



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

“Desarrollo de un programa de cómputo para la estimación de propiedades fisicoquímicas del biodiesel”

Tesis que presenta:

I.Q. Giovanni Escobar Gómez

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, Marzo del 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco inmensamente a mi director de tesis el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por su apoyo moral y académico en el desarrollo de mis estudios de posgrado.

A mis asesores, el Dr. Luis Felipe Barahona Pérez y el Dr. Manuel Flota Bañuelos por sus observaciones y contribuciones hechas a lo largo de mi trabajo de tesis.

A mis revisores, el Dr. Manuel Aguilar Vega y el Dr. Julio Sacramento Rivero por las revisiones hechas a mi trabajo de tesis.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., por permitirme y darme las facilidades de poder realizar mis estudios de posgrado.

Agradezco a mi familia y a mi novia por su apoyo invaluable en todo este tiempo que realice mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para mis estudios de posgrado.

A mis compañeros de posgrado: Emy Huichín, Ruby Chable, Edgar Olguín, Silvano Chalé, Marco Aurelio Ramírez y Patricia Aguilar por su amistad y experiencias compartidas.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS PARTICULARES.....	3
CAPÍTULO 1	4
ANTECEDENTES	4
1.1. Propiedades seleccionadas del Biodiesel.	6
1.1.1. Densidad.....	6
1.1.2. Viscosidad	10
1.1.3. Número de Cetano (NC)	14
1.1.4. Calor de Combustión	17
1.1.5. Estabilidad a la Oxidación (OSI).....	19
1.1.6. Punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP).	20
1.1.7. Índice de Yodo (IV).	22
1.1.8. Punto de Inflamación (FP °C).....	23
CAPÍTULO 2	24
METODOLOGÍA.....	24
2.1. Base de datos de las propiedades de los ésteres metílicos (FAMES) más comunes en el biodiesel.....	24
2.2. Valoración y selección de correlaciones y métodos para el cálculo de propiedades del biodiesel.....	26
2.3. Cálculo de la incertidumbre de los métodos seleccionados.	27
2.4. Efecto del perfil de ácidos grasos sobre la calidad del biodiesel.	28
CAPÍTULO 3	29
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
3.1 Base de datos de la densidad a 15°C de los FAMES	30
3.1.1. Cálculo de la densidad a 15°C del biodiesel.....	35
3.2 Base de datos de viscosidad cinemática de los FAMES a 40°C.....	38
3.2.1. Cálculo de la viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.	43

3.3. Base de datos de números de Cetano de los FAMES.....	46
3.3.1. Modelos para calcular el número de cetano de los FAMES	47
3.3.1.1. Modelo de Ramírez-Verduzco.	47
3.3.1.2. Modelo de Lapuerta.....	49
3.3.1.3. Ajuste con correlación propuesta.	50
3.3.2. Número de cetano del biodiesel.	52
3.4. Base de Datos de Calor de Combustión de los FAMES.....	55
3.4.1. Calor de combustión para el biodiesel.....	56
3.5. Valoración de los métodos para calcular el Punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) del biodiesel.....	59
3.6. Estabilidad a la Oxidación (OSI).	64
3.7. Índice de Yodo.....	69
3.8. Punto de inflamación (FP).....	71
3.9. Desarrollo del programa de cómputo para la estimación de las propiedades del biodiesel.....	76
3.10. Efecto del perfil de ácidos grasos en las propiedades y en la calidad del biodiesel.	78
3.10.1 Perfil de ácidos grasos de biodieseles que cumplen con las propiedades evaluadas y tienen CFPP<0°C.....	78
CONCLUSIONES.....	90
PERSPECTIVAS	92
REFERENCIAS	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Norma ASTM D 6751 para biodiesel.	4
Tabla 2. Norma EN 14214 para biodiesel	5
Tabla 3. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) considerados en este trabajo.	29
Tabla 4. Densidad a 15°C de FAMES	30
Tabla 5. Perfil de ésteres de biodieseles en porcentaje peso, así como densidad experimental y calculada por el método propuesto en este trabajo.	36
Tabla 6. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con métodos tomados de la literatura para calcular la densidad a 15°C del biodiesel.	37
Tabla 7. Viscosidad cinemática a 40°C de los FAMES considerados en este trabajo.	39
Tabla 8. Constantes para la Ecuación (58) calculadas para el C20:0, C22:0 y C24:0.	41
Tabla 9. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como viscosidad cinemática a 40°C, experimental y calculada con el método propuesto en este trabajo.	44
Tabla 10. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con métodos de la literatura para calcular la viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.	45
Tabla 11. Número de cetano de los FAMES del biodiesel considerados en este trabajo.	47
Tabla 12. Comparación entre los NC y los errores obtenidos con la ecuación propuesta en este trabajo y con modelos reportados en la literatura que fueron evaluados.	48
Tabla 13. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como NC experimental y calculado con el método propuesto.	52
Tabla 14. Comparación de errores obtenidos por el método propuesto y los métodos de la literatura evaluados para calcular el NC del biodiesel.	54
Tabla 15. Calor de combustión de los FAMES considerados en este trabajo. Datos tomados de [29].	56
Tabla 16. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como, el HHV experimental y calculado.	57
Tabla 17. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con los métodos de la literatura evaluados para calcular el HHV del biodiesel.	58
Tabla 18. Composición de 40 biodieseles y mezclas de biodieseles, así como sus valores de CFPP (°C) reportados en la literatura.	60
Tabla 19. CFPP experimental y calculado para 40 biodieseles a partir de diferentes métodos de la literatura y el método propuesto en este trabajo (ecuación 62).	62
Tabla 20. Composición de 40 biodieseles y mezclas de biodieseles y sus respectivos valores de OSI tomados de reportes de la literatura.	64
Tabla 21. OSI experimental y calculada para 40 biodieseles mediante diferentes métodos de la literatura y por el método propuesto en este trabajo.	67
Tabla 22. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como el IV experimental y el calculado por la ec. (43) de Knothe <i>et al.</i> [39]	70

