores en el intervalo  $-1 \leq r \leq +1$ . Valores cercanos a la unidad indican menor desviación de las observaciones con la línea de regresión estimada. Un contraste estadístico que determina si los coeficientes de correlación obtenidos, son significativos, es mediante la *distribución de t de Student*:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Hipótesis

H<sub>0</sub>= No hay correlación

H<sub>a</sub>= Hay correlación

El valor  $t$  calculado se compara con el valor tabulado al nivel de significancia deseado, empleando la distribución  $t$  de dos colas. Entonces si la  $t_{\text{calculada}} > t_{\text{tablas}}$  se rechaza la hipótesis nula y se concluye correlación lineal.

Otra manera de evaluar linealidad es a través del análisis de varianza (ANOVA) en el que se sugieren dos fuentes de variaciones. La primera se refiere a la variación debida a la regresión, es decir a la relación entre la señal del instrumento  $y$  y la concentración del analito,  $x$ . La segunda es el error experimental aleatorio en los valores de  $y$ , y se denomina variación sobre la regresión. Anova se aplica para separar las dos fuentes de variación utilizando la relación:

Suma de cuadrados aditiva:

$$SC_{\text{totales}} (SC_T) = SC_{\text{explicada}} (SC_E) + SC_{\text{residuales}} (SC_R)$$

$$\sum_i (y_i - \bar{y})^2 = \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Dónde:

$y_i$ : Observaciones

$\bar{y}$ : Centroide

$\hat{y}_i$ : Respuesta ajustada por la regresión

De esta forma, se tiene:

**Tabla VII.** ANOVA para evaluar el modelo de regresión lineal.

| Fuente de variación | Suma de cuadrados                     | Grados de libertad | Varianzas                  |
|---------------------|---------------------------------------|--------------------|----------------------------|
| Por la regresión    | $SC_E = \sum_i (\hat{y} - \bar{y})^2$ | 1                  | $S_E^2 = \frac{SC_E}{1}$   |
| Residual            | $SC_R = \sum_i (y_i - \hat{y})^2$     | n-2                | $S_R^2 = \frac{SC_R}{n-2}$ |
| Global              | $SC_T = \sum_i (y_i - \bar{y})^2$     | n-1                | $S_T^2 = \frac{SC_T}{n-1}$ |

Con estos datos se calcula la "F de fisher" para evaluar si el modelo propuesto es adecuado para explicar la variabilidad de los datos a través de la regresión. Basado en la siguiente conjetura:

$H_0$  = El modelo no es lineal

$H_a$  = El modelo es lineal

$$F = \frac{S_E^2}{S_R^2} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Si  $F_{cal} \geq F_{tab}$ , esto a un nivel de confianza determinado, se rechaza  $H_0$  y por consecuencia el modelo lineal es adecuado para explicar la dispersión de los puntos experimentales.

- **Límite de detección (LD)**

Es la cantidad más baja del analito en la muestra que puede ser detectada, pero no necesariamente cuantificada (IUPAC 2002). Confirma cualitativamente la ausencia o la presencia del analito en la muestra.

- **Límite de cuantificación (LC)**

Es la cantidad mínima del analito en la muestra que puede ser cuantificada con precisión y exactitud.

El LD y el LC se pueden evaluar mediante la desviación estándar de la respuesta y la pendiente de la curva de calibración.

$$LD: a + 3s_{(a)} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

$$LC: a + 10s_{(a)} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde:

LD: Límite de detección

LC: Límite de cuantificación

$a$  = Ordenada al origen

$s_{(a)}$  = Desviación estándar de la ordenada al origen

### 1.3.1 Análisis estadístico multivariante

Los métodos estadísticos multivariantes son un conjunto de métodos y procedimientos que ayudan a analizar, interpretar y tomar decisiones basados en una serie de datos que involucran múltiples variables. El análisis multivariante es una técnica estadística que ofrece opciones para el procesamiento de grandes conjuntos de datos y de variables.

#### 1.3.1.1 Análisis de componentes principales (ACP)

Se utiliza para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. El ACP transforma un grupo de variables, en un conjunto más pequeño de combinaciones lineales, que representan la mayor parte de la varianza del conjunto original. El propósito del ACP es determinar el mínimo de factores (componentes principales, CP) que expliquen el máximo de la variación total en los datos como sea posible. El componente principal  $Y_i$  es una combinación lineal de variables ( $Z$ ) estandarizada con  $i= 1, 2, \dots, p, k=1, \dots, p$

$$Y_i = c_{1i}Z_1 + c_{2i}Z_2 + \dots + c_{ki}Z_k + \dots + c_{pi}Z_p \quad \text{(Ecuación 7)}$$

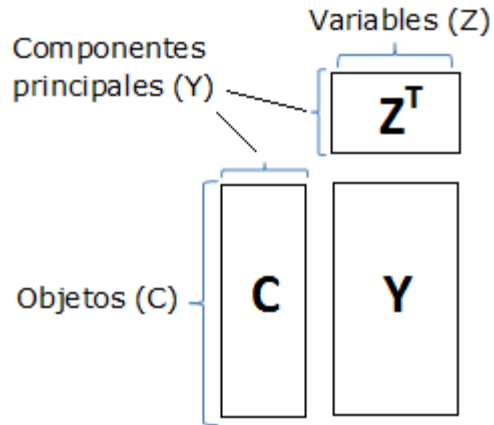
Donde el coeficiente  $c_i$  representa la importancia relativa de la variable  $Z$  en el  $i$ -ésimo componente principal. Los CP son ortogonales y cada uno es una combinación lineal de las variables originales. El número de CP nos indica la complejidad del modelo. Los primeros CP explican la mayor parte de la varianza (Yang 2004). El ACP, matemáticamente se basa en la descomposición de una matriz  $\mathbf{Y}$ , en dos matrices,  $\mathbf{Z}$  y  $\mathbf{C}$ .

$$Y = Z^T * C \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Donde:

$Z^T$  = Matriz transpuesta

La primera matriz ( $Z$ ) se conoce como carga (loading) y contiene a las variables y la segunda matriz ( $C$ ) se conoce como puntuación (score) y representa a las observaciones u objetos (**Figura 3**).



**Figura 3.** Descomposición de una matriz Y en dos matrices Z y C.

Los CP son los vectores propios (eigenvectores) de la matriz de correlación y a cada componente principal le corresponde un autovalor (eigenvalor) que cuantifica la cantidad de varianza en el conjunto de datos (Miller y Miller 2002).

### **1.3.1.2 Análisis de factores (AF)**

Es una técnica estadística multivariante, similar al ACP. El análisis de factores también se utiliza para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Su propósito es identificar el mínimo de factores subyacentes que representen la mayor parte de correlación estructural entre las variables (Jhonson y Wichern 2007). El AF utiliza la rotación de los factores para optimizar su interpretación. Entre las técnicas de rotación más usadas son la Varimax. Ésta última maximiza la varianza de las cargas (loadings) al cuadrado para cada factor (Yang 2004).

### **1.3.1.3 Análisis de agrupación ó cluster (AC)**

Es un método estadístico multivariante que tiene como objetivo principal identificar y aglomerar en un mismo grupo (cluster) a variables a objetos similares con base en sus propiedades. Cada objeto tiene múltiples características, cuyos valores varían entre ellos.

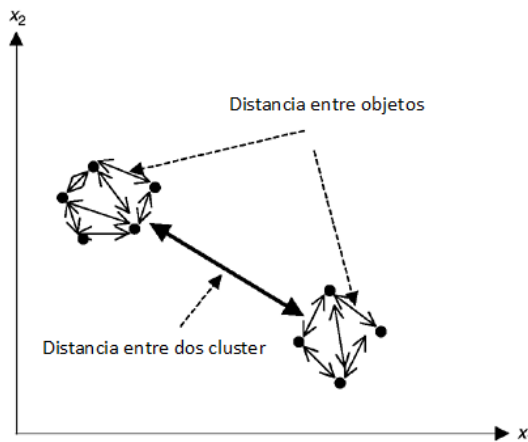
**Tabla VIII.** Formato de los datos en el análisis de conglomerados.

| Objetos  | Variables |          |     |          |
|----------|-----------|----------|-----|----------|
|          | 1         | 2        | ... | $p$      |
| 1        | $x_{11}$  | $x_{12}$ | ... | $x_{1p}$ |
| 2        | $x_{21}$  | $x_{22}$ | ... | $x_{2p}$ |
| $\vdots$ | $\vdots$  | $\vdots$ | ... | $\vdots$ |
| $N$      | $x_{N1}$  | $x_{N2}$ | ... | $x_{Np}$ |

Este consiste en: Una serie de variables y la medida de distancia. La distancia entre un par de objetos, es la medida numérica que indica cuán similares o diferentes son entre ellos. La distancia entre dos objetos cualesquiera, ejemplo  $k$  e  $i$ , puede ser medida mediante la distancia Euclidiana:

$$d_{ik} = \sqrt{\sum_{j=1}^N (x_{ij} - x_{kj})^2} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Entonces, los dos objetos con la distancia más cercana se seleccionan y se combinan para formar un grupo. Con esto se observa que las distancias entre los objetos que conforman un grupo son pequeñas y las distancias entre los diferentes grupos son grandes (**figura 4**).



**Figura 4.** Distancia entre dos cluster y los objetos que lo conforman.

Este procedimiento se repite y las sucesivas etapas de la agrupación se expresan en un dendrograma. Posteriormente se determina la cantidad de grupos formados en toda la población así como los objetos incluidos en cada grupo (Yang 2004).

El número de agrupaciones (ó cluster) se incrementa conforme la distancia entre las variables disminuye. Es importante mencionar que el número de cluster es subjetiva, ya que si se seleccionan pocos, los clusters resultantes son heterogéneos y mientras que si seleccionan demasiados la interpretación de los mismos suele ser complicada. La decisión sobre el número de "clusters" se suele tomar con ayuda del análisis de componentes principales.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo General**

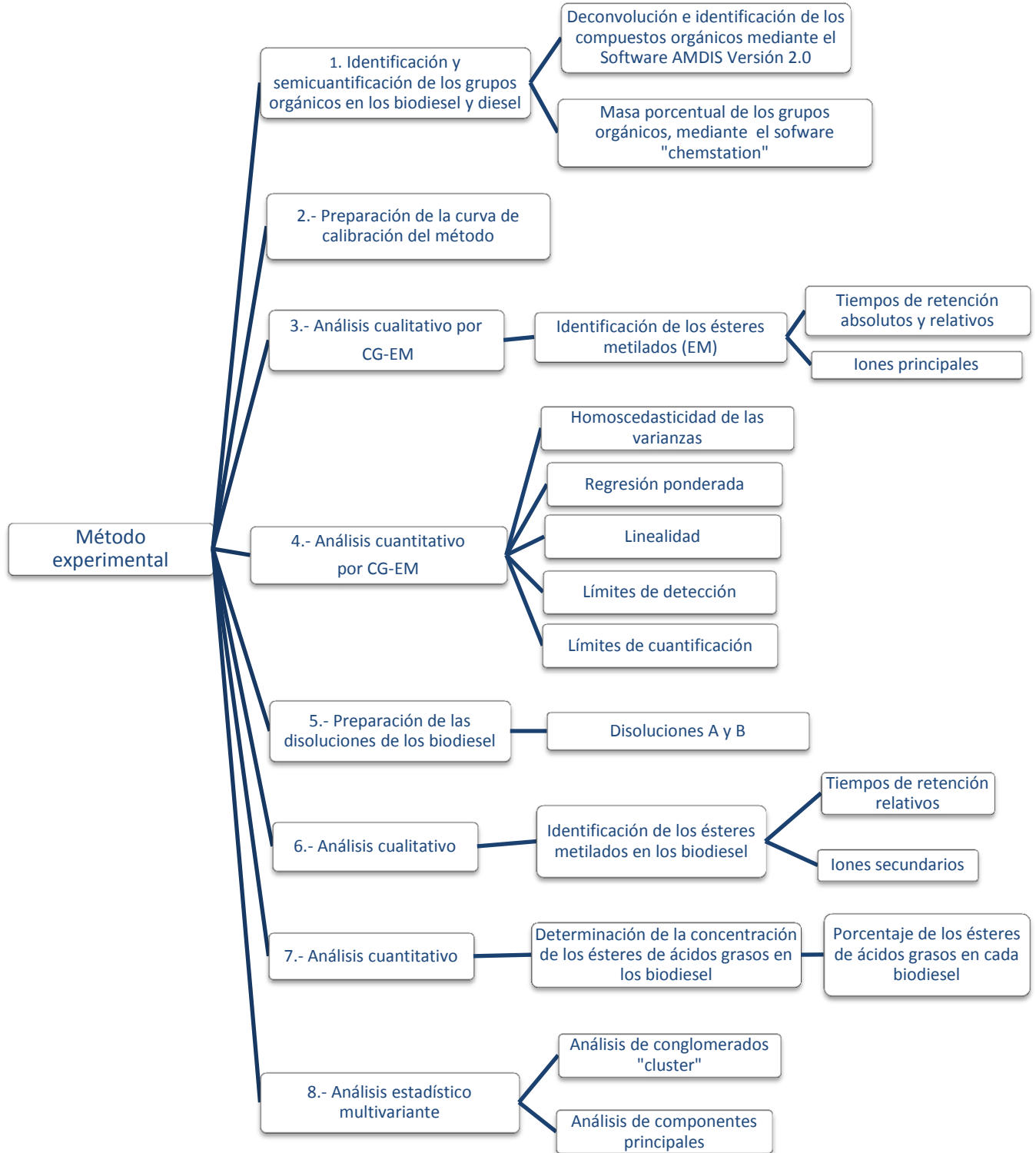
- Determinar la composición química del diesel y biodiesel por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y el software de Deconvolución Automática de los Espectros de Masas (AMDIS) para asignar su origen mediante el análisis de componentes principales.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Identificación de los compuestos orgánicos mediante el Software AMDIS version 2.0 y determinación del porcentaje de los grupos orgánicos mediante el software "Chem Station".
- Establecer la linealidad, los límites de detección y de cuantificación instrumentales de los ésteres metilados de ácidos grasos.
- Determinación cualitativa y cuantitativa de los ésteres de ácidos grasos en los biodiesel.
- Aplicación de técnicas multivariantes para determinar su origen.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Diseño experimental



### **3.2 Colecta de las muestras de diesel y biodiesel**

Las muestras del diesel (~500 ppm) y diesel bajo en azufre (~50-150ppm) (DBA) se tomaron de la estación de servicio (PEMEX) ubicado en San Pedro de los Pinos, D.F y Tultitlán, Estado de México respectivamente. Sin embargo el diesel ultra bajo en azufre (<30 ppm) (DUBA) y la mezcla B20 (animal) fueron proporcionados por la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

Los biodiesel de olivo, nutrioli, cacahuate y girasol se obtuvieron de la FES Cuautitlán, UNAM (Dra. María Teresa Pacheco). Por otra parte los de soya (I), maíz (I), algodón, jatrofa, ricino, palma (I), aceite usado (2010 y 2006) y así como los de origen animal (cerdo y de res) se compraron a la empresa SOLBEN S.A. de C.V, de Monterrey, no obstante el de soya (II) a la empresa Oil S.A. de C.V. Posteriormente los de maíz (II), soya (III), palma (II) y la mezcla de origen animal fueron donados por la Empresa BIONERGEX S.A. de C.V., de Monterrey. Finalmente el biodiesel de alga por el Ingeniero Químico Victor Bustillos de la UNAM.

### **3.3 Identificación y semicuantificación de los grupos orgánicos**

#### **3.3.1 Análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM)**

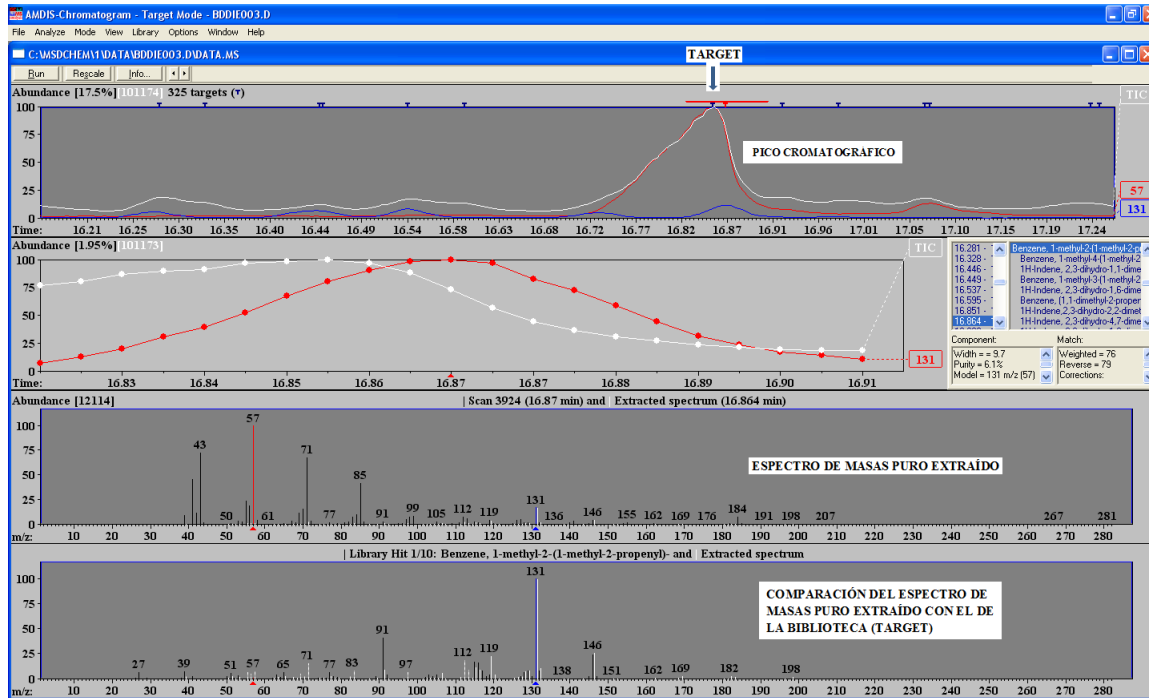
Con el propósito de conocer el perfil cromatográfico y la composición de las muestras de Diesel, DBA, DUBA y la mezcla B20 (animal), así como de los biodiesel soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal, las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM) bajo las condiciones de operación mostradas en la **tabla IX**. El análisis de sus principales compuestos se obtuvo a través del Sistema de Identificación y Deconvolución Automática del Espectro de Masas (AMDIS) versión 2.0 y el porcentaje de los compuestos orgánicos más abundantes se obtuvo con el programa Enhanced Chem Station versión E. 01. 00.237.

**Tabla IX.** Condiciones de operación del cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas para el análisis de las muestras de diesel y biodiesel.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Marca y modelo del CG-EM          | Agilent Technologies. Cromatógrafo de gases (6890) e inyector automático modelo 7683, acoplado a un espectrómetro de masas (5973N). |
| Inyector automático               | Con temperatura programada (PTV)  |
| Modo de inyección                 | Con división, 1:50  |
| Temperatura del inyector          | 310 °C  |
| Volumen de inyección              | 1 µL  |
| Columna capilar                   | J & W Scientific, DB-35MS (29 m de largo x 0.25 mm de diámetro interno y un espesor de película de 0.25 µm)                         |
| Programa de temperatura del horno | Temperatura inicial a 40 °C durante un minuto con incremento de 5 °C min <sup>-1</sup> hasta 300 °C por 10 minutos.                 |
| Tiempo de corrida                 | 52.6 min  |
| Flujo                             | 1.0 mL min <sup>-1</sup>  |
| Gas acarreador                    | Helio, 99.998 % pureza  |
| Temperatura del cuadrupolo        | 150 °C  |
| Rango de Scan                     | 35-500 uma  |
| Fuente de iones                   | Impacto electrónico a 70 eV   |
| Temperatura de la fuente de iones | 230 °C  |

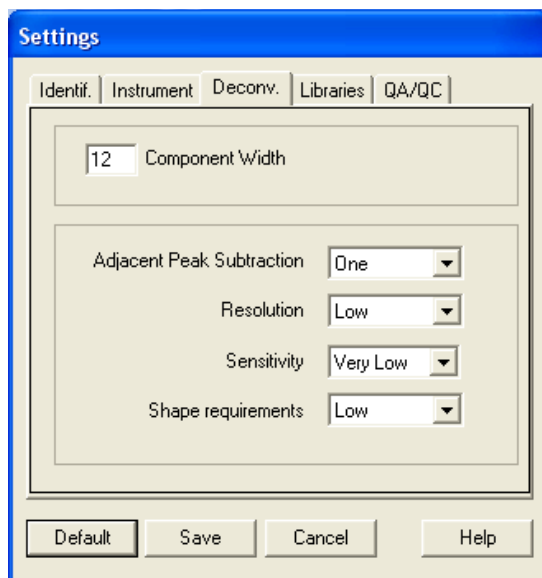
### 3.3.2 Deconvolución e identificación de los compuestos orgánicos mediante el Software AMDIS Versión 2.0.

Para identificar a las principales familias orgánicas que integran a los diferentes tipos de diesel y biodiesel (soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal) se empleó el Sistema de Identificación y Deconvolución Automática del Espectro de Masas (AMDIS) versión 2.0. La deconvolución es el proceso de resolución o la descomposición de un conjunto de picos cromatográficos superpuestos en sus componentes separados. El programa deconvoluciona los datos originales del CG-EM, localiza y extrae el espectro de masas puro de los compuestos separados (deconvolucionados), que compara con el de la biblioteca de espectro de masas del programa (llamados target), como se muestra en la **figura 5**.



**Figura 5.** Deconvolución del espectro de masas por AMDIS versión 2.0.

Para este estudio se probaron diferentes condiciones de operación que permitieron llegar a la configuración final de la deconvolución e identificación de los compuestos del diesel y biodiesel. Dichos parámetros se muestran en la **figura 6**.



**Figura 6.** Parámetros de deconvolución, del programa AMDIS versión 2.0 para los compuestos del diesel y biodiesel.

El tipo de análisis seleccionado fue modo simple, que utiliza sólo el espectro de masas de la biblioteca para identificar a los compuestos deconvolucionados (nombrados

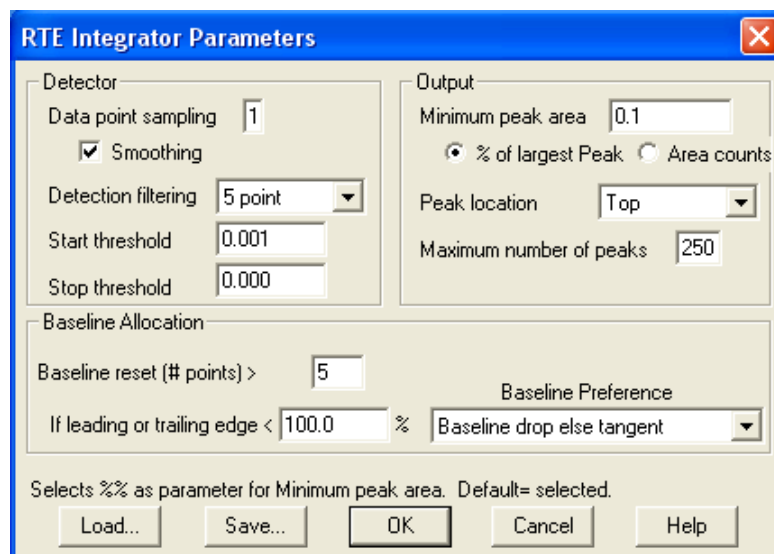
Target). Para este estudio se utilizaron dos tipos de bibliotecas. La primera se creó a partir de varios target library que ofrece desde el inicio el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) para el programa AMDIS, con el propósito de englobar a todos los grupos funcionales presentes en los diesel y biodiesel de acuerdo a la literatura y con esto obtener un mayor número de compuestos deconvolucionados. Con la ayuda de la segunda biblioteca, otorgada a su vez por el programa (NIST) versión 1.7 (más completa que la anterior) se lograron identificar a dichos compuestos deconvolucionados, que no fueron identificados por la primera biblioteca.

Para la identificación del espectro de masas (espectro extraído por AMDIS), el NIST proporciona un factor de correlación. Una perfecta correlación oscila entre 999 a 1000; de 900 a 999 se considera excelente, de 800 a 900 como buena, de 700 a 800 como aceptable y menores a éstos son calificados como una correlación pobre. En este estudio se consideraron solo a los compuestos identificados con una correlación mayor o igual a 800.

### **3.3.3 Masa porcentual de los grupos orgánicos**

#### **3.3.3.1 Condiciones de operación de la estación de trabajo “Chem Station”**

El porcentaje de las principales familias de grupos orgánicos que integran a los diferentes tipos de diesel y biodiesel (soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal), se determinó con el programa Enhanced Chem Station Version C. 01. 00.237. Para estimar dicho porcentaje se calculó el área de los picos más abundantes en los cromatogramas. Se probaron diferentes condiciones de integración con el propósito de obtener el área correspondiente para cada pico cromatográfico. La integración se llevó a cabo con el **RTE integrator**, usando sus 3 grupos de parámetros (**detector, asignación de línea de base y salida**) mostrados en la **figura 7**.



**Figura 7.** Parámetros de integración del programa Enhanced Chem Station versión E. 01.00.237 para los compuestos del diesel y biodiesel.

En el primer grupo, el **detector** (*detector*) determina cuantos picos y zonas se reconocen en el cromatograma. Sus parámetros como *Data point sampling*, *smoothing* y *Detection filtering* mejoran los resultados de integración de aquellos cromatogramas que presentan ruido, mientras que *Start threshold* y *stop threshold* determinan el momento en que inicia o finaliza el pico cromatográfico.