Tabla 23. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como FP experimental reportado en la literatura.....	72
Tabla 24. FP experimental y calculado para 40 biodieseles por métodos de la literatura y el método de Pinzi optimizado en este trabajo.....	74
Tabla 25. Propiedades consideradas para 115 biodieseles y los estándares correspondientes permitidos por las normas ASTM D6751 y EN 14214	78
Tabla 26. Frecuencias de ocurrencia de la cantidad de ésteres monoinsaturados en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas, y tienen un CFPP menor a 0°C.....	81
Tabla 27. Frecuencias de la cantidad (%) de poli-insaturados en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y con CFPP<0°C.	82
Tabla 28. Frecuencias de la cantidad (%) de saturados de cadena larga en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C.	83
Tabla 29. Frecuencias de la cantidad (%) de saturados de cadena corta en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen CFPP<0°C.....	84
Tabla 30. Intervalos de concentraciones (%) de los diferentes grupos de FAMEs para los 115 biodieseles.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Densidad (g/cm^3) de biodieseles con diferentes concentraciones de C18:0-C24:0 en función de la temperatura.	32
Figura 3.2: Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido esteárico (C18:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	33
Figura 3.3. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido araquídico (C20:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	34
Figura 3.4. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido behénico (C22:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	34
Figura 3.5. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido lignocérico (C24:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	35
Figura 3.6. Comparación entre la densidad experimental y calculada con el método seleccionado (regla de mezcla ideal) para 40 biodieseles. Se muestran también las incertidumbres calculadas y experimentales.	38
Figura 3.7. Viscosidad cinemática (mm^2/s) de biodieseles a diferentes temperaturas.	40
Figura 3.8. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido araquídico (C20:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	41
Figura 3.9. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido behénico (C22:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	42
Figura 3.10. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido lignocérico (C24:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].	43
Figura 3.11. Comparación entre la viscosidad cinemática experimental y calculada con el método propuesto para 40 biodieseles. Se muestran también las incertidumbres calculadas y experimentales.	46
Figura 3.12. Modelo de Ramírez-V. y NC experimentales (Tabla 11) de los FAMEs considerados en este trabajo.	48
Figura 3.13. Modelo de Lapuerta y NC experimentales de los FAMEs considerados en este trabajo.	49
Figura 3.14. Ajuste hecho con la ecuación propuesta (ecuación 63) y NC experimentales de la Tabla 11.	50
Figura 3.15. Comparación entre NC experimental y calculado con el método propuesto en este trabajo para 40 biodieseles.	55
Figura 3.16. Comparación entre HHV experimental y calculado con el método propuesto en este trabajo para 40 biodieseles.	59
Figura 3.17 CFPP ($^\circ\text{C}$) experimental de 40 biodieseles en función de la cantidad (%) de saturados de cadena larga (C ₁₆ -C ₂₄).	61
Figura 3.18. Comparación entre el CFPP experimental y el calculado por la correlación propuesta (ec. 64) para 40 biodieseles.	63
Figura 3.19. OSI experimental en función de la cantidad (%) de FAMEs poli-insaturados del biodiesel.	65
Figura 3.20. Comparación entre la OSI experimental y la calculada por la correlación propuesta (ec. 66) para 40 biodieseles.	68

Figura 3.21. Comparación entre el IV experimental y calculado con la ec. (43) de Knothe <i>et al.</i> [39] para 40 biodieseles	71
Figura 3.22. Comparación entre el FP experimental y el calculado (correlación de Pinzi optimizada, ec. 67) para 40 biodieseles	75
Figura 3.23. Interfaz gráfica de usuario del programa de cómputo para calcular las propiedades del biodiesel.	76
Figura 3.24. Diagrama de flujo del código para el programa desarrollado en este trabajo.	77
Figura 3.25. Biodieseles que cumplen con las propiedades estudiadas y consideradas en las normas ASTM D6751 y EN 14214, y tienen un CFPP menor a 0°C	79
Figura 3.26. Concentración (%) de ésteres monoinsaturados presentes en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas, y tienen un CFPP menor a 0°C.....	80
Figura 3.27. Concentración (%) poli-insaturados en los 24 biodieseles que cumplen ambas normas para las propiedades evaluadas y tiene un CFPP menor a 0°C.	81
Figura 3.28. Concentración (%) de FAMEs saturados de cadena larga (C ₁₆ -C ₂₄) de los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C	82
Figura 3.29. Concentración (%) de FAMEs saturados de cadena corta (C ₆ -C ₁₄) de los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C	83
Figura 3. 30. Biodieseles con CFPP<0°C, pero que no cumplen con la OSI, IV y/o NC para al menos una de las normas EN 14214 y ASTM D6751.	86
Figura 3. 31. Biodieseles cuyo CFPP es mayor a 0°C, y algunos de los cuales tampoco cumplen con la viscosidad y densidad para la norma EN 14 214.....	87

RESUMEN

La demanda de fuentes de energía para satisfacer las necesidades humanas es el mayor reto al que se enfrenta la sociedad actualmente. Debido a esto, se ha puesto mucho énfasis en el estudio de diferentes biocombustibles tales como el biodiesel, así como en la determinación de las propiedades que definen su calidad como combustible. En el presente trabajo se elaboraron bases de datos experimentales de algunas de las principales propiedades de los ésteres metílicos individuales más comunes en el biodiesel, y se aplicaron diferentes correlaciones reportadas en la literatura y otras propuestas en este trabajo, para calcular las propiedades de los ésteres y del biodiesel. Posteriormente se determinó la precisión de los métodos seleccionados, para ello se tomaron datos de la literatura de composición y propiedades de diferentes tipos de biodiesel y los valores de estas propiedades se compararon contra los valores calculados mediante los métodos propuestos en el presente estudio. Las propiedades del biodiesel estudiadas en este trabajo fueron: densidad a 15°C, viscosidad cinemática a 40°C, calor de combustión, número de cetano, punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP), estabilidad a la oxidación (OSI), índice de Yodo (IV) y punto de inflamación (FP). La densidad es la propiedad que se predice con mayor precisión, con una desviación media absoluta (AAD) de 0.3%, mientras que el CFPP es la propiedad que presentó mayor error en su cálculo, con un AAD de 18.1%. Por otra parte, se hizo una recopilación de datos de 115 biodieseles diferentes cuya composición fue tomada de la literatura, se calcularon sus propiedades y se encontraron relaciones importantes entre su composición y el valor de sus propiedades tomando como referencia las normas americana y europea para el biodiesel. Se encontró que la calidad de un biodiesel depende de forma directa de las siguientes variables: concentración de ésteres metílicos saturados de cadena larga (C_{16} - C_{24}), concentración de saturados de cadena corta (C_4 a C_{14}) concentración de monoinsaturados y concentración de poli-insaturados. Finalmente, se desarrolló y validó un programa de cómputo en donde se implementaron los métodos seleccionados.

ABSTRACT

The demand for energy supply to satisfy human needs is the biggest challenge that the society faces currently. Hence, a lot of research is being performed on different biofuels like biodiesel, as well as on the determination of its properties that define its quality as fuel. In the present work, experimental databases of some the main properties of individual FAMEs of biodiesel were elaborated. Additionally, different correlations reported in the literature and another proposed in this work were applied to calculate the FAMEs and biodiesel properties. Thereafter, the precision of the selected correlations were evaluated, for that, data on the composition and properties of different types of biodiesel were taken from the literature, and the values of these properties were compared with the values calculated by using the methods proposed in this study. The properties of biodiesel studied in this work were: density at 15°C, kinematic viscosity at 40°C, heat of combustion, cetane number, cold filter plugging point (CFPP), oxidation stability index (OSI), iodine value (IV) and the flash point (FP). Density is the property that was predicted with the highest accuracy, with an average absolute deviation (AAD) of 0.3%, while the CFPP was the property with the highest error in its calculation, with an ADD of 18.1%. Moreover, data on the composition of 115 different biodiesels was gathered from the literature. The properties of these biodiesels were calculated and important relationships between composition and property values were found, taking the American and European biodiesel standards as a reference. It was found that the quality of a biodiesel depends on the following variables: concentration of saturated long chain-methyl esters of (C₁₆-C₂₄), concentration of saturated short chain-methyl esters of (C₄-C₁₄), concentration of monounsaturated methyl esters, and concentration poly-unsaturated ones. Finally, the selected methods were implemented in a computer program to predict the biodiesel properties.

INTRODUCCIÓN

La demanda de energía y de servicios, con miras al desarrollo social y económico y a la mejora del bienestar y la salud de las personas, va en aumento. Todas las sociedades necesitan de servicios energéticos para cubrir las necesidades humanas básicas (por ejemplo, alumbrado, cocina, ambientación, movilidad y comunicación) y para los procesos productivos. Desde 1850, aproximadamente, la utilización de combustibles de origen fósil (carbón, petróleo y gas) en todo el mundo ha aumentado hasta convertirse en el suministro de energía predominante, situación que ha dado lugar a un rápido aumento de las emisiones del dióxido de carbono (CO_2) [1]. Debido a esto, se ha puesto mucho énfasis en el estudio de los biocombustibles, entre ellos el biodiesel.

Uno de los aspectos bajo estudio tiene que ver con la composición que debe tener el biodiesel para que éste sea apto para emplearse como combustible alternativo al diésel de petróleo. De acuerdo con esto, en el presente trabajo se seleccionaron metodologías de cálculo de las propiedades del biodiesel, ya sea reportadas en la literatura o propuestas en este trabajo, y posteriormente se implementaron en un programa de cómputo, con el cual es posible predecir algunas de las principales propiedades del biodiesel, a partir de su composición de ésteres metílicos de ácidos grasos.