En el segundo grupo la **asignación de línea de base** (*Baseline allocation*) ajusta la línea base de los picos. Los parámetros que la integran son: *Baseline reset* que define la separación entre dos picos cromatográficos adyacentes, *If leading or trailing edge* y *baseline Preference* determinan el tipo de integración preferente.

El tercer grupo, **salida** (*Output*) fija la cantidad máxima de los picos detectados que podrían reportarse. Los parámetros que la forman son : *Minimun peak área* que reduce la probabilidad de un falso positivo en los resultados de cuantificación por picos pequeños o ruido; *Peak location* que establece la ubicación predeterminada en el pico en que se informará el tiempo de retención y el parámetro *maximun number of peak* que reporta el número máximo de picos detectados por el programa.

### 3.4 Determinación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel

#### 3.4.1 Preparación de la curva de calibración del método

Con referencia al análisis elaborado anteriormente en los 3 diferentes tipos de biodiesel (soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal), y apoyados en la literatura, se analizaron 18 ácidos grasos esterificados (**Tabla X**).

**Tabla X.** Concentraciones en  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de 18 disoluciones "stock" en isooctano, de ésteres de ácidos grasos (Muníve-Colín 2009).

| No. | Éster de ácido graso                      | Estructura molecular | Concentración $\mu\text{g mL}^{-1}$ (en isooctano) |
|-----|---|----------------------|--|
| 1   | Hexanoato de metilo                       | C6:0                 | 5970.5   |
| 2   | Octanoato de metilo                       | C8:0                 | 5582.6   |
| 3   | Decanoato de metilo                       | C10:0                | 5527.5   |
| 4   | Dodecanoato de metilo                     | C12:0                | 5531.4   |
| 5   | Tetradecanoato de metilo                  | C14:0                | 5491.0   |
| 6   | Cis-9-Tetradecenoato de metilo            | C14:1                | 5066.7   |
| 7   | Trans-9-Hexadecenoato de metilo           | C16:1                | 5501.4   |
| 8   | Cis-9-Hexadecenoato de metilo             | C16:1                | 5678.3   |
| 9   | Hexadecanoato de metilo                   | C16:0                | 5803.6   |
| 10  | Cis-9-octadecenoato de metilo             | C18:1                | 5805.7   |
| 11  | Octadecanoato de metilo                   | C18:0                | 5457.1   |
| 12  | Cis-9-trans-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2                | 5560.0   |
| 13  | Trans-9-cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2                | 5543.3   |
| 14  | Cis-11-Eicosenoato de metilo              | C20:1                | 5347.0   |
| 15  | Eicosenoato de metilo                     | C20:0                | 5873.3   |
| 16  | Cis-13-Docosenoato de metilo              | C22:1                | 5301.7   |
| 17  | Docosanoato de metilo                     | C22:0                | 5468.8   |
| 18  | Tetracosanoato de metilo                  | C24:0                | 5856.0   |

Para la curva de calibración se tomaron 90  $\mu\text{L}$  de cada una de las 18 disoluciones "stock" (Ultra Scientific, > 99% pureza), (para un volumen final de 1620  $\mu\text{L}$ ) con aforo a 2 mL con isooctano, a esta disolución se le llamó disolución madre (DM) de concentración 251.8  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Para el estándar interno se realizaron 2 diluciones del estándar puro de escualeno (densidad 0.848  $\text{g mL}^{-1}$  a 25 °C) (Muníve-Colín 2009), llevadas al aforo a 1 mL con isooctano. Del estándar puro se tomaron 100  $\mu\text{L}$  para la primera dilución, y de ésta se tomaron 25  $\mu\text{L}$  para la segunda dilución (concentración final 2,145  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ).



La curva de calibración se formó por seis concentraciones indicadas en la **tabla XI**. Dichas diluciones se prepararon tomando 400, 320, 240, 160, 80, y 40  $\mu\text{L}$  respectivamente de la disolución madre, además de 25  $\mu\text{L}$  del estándar interno EI, (siendo su concentración final de  $53.6 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) y un aforo de 1 mL con isooctano. Los viales se agitaron vigorosamente en un vórtex antes de inyectarse en el cromatógrafo.

**Tabla XI.** Preparación de los puntos de la curva de calibración del método.

| Ésteres metilados                         |       | Concentración de los estándares | Alícuota | Disolución Madre, aforo a 2 mL | 1a, 1 mL 400 µL SM  | 2a, 1 mL 320 µL SM  | 3a, 1 mL 240 µL SM  | 4a, 1 mL 160 µL SM  | 5a, 1 mL 80 µL SM   | 6a, 1 mL 40 µL SM   |
|---|-------|---------------------------------|----------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   |       | µg mL <sup>-1</sup>             |          | µg mL <sup>-1</sup>            | ng µL <sup>-1</sup> | ng µL <sup>-1</sup> | ng µL <sup>-1</sup> | ng µL <sup>-1</sup> | ng µL <sup>-1</sup> | ng µL <sup>-1</sup> |
| Hexanoato de metilo                       | C6:0  | 5970.53                         | 85.00    | 253.75                         | 101.50              | 81.20               | 60.90               | 40.60               | 20.30               | 10.15               |
| Octanoato de metilo                       | C8:0  | 5582.56                         | 90.00    | 251.22                         | 100.49              | 80.39               | 60.29               | 40.19               | 20.10               | 10.05               |
| Decanoato de metilo                       | C10:0 | 5527.50                         | 91.00    | 251.50                         | 100.60              | 80.48               | 60.36               | 40.24               | 20.12               | 10.06               |
| Dodecanoato de metilo                     | C12:0 | 5531.43                         | 91.00    | 251.68                         | 100.67              | 80.54               | 60.40               | 40.27               | 20.13               | 10.07               |
| Tetradecanoato de metilo                  | C14:0 | 5491.00                         | 92.00    | 252.59                         | 101.03              | 80.83               | 60.62               | 40.41               | 20.21               | 10.10               |
| Cis-9-Tetradecenoato de metilo            | C14:1 | 5066.67                         | 99.00    | 250.80                         | 100.32              | 80.26               | 60.19               | 40.13               | 20.06               | 10.03               |
| Trans-9-Hexadecenoato de metilo           | C16:1 | 5501.43                         | 91.00    | 250.32                         | 100.13              | 80.10               | 60.08               | 40.05               | 20.03               | 10.01               |
| Cis-9-Hexadecenoato de metilo             | C16:1 | 5678.33                         | 89.00    | 252.69                         | 101.07              | 80.86               | 60.64               | 40.43               | 20.21               | 10.11               |
| Hexadecanoato de metilo                   | C16:0 | 5803.64                         | 87.00    | 252.46                         | 100.98              | 80.79               | 60.59               | 40.39               | 20.20               | 10.10               |
| Trans-9-octadecenoato de metilo           | C18:1 | 5805.71                         | 87.00    | 252.55                         | 101.02              | 80.82               | 60.61               | 40.41               | 20.20               | 10.10               |
| Octadecanoato de metilo                   | C18:0 | 5457.14                         | 92.00    | 251.03                         | 100.41              | 80.33               | 60.25               | 40.16               | 20.08               | 10.04               |
| Cis-9-trans-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | 5560.00                         | 90.00    | 250.20                         | 100.08              | 80.06               | 60.05               | 40.03               | 20.02               | 10.01               |
| Trans-9-cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | 5534.29                         | 91.00    | 251.81                         | 100.72              | 80.58               | 60.43               | 40.29               | 20.14               | 10.07               |
| Cis-11-Eicosenoato de metilo              | C20:1 | 5347.00                         | 94.00    | 251.31                         | 100.52              | 80.42               | 60.31               | 40.21               | 20.10               | 10.05               |
| Eicosanoato de metilo                     | C20:0 | 5873.31                         | 86.00    | 252.55                         | 101.02              | 80.82               | 60.61               | 40.41               | 20.20               | 10.10               |
| Cis-13-Docosenoato de metilo              | C22:1 | 5301.67                         | 95.00    | 251.83                         | 100.73              | 80.59               | 60.44               | 40.29               | 20.15               | 10.07               |
| Docosanoato de metilo                     | C22:0 | 5468.76                         | 92.00    | 251.56                         | 100.63              | 80.50               | 60.38               | 40.25               | 20.13               | 10.06               |
| Tetracosanoato de metilo                  | C24:0 | 5856.00                         | 86.00    | 251.81                         | 100.72              | 80.58               | 60.43               | 40.29               | 20.14               | 10.07               |

### **3.4.2 Análisis cualitativo por CG-EM**

La curva de calibración se analizó en un CG-EM en condiciones similares de operación indicadas en la **tabla IX**, a excepción del modo de inyección que se realizó sin división y el tiempo de corrida con 63 minutos.

#### **3.4.2.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos de la curva de calibración del método**

La identificación de cada uno de los ésteres metilados (EM) se realizó empleando los tiempos de retención absolutos y relativos del pico base y los iones secundarios de dichos compuestos. Cada éster metilado se inyectó individualmente para conocer su tiempo de retención relativo al escualeno (trr) (tomado como estándar interno) y su espectro de masas, utilizados como criterios para identificarlos en las muestras de biodiesel.

### **3.4.3 Análisis cuantitativo por CG-EM**

#### **3.4.3.1 Evaluación de la homoscedasticidad de las varianzas**

Se analizaron las varianzas en toda la regresión comparando un nivel de concentración con respecto a otro, con el objetivo de evaluar su tendencia en función de la concentración en las curvas de calibración. Ésta se determinó mediante La prueba estadística "F de Fisher":

$$F = \frac{S_a^2}{S_b^2} \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde:

$S_a^2$  = varianza de la respuesta a concentración mayor

$S_b^2$  = Varianza de la respuesta a concentración menor

Basado en las siguientes conjeturas:

$H_0$  = No hay diferencia significativa entre las varianzas

$H_a$  = Hay diferencia significativa entre las varianzas

Sea entonces que si  $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{tablas}}$ , se rechaza  $H_0$ , por lo que se concluye que las varianzas son diferentes. En base a esto se puede emplear la regresión lineal simple o bien los parámetros de una regresión lineal ponderada.

### 3.4.3.2 Cálculo de los parámetros de la curva de calibración ponderada

Con la prueba de "F de Fisher" en la curva de calibración, se observó un incremento de las varianzas conforme aumentaba la concentración de los ésteres metilados (EM). Ante esto se optó por calcular los parámetros de la ecuación lineal ponderada para las curvas de cada EM. Los parámetros estimados se muestran en la **tabla XII** (Miller y Miller 2002).

**Tabla XII.** Fórmulas para el cálculo de la regresión lineal ponderada.

| Parámetro de la regresión lineal ponderada                                  | Fórmula   | Ecuación  |
|---|---|-----------|
| Factor de ponderado de la $i$ -ésima dilución                               | $W_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i S_i^{-2}/n}$  | <b>11</b> |
| Centroide ponderado de Y  | $\bar{Y}_W = \frac{\sum_i W_i Y_i}{n}$  | <b>12</b> |
| Centroide ponderado de X  | $\bar{X}_W = \frac{\sum_i W_i X_i}{n}$  | <b>13</b> |
| Pendiente ponderada en la recta de regresión                                | $b_W = \frac{\sum_i W_i X_i Y_i - n \bar{X}_W \bar{Y}_W}{\sum_i W_i X_i^2 - n \bar{X}_W^2}$ | <b>14</b> |
| Ordenada al origen ponderada en la recta de regresión                       | $a_W = \bar{Y}_W - b_W \bar{X}_W$   | <b>15</b> |
| Desviación estándar de los residuos de Y de la recta de regresión ponderada | $S_{(Y/X)W} = \left\{ \frac{\sum_i W_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2}$          | <b>16</b> |

Dónde:

$S_i^{-2}$  : Inverso de la varianza de las áreas bajo la curva de la  $i$ -ésima dilución

$n$  : Número de puntos que forman la curva de calibración

$X_i$  : Relación de concentración  $C_{EM}/C_{EI}$

$Y_i$  : Relación de áreas,  $A_{EM}/A_{EI}$

$\hat{Y}_i$  : Respuesta ajustada por la regresión ponderada,  $Y_i$  ajustada

### 3.4.3.3 Evaluación de la linealidad

La linealidad se determinó mediante el cálculo del coeficiente de correlación de Pearson ( $r$ ) mediante la **ecuación 1** y verificado con la **ecuación 2** y el ANOVA empleado.

### 3.4.3.4 Cálculos de los límites de detección y cuantificación instrumental

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se obtuvieron sustituyendo las **ecuaciones 5 y 6** en la ecuación de la regresión lineal **ecuación 17**.

$$Y = bX + a \quad \text{(Ecuación 17)}$$

Entonces si:

$$Y = LD$$

$$3S_a = bX_{LD} \quad \text{(Ecuación 18)}$$

$$Y = LC$$

$$10S_a = bX_{LC} \quad \text{(Ecuación 19)}$$

Despejando  $X_{LD}$

$$X_{LD} = 3 \frac{S_a}{b} \quad \text{(Ecuación 20)}$$

Despejando  $X_{LC}$

$$X_{LC} = 10 \frac{S_a}{b} \quad \text{(Ecuación 21)}$$

Dónde:

$b$ : Pendiente ponderada,  $b_W$

$a$ : Ordenada al origen ponderada,  $a_W$

$S_a$ : Desviación estándar de la ordenada al origen, igual al valor estadístico  $S_{(Y/X)_W}$

Se considera que al ser  $X$  una relación de concentración ( $C_{EM}/C_{EI}$ ),  $X_{LD}$  y  $X_{LC}$  son adimensionales. Para obtener los límites en unidades de concentración se multiplicaron por la concentración del estándar interno (EI) adicionado:

$$LD = X_{LD} \times EI \quad \text{(Ecuación 22)}$$

$$LC = X_{LC} \times EI \quad \text{(Ecuación 23)}$$

#### 3.4.4 Preparación de las disoluciones de los biodiesel

Con base en los resultados semicuantitativos de los grupos orgánicos en los biodiesel y a la literatura, se prepararon dos disoluciones de cada uno de los 20 biodiesel para satisfacer el intervalo de trabajo de la curva de calibración. Una, para los compuestos que se encuentran en mayor concentración (Disolución A) (C16:0, C18:0, C18:1 y 18:2) y otra para los de menor concentración (Disoluciones B) (los demás ver **tabla XIII**). La disolución A, en el caso de oliva consistió de una dilución en serie del biodiesel (3 veces), y para la disolución B, de 2 veces. Cada una de las diluciones se aforaron a 1 mL con isooctano, la dilución final (#3 para la disolución A y #2 para la disolución B, en oliva) contenía además 25  $\mu\text{L}$  del estándar interno (concentración final 53.6 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ ).

**Tabla XIII.** Preparación de las dos disoluciones de cada uno de los 20 biodiesel,  $\mu\text{L}$

| No. De diluciones       | Disolución A |     |    |    | Disolución B |     |
|-------------------------|--------------|-----|----|----|--------------|-----|
|                         | 1            | 2   | 3  | 4  | 1            | 2   |
| Oliva                   | 80           | 50  | 50 |    | 150          | 100 |
| Nutrioli                | 100          | 100 | 50 | 50 | 150          | 100 |
| Cacahuete               | 100          |     |    |    | 150          | 100 |
| Girasol                 | 100          | 100 | 40 |    | 55           |     |
| Soya (I)                | 150          | 35  | 25 |    | 50           |     |
| Maíz (I)                | 100          | 50  | 50 |    | 150          | 100 |
| Algodón                 | 150          | 100 | 50 | 50 | 150          | 100 |
| Jatrofa                 | 50           | 50  | 55 |    | 40           |     |
| Ricino                  | 50           | 50  |    |    | 150          |     |
| Palma (I)               | 100          | 100 | 40 |    | 150          | 100 |
| Aceite usado (2010)     | 50           | 50  | 55 |    | 50           |     |
| Aceite usado (2006)     | 100          | 100 | 50 | 50 | 150          | 100 |
| Aceite de cerdo         | 100          | 50  | 50 |    | 150          | 100 |
| Aceite de res           | 100          | 100 | 50 |    | 150          | 100 |
| Soya (II)               | 150          | 100 | 50 | 50 | 150          | 100 |
| Maíz (II)               | 200          | 100 | 50 | 50 | 150          | 100 |
| Soya (III)              | 100          | 100 | 25 |    | 150          | 100 |
| Palma (II)              | 100          | 100 | 30 |    | 55           |     |
| Mezcla de origen animal | 100          | 80  | 50 |    | 250          | 100 |
| Alga                    | 100          | 50  | 50 |    | 150          | 100 |

Disolución A – Diluciones para compuestos de mayor concentración

Disolución B – Diluciones para compuestos de menor concentración

### 3.4.5 Análisis cualitativo por CG-EM

#### 3.4.5.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel

Las disoluciones se analizaron por CG-EM, bajo las mismas condiciones de operación para la curva de calibración (**sección 3.4.2**) . La identificación de los ésteres metilados en cada una de las 20 muestras se realizó con los tiempos de retención relativos del pico base (target ión) y de los iones secundarios, así como la confirmación de sus espectros de masas con los de sus respectivos estándares.

### 3.4.6 Determinación de la concentración de los ésteres de ácidos grasos en los biodiesel

La concentración ( $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ ) de cada uno de los ésteres metilados (EM) en las muestras de biodiesel se determinó con base en la curva de calibración mediante la ecuación:

$$C_{EM} = \left( \frac{A_{EM}}{A_{EI}} - a_W \right) \times \frac{C_{EI}}{b_W} \times Fd \quad \text{(Ecuación 24)}$$

Dónde:

$C_{EM}$ : Concentración ponderada de ésteres metilados en el biodiesel,  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

$C_{EI}$ : Concentración del estándar interno,  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

$A_{EM}$ : Área de los ésteres metilados

$A_{EI}$ : Área del estándar interno

$b_W$ : Pendiente ponderada de la recta de regresión

$a_W$ : Ordenada al origen ponderada de la recta de regresión

$Fd$ : Factor de dilución

El porcentaje de coeficiente de variación, % CV se determinó mediante:

$$\%CV = \frac{S_{C_{EM}}}{C_{EM}} \times 100$$

Dónde:

$S_{C_{EM}}$ : Desviación estándar de la concentración de los EM en el biodiesel,  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ .

### 3.4.7 Análisis estadístico multivariante

#### 3.4.7.1 Análisis de conglomerados "cluster" y de componentes principales

Las variables utilizadas en este estudio fueron las concentraciones de los 18 ésteres metilados en las 20 muestras de biodiesel, ordenados en función de su tiempo de retención. Para este análisis estadístico se utilizó el programa STATISTICA versión 8.0 (2007).



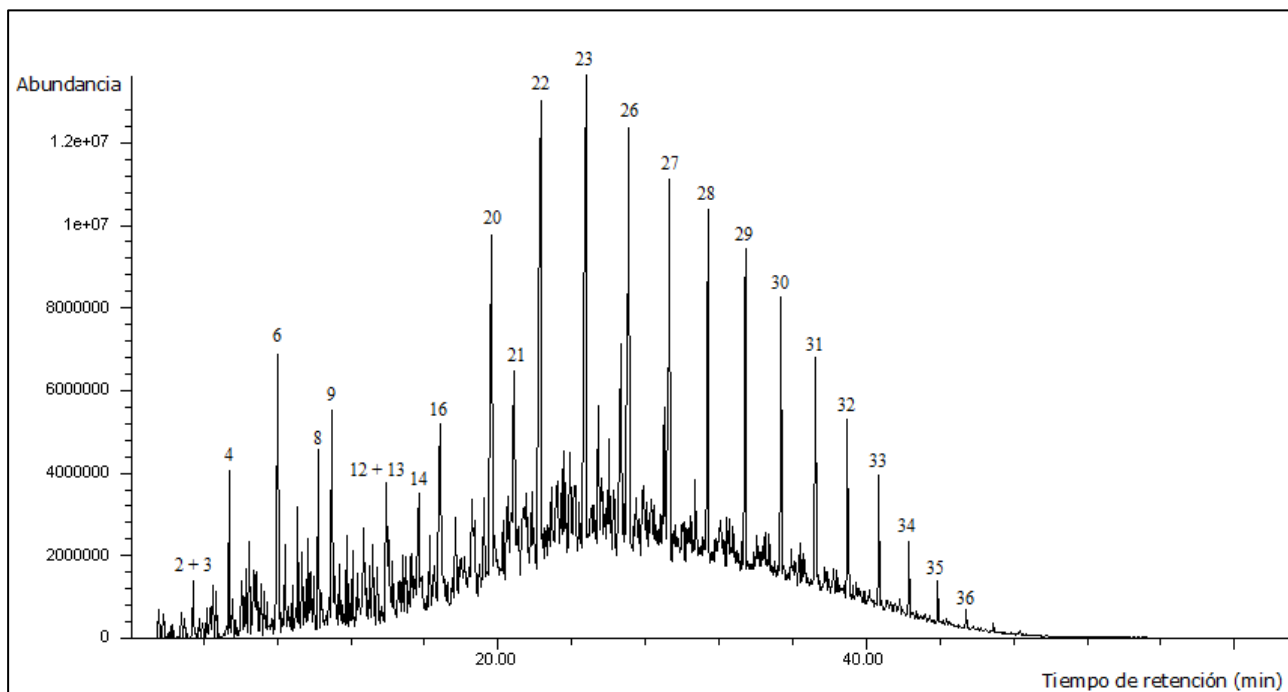
## 4. RESULTADOS

### 4.1 Identificación de los compuestos orgánicos mediante el Software AMDIS

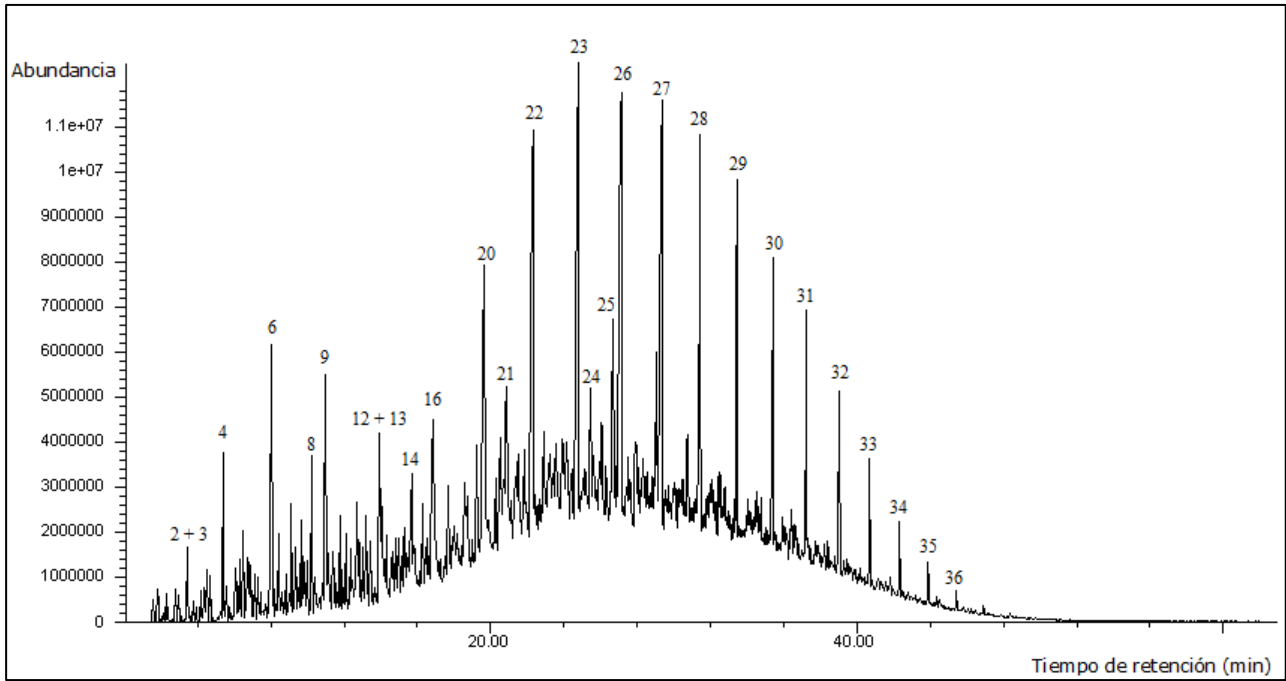
#### Versión 2.0

La **figura 8** ilustra los cromatogramas de los compuestos en los diferentes tipos de diesel y en una mezcla con biodiesel. En dichos cromatogramas se muestran algunos de los compuestos identificados.