En la primera etapa de este trabajo se elaboraron bases de datos experimentales de algunas de las principales propiedades de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs, por sus siglas en inglés), comúnmente presentes en el biodiesel. Se hizo una revisión detallada de reportes de la literatura de las siguientes propiedades: densidad a 15°C , viscosidad cinemática a 40°C , número de cetano, calor de combustión, punto de obstrucción del filtro en frío o CFPP, estabilidad a la oxidación, índice de yodo y punto de inflamación.

De los datos encontrados en la literatura, se seleccionaron siempre que esto fuera posible, aquellos que reportaron más información y por lo tanto dan mayor certeza. De esta manera, se consideraron datos para los cuales se reportó por ejemplo, el grado de pureza de los reactivos, el método usado para su estimación y algún tipo de análisis

estadístico relacionado con la precisión del dato reportado. Los datos de los FAMEs que no se encontraron en la literatura se estimaron mediante el uso de correlaciones y/o realizando extrapolaciones a partir de los datos disponibles y así poder completar las bases de datos.

Empleando la información experimental de los FAMEs individuales y algunas correlaciones reportadas en la literatura, se calculó la densidad a 15°C, la viscosidad cinemática a 40°C, el número de cetano, el calor de combustión, el CFPP, la estabilidad a la oxidación, el índice de lodo y el punto de inflamación para varios tipos de biodiesel, cuya composición y propiedades fueron tomadas de reportes de la literatura.

Finalmente, a fin de valorar la capacidad predictiva de los métodos empleados, se hizo la comparación entre los datos experimentales reportados en la literatura, y los datos calculados para las propiedades de un número importante biodieseles. Para ello se estimó la Desviación Media Absoluta (AAD), la Desviación Media Relativa (ARD), el Error Medio Absoluto (EMA) y la raíz del error medio cuadrático (RMSE) como medida de los errores obtenidos en la predicción, así como el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r) y el coeficiente de determinación (R^2) como una medida de la precisión de los métodos empleados.

HIPÓTESIS

Empleando correlaciones y datos experimentales de propiedades de ésteres metílicos puros, es posible predecir con un error aceptable ($AAD < \sim 5\%$) algunas de las propiedades más importantes del biodiesel en términos de su calidad como combustible.

OBJETIVO GENERAL

Seleccionar métodos para estimar con un error aceptable algunas de las propiedades fisicoquímicas de mayor interés en el biodiesel e implementarlos en un programa de cómputo, así como analizar el efecto del perfil de ácidos grasos en la calidad del biodiesel.

OBJETIVOS PARTICULARES

- 1.- Crear bases de datos experimentales de propiedades reportadas de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs), relativas a su calidad como combustible, mismas que pueden estar reguladas o no, en normas específicas para biodiesel.
- 2.- Seleccionar correlaciones para estimar las propiedades de ésteres metílicos puros, así como las del biodiesel, cuando no se disponga de datos experimentales o bien, si no se encuentra alguna correlación apropiada, proponer una nueva correlación.
- 3.- Implementar los métodos seleccionados en un algoritmo de cómputo para calcular propiedades del biodiesel, a partir de su composición de FAMEs.
- 4.- Validar las ecuaciones empleadas y el programa desarrollado, comparando los valores calculados con el programa, contra datos reportados en la literatura para diferentes biodieseles.
- 5.- Empleando los métodos seleccionados, analizar el efecto del perfil de ácidos grasos sobre la calidad del biodiesel obtenido con base en las propiedades estudiadas.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

El biodiesel se define por la norma ASTM como un combustible compuesto por ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, designado como B100 [2]. Las ventajas del biodiesel como combustible diésel son: su fácil portabilidad, disponibilidad, fácil renovación, mayor eficiencia de combustión, menor contenido de azufre y contenido aromático, mayor alto número de cetano, mayor biodegradabilidad, mayor punto de inflamación y lubricidad [2].

Entre sus desventajas están su alta viscosidad, alto punto de enturbiamiento y de fluidez, lo que con lleva a problemas con el arranque de los motores en frío, mayor costo de producción y problemas de compatibilidad [2].

Debido a las desventajas que presenta el biodiesel, no es usado en su estado puro (B100), sino que se suele mezclar con el diésel de petróleo. Sin embargo, antes de ser mezclado con diésel de petróleo debe cumplir con ciertas especificaciones, las cuales se encuentran indicadas en diferentes normas, tales como la norma Americana, ASTM D 6751 y la Europea EN 14214 [3], cuyas especificaciones se indican en las Tablas 1 y 2 respectivamente.

Tabla 1. Algunas de las principales propiedades consideradas en la norma ASTM D 6751 para biodiesel.

Propiedad	Método	Límites	Unidades
Punto inflamación	D93	Min. 93	°C
Viscosidad cinemática 40°C	D445	Min. 1.9	mm ² /s
		Max. 6.0	
Número de cetano	D613	Min. 47	
Punto de nube	D6751	Reportado	°C
CFPP	D6751	Reportado	°C
Estabilidad a la oxidación	D 6751	Min. 3	Horas
Agua y Sedimentos	D 2709	Max. 0.050	% volumen
Cenizas sulfatadas	D 874	Max. 0.020	% masa
Contenido de metanol	D 93	Max. 0.2	% volumen
Índice de acidez.	D 664	Max. 0.50	mg KOH/g
Glicerina total.	D 6584	Max. 0.240	% masa
Sulfuros	D 5453	Max. 0.0015	% masa

Tabla 2. Algunas de las principales propiedades consideradas en la norma EN 14214 para biodiesel

Propiedad	Método	Limites	Unidades
Densidad a 15°C	EN ISO 12185	Min. 0.860	g/cm ³
		Max. 0.900	
Viscosidad cinemática 40°C	EN ISO 3104	Min. 3.5	mm ² /s
	EN ISO 3105	Max. 5.0	
Punto de inflamación	EN ISO 3679	>101	°C
Número de cetano	EN ISO 5165	Min.51	
Estabilidad a la Oxidación.	EN ISO 14112	Min.6.0	Horas
CFPP	EN 116	Reportado	°C
Contenido de Ca+ Mg	EN 14538	Max. 5	ppm
Contenido de K + Na	EN 14538	Max. 5	ppm
Contenido de metanol	EN 14110	Max. 0.2	% volumen
Índice de acidez	EN 14104	Max.0.50	mg KOH/g
Contenido de agua	EN ISO 12937	Max.500	mg/kg
Índice de yodo	EN 14111	Max.120	g I ₂ /100g
Glicerina Total	EN 14105	Max.0.25	% masa

La ASTM D6751 se basa en las propiedades físicas y químicas necesarias para la operación del motor diésel de forma segura y satisfactoria, no se basa en las materias primas específicas o el proceso de fabricación utilizado para producir el biodiesel. Estas especificaciones están destinadas a garantizar la calidad del biodiesel para ser utilizado posteriormente en una mezcla al 20% o un porcentaje menor, con el diésel de petróleo. Es decir, cualquier biodiesel utilizado en Estados Unidos, para mezclarse debe cumplir con la norma ASTM D6751 antes de ser mezclado [3].

La norma EN 14214 es más restrictiva y sólo se aplica a los ésteres de alquilo elaborados con metanol, es decir, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) para motores diésel. En contraste con la norma ASTM D 6751, la norma EN 14214 establece que el B100 que cumpla con esta norma, puede ser empleado sin ser mezclado en un motor diésel (siempre y cuando el motor haya sido adaptado para funcionar con B100) o mezclado con diésel para producir una mezcla de conformidad con la norma EN 590, para las especificaciones del combustible diésel en Europa [3].

Si bien hay mucho trabajo realizado en el diseño de procesos de producción de biodiesel a partir de diversos aceites vegetales u otras materias primas, aún hay una importante escasez de datos experimentales, así como de modelos de predicción de las propiedades del biodiesel. Algunas herramientas de simulación como el Aspen Plus y HYSYS permiten calcular algunas propiedades del biodiesel y de los ésteres metílicos, incluyendo su densidad, viscosidad, temperatura, presión, volumen crítico, factor acéntrico, así como la temperatura normal de ebullición, capacidad calorífica y entalpia de formación. Su procesamiento puede emplear datos termodinámicos necesarios para una caracterización de los aceites. Sin embargo, ciertas propiedades como el CFPP, estabilidad a la oxidación, número de cetano e índice de yodo no son calculadas por estas herramientas de simulación. De hecho, las herramientas de simulación referidas utilizan en algunos casos correlaciones obtenidas por un número limitado de puntos. Sin embargo, existe el inconveniente de que los datos experimentales disponibles en la literatura aún son escasos y por otra parte, no todos tienen acceso a estos simuladores, cuyas licencias suelen ser costosas y requieren de cierto entrenamiento para poder aplicarlos [3].

1.1. Propiedades seleccionadas del Biodiesel.

1.1.1. Densidad

La importancia de la densidad es relevante debido a que los sistemas de bombas e inyectores deben entregar la cantidad de combustible ajustada con precisión para proporcionar una combustión adecuada [4].

La norma ASTM no regula la densidad para el biodiesel, sin embargo la norma europea EN ISO 12185 establece como límite inferior 0.860 g/cm³ y como límite máximo 0.900 g/cm³ (Tabla 2). En general, las densidades de los combustibles de biodiesel son un poco más altas que las del diésel de petróleo.

De acuerdo a la literatura, la densidad de los FAMEs disminuye al aumentar la longitud de la cadena alifática, y aumenta con el grado de insaturación de los FAMEs [4].

Varios métodos se han propuesto en la literatura para predecir la densidad tanto de FAMEs individuales, como del biodiesel. Pratas *et al.* [4] estudiaron la densidad de 7 FAMEs, entre los cuales están compuestos poli-insaturados de 18 carbonos, monoinsaturados de 16, 20 y 22 carbonos, y saturados de cadena larga de 16, 18, 20, 22 y 24 carbonos. Estos autores midieron experimentalmente la densidad de los FAMEs a varias temperaturas, y mediante un ajuste a una línea recta propusieron la ecuación (1) para determinar la densidad de los 7 FAMEs individuales en función de la temperatura.

$$\rho_i \left[\frac{k}{m^3} \right] = b * T[K] + a \quad (1)$$

En la ecuación (1), b y a son constantes determinadas a partir del ajuste para cada FAME, en tanto que T es la temperatura en Kelvin y ρ_i es la densidad calculada para el FAME. Los autores reportaron AADs de entre 0.003 y 0.24% para los 7 FAMEs usando 102 datos experimentales a varias temperaturas entre 278.15 y 373.15 K.