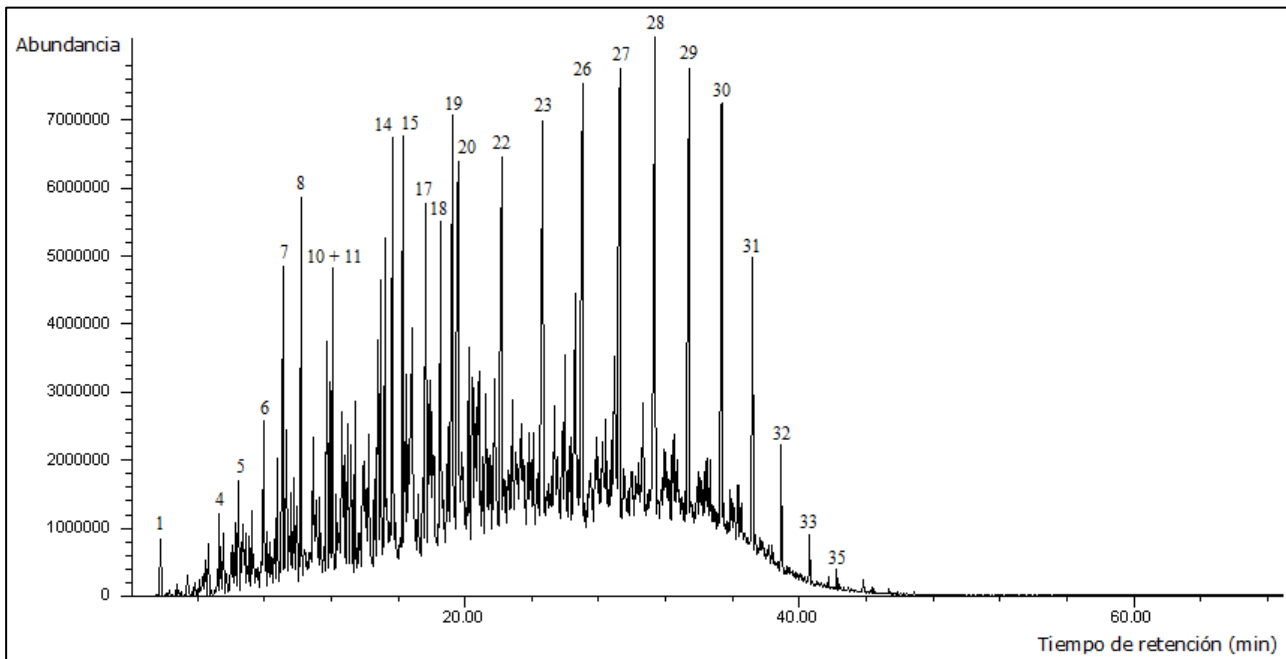
#### DIESEL



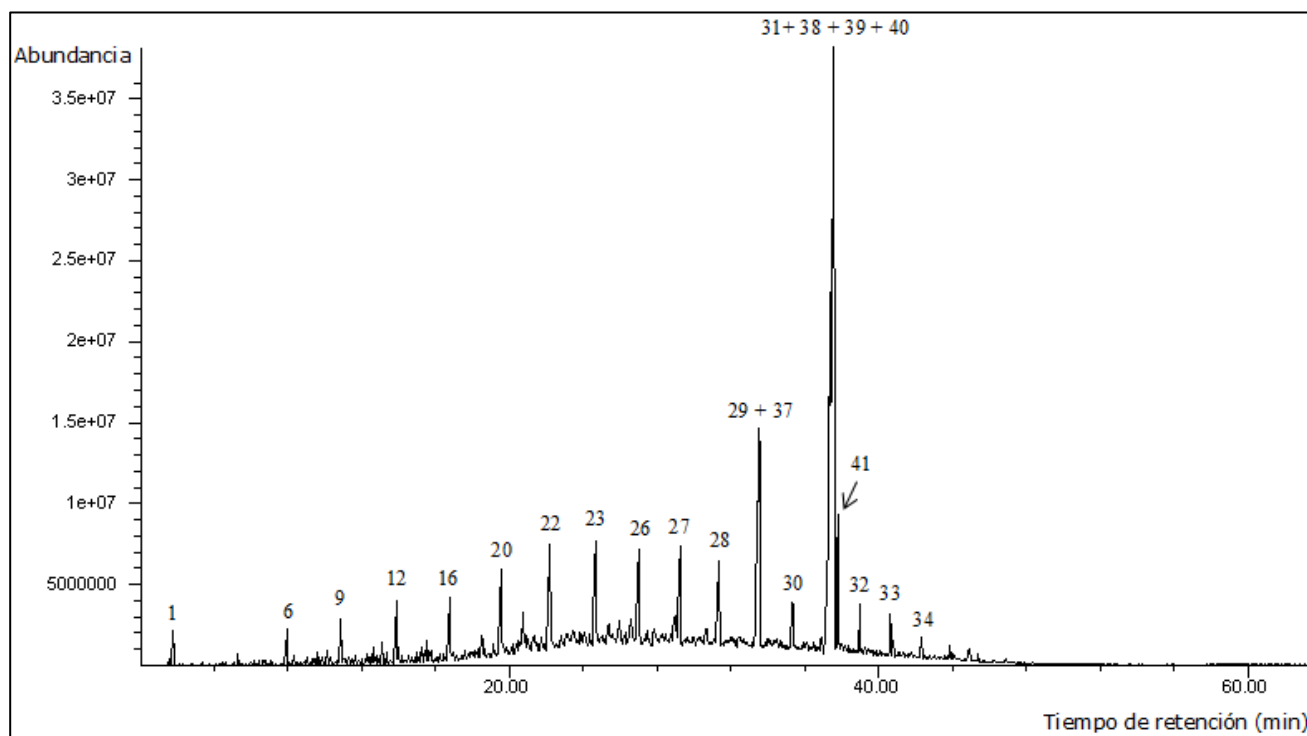
### DIESEL BAJO EN AZUFRE



### DIESEL ULTRA BAJO EN AZUFRE



## B20



**Figura 8.** Cromatogramas de diésel, diesel bajo en azufre y diesel ultra bajo en azufre. Los compuesto identificados son: 1. Acetona, 2. Octano, 3. Dimetilciclohexano, 4. Nonano, 5. Dimetilbenceno, 6. Decano, 7. Etilmetilbenceno, 8. Trimetilbenceno, 9. Undecano, 10. Etildimetilbenceno, 11. Indano, 12. Dodecano, 13. Tetrametilbenceno, 14. Dihidro, metilindeno, 15. Tetrahidronaftaleno, 16. Tridecano, 17. Naftaleno, 18. Dihidro, dimetilindeno, 19. Tetrahidro, metilnaftaleno, 20. Tetradecano, 21. Metilnaftaleno, 22. Pentadecano, 23. Hexadecano, 24. Trimetilpentadecano, 25. Tetrametilpentadecano, 26. Heptadecano, 27. Octadecano, 28. Nonadecano, 29. Eicosano, 30. Heneicosano, 31. Docosano, 32. Tricosano, 33. Tetracosano, 34. Pentacosano, 35. Hexacosano, 36. Heptacosano, 37. Hexadecanoato de metilo, 38. Octadecanoato de metilo, 39. Octadecenoato de metilo, 40. Octadecadienoato de metilo y 41. Octadecatrienoato de metilo

El total de los compuestos identificados en dichos combustibles de acuerdo con las condiciones de operación del programa AMDIS, y a la deconvolución de los espectros de masas se muestran en la **tabla XIV** y los hallados en los biodiesel analizados en la **tabla XV**.

**Tabla XIV.** Compuestos químicos sugeridos por el NIST versión 1.7 con correlación mayor a 800, presentes en los diferentes tipos de diesel y en una mezcla con biodiesel de origen animal, mediante el programa AMDIS versión 2.0

| <b>DIESEL BAJO EN AZUFRE (DBA)</b> | <b>DIESEL</b>                | <b>DIESEL ULTRA BAJO EN AZUFRE (DUBA)</b> | <b>MEZCLA B20</b>               |
|------------------------------------|------------------------------|---|---------------------------------|
| <b>ALCANOS</b>                     | <b>ALCANOS</b>               | <b>ALCANOS</b>                            | <b>ALCANOS</b>                  |
| Heptano                            | Heptano                      | Octano                                    | Nonano                          |
| Octano                             | Octano                       | Decano                                    | Decano                          |
| Nonano                             | Nonano                       | Undecano                                  | Undecano                        |
| Decano                             | Undecano                     | Dodecano                                  | Dodecano                        |
| Undecano                           | Dodecano                     | Tetradecano                               | Tridecano                       |
| Dodecano                           | Tridecano                    | Pentadecano                               | Tetradecano                     |
| Tetradecano                        | Tetradecano                  | Hexadecano                                | Pentadecano                     |
| Pentadecano                        | Hexadecano                   | Heptadecano                               | Hexadecano                      |
| Hexadecano                         | Heptadecano                  | Octadecano                                | Heptadecano                     |
| Heptadecano                        | Octadecano                   | Nonadecano                                | Octadecano                      |
| Octadecano                         | Nonadecano                   | Eicosano                                  | Nonadecano                      |
| Nonadecano                         | Eicosano                     | Heneicosano                               | Eicosano                        |
| Eicosano                           | Heneicosano                  | Docosano                                  | Heneicosano                     |
| Heneicosano                        | Docosano                     | Tricosano                                 | Docosano                        |
| Docosano                           | Tricosano                    | Tetracosano                               | Tricosano                       |
| Tricosano                          | Tetracosano                  | Hexacosano                                | Tetracosano                     |
| Tetracosano                        | Hexacosano                   | Heptacosano                               | Pentacosano                     |
| Hexacosano                         | Heptacosano                  | Hexatriacontano                           | <b>AROMÁTICOS</b>               |
| Heptacosano                        | Pentatriacontano             | <b>ISOALCANOS</b>                         | <b><u>Monoaromáticos</u></b>    |
| Hexatriacontano                    | Hexatriacontano              | Metilnonano                               | Dihidro, dimetilindeno          |
| <b>ISOALCANOS</b>                  | <b>ISOALCANOS</b>            | Propilheptano                             | Etildimetilbenceno              |
| Propilheptano                      | Propilheptano                | Metildecano (1)                           | Metil (metiletil) benceno       |
| Metilnonano (1)                    | Metilnonano (1)              | Metildecano (2)                           | Trimetilbenceno                 |
| Metilnonano (2)                    | Metilnonano (2)              | Metildecano (3)                           | <b><u>Diaromáticos</u></b>      |
| Metildecano (1)                    | Metilnonano (3)              | Trimetilpentadecano                       | Trimetilnaftaleno               |
| Metildecano (2)                    | Metildecano (1)              | Tetrametilpentadecano                     | Metilnaftaleno                  |
| Metildecano (3)                    | Metildecano (2)              | Tetrametilhexadecano                      | <b>ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS</b> |
| Tetrametilpentadecano              | Metildecano (3)              | <b>CICLOALCANOS</b>                       | <b><u>SATURADOS</u></b>         |
| Tetrametilhexadecano               | Tetrametilpentadecano        | Metilpropilciclohexano                    | Octanoato de metilo             |
| Trimetilpentadecano                | Tetrametilhexadecano         | <b>AROMÁTICOS</b>                         | Hexadecanoato de metilo         |
| Etiltetradecano                    | Hexilpentadecano             | <b><u>Monoaromáticos</u></b>              | Octadecanoato de metilo         |
| <b>CICLOALCANOS</b>                | Trimetilpentadecano          | Etilbenceno                               | Eicosanoato de metilo           |
| Propilciclohexano                  | Metilbutano                  | Dimetilbenceno                            | <b><u>INSATURADO</u></b>        |
| Dimetilciclohexano                 | Trimetilpentano              | Trimetilbenceno                           | Octadecenoato de metilo (1)     |
| Metilciclohexano                   | Dimetilhexano                | Indano                                    | Octadecenoato de metilo (2)     |
| <b>AROMÁTICOS</b>                  | Metilheptano                 | Metilindano                               | Octadecadienoato de metilo      |
| <b><u>Monoaromáticos</u></b>       | Etiloctano                   | Tetrametilbenceno (1)                     | Octadecatrienoato de metilo     |
| Etilbenceno                        | Metiloctano                  | Tetrametilbenceno (2)                     |                                 |
| Dimetilbenceno                     | Dimetiloctano                | Dihidrometilindeno (1)                    |                                 |
| Trimetilbenceno                    | Metilpentadecano             | Dihidrometilindeno (2)                    |                                 |
| Metilindano                        | <b>CICLOALCANOS</b>          | Dihidro, dimetilindeno (1)                |                                 |
| Tetrametilbenceno                  | Metilciclohexano             | Dihidro, dimetilindeno (2)                |                                 |
| Dihidrometilindeno                 | Dimetilciclohexano           | Dihidro, dimetilindeno (3)                |                                 |
| Dihidro, dimetilindeno             | Propilciclohexano            | Metil (metilpropil) benceno (1)           |                                 |
| Metil (metilpropil) benceno        | Etilmetilciclohexano         | Metil (metilpropil) benceno (2)           |                                 |
| Metiltransdecalina                 | Etilciclohexano              | Metiltransdecalina                        |                                 |
| Metilpropilbenceno (1)             | Trimetilciclohexano          | Metilpropilbenceno (1)                    |                                 |
| Metilpropilbenceno (2)             | <b>AROMÁTICOS</b>            | Metilpropilbenceno (2)                    |                                 |
| Etilmetilbenceno (1)               | <b><u>Monoaromáticos</u></b> | Etilmetilbenceno (1)                      |                                 |
| Etilmetilbenceno (2)               | Etilbenceno                  | Etilmetilbenceno (2)                      |                                 |
| Etilmetilbenceno (3)               | Dimetilbenceno               | Etilmetilbenceno (3)                      |                                 |
| Etildimetilbenceno (1)             | Trimetilbenceno              | Etildimetilbenceno (1)                    |                                 |

|                              |                              |                                    |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Etildimetilbenceno (2)       | Metilindano                  | Etildimetilbenceno (2)             |
| (Dimetiletil) etenilbenceno  | Tetrametilbenceno            | (Dimetiletil) etenilbenceno        |
| Etildihidrometilindeno       | Dihidrometilindeno           | Metil [(metilfenil) metil] benceno |
| Pentametilbenceno            | Metil (metilpropil) benceno  | Metilhexilbenceno                  |
| <b><u>Diaromáticos</u></b>   | Metiltransdecalina           | Eteniltrimetilbenceno              |
| Naftaleno                    | Metilpropilbenceno (1)       | (Metilpentil) benceno              |
| Metilnaftaleno               | Metilpropilbenceno (2)       | (Dimetilbutil) benceno             |
| Trimetilnaftaleno            | Etildimetilbenceno (1)       | Trimetilpropilbenceno              |
| Metilfenilbenceno            | Etildimetilbenceno (2)       | Metilbutilbenceno                  |
| Tetrahidronaftaleno          | Etildimetilbenceno (3)       | Pentilbenceno                      |
| Etiltetrahidronaftaleno      | Etildimetilbenceno (1)       | <b><u>Diaromáticos</u></b>         |
| Tetrahidro, dimetilnaftaleno | Etildimetilbenceno (2)       | Naftaleno                          |
| Decahidrometilnaftaleno      | (Dimetiletil) etenilbenceno  | Metilnaftaleno (1)                 |
| Tetrahidro, metilnaftaleno   | Tolueno                      | Metilnaftaleno (2)                 |
|                              | Propenilbenceno              | Metilnaftaleno (3)                 |
|                              | Etildimetilbenceno (3)       | Trimetilnaftaleno                  |
|                              | <b><u>Diaromáticos</u></b>   | Butiltetrahidronaftaleno           |
|                              | Metilnaftaleno (1)           | Decahidrometilnaftaleno            |
|                              | Metilnaftaleno (2)           | Tetrahidro, metilnaftaleno         |
|                              | Trimetilnaftaleno            | Tetrahidro, dimetilnaftaleno (1)   |
|                              | Tetrahidronaftaleno          | Tetrahidro, dimetilnaftaleno (2)   |
|                              | Etiltetrahidronaftaleno      |                                    |
|                              | Decahidrometilnaftaleno      |                                    |
|                              | Tetrahidro, metilnaftaleno   |                                    |
|                              | Tetrahidro, dimetilnaftaleno |                                    |

De acuerdo con los resultados mostrados en la **tabla XIV**, se observa que los diferentes tipos de diesel se componen de *alcanos* con número de carbono entre  $C_7$  y  $C_{27}$ ; de *isoalcanos*, con ramificaciones generalmente del grupo metilo; de *cicloalcanos* generalmente ciclohexanos; de *compuestos aromáticos* subdivididos en monoaromáticos como etilmetilbenceno y en diaromáticos como metilnaftaleno. Por otra parte la mezcla B20, a pesar de estar compuesta en su mayor parte por diesel, no presenta isoalcanos y cicloalcanos, pero sí la mayoría de los alcanos presentes en los demás tipos de diesel aunque no con la abundancia que se esperaría en un B20. Dicho perfil cromatográfico sugiere que dicha mezcla corresponde más bien a una proporción con mayor porcentaje de biodiesel y menor porcentaje de diesel y no un B20, como lo señaló el proveedor.

**Tabla XV.** Compuestos químicos sugeridos por el NIST versión 1.7 con correlación mayor a 800 encontrados en los biodiesel B100 mediante el programa AMDIS versión. 2.0.

| MEZCLA DE ORIGEN ANIMAL (B100)       | MAÍZ (II) (B100)                     | SOYA (III) (B100)              |
|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| <i>ÉSTERES METILADOS</i>             | <i>ÉSTERES DE METILADOS</i>          | <i>ÉSTERES METILADOS</i>       |
| <u>SATURADOS</u>                     | <u>SATURADOS</u>                     | <u>SATURADO</u>                |
| Octanoato de metilo                  | Octanoato de metilo                  | Undecanoato de metilo          |
| Dodecanoato de metilo                | Hexilciclopropanoato de metilo       | Hexadecanoato de metilo        |
| Tetradecanoato de metilo             | Hexadecanoato de metilo              | Heptadecanoato de metilo       |
| Hexadecanoato de metilo              | Heptadecanoato de metilo             | Octadecanoato de metilo        |
| Heptadecanoato de metilo             | Octadecanoato de metilo              | Eicosenoato de metilo          |
| Octadecanoato de metilo              | Eicosanoato de metilo                | Heneicosanoato de metilo       |
| Eicosanoato de metilo                | Docosanoato de metilo                | Docosanoato de metilo          |
| Docosanoato de metilo                | Tetracosanoato de metilo             | Tricosanoato de metilo         |
| Tricosanoato de metilo               | Hexacosanoato de metilo              | Tetracosanoato de metilo       |
| Tetracosanoato de metilo             | <u>INSATURADO</u>                    | Hexilciclopropanoato de metilo |
| Hexacosanoato de metilo              | Octadecenoato de metilo              | <u>INSATURADO</u>              |
| Cis-octiloxiraneoctanoato de metilo  | Octadecadienoato de metilo           | Ricinoleato de metilo          |
| Hexilciclopropaneoctanoato de metilo | Octadecadienoato de dihidroxipropilo | Eicosenoato de metilo          |
| <u>INSATURADOS</u>                   | Octadecatrienoato de metilo          | Octadecadienoato de metilo     |
| Octadecenoato de metilo (1)          | Eicosenoato de metilo                | Octadecatrienoato de metilo    |
| Octadecenoato de metilo (2)          | <b>OTROS</b>                         | Octadecatrienoato de metilo    |
| Octadecenoato de metilo (3)          | Decadienal                           | <b>OTROS</b>                   |
| Eicosenoato de metilo                | Diclorometano                        | Diclorometano                  |
| Octadecadienoato de metilo           | Acetona                              | Acetona                        |
| Octadecatrienoato de metilo          |                                      |                                |
| <b>OTROS</b>                         |                                      |                                |
| Diclorometano                        |                                      |                                |
| Acetona                              |                                      |                                |

Por otra parte, los compuestos que se identificaron en los biodiesel de maíz, soya y mezcla de origen animal, de acuerdo a la **tabla XV**, son los ésteres metilados de ácidos grasos saturados e insaturados. Dentro de los compuestos predominantes en los 3 tipos de biodiesel se observa a los saturados como C16:0, C18:0, C20:0, C22:0 y C24:0; y a los insaturados como el n-eicosenoato, C22:1.

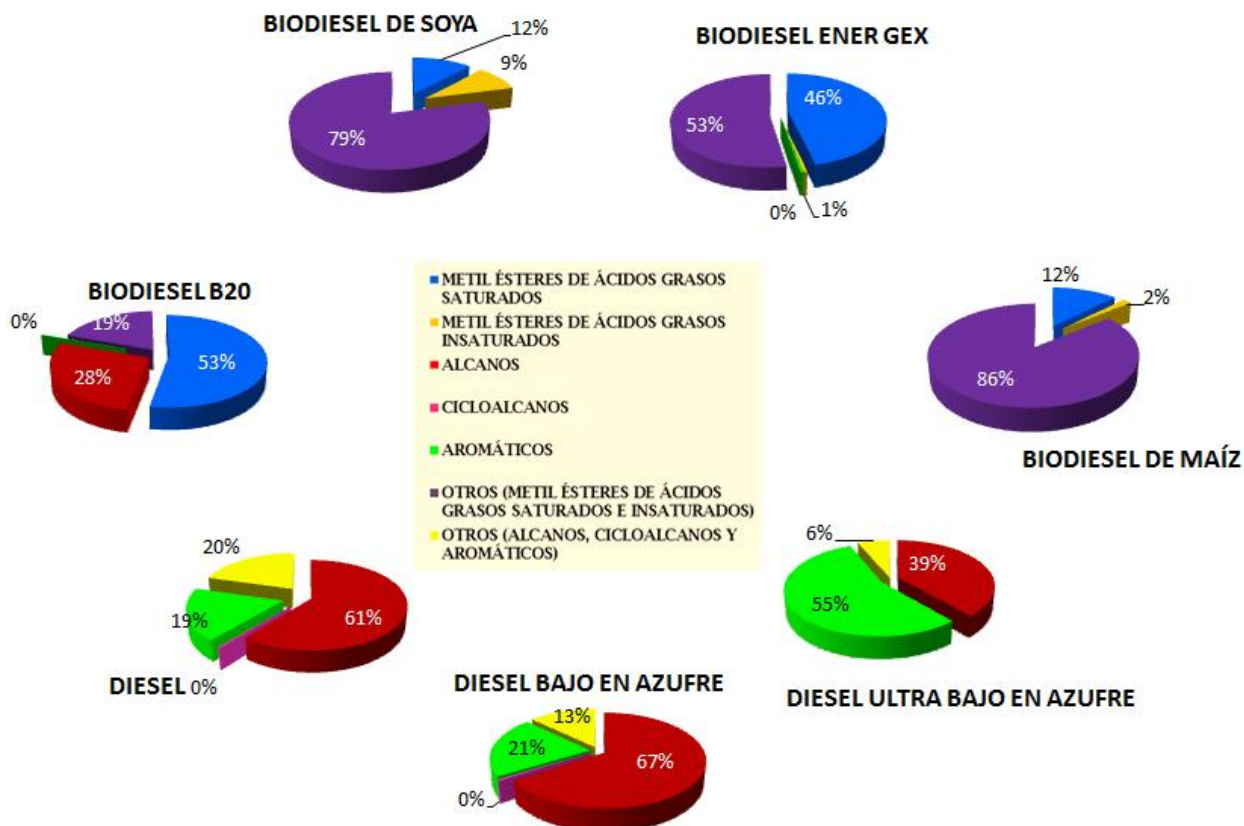
El resumen de los compuestos presentes en los espectros de masas de diesel y biodiesel se presenta en la **tabla XVI**.

**Tabla XVI.** Principales grupos funcionales de las muestras de diesel y de biodiesel.

| GRUPOS FUNCIONALES    | DIESEL (500 ppm) | DIESEL BAJO EN AZUFRE | DIESEL ULTRA BAJO EN AZUFRE (<50 ppm) | B20 (animal) | BIODIESEL SOYA (III) | BIODIESEL MAIZ (II) | BIODIESEL ORIGEN ANIMAL |
|-----------------------|------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------|----------------------|---------------------|-------------------------|
| Alcanos               | ✓                | ✓                     | ✓                                     | ✓            |                      |                     |                         |
| Isoalcanos            | ✓                | ✓                     | ✓                                     |              |                      |                     |                         |
| Cicloalcanos          | ✓                | ✓                     | ✓                                     |              |                      |                     |                         |
| Aromáticos            | ✓                | ✓                     | ✓                                     | ✓            |                      |                     |                         |
| <u>Monoaromáticos</u> | ✓                | ✓                     | ✓                                     | ✓            |                      |                     |                         |
| <u>Diaromáticos</u>   | ✓                | ✓                     | ✓                                     | ✓            |                      |                     |                         |
| Metil Ésteres         |                  |                       |                                       | ✓            | ✓                    | ✓                   | ✓                       |
| <u>Saturados</u>      |                  |                       |                                       | ✓            | ✓                    | ✓                   | ✓                       |
| <u>Insaturados</u>    |                  |                       |                                       | ✓            | ✓                    | ✓                   | ✓                       |

#### 4.2 Determinación del porcentaje de los grupos orgánicos mediante el software “Chem Station”

La **figura 9** ilustra la distribución de las principales familias de compuestos orgánicos que conforman al diesel y biodiesel. Es importante mencionar que la etiqueta de “otros” representa la coelución entre los alcanos, cicloalcanos y aromáticos ó los ésteres de ácidos grasos saturados e insaturados, no siendo posible asignar el área correspondientes a cada componente debido a que el programa no deconvoluciona los picos coeluidos presentes en algunos cromatogramas. Aun así de acuerdo a los resultados mostrados, los biodiesel mostraron un predominio de los ésteres metilados de ácidos grasos saturados e insaturados. Por otra parte, en el diesel y DBA alrededor del 60 % fueron alcanos, sin embargo, en el DUBA, los aromáticos contribuyeron con ~55 % del total de los compuestos. En el caso de B20, predominaron los grupos ésteres metilados saturados con ~ 50 % y alcanos ~ 25%, lo que sugiere que esta mezcla debería ser mayor a B20. Para obtener un mejor porcentaje de las principales familias de grupos orgánicos se requiere optimizar las condiciones de separación mediante cromatografía de gases bidimensional (Amador-Muñoz y Marriot P. J 2008).