Para la determinación de la densidad de una mezcla de FAMEs (biodiesel), es importante considerar que el biodiesel es un líquido no asociado, es decir, es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, cuya estructura química es similar. Debido a esta similitud, los componentes en una mezcla se comportan de la manera como lo haría un componente individual. Es decir, en general puede asumirse que tiene el comportamiento de una mezcla ideal [5].

Por esta razón, para calcular la densidad de 10 biodieseles a partir de la densidad de los FAMEs presentes en él, Pratas *et al.* [5] usaron la regla de mezclado ideal o regla de Kay dada por la ecuación (2), en la cual x_i es la fracción masa de cada compuesto en la mezcla, ρ_i es la densidad (g/cm³) a 15°C de cada FAME y ρ_B es la densidad (g/cm³) del biodiesel. La desviación media relativa (ARD) reportada por los autores fue de 0.337% en

el cálculo de la densidad (g/cm^3) de los 10 biodieseles usando 174 datos experimentales a temperaturas que van desde los 278.15 a los 363.15 K.

$$\rho_B = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \rho_i \quad (2)$$

La ecuación 2 asume que los volúmenes excedentes en la mezcla son insignificantes [5], lo cual puede introducir un error importante para muchos fluidos reales, cuando están formados por compuestos de diferentes familias, en cuyo caso los volúmenes excedentes no son despreciables. Sin embargo, como se dijo antes el biodiesel es una mezcla simple, que se compone en la mayoría de los casos, de alrededor de 10 ésteres de ácidos grasos y todos son de la misma familia, y en consecuencia, los volúmenes de exceso son despreciables [5].

En otro reporte, Liew *et al.* [6] usando 75 datos experimentales, determinaron la densidad de los ésteres metílicos de los ácidos hexanoico, heptanoico, octanoico, decanoico y dodecanoico a temperaturas entre 10 y 40°C, de acuerdo a los procedimientos de la norma EN14214. Adicionalmente, propusieron la siguiente ecuación para relacionar la densidad con la temperatura (K), obtenida mediante un análisis de regresión simple:

$$\rho_i = k + I T(K) \quad (3)$$

donde k e I son constantes para cada FAME, T es la temperatura (K) y ρ_i es la densidad (g/cm^3). Estos autores obtuvieron un error relativo promedio de 0.1% en el cálculo de la densidad (g/cm^3) de los 5 ésteres, usando 75 datos experimentales.

Por otra parte, Demirbas [7] relacionó la densidad con la viscosidad de 14 biodieseles, con lo que propuso la ecuación (4) para calcular la densidad del biodiesel en función de la viscosidad:

$$\rho_B = \frac{\mu_B^{-0.7}}{-1.1} \quad (4)$$

donde ρ_B es la densidad del biodiesel (g/cm^3), y μ_B es viscosidad cinemática (mm^2/s) del biodiesel. El autor reporta un coeficiente de regresión (r) de 0.9902 para los 14 biodieseles de un total de 28 datos experimentales.

Baroutian *et al.* [8] estudiaron la densidad de los biodieseles de palma y *jatropha* a varias temperaturas entre 293.15 y 358.15 K, con lo que, propusieron las siguientes ecuaciones:

$$\rho_{B_1} = 1.086 - 0.000730 \cdot T(K) \quad (5)$$

$$\rho_{B_{ha}} = 1.095 - 0.000744 \cdot T(K) \quad (6)$$

donde ρ_{B_1} y $\rho_{B_{ha}}$ son la densidad (g/cm³) del biodiesel de palma y *jatropha* respectivamente, en tanto que T es la temperatura en K. Los autores reportaron una R^2 de 1.0 para cada ecuación de un total de 28 datos experimentales a temperaturas entre 293.15 y 358.15 K.

Ramírez-Verduzco *et al.* [9] tomaron datos experimentales reportados en la literatura de la densidad de 13 FAMEs para obtener la ecuación (7) la cual relaciona la masa molecular y el número de insaturaciones de cada compuesto, con la densidad de los ésteres alquílicos que forman el biodiesel.

$$\rho_i = 0.8463 + \frac{4.9}{PM_i} + 0.0118 \cdot N \quad (7)$$

donde PM_i es la masa molecular (g/mol), N es el número de insaturaciones y ρ_i es la densidad (g/cm³) de cada compuesto. Los autores obtuvieron una AAD de 0.11% en el cálculo de la densidad de los 13 FAMEs usando 36 datos experimentales a temperaturas entre 283.15 y 373.15 K.

En el mismo estudio, Ramírez-Verduzco *et al.* [9] calcularon la densidad de 5 biodieseles (sebo de res, soya, girasol, maíz y algodón) usando la regla de mezclado de Kay (ecuación 2).

Los autores reportan una diferencia absoluta en la densidad de 0.0021 g/cm³ y 0.0002 g/cm³ para los biodieseles de sebo de res y de soya respectivamente. La AAD total fue de 0.39% para los 5 biodieseles usando 10 datos experimentales de densidad de biodieseles.

1.1.2. Viscosidad

Entre las propiedades más importantes de un combustible, la viscosidad connota la fluidez y también afecta a la calidad de la atomización del combustible en los motores diésel. En general una viscosidad muy alta ocasiona la formación de grandes gotas que conduce a una mala atomización del combustible y por consecuente, un pobre desempeño del motor y mayor escape de emisiones al ambiente. Por otro lado, una viscosidad muy baja ocasionan mayor fuga de combustible y que la presión del combustible dentro de la bomba se incremente muy lentamente [10].