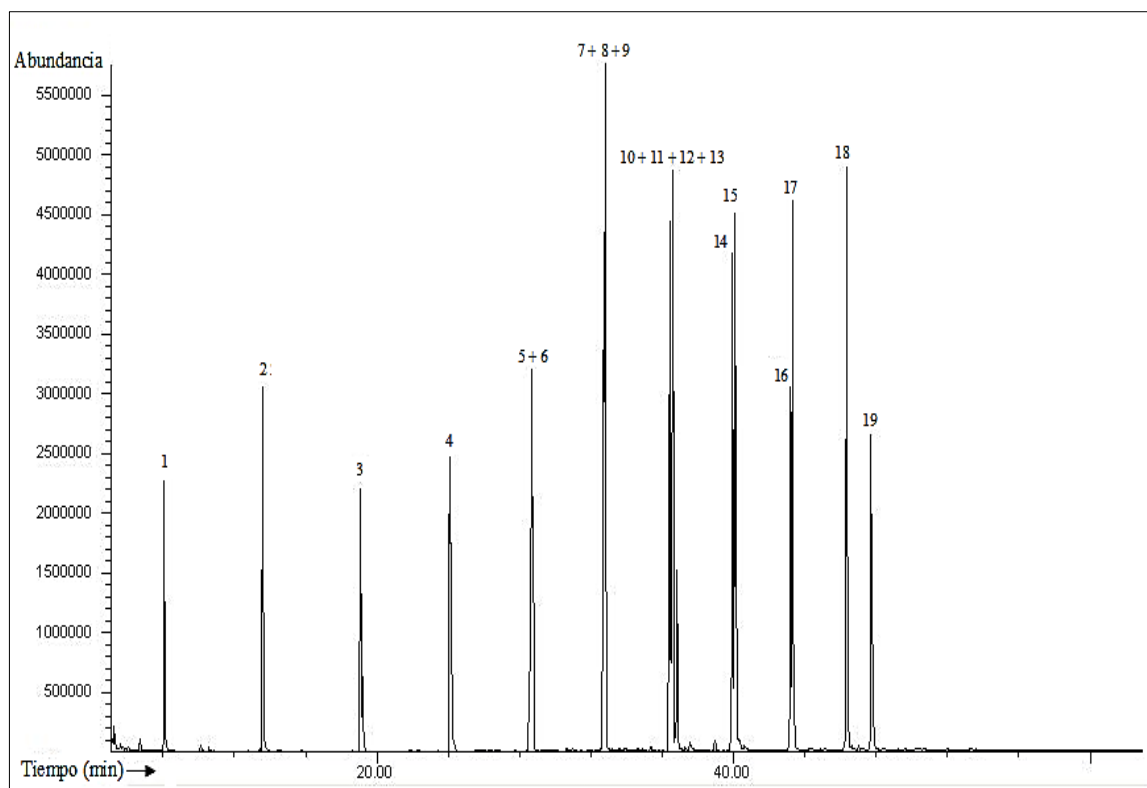
**Figura 9.** Composición y porcentaje de las principales familias de grupos orgánicos que integran a los diferentes tipos del diesel y de biodiesel mediante el programa Enhanced Chem Station versión C. 00.00.237.

### 4.3 Análisis cualitativo de los ésteres metilados de ácidos grasos

#### 4.3.1 Identificación

De acuerdo a las condiciones cromatográficas descritas en la **sección 3.4.5.1** , en la **figura 10** se ilustra un cromatograma de los ésteres a  $40 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  que representa el nivel 4 de la curva de calibración.





**Figura 10.** Cromatograma del total de iones de la dilución 4 de la curva de calibración instrumental. La gráfica ilustra los tiempos de retención de los 18 ésteres metilados (EM): 1.Hexanoato de metilo, 2. Octanoato de metilo, 3. Decanoato de metilo, 4. Dodecanoato de metilo, 5. Tetradecanoato de metilo, 6. Cis-9-tetradecenoato de metilo, 7. Trans-9-hexadecenoato de metilo, 8. Cis-9-hexadecenoato de metilo, 9. Hexadecanoato de metilo, 10. Trans-9-octadecenoato de metilo, 11. Octadecanoato de metilo, 12. Cis-9-trans-12-octadecadienoato de metilo, 13. Trans-9-cis-12-octadecadienoato de metilo, 14. Cis-11-eicosenoato de metilo, 15. Eicosenoato de metilo, 16. Cis-13-docosenoato de metilo, 17. Docosanoato de metilo, 18. Tetracosanoato de metilo, 19. Escualeno como estándar interno (EI).

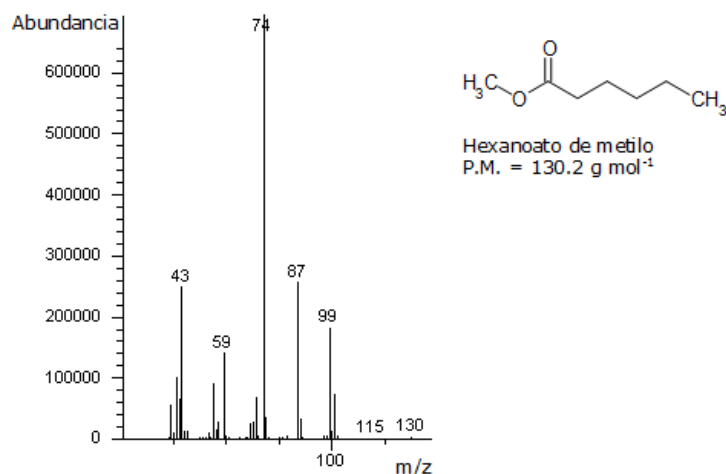
Los tiempos de retención absolutos ( $t_r$ ) y relativos ( $t_{rr}$ ) al EI, los iones principales de la fragmentación de cada uno de los ésteres metilados y del escualeno, además de sus iones secundarios utilizados para confirmar su presencia se muestran en la tabla **XVII**.

**Tabla XVII.** Estándar de 18 ésteres metilados. Tiempos de retención absolutos (tr) y relativos (trr) al estándar interno (EI), pesos moleculares, pico base (masas /carga, m/z), iones secundarios (masa/carga, m/z), empleados para la identificación.

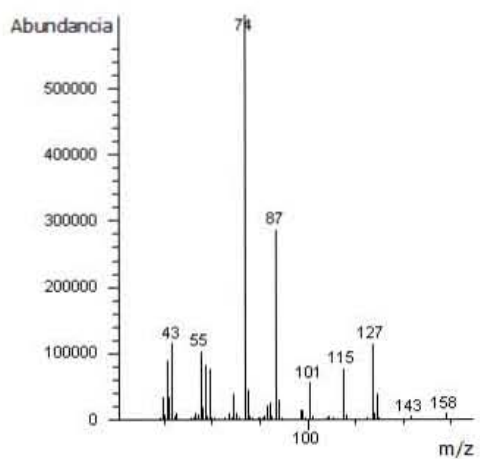
| No.     | Éster de ácido graso                                    | Peso molecular<br>g mol <sup>-1</sup> | Pico base<br>m/z | Iones secundarios<br>m/z | tr<br>min | trr<br>min |
|---------|---|---------------------------------------|------------------|--------------------------|-----------|------------|
| 1       | Hexanoato de metilo                                     | 130.2                                 | 74               | 107, 99, 130             | 8.08      | 0.17       |
| 2       | Octanoato de metilo                                     | 158.3                                 | 74               | 87, 127, 158             | 13.60     | 0.29       |
| 3       | Decanoato de metilo                                     | 186.3                                 | 74               | 87, 155, 186             | 19.10     | 0.40       |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                   | 214.3                                 | 74               | 87, 171, 214             | 24.09     | 0.50       |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                | 242.4                                 | 74               | 87, 199, 242             | 28.69     | 0.60       |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                          | 240.4                                 | 55               | 69, 166, 240             | 28.77     | 0.60       |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                   | 268.4                                 | 55               | 69, 236, 268             | 32.72     | 0.69       |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                 | 270.3                                 | 74               | 87, 227, 270             | 32.83     | 0.69       |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                         | 296.5                                 | 55               | 264, 222, 296            | 36.43     | 0.76       |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                 | 298.5                                 | 74               | 87, 298, 255             | 36.59     | 0.77       |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9-cis ó trans-12-Octadecadienoato de metilo | 294.5                                 | 67               | 81, 294, 263             | 36.82     | 0.77       |
| 14      | Cis-11-Eicosenoato de metilo                            | 324.5                                 | 55               | 292, 250, 324            | 39.93     | 0.84       |
| 15      | Eicosenoato de metilo                                   | 326.6                                 | 74               | 87, 326, 143             | 40.10     | 0.84       |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                            | 352.6                                 | 55               | 320, 97, 352             | 43.19     | 0.91       |
| 17      | Docosanoato de metilo                                   | 354.6                                 | 74               | 87, 354, 143             | 43.31     | 0.91       |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                | 382.7                                 | 74               | 87, 382, 339             | 46.33     | 0.97       |
| 19      | Escualeno   | 410.7                                 | 69               | 81, 95, 137              | 47.71     | 1.00       |

En la **figura 11** se muestran los espectros de masas de cada uno de los ésteres metilados analizados.

1)

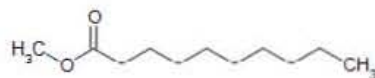
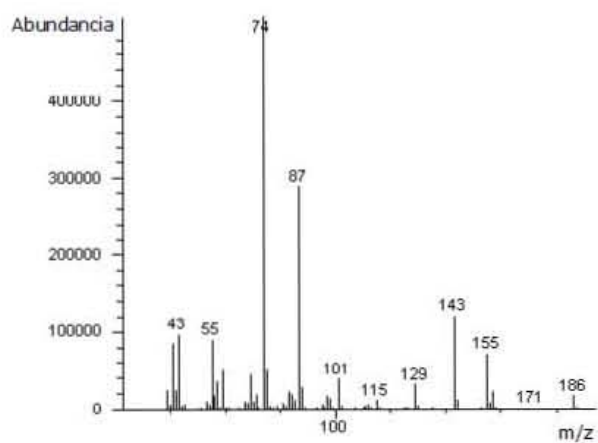


2)



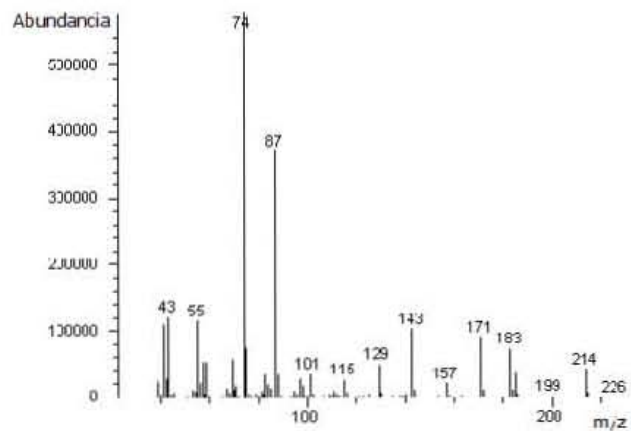
Octanoato de metilo  
P.M. = 158.3 g mol<sup>-1</sup>

3)



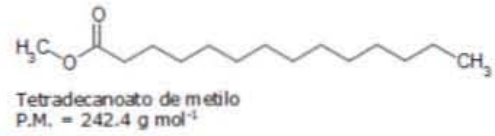
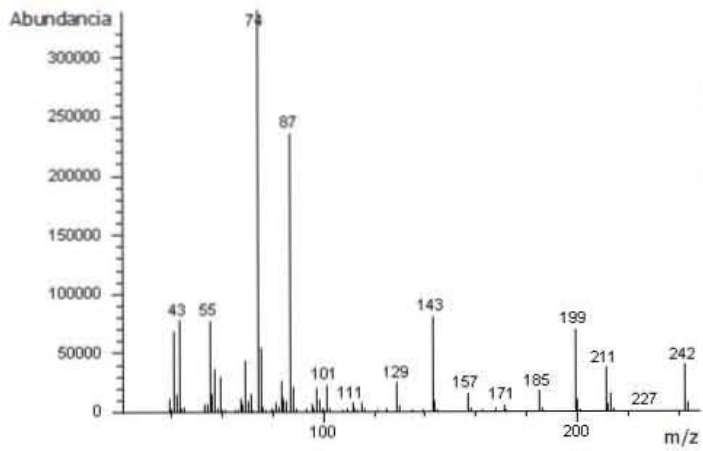
Decanoato de metilo  
P.M. = 186.3 g mol<sup>-1</sup>

4)

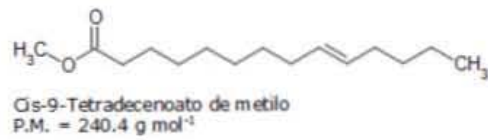
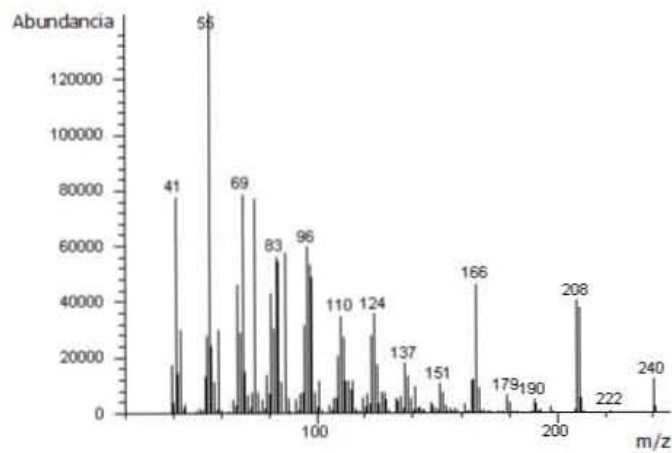


Dodecanoato de metilo  
P.M. = 214.3 g mol<sup>-1</sup>

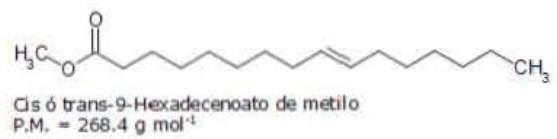
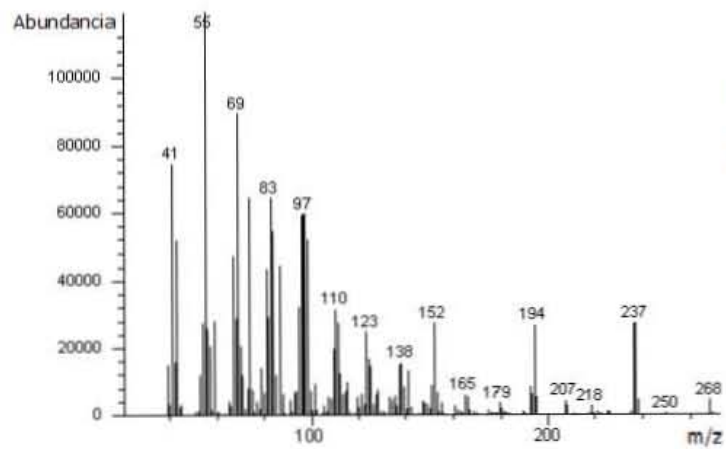
5)



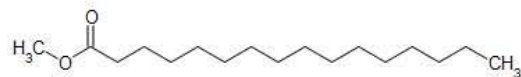
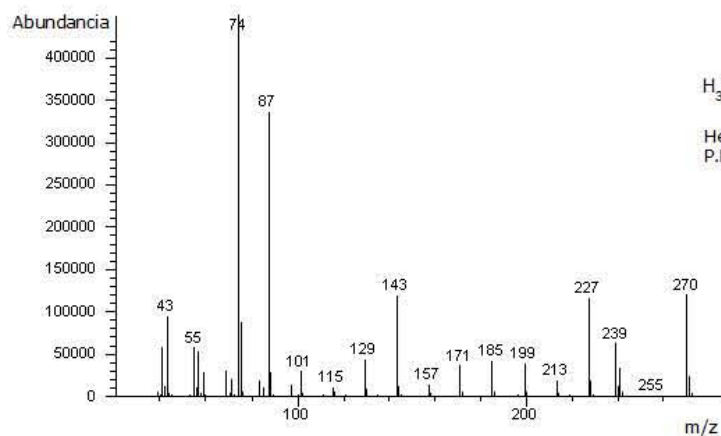
6)



7) y 8)

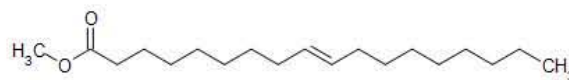
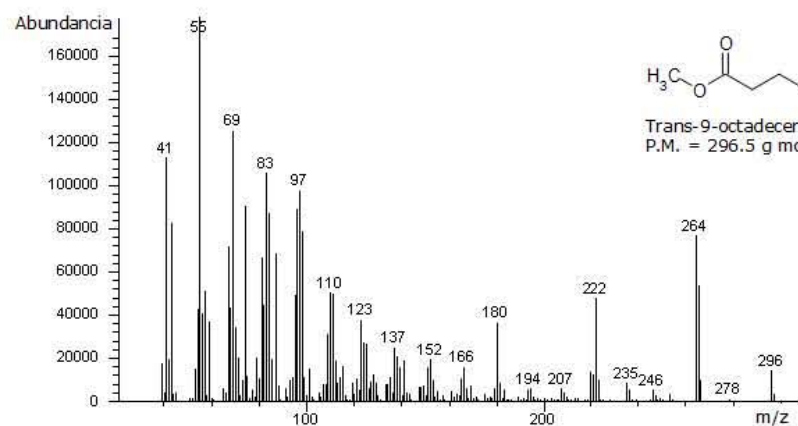


9)



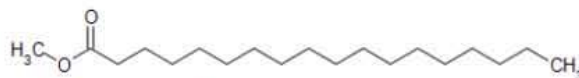
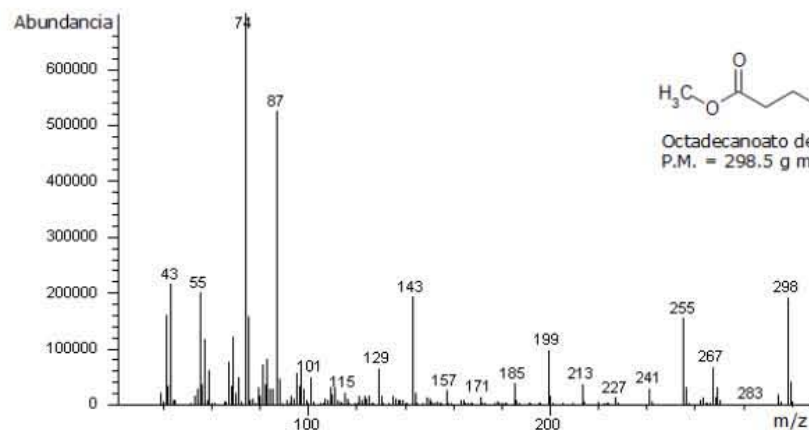
Hexadecanoato de metilo  
P.M. = 270.3 g mol<sup>-1</sup>

10)



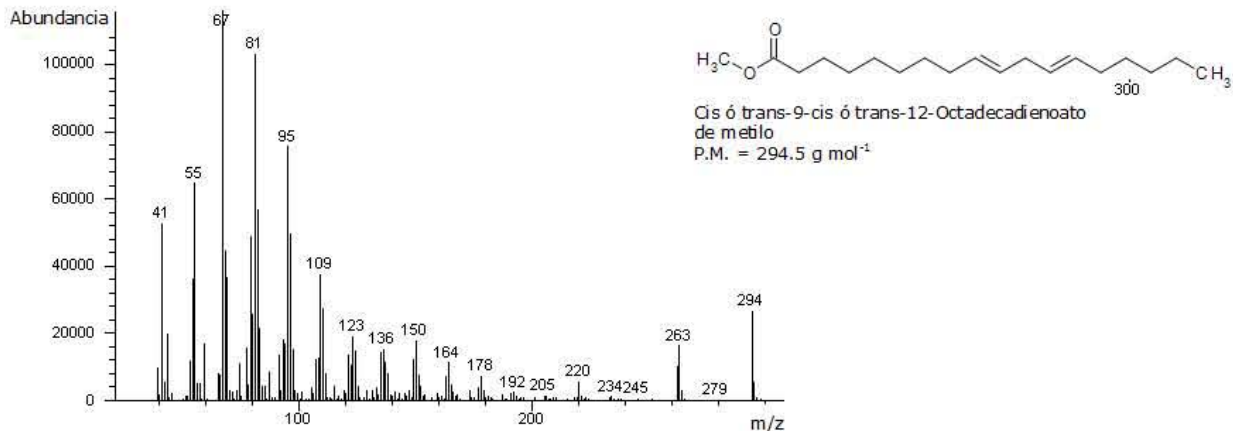
Trans-9-octadecenoato de metilo  
P.M. = 296.5 g mol<sup>-1</sup>

11)

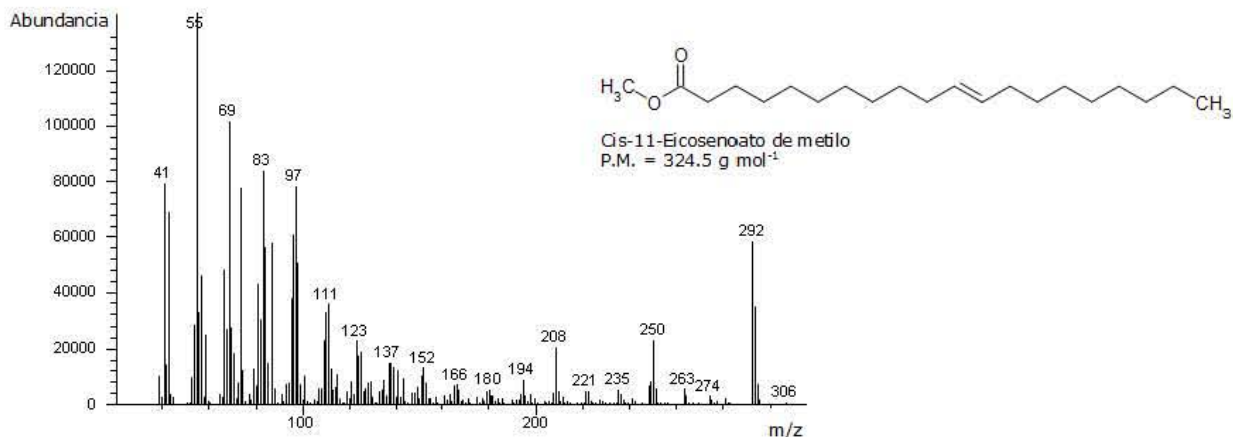


Octadecanoato de metilo  
P.M. = 298.5 g mol<sup>-1</sup>

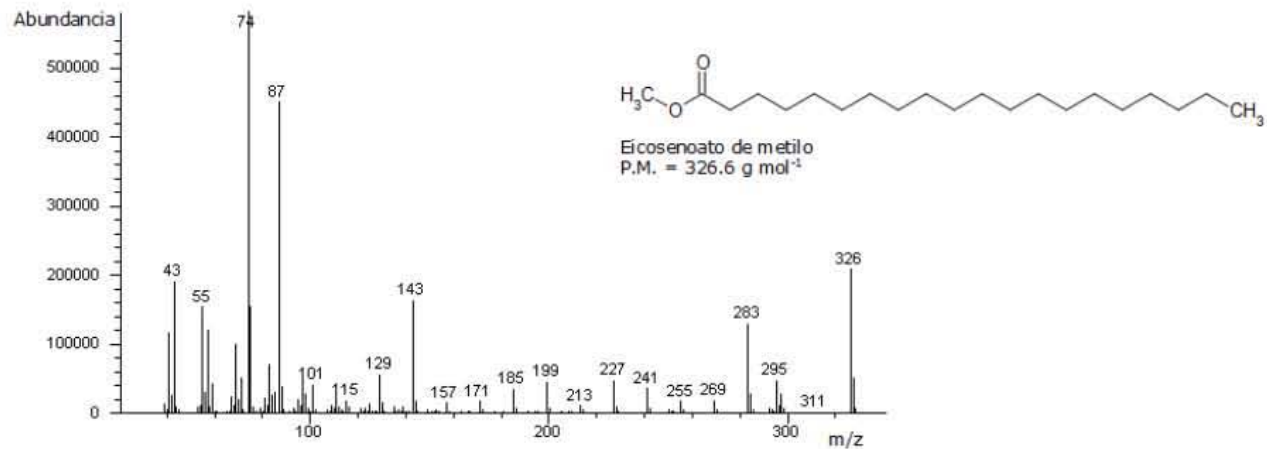
12) y 13)



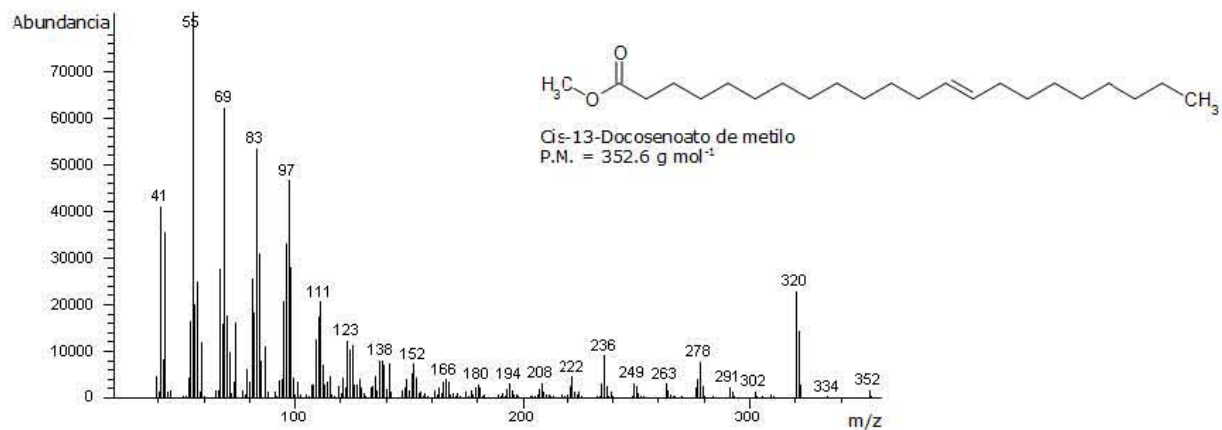
14)



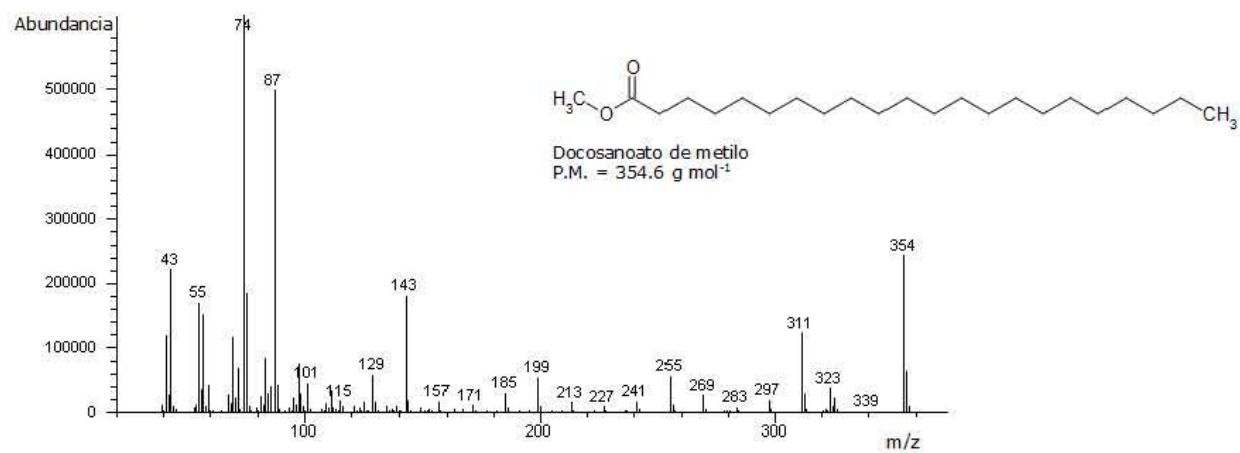
15)



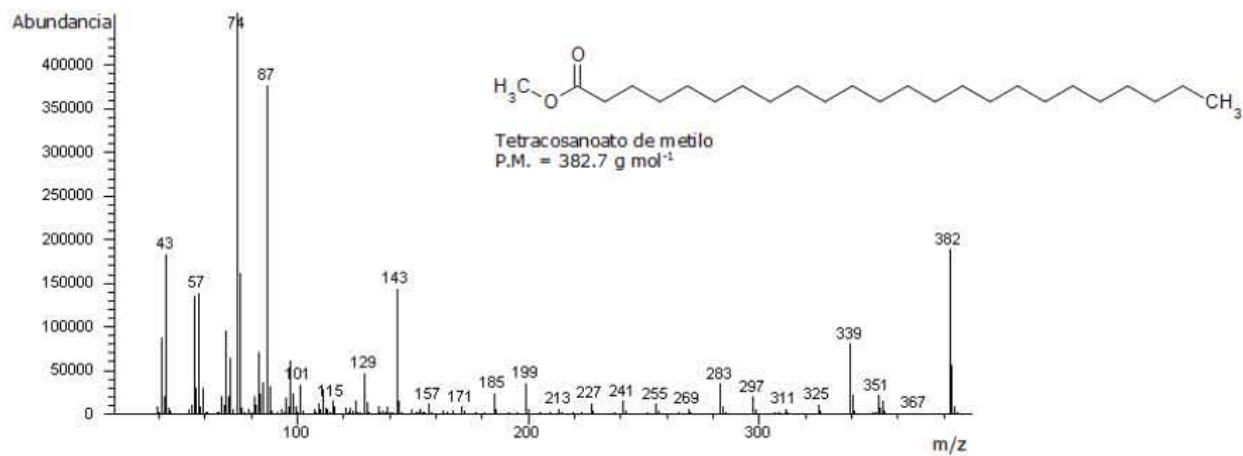
16)



17)

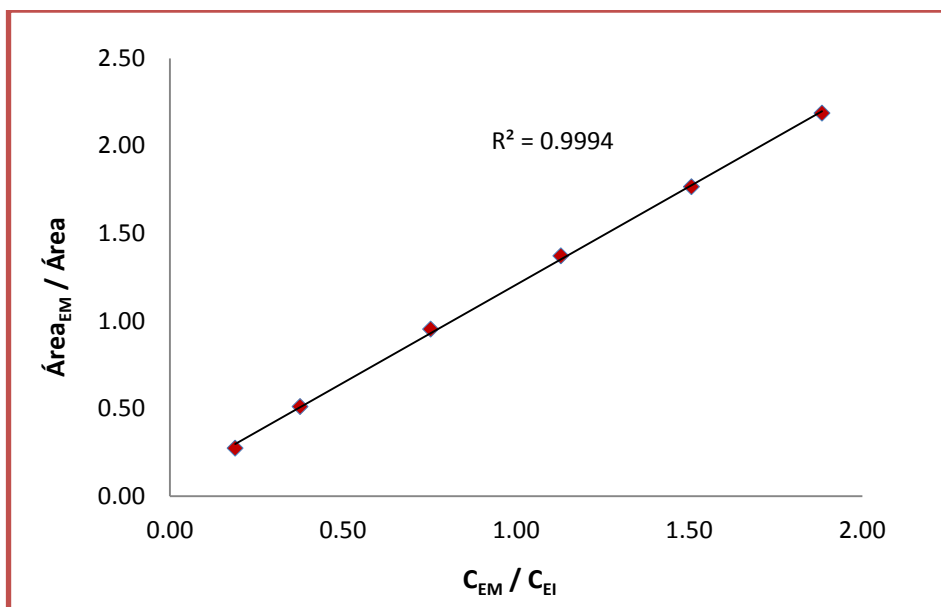


18)









**Figura 12.** Curva de calibración instrumental para el tetracosanoato de metilo. Intervalo de concentración de 10.2 a 101.5 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ .

**Tabla XVIII .** Evaluación de la homoscedasticidad de las varianzas en la curva de calibración instrumental del tetracosanoato de metilo, C24:0, para cada nivel de conc. (n=3), con 2 grados de libertad y  $*F_{tab_{2,2}} = 19.0$  ( $p \leq 0.05$ ).

| Nivel de concentración | $\frac{C_{EM}}{C_{EI}}$ | Promedio $\frac{A_{EM}}{A_{EI}}$ | Número de réplicas $n$ | Desviación Estándar $S$ | $F_{cal} = \frac{S_a^2}{S_b^2}$<br>$Nivel_{conc_a} / Nivel_{conc_b}$ | Valor Calculado |
|------------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|--|-----------------|
| 1                      | 1.88                    | 2.08                             | 3                      | 7.4E-02                 | 1/3  | 9.2             |
| 2                      | 1.51                    | 1.56                             | 3                      | 2.3E-02                 | 2/4  | 2.8             |
| 3                      | 1.13                    | 1.25                             | 3                      | 2.4E-02                 | 3/5  | <b>66.6</b>     |
| 4                      | 0.75                    | 0.84                             | 3                      | 1.4E-02                 | 4/6  | 22.9            |
| 5                      | 0.38                    | 0.43                             | 3                      | 3.0E-03                 |  |                 |
| 6                      | 0.19                    | 0.21                             | 3                      | 2.8E-03                 |  |                 |

$$* F_{tab} = \frac{n-1}{n-1} = \frac{3-1}{3-1} = \frac{2}{2} = F_{tab_{2,2}} = 19$$

Tomando la relación de varianzas entre los niveles de calibración 1 y 3:

$$F_{cal} = \frac{Nivel_{conc_a}}{Nivel_{conc_b}} = \frac{7.4E-02}{2.4E-02} = 9.2$$

Se observa para este caso que  $F_{cal} < F_{tab}$

Dado que el valor de  $F_{tab}$  a un nivel de confianza,  $p \leq 0.05$ , fue superado por la relación de varianzas entre los niveles de calibración 3 y 5, se rechazó la hipótesis nula: las varianzas son iguales. En base a esto, se propone el uso de la regresión lineal ponderada. La **tabla XIX** muestra las  $F_{cal}$  y  $F_{tab}$  para los EM en cuyos niveles de calibración la  $F_{cal} > F_{tab}$ .

**Tabla XIX.** Valor de "F de Fisher" a la cual  $F_{cal} > F_{tab}$  para evaluar la homoscedasticidad de las varianzas en las curvas de calibración instrumental, con  $F_{tab_{2,2}} = 19.0$  ( $p \leq 0.05$ ).

| Ésteres metilados de ácidos grasos | Estructura molecular | Nivel <sub>a</sub> /Nivel <sub>b</sub> | $F_{cal}$     |
|------------------------------------|----------------------|--|---------------|
| Octadecanoato de metilo            | C8:0                 | 2/4                                    | <b>57.09</b>  |
| Octadecanoato de metilo            | C8:0                 | 3/5                                    | <b>39.33</b>  |
| Decanoato de metilo                | C10:0                | 1/3                                    | <b>24.49</b>  |
| Cis-9-Tetradecenoato de metilo     | C14:1                | 2/4                                    | <b>195.33</b> |
| Trans-9-octadecenoato de metilo    | C18:1                | 3/5                                    | <b>36.86</b>  |
| Tetracosanoato de metilo           | C24:0                | 3/5                                    | <b>66.60</b>  |

#### 4.4.2 Cálculo de los parámetros de la regresión ponderada

De acuerdo a los resultados de la **tabla XIX**, en los ésteres metilados que presentan al menos una de las relaciones  $F_{cal} > F_{tab}$ , significa que las varianzas no son homoscedásticas, con esto se optó por emplear en todas las curvas de calibración la regresión lineal ponderada (**ecuaciones 11-16**). En la **tabla XX**, se presenta un ejemplo de dichos cálculos.

**Tabla XX.** Datos para determinar los parámetros de la regresión lineal ponderada de la curva de calibración del dodecanoato de metilo, C12:0.

| Nivel de concentración | $\frac{C_{EM}}{C_{EI}}$ | Promedio<br>$\frac{A_{EM}}{A_{EI}}$ | $X_i$      | $Y_i$       | $S_i$          | $\frac{1}{S_i^2}$ | $W_i$       | $W_i X_i$   | $W_i Y_i$   | $W_i X_i Y_i$ | $W_i X_i^2$ |
|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------|-------------|----------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|
| <b>1</b>               | 1.9                     | 4.0                                 | 1.9        | 4.0         | 5.8E-02        | 294.2             | 0.04        | 0.07        | 0.15        | 0.27          | 0.13        |
| <b>2</b>               | 1.5                     | 3.0                                 | 1.5        | 3.0         | 1.1E-01        | 83.3              | 0.01        | 0.02        | 0.03        | 0.05          | 0.02        |
| <b>3</b>               | 1.1                     | 2.3                                 | 1.1        | 2.3         | 2.4E-02        | 1784.3            | 0.22        | 0.25        | 0.51        | 0.58          | 0.28        |
| <b>4</b>               | 0.8                     | 1.7                                 | 0.8        | 1.7         | 3.6E-02        | 762.3             | 0.09        | 0.07        | 0.16        | 0.12          | 0.05        |
| <b>5</b>               | 0.4                     | 0.9                                 | 0.4        | 0.9         | 1.6E-02        | 3974.5            | 0.49        | 0.18        | 0.44        | 0.17          | 0.07        |
| <b>6</b>               | 0.2                     | 0.5                                 | 0.2        | 0.5         | 4.9E-03        | 41587.1           | 5.15        | 0.97        | 2.55        | 0.48          | 0.18        |
|                        |                         | <b>Suma</b>                         | <b>5.8</b> | <b>12.4</b> | <b>2.5E-01</b> | <b>48485.7</b>    | <b>6.00</b> | <b>1.55</b> | <b>3.84</b> | <b>1.66</b>   | <b>0.74</b> |
|                        |                         | <b>Promedio</b>                     | <b>1.0</b> | <b>2.1</b>  | <b>4.1E-02</b> | <b>8080.9</b>     | <b>1.00</b> | <b>0.26</b> | <b>0.64</b> | <b>0.28</b>   | <b>0.12</b> |

Con los datos anteriores se determinaron los parámetros de la regresión lineal ponderada, mostrados en la **tabla XXI**.

**Tabla XXI.** Parámetros de la regresión lineal ponderada de la curva de calibración del dodecanoato de metilo, C12:0.

| Parámetro de la regresión ponderada | Ecuación | Fórmula y valor   |
|-------------------------------------|----------|---|
| Centroide ponderado de Y            | 12       | $\bar{Y}_W = \frac{\sum_i W_i Y_i}{n} = 0.64$   |
| Centroide ponderado de X            | 13       | $\bar{X}_W = \frac{\sum_i W_i X_i}{n} = 0.26$   |
| Pendiente ponderada                 | 14       | $b_W = \frac{\sum_i W_i X_i Y_i - n \bar{X}_W \bar{Y}_W}{\sum_i W_i X_i^2 - n \bar{X}_W^2} = \frac{1.66 - [6 \times 0.26 \times 0.64]}{0.74 - [6 \times 0.26^2]} = 2.0$ |
| Ordenada al origen ponderada        | 15       | $a_W = \bar{Y}_W - b_W \bar{X}_W = 0.64 - [2.0 \times 0.26] = 0.12$   |

Empleando los parámetros de la regresión lineal ponderada se procedió a calcular  $S_{(Y/X)_W}$ . Los cálculos previos a su obtención se ejemplifican en la **tabla XXII**.

**Tabla XXII.** Cálculos para determinar la  $S_{(Y/X)_W}$  de la regresión lineal ponderada del dodecanoato de metilo.

| Nivel de concentración | $Y_i$       | $\hat{Y}_i$  | $W_i$       | $Y_i - \hat{Y}_i$ | $(Y_i - \hat{Y}_i)^2$ | $W_i(Y_i - \hat{Y}_i)^2$ |
|------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|
| <b>1</b>               | 4.0         | 3.87         | 0.04        | 0.13              | 3.0E+00               | 1.1E-01                  |
| <b>2</b>               | 3.0         | 3.12         | 0.01        | -0.08             | 6.7E-03               | 6.9E-05                  |
| <b>3</b>               | 2.3         | 2.37         | 0.22        | -0.05             | 2.8E-03               | 6.3E-04                  |
| <b>4</b>               | 1.7         | 1.62         | 0.09        | 0.03              | 1.1E-03               | 1.0E-04                  |
| <b>5</b>               | 0.9         | 0.87         | 0.49        | 0.03              | 6.8E-04               | 3.3E-04                  |
| <b>6</b>               | 0.5         | 0.50         | 5.15        | 0.00              | 2.4E-06               | 1.3E-05                  |
| <b>suma</b>            | <b>12.4</b> | <b>12.37</b> | <b>1.00</b> | <b>0.05</b>       | <b>3.0E+00</b>        | <b>1.1E-01</b>           |

Con la **ecuación 16**:

$$S_{(Y/X)_W} = \left\{ \frac{\sum_i W_i (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - 2} \right\}^{1/2} = \left\{ \frac{0.11}{6 - 2} \right\}^{1/2} = 0.17$$

#### 4.4.3 Evaluación de linealidad

La linealidad del sistema se evaluó mediante el coeficiente de Pearson junto con un análisis de varianza (ANOVA).

El coeficiente de correlación de Pearson (r) se calculó con la **ecuación 1**. La **tabla XXIII** ejemplifica los cálculos previos al valor de r, para el dodecanoato de metilo (C12:0).

**Tabla XXIII.** Cálculos para determinar el coeficiente de correlación de Pearson, para el dodecanoato de metilo (C12:0).

| Nivel de concentración | $X_i$       | $Y_i$       | $X_i - \bar{X}$ | $Y_i - \bar{Y}$ | $(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$ | $(X_i - \bar{X})^2$ | $(Y_i - \bar{Y})^2$ |
|------------------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| 1                      | 1.88        | 4.00        | 0.91            | 1.94            | 1.76                             | 0.82                | 3.74                |
| 2                      | 1.50        | 3.04        | 0.53            | 0.97            | 0.52                             | 0.28                | 0.95                |
| 3                      | 1.13        | 2.32        | 0.16            | 0.25            | 0.04                             | 0.02                | 0.06                |
| 4                      | 0.75        | 1.66        | -0.22           | -0.41           | 0.09                             | 0.05                | 0.17                |
| 5                      | 0.38        | 0.90        | -0.59           | -1.17           | 0.70                             | 0.35                | 1.37                |
| 6                      | 0.19        | 0.50        | -0.78           | -1.57           | 1.23                             | 0.61                | 2.48                |
| <b>Promedio</b>        | <b>0.97</b> | <b>2.07</b> | <b>n.c</b>      | <b>n.c</b>      | <b>n.c</b>                       | <b>n.c</b>          | <b>n.c</b>          |
| <b>Suma</b>            | <b>n.c</b>  | <b>n.c</b>  | <b>n.c</b>      | <b>n.c</b>      | <b>4.33</b>                      | <b>2.14</b>         | <b>8.77</b>         |

n.c - No calculado

Con la **ecuación 1 y 2** se determina:

$$r = \frac{\sum_i \{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})\}}{\{[\sum_i (X_i - \bar{X})^2][\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2]\}^{1/2}} = \frac{4.33}{\{(2.14)(8.77)\}^{0.5}} = 0.998$$

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{0.998\sqrt{6-2}}{\sqrt{1-0.997}} = 72.18$$

La **tabla XXIV** señala los valores de los coeficientes de Pearson y del estadístico t para el resto de los ésteres metilados, además del coeficiente de determinación  $r^2$  para obtener el porcentaje de la variación explicada por el modelo lineal. El valor de  $t_{\text{tab}}$  a un nivel de significancia p, de 0.01 es de 2.92 por lo que se rechaza la hipótesis nula en todos los casos (**sección 1.3**) y se acepta la hipótesis alterna, entendiéndose con esto, la presente

correlación lineal entre la respuesta del detector y la concentración en el intervalo de trabajo estudiado.

**Tabla XXIV.** Coeficientes de correlación ( $r$ ) y de determinación ( $r^2$ ) de la curva de calibración instrumental y  $t_{cal}$  y  $t_{tab} = 2.92$  ( $p \leq 0.01$ ) para los ésteres metilados de ácidos grasos analizados en el estudio  $n=18$ ,  $gl= 16$ .

| Ésteres metilados de ácidos grasos                      | Estructura molecular | $r$   | $r^2$ | $t_{cal}$ |
|---|----------------------|-------|-------|-----------|
| Hexanoato de metilo                                     | C6:0                 | 0.996 | 0.993 | 46.70     |
| Octadecanoato de metilo                                 | C8:0                 | 0.997 | 0.994 | 51.82     |
| Decanoato de metilo                                     | C10:0                | 0.998 | 0.996 | 64.12     |
| Dodecanoato de metilo                                   | C12:0                | 0.998 | 0.997 | 72.18     |
| Tetradecanoato de metilo                                | C14:0                | 0.998 | 0.995 | 56.62     |
| Cis-9-Tetradecenoato de metilo                          | C14:1                | 0.998 | 0.996 | 60.09     |
| Cis ó trans-9-Hexadecenoato de metilo                   | C16:1                | 0.995 | 0.990 | 40.27     |
| Hexadecanoato de metilo                                 | C16:0                | 0.999 | 0.997 | 76.42     |
| Trans-9-octadecenoato de metilo                         | C18:1                | 0.999 | 0.998 | 83.20     |
| Octadecanoato de metilo                                 | C18:0                | 0.998 | 0.996 | 64.87     |
| Cis ó trans-9-cis ó trans-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2                | 0.996 | 0.991 | 42.16     |
| Cis-11-Eicosenoato de metilo                            | C20:1                | 0.999 | 0.997 | 77.68     |
| Eicosenoato de metilo                                   | C20:0                | 1.000 | 0.999 | 161.77    |
| Cis-13-Docosenoato de metilo                            | C22:1                | 0.998 | 0.996 | 67.31     |
| Docosanoato de metilo                                   | C22:0                | 0.998 | 0.997 | 72.28     |
| Tetracosanoato de metilo                                | C24:0                | 0.999 | 0.997 | 73.11     |

En la **tabla XXV** se muestran los cálculos antecedentes a la obtención de  $F_{cal}$  ("F de Fisher") y a la evaluación de la linealidad mediante ANOVA.

**Tabla XXV.** Cálculos previos para obtener  $F_{cal}$  para la curva de calibración del dodecanoato de metilo (C12:0).

| Nivel de conc. | $Y_i$        | $\hat{Y}_i$  | $(\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$ | $(Y_i - \hat{Y})^2$ | $(Y_i - \bar{Y})^2$ |
|----------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| <b>1</b>       | 4.00         | 3.87         | 3.26                      | 3.0E+00             | 3.74                |
| <b>2</b>       | 3.04         | 3.12         | 1.11                      | 6.7E-03             | 0.95                |
| <b>3</b>       | 2.32         | 2.37         | 0.09                      | 2.8E-03             | 0.06                |
| <b>4</b>       | 1.66         | 1.62         | 0.20                      | 1.1E-03             | 0.17                |
| <b>5</b>       | 0.90         | 0.87         | 1.43                      | 6.8E-04             | 1.37                |
| <b>6</b>       | 0.50         | 0.50         | 2.47                      | 2.4E-06             | 2.48                |
| <b>Suma</b>    | <b>12.42</b> | <b>12.37</b> | <b>8.57</b>               | <b>3.0E+00</b>      | <b>8.77</b>         |

En base a la **sección 1.3** se presenta el cálculo de ANOVA en la **tabla XXVI**:

**Tabla XXVI.** Tabla de ANOVA.

| Fuente de variación | Suma de cuadrados                            | Grados de libertad | Varianzas   |
|---------------------|--|--------------------|---|
| Por la regresión    | $SC_E = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 = 8.57$ | 1                  | $S_E^2 = \frac{SC_E}{1} = 8.57$                       |
| Residual            | $SC_R = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 3.00$     | n-2                | $S_R^2 = \frac{SC_R}{n-2} = \frac{3.00}{18-2} = 0.19$ |
| Global              | $SC_T = \sum (y_i - \bar{y})^2 = 8.77$       | n-1                | $S_T^2 = \frac{SC_T}{n-1} = \frac{8.77}{18-1} = 0.52$ |

Finalmente se calculó el valor de "F de Fisher" mediante la **ecuación 4**

$$F_{cal} = \frac{S_E^2}{S_R^2} = \frac{8.57}{0.19} = 46$$

La **tabla XXVII** señala los valores de  $F_{cal}$  para el resto de los ésteres metilados. El valor de  $F_{tab_{1,16}}$  a un nivel de significancia  $p$ , de 0.01 es de 8.53, y en todos los casos se observó  $F_{cal} > F_{tab}$  por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el modelo es lineal para todos los casos, lo que ratifica la correspondiente correlación lineal entre la respuesta y la concentración en el intervalo de trabajo estudiado.