La norma ASTM D445 establece para la viscosidad cinemática del biodiesel un límite inferior de 1.9 mm²/s y como límite superior 6 mm²/s (Tabla 1), mientras que la EN 14214 establece como límite inferior de 3.5 mm²/s y como límite superior 5 mm²/s (Tabla 2). La viscosidad del biodiesel oscila entre 1.9 y 6.0 mm²/s, siendo más alta que la del diésel, la cual está entre 1.3 y 4.1 mm²/s [3].

Se han propuesto en la literatura diferentes métodos para calcular la viscosidad (cinemática o dinámica) de los FAMES o del biodiesel. Ramírez-Verduzco [11] tomó datos experimentales de la literatura para estudiar el comportamiento de la viscosidad de 15 FAMES (del C8:0 al C24:0) en función de la temperatura. Tales datos los ajustaron mediante una regresión para obtener una correlación (ecuación 8), que relaciona la viscosidad del FAME con su masa molecular, el número de insaturaciones presentes y su temperatura.

$$\ln \mu_i = -18.354 + 2.362 \cdot \ln P_i - 0.127 \cdot N + \frac{2}{T} \quad (8)$$

donde μ_i es la viscosidad dinámica (mPa/s) del compuesto, P_i es la masa molecular (g/mol) y N el número de insaturaciones. Esta correlación es usada tanto para compuestos saturados como insaturados y en la cual, el autor obtuvo una AAD de 6.04% en la predicción de la viscosidad de los 15 FAMES (del C8:0 al C24:0) usando 259 datos experimentales a varias temperaturas entre 283.15 y 373.15 K.

En el mismo estudio, Ramírez-Verduzco [11] calcula la viscosidad dinámica de 43 tipos de biodiesel usando la regla de mezclado ideal (ecuación 2) obteniendo una AAD de 6.39% para un total de 296 datos experimentales a temperaturas entre 293.15 y 363.15 K.

Yuan *et al.* [12] por su parte aplicaron la ecuación de Vogel (9), para calcular la viscosidad de 10 FAMEs (del C8:0 al C22:1).

$$\ln(\mu_i) = A + \frac{B}{T+C} \quad (9)$$

donde μ_i es la viscosidad dinámica (mPa/s) del compuesto, T es la temperatura (K) y (A, B, C) son constantes que fueron calculadas a varias temperaturas. La AAD máxima obtenida por estos autores fue de 0.77% en la predicción de la viscosidad de los 10 FAMEs usando 46 datos experimentales a temperaturas entre 20 y 98.9 °C.

Pinzi *et al.* [13] relacionaron la viscosidad cinemática a 40°C de 18 biodieseles con su longitud de cadena y su grado de insaturación mediante la ecuación (10):

$$\mu_B = -1.8327 + 0.209794 \cdot n + 0.738911 \cdot N + 0.0166791 \cdot n^2 - 0.16336 \cdot n \cdot N + 0.335547 \cdot N^2 \quad (10)$$

donde μ_B es la viscosidad cinemática (mm²/s) del biodiesel, n es la longitud representativa de cadena, la cual se calcula mediante la ecuación (11) para cada biodiesel, de donde n es el número de átomos de carbono de cada FAME en el biodiesel, c_n es el porcentaje en peso de cada FAME en el biodiesel; por otra parte N es el grado de insaturación del biodiesel, el cual se calcula con la ecuación (12), de donde $\%_M$ es el porcentaje de monoinsaturados, $\%_B$ es el porcentaje de bi-insaturados y $\%_T$ es el porcentaje de tri-insaturados en el biodiesel.

$$n = \sum(n \cdot c_n) \quad (11)$$

$$N = (1 \cdot \%_M + 2 \cdot \%_B + 3 \cdot \%_T) / 100 \quad (12)$$

Los autores reportaron una R^2 de 0.96 y un error estándar de 0.03 para los 18 biodieseles para un total de 54 datos experimentales.

Allen *et al.* [14] reportan que la viscosidad del biodiesel aumenta conforme aumenta la longitud de cadena de los FAMEs saturados, debido a que la estructura lineal de estas moléculas permite que estén más cerca unas de otras, por lo que su viscosidad se incrementa. Con la medición de la viscosidad dinámica de los FAMEs a 40°C de acuerdo a la norma ASTM D445, estos autores aplicaron la ecuación (13), para calcular la

viscosidad dinámica (mPa/s) de 7 biodieseles (coco, palma, colza, girasol, soya, canola y maní) a 40°C, en función de su composición de ácidos grasos.

$$\ln(\mu_B) = \sum_{i=1}^n (\ln \mu_i \cdot x_i) \quad (13)$$

donde μ_B es la viscosidad cinemática (mm²/s) de la mezcla, μ_i es la viscosidad cinemática (mm²/s) de cada éster alquílico y x_i es su fracción masa. Estos autores obtuvieron para los 7 biodieseles, errores relativos entre -2.04 y 1.49% usando un total de 7 datos experimentales.