**Tabla XXVII.** Valores de  $F_{cal}$  para el resto de los ésteres metilados, con un  $F_{tab_{1,16}}$  de 8.53.

| Éster de ácido graso                                    | Estructura molecular | $S_E^2$ | $S_R^2$ | $S_T^2$ | $F_{cal}$ |
|---|----------------------|---------|---------|---------|-----------|
| Hexanoato de metilo                                     | C6:0                 | 1.79    | 8.4E-04 | 1.1E-01 | 2130      |
| Octanoato de metilo                                     | C8:0                 | 3.89    | 3.3E-03 | 2.0E-01 | 1183      |
| Decanoato de metilo                                     | C10:0                | 4.96    | 1.8E-03 | 3.1E-01 | 2729      |
| Dodecanoato de metilo                                   | C12:0                | 8.57    | 1.9E-01 | 5.2E-01 | 46        |
| Tetradecanoato de metilo                                | C14:0                | 5.60    | 2.1E-03 | 3.2E-01 | 2675      |
| Cis-9-Tetradecenoato de metilo                          | C14:1                | 0.09    | 8.8E-05 | 4.5E-03 | 1072      |
| Cis ó trans-9-Hexadecenoato de metilo                   | C16:1                | 0.60    | 4.1E-04 | 3.5E-02 | 1467      |
| Hexadecanoato de metilo                                 | C16:0                | 7.00    | 1.3E-03 | 4.0E-01 | 5555      |
| Trans-9-octadecenoato de metilo                         | C18:1                | 0.47    | 6.8E-05 | 2.8E-02 | 6884      |
| Octadecanoato de metilo                                 | C18:0                | 4.17    | 2.3E-03 | 2.1E-01 | 1836      |
| Cis ó trans-9-cis ó trans-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2                | 0.14    | 1.1E-04 | 8.0E-03 | 1349      |
| Cis-11-Eicosenoato de metilo                            | C20:1                | 0.37    | 7.4E-05 | 2.1E-02 | 5011      |
| Eicosenoato de metilo                                   | C20:0                | 2.78    | 1.7E-04 | 1.6E-01 | 16167     |
| Cis-13-Docosenoato de metilo                            | C22:1                | 0.22    | 4.9E-05 | 1.3E-02 | 4489      |
| Docosanoato de metilo                                   | C22:0                | 2.43    | 8.7E-04 | 1.3E-01 | 2795      |
| Tetacosanoato de metilo                                 | C24:0                | 2.50    | 4.7E-04 | 1.5E-01 | 5268      |

#### 4.4.4 Cálculo de los límites de detección y de cuantificación del método

Los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) se determinaron con las **ecuaciones 22 y 23** respectivamente, tomando el EI (53.6 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ ). Como ejemplo se aplicaron dichos cálculos al dodecanoato de metilo:

$$LD = X_{LD} \times EI = 3 \frac{S_{(y/x)}_w}{b_w} \times EI = 3 \frac{0.17}{2.00} \times 53.63 [\text{ng } \mu\text{L}^{-1}] = 13.37 [\text{ng } \mu\text{L}^{-1}]$$

$$LC = X_{LC} \times EI = 10 \frac{S_{(y/x)}_w}{b_w} \times EI = 10 \frac{0.17}{2.00} \times 53.63 [\text{ng } \mu\text{L}^{-1}] = 44.56 [\text{ng } \mu\text{L}^{-1}]$$

**Tabla XXVIII.** Pendientes ( $b_w$ ) y ordenadas al origen ( $a_w$ ) ponderadas para la curva de calibración instrumental de los ésteres metilados.

| Éster de ácido graso                                    | Estructura molecular | ( $b_w$ ) | ( $a_w$ ) | $S_{(y/x)}_w$ | $LD_w$ ,<br>ng $\mu\text{L}^{-1}$ | $LC_w$ ,<br>ng $\mu\text{L}^{-1}$ |
|---|----------------------|-----------|-----------|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Hexanoato de metilo                                     | C6:0                 | 0.91      | 0.06      | 0.02          | 2.85                              | 9.49                              |
| Octadecanoato de metilo                                 | C8:0                 | 1.35      | 0.07      | 0.03          | 3.06                              | 10.21                             |
| Decanoato de metilo                                     | C10:0                | 1.52      | 0.09      | 0.01          | 1.36                              | 4.53                              |
| Dodecanoato de metilo                                   | C12:0                | 2.00      | 0.12      | 0.17          | 13.37                             | 44.56                             |
| Tetradecanoato de metilo                                | C14:0                | 1.61      | 0.11      | 0.02          | 2.43                              | 8.11                              |
| Cis-9-Tetradecenoato de metilo                          | C14:1                | 0.21      | 0.01      | 0.00          | 3.74                              | 12.48                             |
| Cis ó trans-9-Hexadecenoato de metilo                   | C16:1                | 0.53      | 0.06      | 0.01          | 3.84                              | 12.79                             |
| Hexadecanoato de metilo                                 | C16:0                | 1.80      | 0.24      | 0.02          | 1.86                              | 6.19                              |
| Trans-9-octadecenoato de metilo                         | C18:1                | 0.47      | 0.05      | 0.01          | 4.60                              | 15.35                             |
| Octadecanoato de metilo                                 | C18:0                | 1.40      | 0.06      | 0.02          | 2.42                              | 8.05                              |
| Cis ó trans-9-cis ó trans-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2                | 0.26      | 0.00      | 0.01          | 4.85                              | 16.15                             |
| Cis-11-Eicosenoato de metilo                            | C20:1                | 0.42      | 0.02      | 0.00          | 1.50                              | 5.00                              |
| Eicosenoato de metilo                                   | C20:0                | 1.14      | 0.06      | 0.01          | 1.78                              | 5.93                              |
| Cis-13-Docosenoato de metilo                            | C22:1                | 0.32      | 0.01      | 0.00          | 1.69                              | 5.64                              |
| Docosanoato de metilo                                   | C22:0                | 1.06      | 0.06      | 0.01          | 1.53                              | 5.12                              |
| Tetracosanoato de metilo                                | C24:0                | 1.08      | 0.02      | 0.01          | 1.77                              | 5.89                              |

Los límites de detección se encontraron en el intervalo de 1.36 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  (C10:0) a 13.37 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  (C12:0). Y en el límite de cuantificación en el intervalo de 4.53 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  (C10:0) a 44.56 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  (C12:0).

La concentración de los ésteres metilados en las muestras de biodiesel se mantuvo por arriba del límite de cuantificación de la curva, con excepción del dodecanoato de metilo, C12:0 (**tablas XXIX a XXXIII**).

Los compuestos de menor concentración como C14:0 y C14:1, presentaron en la mayoría de los biodiesel, valores hasta un 1 orden de magnitud mayor que el de LC y mientras los C20:0, C22:0, C22:0 y C24:0 hasta 2 órdenes de magnitud mayor que el LC. La mayor parte de dichos compuestos en los biodiesel se encontró en el intervalo lineal de la curva de calibración, excepto los compuestos de mayor concentración como C16:0, C18:0, C18:1 y C18:2.

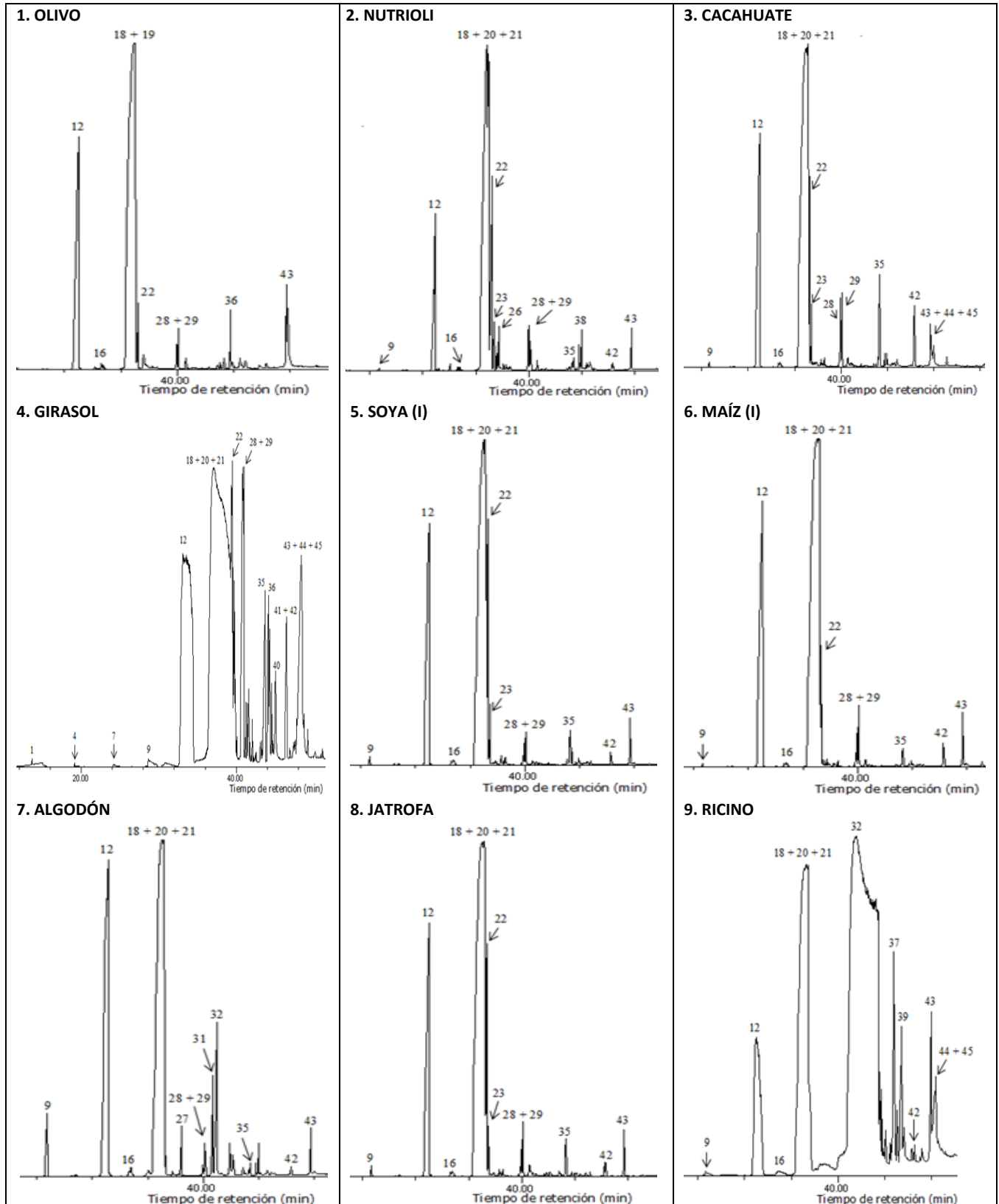
#### **4.5 Análisis cualitativo por CG-EM para las disoluciones de los biodiesel**

##### **4.5.1 Identificación de los ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel**

Se identificaron los ésteres metilados en cada una de las 20 muestras empleando los tiempos de retención relativos del pico base, así como los iones secundarios y la comparación con la curva de calibración. Los cromatogramas de los biodiesel correspondientes a la Dil. II se muestran en la **figura 13**.



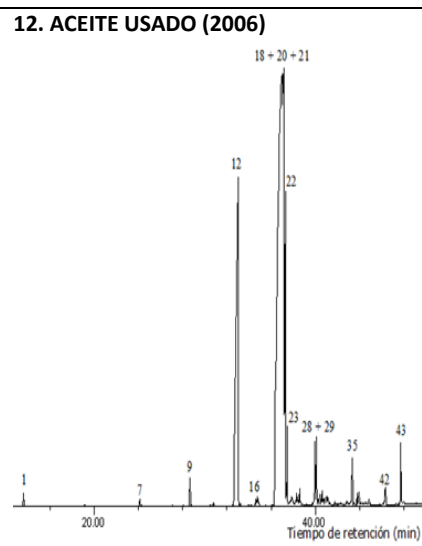
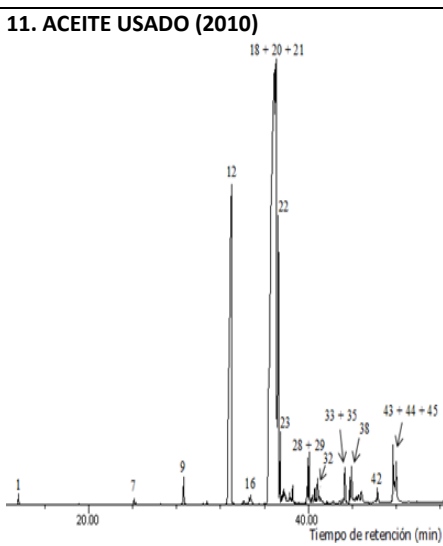
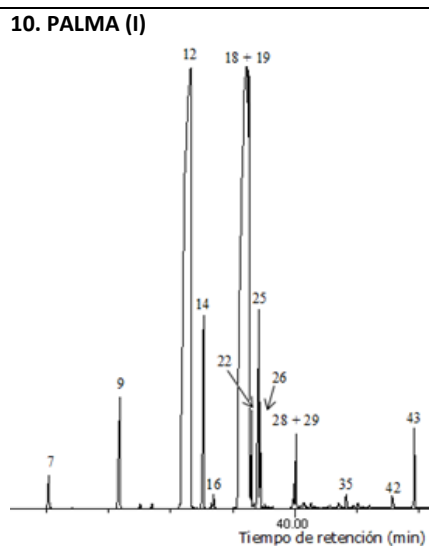
Abundancia  
Relativa  
(100 %)



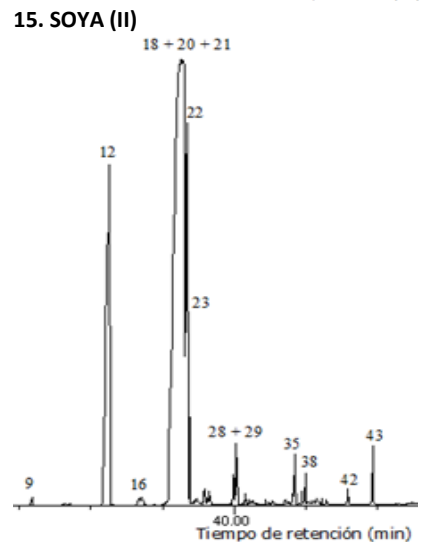
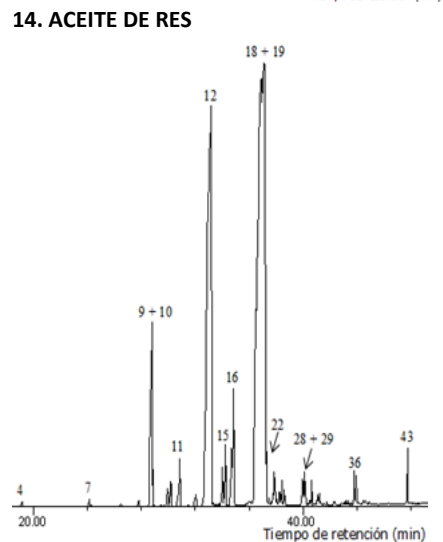
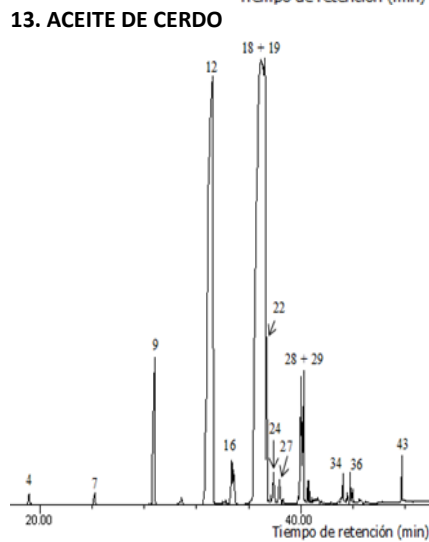
Abundancia  
Relativa  
(100 %)

Abundancia  
Relativa  
(100 %)

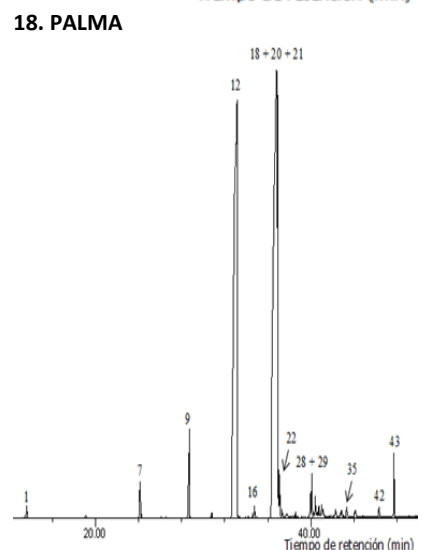
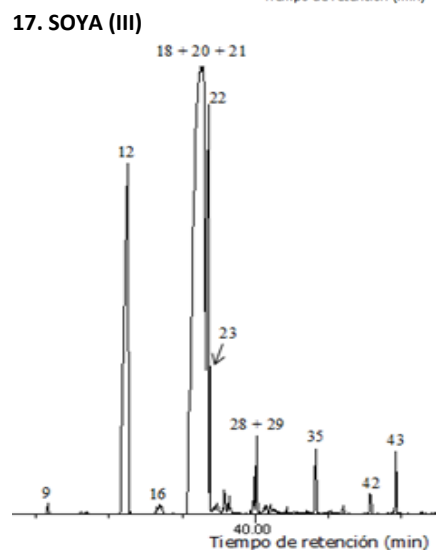
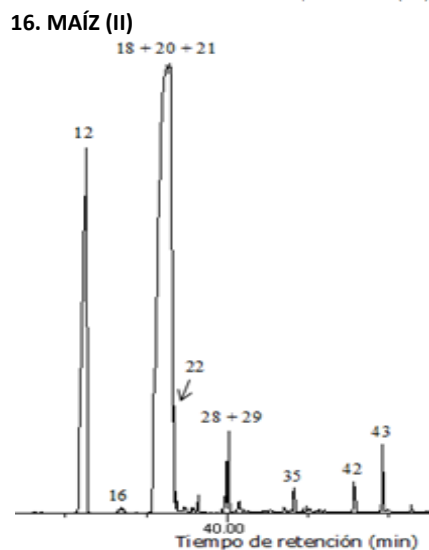
Abundancia  
Relativa  
(100 %)

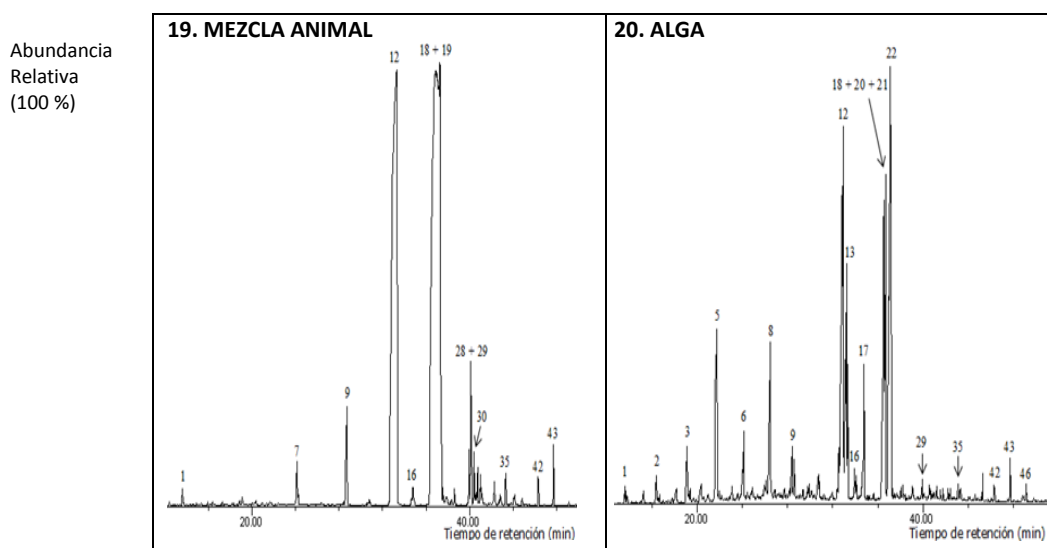


Abundancia  
Relativa  
(100 %)



Abundancia  
Relativa  
(100 %)





**Figura 13.** Cromatograma del total de iones de la dilución para compuestos de menor concentración de los 20 biodiesel. La gráfica ilustra los tiempos de retención de los 18 EM: 1. Octanoato de metilo, 2. Tridecano, 3. Tetradecano, 4. Decanoato de metilo 5. Pentadecano, 6. Hexadecano, 7. Dodecanoato de metilo, 8. Heptadecano 9. Tetradecanoato de metilo, 10. Cis-9-tetradecenoato de metilo 11. Pentadecanoato de metilo, 12. Hexadecanoato de metilo, 13. Octadecatrien-1-ol, 14. Hexadecanoato de etilo, 15. 15-metilhexadecanoato de metilo 16. Heptadecanoato de metilo, 17. Heneicosano, 18. Cis-9-octadecenoato de metilo, 19. Octadecanoato de metilo, 20. Cis-9-trans-12-octadecadienoato de metilo, 21. Trans-9-cis-12-octadecadienoato de metilo, 22. Cis-9-cis-12-cis-15-Octadecatrienoato de metilo, 23. (E,E,E) 9-12-15-Octadecatrienoato de metilo, 24. 9,12-octadecadienoato de metilo (E,E), 25. Oleato de etilo, 26. Linoleato de etilo, 27. 2-Octilciclopropanoato de metilo 28. Cis-11-eicosenoato de metilo, 29. Eicosenoato de metilo, 30. Cis ó trans-3-Octiloxiranooctanoato de metilo, 31. Ciclohexaetanol, 32. Ricinoletto de metilo 33. Cis-13-docosenoato de metilo, 34. Z,Z,Z,Z-5,8,11,14-Eicosatetranoato de metilo 35. Docosanoato de metilo, 36. 9-octadecenal (Z) 37. Cis-1-decalona, 38. 7-Tetradecino, 39. 9,10-Dihidroxiocetadecanoato de metilo, 40. Tricosanoato de metilo, 41. 15-tetracosenoato de metilo, 42. Tetracosanoato de metilo, 43. Escualeno como estándar interno (EI). 44. 3-hidroxipropil oleato de metilo, 45. 9, 12-Octadecadienoato de 2,3-dihidroxipropilo, 46. Hexacosanoato de metilo.

Como se aprecia **en la figura 13**, en la mayoría de los biodiesel se observa la presencia de los ésteres: tetradecanoato de metilo (C14:0), hexadecanoato de metilo (C16:0), cis-9-trans-12-octadecadienoato de metilo (C18:2), trans-9-cis-12-octadeca-dienoato de metilo (C18:2), cis-11-eicosenoato de metilo (C20:1), eicosanoato de metilo (C20:0), docosanoato de metilo (C20:0) y tetracosanoato de metilo (C24:0), con excepción de los biodiesel de oliva, palma (I), mezcla de origen animal, grasa de res y cerdo, que presentaron el éster saturado C18:0 y no el insaturado C18:2. Es importante mencionar que en los cromatogramas que no se aprecian algunos de estos ésteres mencionados, fue debido a la baja concentración de dichos analitos en las muestras.

En todos los biodiesel analizados se aprecian dos señales de gran abundancia, la primera correspondiente al éster C16:0 y la segunda señal (coeluído), a los ésteres C18:0, C18:1 y C18:2. Otra señal que destaca por su mayor abundancia es el ricinoleato de metilo en el biodiesel de ricino y en menor abundancia, en los biodiesel de girasol y aceite usado (2010).

Por el perfil cromatográfico se puede apreciar que el biodiesel de alga además de presentar ésteres metilados cuenta con la presencia de alcanos que van desde el C13 (tridecano) hasta el C17 (heptadecano). Cabe destacar que los compuestos identificados en las muestras del biodiesel tales como alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos, etc, tuvieron una correlación mayor a 800.

#### **4.6 Análisis cuantitativo de los EM en los biodiesel**

##### **4.6.1 Determinación de la concentración de los ésteres de ácidos grasos en los biodiesel**

Con los parámetros de la curva de calibración del método se utilizó la **ecuación 24**, para obtener la concentración ponderada de los ésteres metilados de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel en g L<sup>-1</sup>. Las **tablas XXIX a XXXIII** presentan las concentraciones, desviaciones estándar y % CV (menor al 10%) de los ME en las muestras de biodiesel. Los resultados muestran que los ésteres que se encuentran comúnmente y con mayor concentración en la mayoría de los biodiesel son el C16:0, C18:1 y el C18:2. Los otros ácidos grasos esterificados que también se encuentran comúnmente pero en menor concentración son el C8:0, C12:0, C14:0, C20:1, C20:0, C22:0 y el C24:0. Por otra parte, sólo el biodiesel de grasa de res presentó el éster insaturado C14:1, y sólo los biodiesel de aceite usado y el de oliva, el C22:1. Ninguno de los biodiesel analizados presentó el C16:1, C14:1 (excepto el de grasa de res) y el C22:1 (excepto el de aceite usado, 2010).

**Tabla XXIX.** Valores de concentración, desviación estándar, (**S**) y **% CV** de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, g L<sup>-1</sup>.

|         | Esteres de ácidos grasos                                 |       | OLIVA                      |                        |      | NUTRIOLI                   |                        |       | CACAHUATE                  |                        |      | GIRASOL                    |                        |      |
|---------|--|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|
|         |  |       | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV  | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV |
| 1       | Hexanoato de metilo                                      | C6:0  | < LD                       | n.c                    | n.c  | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | n.c                    | n.c  |
| 2       | Octanoato de metilo                                      | C8:0  | 0.01                       | n.c                    | n.c  | 0.03                       | 0.00                   | 0.28  | 0.05                       | 0.00                   | 1.83 | 0.03                       | n.c                    | n.c  |
| 3       | Decanoato de metilo                                      | C10:0 | < LD                       | n.c                    | n.c  | 0.01                       | 0.00                   | 0.32  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.04                       | n.c                    | n.c  |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                    | C12:0 | 0.01                       | n.c                    | n.c  | 0.02                       | 0.00                   | 3.46  | 0.01                       | 0.00                   | 2.28 | 0.04                       | n.c                    | n.c  |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                 | C14:0 | 0.04                       | n.c                    | n.c  | 0.14                       | 0.00                   | 2.70  | 0.24                       | 0.00                   | 0.60 | 0.15                       | n.c                    | n.c  |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                           | C14:1 | < LD                       | n.c                    | n.c  | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | n.c                    | n.c  |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                    | C16:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                  | C16:0 | 8.49                       | 0.28                   | 3.35 | 19.02                      | 1.41                   | 7.40  | 0.08                       | 0.00                   | 0.17 | 17.00                      | 0.45                   | 2.67 |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                          | C18:1 | 54.98                      | 2.59                   | 4.71 | 115.09                     | 14.38                  | 12.50 | 0.36                       | 0.01                   | 4.04 | 290.08                     | 0.00                   | 0.00 |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                  | C18:0 | 2.31                       | 0.01                   | 0.45 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9, trans ó cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 158.85                     | 2.39                   | 1.50  | 1.12                       | 0.08                   | 7.20 | 256.92                     | 0.00                   | 0.00 |
| 14      | Cis-11- Eicosenoato de metilo                            | C20:1 | 0.53                       | n.c                    | n.c  | 2.95                       | 0.15                   | 5.03  | 3.63                       | 0.12                   | 3.42 | 4.18                       | n.c                    | n.c  |
| 15      | Eicosanoato de metilo                                    | C20:0 | 0.47                       | n.c                    | n.c  | 1.25                       | 0.03                   | 2.61  | 3.47                       | 0.06                   | 1.78 | 1.84                       | n.c                    | n.c  |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                             | C22:1 | < LD                       | n.c                    | n.c  | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | n.c                    | n.c  |
| 17      | Docosanoato de metilo                                    | C22:0 | 0.18                       | n.c                    | n.c  | 0.90                       | 0.01                   | 1.25  | 2.65                       | 0.01                   | 0.38 | 0.78                       | n.c                    | n.c  |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                 | C24:0 | 0.09                       | n.c                    | n.c  | 0.30                       | 0.01                   | 2.39  | 2.24                       | 0.02                   | 1.05 | 1.82                       | n.c                    | n.c  |

**Tabla XXXI.** Valores de concentración, desviación estándar, (**S**) y **% CV** de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, g L<sup>-1</sup> (continuación).

|         | Ésteres de ácidos grasos                                 |       | SOYA (I)                   |                        |      | MAÍZ (I)                   |                        |      | ALGODÓN                    |                        |      | JATROFA                    |                        |      |
|---------|--|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|
|         |  |       | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV |
| 1       | Hexanoato de metilo                                      | C6:0  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 2       | Octanoato de metilo                                      | C8:0  | 0.01                       | 0.00                   | 2.99 | 0.09                       | 0.00                   | 1.37 | 0.01                       | 0.00                   | 1.17 | 0.04                       | 0.00                   | 7.15 |
| 3       | Decanoato de metilo                                      | C10:0 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.02                       | 0.00                   | 1.17 | 0.00                       | 0.00                   | 4.48 |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                    | C12:0 | 0.00                       | 0.00                   | 2.15 | 0.01                       | 0.00                   | 4.45 | 0.06                       | 0.00                   | 0.16 | < LD                       | 0.00                   | 3.16 |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                 | C14:0 | 0.12                       | 0.00                   | 1.90 | 0.16                       | 0.00                   | 0.52 | 4.74                       | 0.04                   | 0.83 | 0.02                       | 0.00                   | 4.53 |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                           | C14:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                    | C16:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                  | C16:0 | 13.68                      | 0.12                   | 0.85 | 14.08                      | 0.11                   | 0.80 | 80.39                      | 2.23                   | 2.78 | 14.67                      | 0.04                   | 0.24 |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                          | C18:1 | 41.54                      | 0.87                   | 2.09 | 40.84                      | 0.50                   | 1.22 | 124.89                     | 2.81                   | 2.25 | 63.05                      | 1.63                   | 2.58 |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                  | C18:0 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9, trans ó cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | 147.46                     | 0.42                   | 0.28 | 241.05                     | 9.57                   | 3.97 | 157.52                     | 11.31                  | 7.18 | 156.14                     | 0.25                   | 0.16 |
| 14      | Cis-11- Eicosenoato de metilo                            | C20:1 | 0.28                       | 0.02                   | 7.94 | 1.81                       | 0.02                   | 1.29 | 0.61                       | 0.02                   | 3.71 | 0.42                       | 0.01                   | 2.17 |
| 15      | Eicosanoato de metilo                                    | C20:0 | 0.40                       | 0.00                   | 0.51 | 2.42                       | 0.02                   | 0.76 | 1.31                       | 0.02                   | 1.52 | 0.70                       | 0.01                   | 1.20 |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                             | C22:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 17      | Docosanoato de metilo                                    | C22:0 | 0.37                       | 0.02                   | 4.20 | 0.58                       | 0.00                   | 0.65 | 0.48                       | 0.00                   | 0.98 | 2.03                       | 0.01                   | 0.29 |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                 | C24:0 | 0.17                       | 0.00                   | 2.23 | 0.87                       | 0.00                   | 0.04 | 0.32                       | 0.01                   | 2.21 | 0.26                       | 0.00                   | 0.30 |

**Tabla XXXII.** Valores de concentración, desviación estándar, (**S**) y **% CV** de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, g L<sup>-1</sup> (continuación).

|         | Ésteres de ácidos grasos                                 |       | RICINO                     |                        |       | PALMA (I)                  |                        |      | ACEITE USADO (2010)        |                        |      | ACEITE USADO (2006)        |                        |      |
|---------|--|-------|----------------------------|------------------------|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|
|         |  |       | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV  | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV |
| 1       | Hexanoato de metilo                                      | C6:0  | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.01                       | 0.00                   | 4.74 | 0.04                       | 0.00                   | 4.57 |
| 2       | Octanoato de metilo                                      | C8:0  | 0.01                       | 0.00                   | 10.20 | 0.17                       | 0.00                   | 2.29 | 0.13                       | 0.01                   | 5.75 | 0.61                       | 0.03                   | 4.27 |
| 3       | Decanoato de metilo                                      | C10:0 | 0.00                       | 0.00                   | 4.2   | 0.11                       | 0.00                   | 2.08 | 0.02                       | 0.00                   | 8.09 | 0.09                       | 0.00                   | 3.95 |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                    | C12:0 | 0.00                       | 0.00                   | 2.84  | 0.76                       | 0.03                   | 3.29 | 0.07                       | 0.00                   | 2.68 | 0.26                       | 0.01                   | 4.70 |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                 | C14:0 | 0.03                       | 0.00                   | 4.45  | 5.27                       | 0.01                   | 0.18 | 0.19                       | 0.01                   | 4.85 | 1.00                       | 0.01                   | 0.59 |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                           | C14:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                    | C16:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.00                       | 0.00                   | 0.00 |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                  | C16:0 | 1.82                       | 0.05                   | 2.86  | 252.74                     | 1.60                   | 0.63 | 8.77                       | 0.39                   | 4.47 | 48.08                      | 0.36                   | 0.76 |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                          | C18:1 | 4.46                       | 0.10                   | 2.21  | 266.31                     | 0.07                   | 0.03 | 15.06                      | 0.36                   | 2.42 | 148.03                     | 2.95                   | 2.00 |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                  | C18:0 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | 10.34                      | 0.21                   | 2.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9, trans ó cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | 7.79                       | 0.01                   | 2.15  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 39.23                      | 3.31                   | 8.44 | 151.72                     | 1.49                   | 0.98 |
| 14      | Cis-11- Eicosenoato de metilo                            | C20:1 | 0.63                       | 0.01                   | 2.15  | 0.59                       | 0.00                   | 0.66 | 0.58                       | 0.02                   | 3.89 | 2.80                       | 0.05                   | 1.81 |
| 15      | Eicosanoato de metilo                                    | C20:0 | 0.09                       | 0.00                   | 4.44  | 1.66                       | 0.01                   | 0.34 | 0.41                       | 0.00                   | 1.18 | 1.96                       | 0.00                   | 0.21 |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                             | C22:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.47                       | 0.03                   | 7.34 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 17      | Docosanoato de metilo                                    | C22:0 | 0.03                       | 0.00                   | 3.30  | 0.29                       | 0.00                   | 0.50 | 0.33                       | 0.00                   | 0.29 | 1.22                       | 0.01                   | 0.58 |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                 | C24:0 | 0.03                       | 0.00                   | 8.53  | 0.29                       | 0.00                   | 1.16 | 0.17                       | 0.01                   | 4.92 | 0.51                       | 0.01                   | 1.16 |

**Tabla XXXIV.** Valores de concentración, desviación estándar, (**S**) y **% CV** de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, g L<sup>-1</sup> (continuación).

|         | Ésteres de ácidos grasos                                 |       | GRASA DE CERDO             |                        |      | GRASA DE RES               |                        |      | SOYA (II)                  |                        |      | MAÍZ (II)                  |                        |      |
|---------|--|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|
|         |  |       | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV |
| 1       | Hexanoato de metilo                                      | C6:0  | 0.05                       | 0.00                   | 1.53 | 0.02                       | 0.00                   | 0.45 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 2       | Octanoato de metilo                                      | C8:0  | 0.19                       | 0.01                   | 6.36 | 0.06                       | 0.00                   | 0.41 | 0.08                       | 0.00                   | 2.50 | 0.12                       | 0.01                   | 4.91 |
| 3       | Decanoato de metilo                                      | C10:0 | 0.42                       | 0.01                   | 2.22 | 0.32                       | 0.01                   | 3.17 | 0.00                       | 0.00                   | 7.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                    | C12:0 | 0.25                       | 0.02                   | 6.50 | 0.33                       | 0.00                   | 0.64 | 0.02                       | 0.00                   | 6.67 | 0.02                       | 0.00                   | 0.70 |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                 | C14:0 | 10.05                      | 0.39                   | 3.85 | 16.98                      | 0.07                   | 0.43 | 0.35                       | 0.01                   | 1.54 | 0.16                       | 0.00                   | 0.62 |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                           | C14:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.23                       | 0.01                   | 4.85 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                    | C16:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                  | C16:0 | 80.25                      | 4.80                   | 5.98 | 63.67                      | 4.15                   | 6.52 | 50.86                      | 1.72                   | 3.39 | 42.23                      | 0.18                   | 0.43 |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                          | C18:1 | 169.21                     | 18.52                  | 10.0 | 172.22                     | 1.32                   | 0.76 | 121.38                     | 12.01                  | 9.90 | 143.87                     | 2.64                   | 1.83 |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                  | C18:0 | 56.24                      | 3.61                   | 6.42 | 238.36                     | 11.00                  | 4.62 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9, trans ó cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 221.62                     | 11.10                  | 5.01 | 351.57                     | 1.69                   | 0.48 |
| 14      | Cis-11- Eicosenoato de metilo                            | C20:1 | 10.97                      | 0.04                   | 0.35 | 1.92                       | 0.14                   | 7.13 | 1.33                       | 0.01                   | 0.73 | 1.95                       | 0.02                   | 0.95 |
| 15      | Eicosanoato de metilo                                    | C20:0 | 1.90                       | 0.11                   | 5.91 | 0.99                       | 0.00                   | 0.38 | 1.95                       | 0.05                   | 2.47 | 2.33                       | 0.01                   | 0.37 |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                             | C22:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 17      | Docosanoato de metilo                                    | C22:0 | 0.09                       | 0.00                   | 0.31 | 0.14                       | 0.01                   | 6.41 | 1.38                       | 0.04                   | 2.88 | 0.58                       | 0.02                   | 3.45 |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                 | C24:0 | 0.04                       | 0.00                   | 1.48 | 0.06                       | 0.00                   | 6.49 | 0.47                       | 0.01                   | 1.08 | 0.78                       | 0.00                   | 0.03 |



**Tabla XXXV.** Valores de concentración, desviación estándar, (**S**) y **% CV** de los ésteres de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel, g L<sup>-1</sup> (continuación).

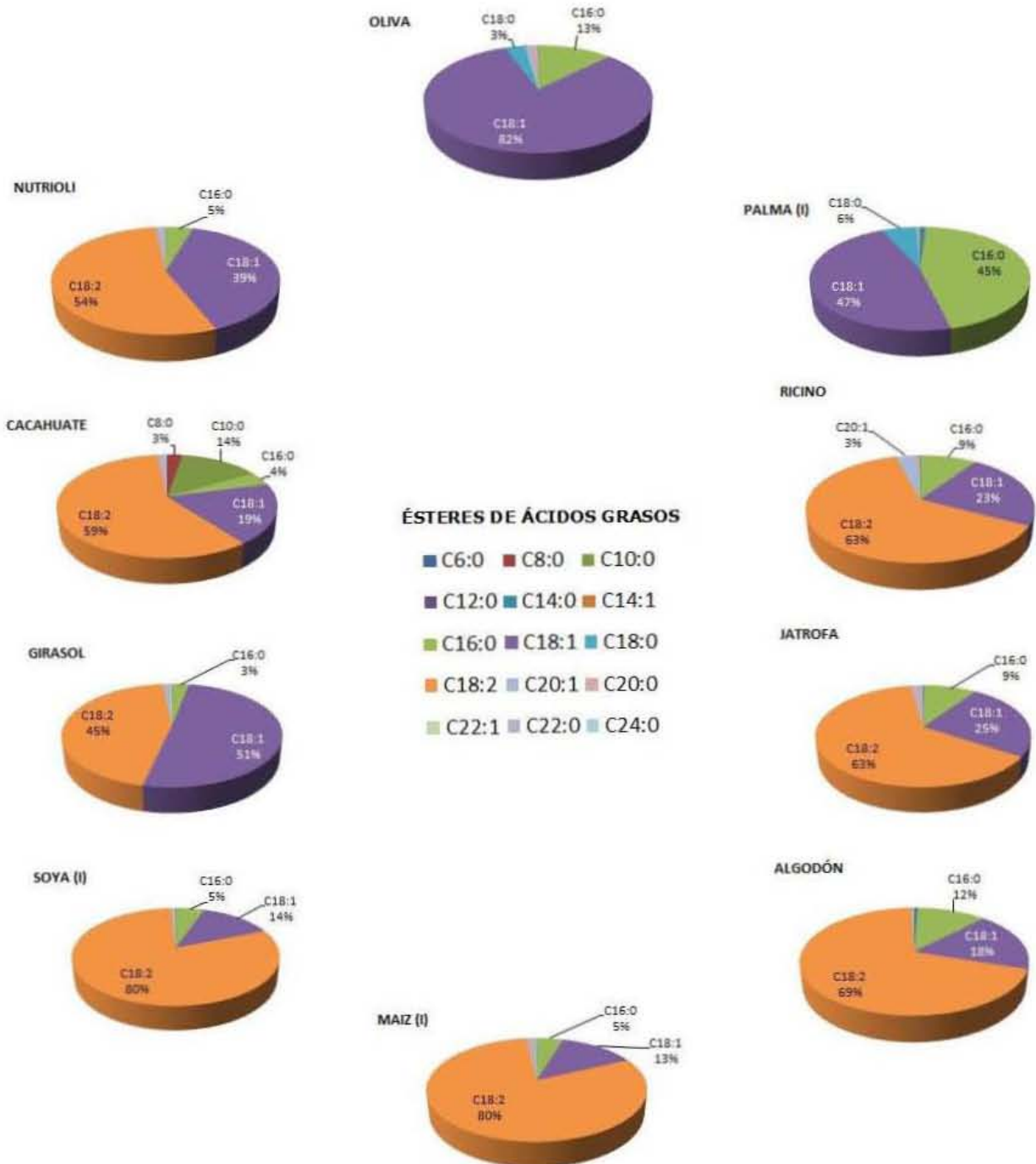
|         | Ésteres de ácidos grasos                                 |       | SOYA (III)                 |                        |      | PALMA (II)                 |                        |      | MEZCLA DE ORIGEN ANIMAL    |                        |      | ALGA                       |                        |      |
|---------|--|-------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|----------------------------|------------------------|------|
|         |  |       | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV | Conc. (g L <sup>-1</sup> ) | S (g L <sup>-1</sup> ) | % CV |
| 1       | Hexanoato de metilo                                      | C6:0  | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.06                       | 0.00                   | 0.88 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.18                       | 0.00                   | 1.00 |
| 2       | Octanoato de metilo                                      | C8:0  | 0.12                       | 0.00                   | 2.61 | 5.66                       | 0.05                   | 0.85 | 10.46                      | 0.01                   | 0.09 | 0.27                       | 0.00                   | 0.27 |
| 3       | Decanoato de metilo                                      | C10:0 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 0.29                       | 0.00                   | 1.48 | 0.13                       | 0.00                   | 2.10 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 4       | Dodecanoato de metilo                                    | C12:0 | 0.01                       | 0.00                   | 3.70 | 2.93                       | 0.00                   | 0.00 | 1.34                       | 0.02                   | 1.84 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 5       | Tetradecanoato de metilo                                 | C14:0 | 0.35                       | 0.00                   | 0.38 | 6.08                       | 0.00                   | 0.03 | 3.74                       | 0.01                   | 0.38 | 0.55                       | 0.01                   | 1.28 |
| 6       | Cis-9-Tetradecenoato de metilo                           | C14:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 7 y 8   | Trans ó cis-9-Hexadecenoato de metilo                    | C16:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 9       | Hexadecanoato de metilo                                  | C16:0 | 48.62                      | 0.20                   | 0.40 | 1065.26                    | 8.01                   | 0.75 | 395.40                     | 9.85                   | 2.49 | 44.84                      | 0.03                   | 0.07 |
| 10      | Trans-9-octadecenoato de metilo                          | C18:1 | 115.97                     | 0.79                   | 0.68 | 416.99                     | 0.38                   | 0.09 | 250.70                     | 3.45                   | 1.37 | 32.64                      | 0.75                   | 2.30 |
| 11      | Octadecanoato de metilo                                  | C18:0 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 15.79                      | 1.01                   | 6.39 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 12 y 13 | Cis ó trans-9, trans ó cis-12-Octadecadienoato de metilo | C18:2 | 840.29                     | 2.43                   | 0.29 | 514.84                     | 2.44                   | 0.47 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | 41.11                      | 0.82                   | 2.01 |
| 14      | Cis-11- Eicosenoato de metilo                            | C20:1 | 1.16                       | 0.03                   | 2.38 | 1.63                       | 0.02                   | 1.29 | 1.15                       | 0.01                   | 0.64 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 15      | Eicosanoato de metilo                                    | C20:0 | 2.05                       | 0.04                   | 2.19 | 2.30                       | 0.07                   | 2.84 | 3.24                       | 0.02                   | 0.48 | 0.19                       | 0.00                   | 2.45 |
| 16      | Cis-13-Docosenoato de metilo                             | C22:1 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 | < LD                       | 0.00                   | 0.00 |
| 17      | Docosanoato de metilo                                    | C22:0 | 1.47                       | 0.02                   | 1.30 | 0.39                       | 0.01                   | 1.80 | 0.57                       | 0.01                   | 1.38 | 0.48                       | 0.01                   | 2.62 |
| 18      | Tetracosanoato de metilo                                 | C24:0 | 0.55                       | 0.01                   | 2.22 | 0.41                       | 0.01                   | 1.58 | 0.55                       | 0.00                   | 0.84 | 0.82                       | 0.02                   | 2.64 |

**n.c – No calculado**

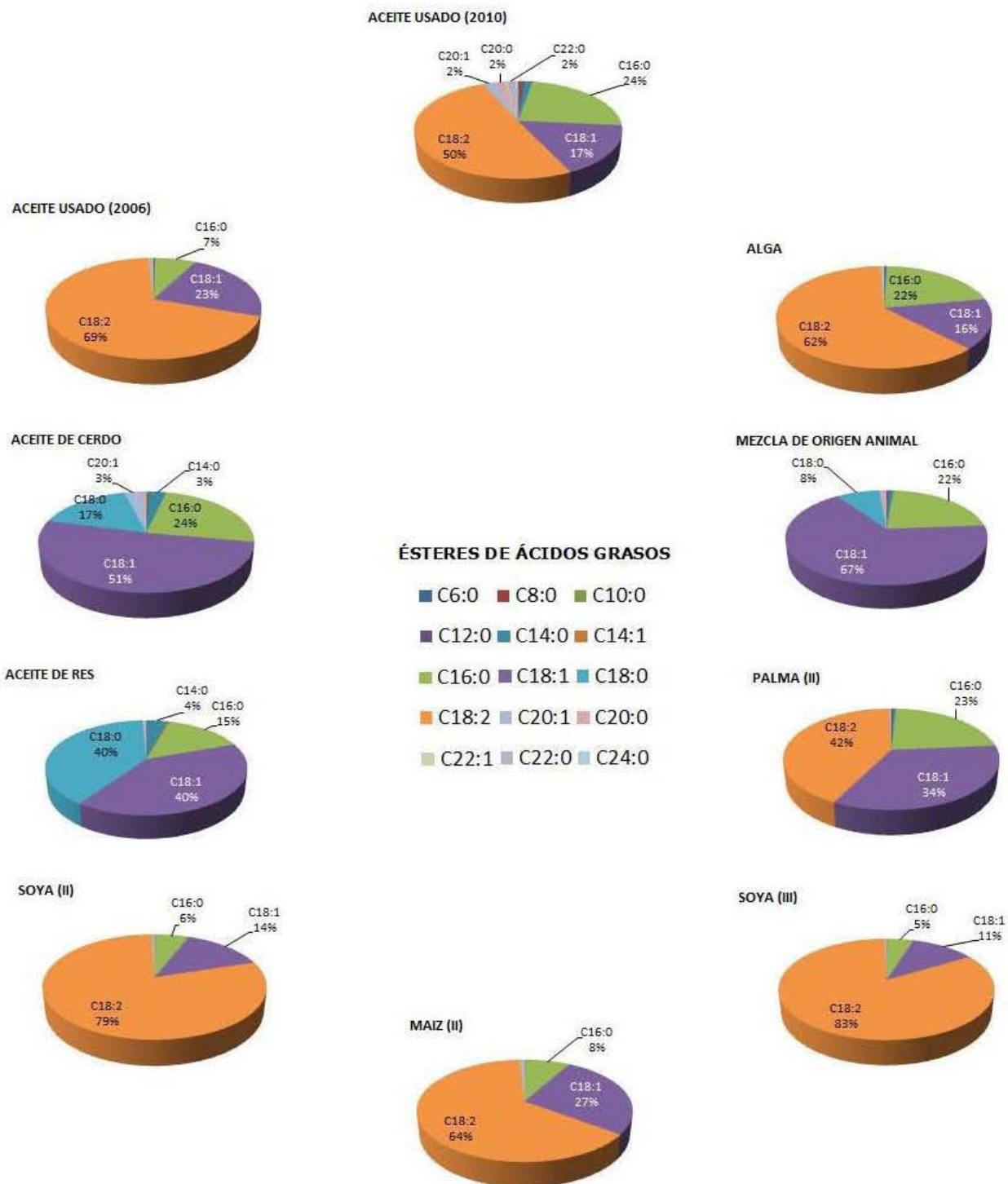
**< LD – Menor al límite de detección**

#### 4.6.2 Porcentaje de los ésteres de ácidos grasos en cada biodiesel

La contribución de los 18 ésteres metilados de ácidos grasos en los diferentes tipos de biodiesel se muestra en las **figuras 14 y 15**.



**Figura 14.** Porcentaje de los ésteres de ácidos grasos más abundantes en cada uno de los biodiesel.

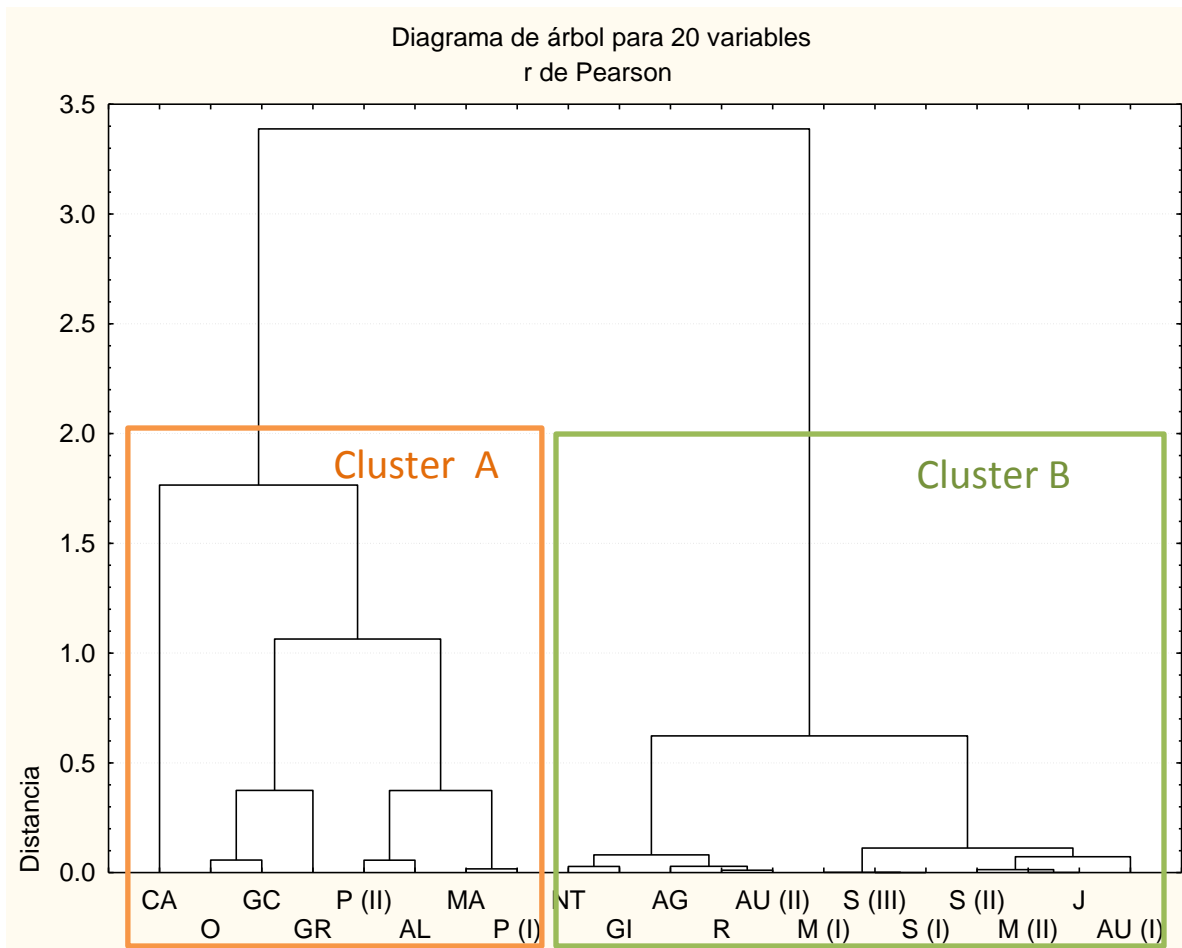


**Figura 15.** Porcentaje de los ésteres de ácidos grasos más abundantes en cada uno de los biodiesel (continuación).

En base a los resultados de las **figuras 14** y **15** se puede observar que en los biodiesel de nutrioli, cacahuate, ricino, jatrofa, algodón, aceite usado (2010), aceite usado (2006), alga, soya (I), soya (II), soya (III), maíz (I) y maíz (II), el compuesto insaturado C18:2 predominó con un porcentaje igual o mayor al 50 % del total de los compuestos. Sin embargo en los biodiesel como el de oliva, girasol, aceite de cerdo y mezcla de origen animal, el ácido graso esterificado predominante fue el C18:1 con un porcentaje mayor al 50 %. En otros biodiesel como el de palma (I) se observó también un predominio del C16:0 (45 %) y en el aceite de res del C18:0 (40 %).

### 4.6.3 Análisis de conglomerados "cluster"

En la **figura 16**, se observa que las 20 muestras de biodiesel se encuentran separadas en 2 grandes grupos ("cluster A y B B) a una distancia aproximada de 3.4. El "cluster" A agrupa a los de origen animal y a los de cacahuate, oliva, alga, palma (I) y (II). Y en el B a los demás, todos de origen vegetal.

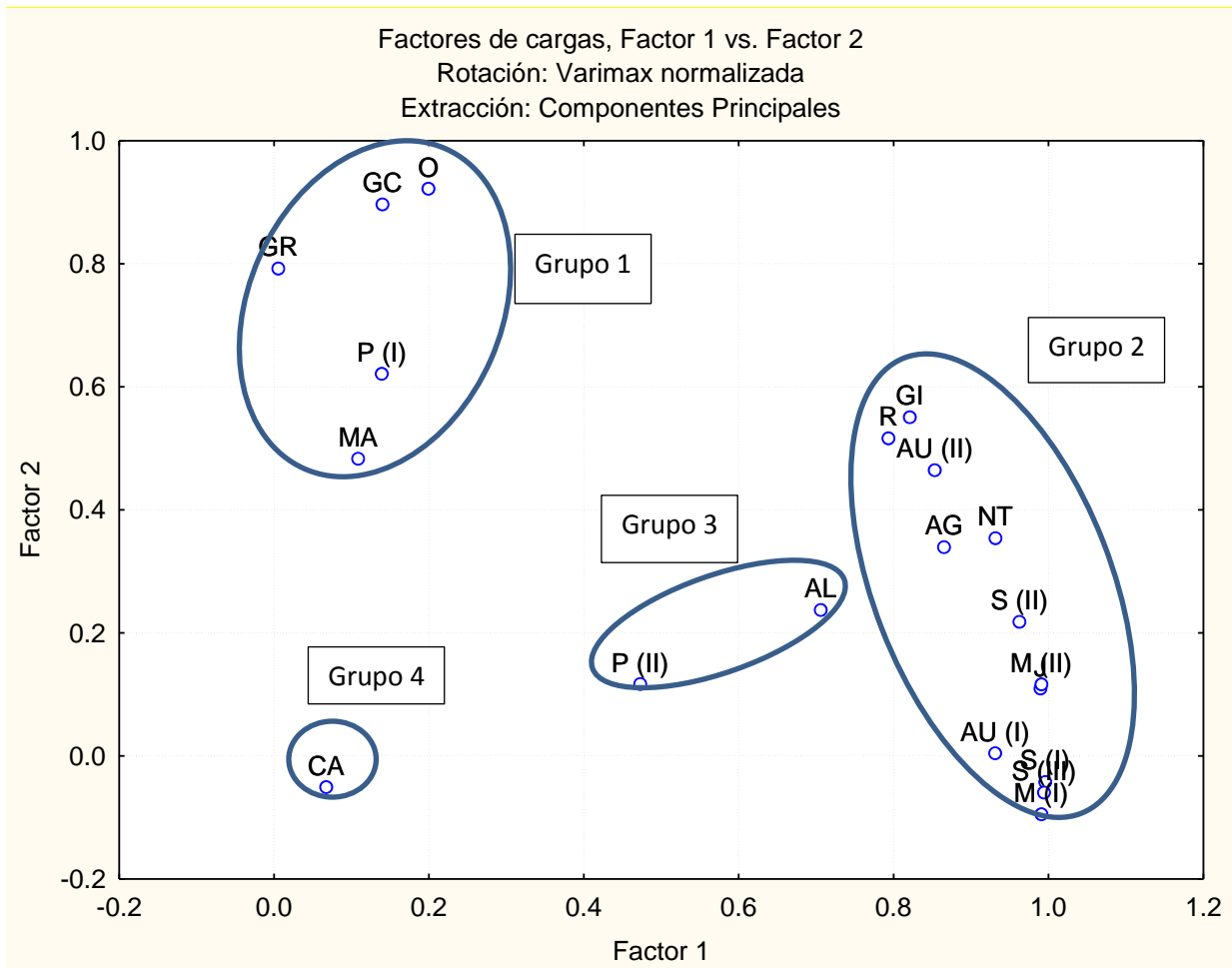


**Figura 16.** Dendrograma para los datos de las **tablas XXIX a XXXIII**. Biodiesel: Cacahuate (CA), oliva (O), grasa de cerdo (GC), gras res (GR), palma [P (I)], palma P [(II)], alga (AL), mezcla de origen animal (MA), nutrioli (NT), girasol (GI), algodón (AG), ricino (R), aceite usado [AU (I)], aceite usado [AU (II)], maíz [M (I)], maíz [M (II)], soya [S (I)], soya [S (II)], soya [S (III)] y jatrofa (J).

Dichas agrupaciones son el resultado de la similitud entre ellos, ya sea por la concentración, la composición o los dos factores en conjunto. Esto se explica con ayuda del análisis de componentes principales mostrado a continuación (**sección 1.6.4**).

#### 4.6.4 Análisis de componentes principales (ACP)

En el análisis de componentes principales (CP) (Factor 1 y 2) se propone la formación de 4 grupos distintos de biodiesel (**figura 17**). Dicha agrupación coincide con el análisis de cluster a una distancia aproximada de 0.8 mostrado en la **figura 16**. Con la diferencia de que en el ACP el biodiesel de Palma (II) y el de alga formarían un solo grupo y no en conjunto con el de mezcla de origen animal y el P (I) como se señala en el análisis de cluster.



**Figura 17.** Gráfico con respecto a los dos primeros componentes principales. Biodiesel: Cacahuete (CA), oliva (O), grasa de cerdo (GC), grasa de res (GR), palma [P (I)], palma P [(II)], alga (AL), mezcla de origen animal (MA), nutrioli (NT), girasol (GI), algodón (AG), ricino (R), aceite usado [AU (I)], aceite usado [AU (II)], maíz [M (I)], maíz [M (II)], soya [S (I)], soya [S (II)], soya [S (III)], jatrofa (J).

Estas agrupaciones se clasifican en 4 grupos de acuerdo a su composición química y concentración de dichos componentes.

Los biodiesel que conforman el grupo I, en su mayoría de origen animal, se caracterizan por ser el único grupo que no contiene el compuesto insaturado, C18:2. En este grupo los biodiesel grasa de cerdo y de res presentan casi el mismo orden de concentración en C10:0, C12:0, C16:0, C18:1 y C20:0, lo mismo sucede de entre el palma (I) y el de mezcla de origen animal (tablas **XXIX** a **XXXIII**). Los biodiesel de oliva (O) y mezcla de origen animal (MA) se encuentran ligeramente distanciados uno del otro, debido probablemente a que el MA es el biodiesel con mayor concentración de los compuestos con respecto a los demás biodiesel de éste grupo, y el de oliva, el biodiesel con menor concentración.

Por otra parte, los biodiesel que conforman el grupo 2 no presentan el éster saturado C18:0, pero sí el insaturado C18:2. Otro aspecto que los caracteriza es la ausencia del compuesto saturado C6:0 en la mayor parte de estos biodiesel, y la menor o nula concentración del C10:0, como se observa en el maíz (I) y (II) y en el de soya (I) y (III). Con este análisis podemos inferir que los aceites usados (2006) y (2010) fueron de origen vegetal.

Un caso particular es el grupo 3, conformado sólo por el de alga y palma (II). En dicho grupo se observa un ligero distanciamiento entre ellos, posiblemente debido a que el de alga no presenta los ésteres saturados C10:0 y C12:0, pero sí el de palma (II). Podríamos proponer que el de alga perteneciera al grupo 2, ya que no contiene al C10:0, sin embargo apoyados por el análisis de cluster y porque ambos biodiesel contienen el C6:0, se les consideró ser parte del mismo grupo.

El mayor distanciamiento del cacahuete (grupo 4) con respecto a los demás biodiesel, se atribuye a que es el único con menor concentración de C16:0 y C18:1 que son los que generalmente se encuentran en mayor concentración en la mayoría de los biodiesel. Y con mayor proporción de C22:0 y C24:0 que el resto de los biodiesel.

Cabe señalar que los biodiesel de Palma (I) y (II), a pesar de pertenecer a la misma especie, se encuentran en diferentes grupos (1 y 3), totalmente distanciados uno del otro. Esta variación de composición de ácidos grasos de la misma especie, podría atribuirse a su origen, a los métodos de cultivos o bien a las

condiciones climatológicas (Pereyra *et al.* 2009). Esto sugiere que dichos biodiesel a pesar que provenían de Monterrey por diferentes empresas, fueron cultivados muy probablemente en distintas regiones o bajo diferentes condiciones.

Con este supuesto se propone que los biodiesel de maíz (I) y (II) agrupados en el mismo grupo (2), posiblemente provengan de la misma region en Monterrey, de donde fueron otorgados dichos biodiesel, lo mismo ocurriría para los de soya (I), (II) y (III). Sin embargo, se necesitaría profundizar en el estudio de los biodiesel con la misma especie para adjudicarles una región en particular, ya que como se mencionó anteriormente la composición química de cada uno de los biodiesel depende en gran medida de factores climatológicos, tipos de suelos, temporada y métodos de cultivo.

La **tabla XXXIV**, muestra que los tres primeros componentes principales presentaron los "eigenvalores" más altos y concentraron el 66, 20 y 3.7 % de la varianza total. Esta tabla proporciona los factores de carga para tres factores usando la rotación de varimax. El primer factor tiene sus mayores "loadings" (cargas) en los biodiesel (variables) de jatrofa, aceite usado (I) y (II), soya (I), maíz (I) y (II), soya (III), alga, girasol, nutrioli y algodón (todos de origen vegetal). Para el factor 2 las variables con mayores loadings fueron los biodiesel de palma (I), grasa de res, grasa de cerdo y el de oliva (la mayoría de origen animal). Con respecto al factor 3 las variables con mayores cargas fueron los biodiesel de palma (I) y maíz.



**Tabla XXXVI.** Cargas de los factores (factor loadings) en el análisis de componentes principales con rotación varimax normalizada para los biodiesel, basada en las concentraciones de los ácidos grasos metilados.

|                             | <b>Factor - 1</b> | <b>Factor - 2</b> | <b>Factor - 3</b> |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>AU (I)</b>               | <b>0.93</b>       | 0.00              | 0.35              |
| <b>J</b>                    | <b>0.99</b>       | 0.11              | 0.08              |
| <b>S (I)</b>                | <b>1.00</b>       | -0.04             | 0.01              |
| <b>M (I)</b>                | <b>0.99</b>       | -0.09             | -0.02             |
| <b>P (I)</b>                | 0.14              | 0.62              | 0.76              |
| <b>M (II)</b>               | <b>0.99</b>       | 0.12              | 0.06              |
| <b>S (III)</b>              | <b>0.99</b>       | -0.06             | -0.02             |
| <b>MA</b>                   | 0.11              | 0.48              | <b>0.86</b>       |
| <b>AL</b>                   | <b>0.71</b>       | 0.24              | <b>0.66</b>       |
| <b>CA</b>                   | 0.07              | -0.05             | -0.29             |
| <b>P (II)</b>               | 0.47              | 0.12              | 0.87              |
| <b>AU (II)</b>              | <b>0.85</b>       | 0.46              | 0.22              |
| <b>GR</b>                   | 0.01              | <b>0.79</b>       | 0.14              |
| <b>GI</b>                   | <b>0.82</b>       | 0.55              | 0.05              |
| <b>GC</b>                   | 0.14              | <b>0.90</b>       | 0.42              |
| <b>NT</b>                   | <b>0.93</b>       | 0.35              | 0.04              |
| <b>AG</b>                   | <b>0.87</b>       | 0.34              | 0.37              |
| <b>O</b>                    | 0.20              | <b>0.92</b>       | 0.23              |
| <b>S (II)</b>               | 0.96              | 0.22              | 0.16              |
| <b>R</b>                    | 0.79              | 0.52              | 0.29              |
| <b>Varianzas explicadas</b> | 66.0 %            | 20.0 %            | 3.7 %             |

## 5. CONCLUSIONES

Se identificaron las principales familias orgánicas que integran a las muestras de diesel (~500 ppm), diesel bajo en azufre (~150-50 ppm) (DBA) y diesel ultra bajo en azufre (<30 ppm) (DUBA), de una mezcla B20 y de los biodiesel de soya III, maíz (II) y mezcla de origen animal, mediante el software AMDIS. Las familias principales que componen a los 3 tipos de diesel (diesel, DBA y DUBA) fueron alcanos, seguido de isoalcanos, cicloalcanos, monoaromáticos y diaromáticos. Mientras que los principales ésteres metilados de ácidos grasos en los biodiesel fueron C16:0, C18:0, C20:0, C22:0, C24:0 y C22:1. Por otra parte, en la mezcla B20 se presentaron solamente alcanos y ésteres metilados.

El porcentaje de las familias orgánicas en tipos diferentes de diesel y biodiesel, se determinó mediante el "software Chem Station". En los biodiesel (soya (III), maíz (II) y mezcla de origen animal), se observó un total predominio de los ésteres de ácidos grasos metilados. En el diesel (~500 ppm) y diesel bajo en azufre (~150-50 ppm), se encontró que los alcanos contribuyeron con ~ 60 %. Sin embargo en el diesel ultra bajo en azufre (<30 ppm) se observó que los aromáticos contaban con ~55 % del total de los compuestos. En el caso de B20, predominaron los grupos ésteres metilados saturados con ~ 50 % y los alcanos con ~ 25 %, lo que sugiere que esta mezcla correspondería más bien a una mezcla mayor a B20.

Se determinó la regresión lineal ponderada después de evaluar y deducir que las varianzas no fueron homocedásticas en la curva de calibración de los ésteres metilados.

Se demostró la linealidad del sistema en el intervalo de concentración a través de la evaluación de los coeficientes "r de Pearson" entre 0.995 (C16:1) y 1.000 (C24:0).

Los límites de detección instrumental se encontraron en el intervalo  $1.4 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  (C10:0) a  $13.4 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  (C12:0) presentes en la muestra. En los límites de cuantificación en el intervalo  $4.5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  (C10:0) a  $44.6 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  (C12:0).

Con los parámetros de la curva de calibración se concluyó que los ésteres de ácidos grasos con mayor concentración en la mayoría de los biodiesel fueron C16:0, C18:1

y C18:2 y en menor concentración C8:0, C12:0, C14:0, C20:1, C20:0, C22:0 y C24:0.

Los compuestos C18:2, C18:1, C16:0 y C18:0 predominaron con un porcentaje igual o mayor al 40 % del total de los compuestos en la mayoría de los biodiesel. Es importante mencionar que los resultados obtenidos varía su beneficio dependiendo del uso que se le dé.

El análisis de "cluster", clasificó las 20 muestras de biodiesel en 2 grandes grupos. Uno de origen animal, incluyendo además los de cacahuate, oliva, alga, palma (I) y (II) y el otro formado por el resto de los biodiesel de origen vegetal.

El análisis de componentes principales clasificó a las 20 muestras de biodiesel en 4 grupos principales de acuerdo a la distribución y concentración de los ésteres de ácidos grasos. El grupo 1, se formó en mayor parte por los de origen animal, caracterizados por la ausencia del C18:2. El grupo 2, de origen vegetal por presentar al C18:2 y la ausencia del C18:0. El grupo 3, también de origen vegetal se caracterizó por presentar el C6:0 y el último grupo representado sólo por el de cacahuate, se distinguió por una menor concentración de los C16:0 y C18:1.

Los tres primeros componentes principales presentaron los "eigenvalores" más altos y explicaron el 66, 20 y 3.7 % de la varianza total, respectivamente.

## **6. RECOMENDACIONES**

- Utilizar más estándares como el C15, C17, C18:3, C21:0, C26, también característicos de los biodiesel para evaluar su porcentaje en los biocombustibles.
- Optimizar la separación de los picos coeluidos mediante la cromatografía de gases bidimensional o la cromatografía preparativa.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Amador M. y Marriot P. J (2008). Quantification in comprehensive two-dimensional gas chromatography and a model of quantification based on select summed modulated peaks. *Journal of Chromatography*. 1184 (1-2), 323-340.
2. ASTM D975-06. Standard specification for diesel fuel oils. Pág. 1-4.
3. ASTM D6751-03. Standard specification for biodiesel (B100) blend stock for distillate fuels. Pág. 1-6
4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1995). Toxicological profile for fuel oils. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Pág. 9-18.
5. Briker Y., Ring Z., Iacchelli A., Mclean N., Rahimi P. M. y Fairbridge C. (2001). Diesel fuel analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-Paraffins, and Isoparaffins. *Energy & Fuels*. 15, 23-27.
6. Bünger J., Krahl J., Baum K. Schröder O., Müller M., Westphal G. Ruhnau P., Schulz T. G., Hallier E. (2000). Cytotoxic and mutagenic effects, particle size and concentration analysis of diesel engine emissions using biodiesel and petrol diesel as fuel. *Genotoxicity*. 74, 490-498.
7. Carey F.A. (2006). *Química orgánica*. 6ta. ed. Mc Graw Hill-Interamericana. México, pág. 540.
8. Darnoko D. y Cheryan M. (2000). Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *JAOCS* .77, 1263–1267.
9. D’Amato G, Liccardi G, D’Amato M, Cazzola M. (2002). Outdoor air pollution, climatic changes and allergic bronchial asthma. *Eur Respir J.*;20:763-76.
10. Demirbas A. (2002). Diesel fuel from vegetable oil via transesterification and soap pyrolysis. *Energy Sources*. 24, 835–841.
11. Demirbas A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Convers Manage* 44, 2093–2109.
12. Demirbas A. (2008). New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. *Energy Educ. Sci. Technol*. 21, 1–59.
13. Demirbas Ayhan. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy conversion and management*. 50, 14-34.
14. Gaines R.B, Fryinger G.S., Hendrick-smith M.S. y Stuart J.D. (1999). Oil spill source identification by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Environ. Sci. Technol*. 33, 2106-2112.
15. Ghadge S.V. y Raheman H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass Bioenergy*. 28, 601–605.
16. Grahame T. J., Schlesinger R. B. (2010). Cardiovascular health and particulate vehicular emissions: a critical evaluation of the evidence. *Air. Qual. Atmos. Health*. 3, 3-7.
17. Guerreiro L., Castanheiro J.E., Fonseca I.M., Martin-Aranda R.M., Ramos A.M. y Vital J. (2006). Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalized polymeric membranes. *Catal. Today*. 118, 166–171.

18. Haas M.J., Scott K.M., Alleman T.L., McCormick RL (2001). Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. *Energy Fuels*. 15:1207–12.
19. Jhonson W. W. y Richard A. J. (2007). *Applied Multivariate Statical Analysis*. Editorial Pearson Prentice Hall. 6ta Edición. Pág. 794.
20. Krahl J., Munack A., Bahadir M., Schumacher L. y Elser N. (1996). Review: Utilization of rapeseed oil, rapeseed oil methyl ester or diesel fuel: exhaust gas emissions and estimation of environmental effects. SAE. Paper. 962096.
21. Krahl J., Munack A., Schroder O., Stein H., Bungler J. (2003). Influence of biodiesel and different designed diesel fuels on the exhaust gas emissions and health effects. SAE paper. 2003-01-3199.
22. Kuusimäki L. Peltonen K., Mutanen P. y Kirsti S. (2003). Analysis of Particle and Vapour Phase PAHs from the Personal Air Samples of Bus Garage Workers Exposed to Diesel Exhaust. *Oxford Journals*. 47 (5), 389-398.
23. La Puerta M., Armas O. y Rodriguez J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Science direct*. 34, 198-223.
24. Last RJ, Kruger M, Durnholz M. (1995). Emissions and performance characteristics of a 4-stroke, direct injected diesel engine fueled with blends of biodiesel and low sulfur diesel fuel. SAE paper. 950054.
25. Ma F. y Hanna M.A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresour Technol*. 70, 1–15.
26. Markley KS. (1960). *Fatty acids—their chemistry, properties, production, and uses*. New York: Interscience Publishing Inc. 379
27. Marchetti J.M. Miguel U.V. y Errazu A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and sustainable Energy reviews*. 11, 1300-1311.
28. Marugasen A., Umarani C., Subramanian R. y Nedunchezian N. (2009). *Renewable and sustainable energy reviews*. 13, 653-662.
29. Miller J. N. y Miller J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª ed. Prentice Hall. Madrid. Pág. 278.
30. Mohibbe A. M., Waris A. y Nahar N. M. (2005). Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. 29, 293-302.
31. Muníve Colín Z. (2009). Estudio de ácidos grasos adsorbidos a las aeropartículas del suroeste de la ciudad de México. Pág. 54.
32. Nabi N., Akhter S. y Mhia Z. S. (2006). Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technol*. 97:372–8.
33. Peng Y.C., Lan C.H. y Dai Y.T. (2006). Speciation and quantification of vapor phases in soy biodiesel and waste cooking oil biodiesel. *Chemosphere*. 65, 2054-2062.
34. Pereyra G.A., Izquierdo N., Covi M., Nolasco S. M., Quiroz F. y Aguirrezábal L. A. N (2009). Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: A simulation study. *Biomass and Bionergu* 33, 459-468.
35. Peterson C.L. y Reece D.L. (1996). Emissions testing with blends of esters of rapeseed oil fuel with and without a catalytic converter. Edit. Society of Automotive Engineers. Pág. 12

36. Pitz W.J y Charles J.M. (2010). Recent progress in the development of diesel surrogate fuels. *Progress in energy and combustions science*. 1-21.
37. Sanchez D.D, Tsien A, Fleming J, Saxon A. (1997). Combined diesel exhaust particulate and ragweed allergen challenge markedly enhances human in vivo nasal ragweed specific IgE and skews cytokine production to a T helper cell 2-type pattern. *J. Immunol.* 158, 2406-13.
38. Schuchardt U., Ricardo Sercheli R. y Vargas R.M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *J Brazil Chem Soc.* 9, 199–210.
39. Seeley J. V., Seeley S., Libby K. y D. McCurry. (2007). Analysis of biodiesel/petroleum diesel blends with comprehensive two- dimensional gas chromatography. *J. of Chromatography Sciencie.* 45, 650-656.
40. Sharma Y. C. y Singh B. (2008). Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel.* 67, 1740–1742.
41. Shah S., Sharma S., Gupta M.N. (2004). Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of jatropha oil. *Energy Fuels.* 18, 154–159.
42. Shay EG. (1993). Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. *BiomassBioenergy.* 4, 227–242.
43. Singh S.P y Singh D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their ester as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable energy reviews.* 14, 200-216.
44. Srivastava A. y Prasad R., (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renew. Sust. Energy Rev.* 4, 111–133.
45. Srivastava P. K. y Verma M. (2008). Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy. *Fuel.* 87, 1673–1677.
46. Sonntag NOV. Structure and composition of fats and oils. In: Swern D, editor. 4th ed., *Bailey's industrial oil and fat products*, vol. 1, 4ta ed. New York: John Wiley and Sons; 1979. pág. 1.
47. Steinberg D. (2002) Atherogenesis in perspective: Hypercholesterolemia and inflammation as partners in crime. *Nat Med* 8. 11, 1211–1217
48. Riddle S.G., Jakober C.A., Robert M.A., Cahill T.M., Charles M.J. y Kleeman M.J., (2007). Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles. *Atmospheric Environment.* 41, 8658 –8668.
49. Rule D.C. (1997). Direct transesterification of total fatty acids of adipose tissue, and of freeze dried muscle and liver with boron-trifluoride in methanol. *Meat Sci.* 46, 23–32.
- 50.
51. Tiwari A.K., Kumar A. y Raheman H. (2007). Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass Bioenergy.* 31, 569–75.
- Tyson K.S., Bozell J., Wallace R., Petersen E. y Moens L. (2004). *Biomass Oil Analysis: Research Needs and Recommendations*. National Renewable Energy Laboratory. Pág. 90.
52. Tyson y R.L. (2006). *Biodiesel Handling Use and Guidelines*. 3ª ed. National Renewable Energy Laboratory. Pág. 54
53. UNE EN-590:2004. *Automotive fuels—diesel—requirements and test methods*. Pág. 1-2.

54. UNE EN-14214:2003. Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines—requirements and test methods. Pág. 1-22
55. Wang W. G., Lyons D. W., Clark N. N., Gautam M, Norton P. M. (2000). Emissions from nine heavy trucks fuelled by diesel and biodiesel blend without engine modification. *Environ Sci Technol.* 34(6): 933–9.
56. Wang Y., Ou S., Liu P. y Zhang Z. (2007). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process. *Energy Convers. Manage.* 48, 184–188.
57. Yang K. (2004). *Multivariate statical Methods.* Mc Graw Hill. 1 edición. Pag. 265