Allen *et al.* [14] muestran que a 40°C la viscosidad de los FAMEs saturados se incrementa conforme aumenta la cadena carbonada, debido a que las fuerzas intermoleculares crecen al aumentar la longitud de la cadena. En base a esto, estos autores proponen la ecuación (14) para calcular la viscosidad dinámica de FAMEs individuales insaturados de 18 carbonos y la ecuación (15) para la viscosidad de los FAEEs insaturados de 18 carbonos, en función de su número de insaturaciones:

$$\mu M_{i1} = 0.153 \cdot N^2 - 1.15 \cdot N + 4.73 \quad (14)$$

$$\mu E_{i1} = 0.147 \cdot N^2 - 1.09 \cdot N + 4.82 \quad (15)$$

donde N el número de dobles enlaces, μM_{i1} es la viscosidad (mm²/s) para los ésteres metílicos insaturados y μE_{i1} la viscosidad (mm²/s) para los ésteres etílicos insaturados. Los autores reportaron errores relativos entre 0.0 y 6.69% para los FAMEs (saturados e insaturados) usando un total de 10 datos experimentales.

De acuerdo a Korsten *et al.* [15], la manera más apropiada de calcular la viscosidad de compuestos puros en función de su temperatura, es usando la ecuación de Andrade (16), la cual se muestra a continuación:

$$\ln(\mu_i) = A + \frac{B}{T} \quad (16)$$

donde μ_i es la viscosidad (mPa/s) del compuesto, A y B son constantes asociadas para cada compuesto y T es la temperatura (K) a la cual se calcula la viscosidad. Los autores

reportan en este trabajo viscosidades absolutas entre 0.03 y 3 mPa/s usando 40 datos experimentales a temperaturas entre 250 y 650 K. De acuerdo a la literatura [16] dicha ecuación puede ser usada exitosamente para la interpolación de datos experimentales de viscosidad, así como para la extrapolación, hasta el punto de ebullición normal de cada compuesto.

Shu *et al.* [16] midieron experimentalmente la viscosidad cinemática de seis biodieseles (soya, colza, canola, soya, maní y palma), y propusieron la ecuación (17) para calcular la viscosidad μ_B , (mPa/s) de la mezcla en función de su índice topológico (x_m). Los autores obtuvieron errores relativos entre 0.46 y 9.2% para los seis biodieseles usando 12 datos experimentales.

$$\mu_B = 5.96249x_m - 10.08814 \quad (17)$$

Por otra parte, Chavarría y Pacheco [17] propusieron tres correlaciones para calcular la viscosidad cinemática de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), en un amplio rango de temperaturas entre 263.15 y 373.15 K. Los tres modelos fueron derivados de la ecuación de Vogel [22], en la cual los parámetros A , B y C son expresados en función del número de carbonos y del número de insaturaciones.

La ecuación 18 fue propuesta para calcular la viscosidad dinámica (mPa/s) de FAMES saturados del C6:0 al C24:0, reportando una AAD de 1.33% para 247 datos experimentales; mientras que las ecuaciones 19 y 20 fueron propuestas para compuestos insaturados, del C14:1 al C22:1, incluyendo el C18:2 y C18:3. Para estas dos ecuaciones los autores usaron 154 datos experimentales y obtuvieron una AAD de 2.88%.

$$\ln \mu_{s_i} = a \cdot n^b + \frac{c \cdot n^d}{e \cdot \ln n + f + T} \quad (18)$$

$$\ln \mu_m = g \cdot n^h + \frac{i \cdot n^j}{k + T} \quad (19)$$

$$\ln \mu_{p-i} = g \cdot (n - N^l)^h + \frac{i \cdot (n - N^l)^j}{k + T} \quad (20)$$

En las ecuaciones anteriores, n y N son el número de carbonos e insaturaciones respectivamente, y T es la temperatura en K. Las constantes ($a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l$) fueron calculadas tanto para los compuestos saturados como para los insaturados.

1.1.3. Número de Cetano (NC)

Uno de los principales aspectos de calidad del biodiesel es su ignición y comportamiento en el proceso de combustión. El número de cetano (NC) es una medida de su tiempo de retardo de encendido del combustible. Un NC alto, (una propiedad deseable en el motor diésel), indica el tiempo más corto entre el encendido y la iniciación de inyección del combustible en la cámara de combustión. Cuanto mayor es el NC mas correlacionado esta con la reducción de óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no quemados de gases de escape que es importante para el alivio de la contaminación del aire [18]. La norma ASTM D613 establece un mínimo de 47 para el NC (Tabla 1), en tanto que la norma EN 14214 establece un mínimo de 51 (Tabla 2).

Tradicionalmente se ha empleado un motor diésel para determinar el número de cetano, sin embargo, en años recientes se ha empezado a usar un nuevo método experimental. La prueba de la calidad de ignición o IQT (Ignition Quality Tester) es un método rápido y automatizado, que consiste en una cámara de combustión de volumen constante y calentado eléctricamente, y solo requiere pequeñas cantidades de material; a diferencia del método tradicional de la ASTM D613, el cual, emplea una cantidad importante de material y es más complicado de operar. El método por IQT proporciona una mayor facilidad experimental, menor manejo de combustible y por lo tanto, menos costo que la prueba ASTM D613 [18].

Generalmente, el NC de los FAMES puros aumenta con la longitud de la cadena de hidrocarburo, debido a las fuerzas de intermoleculares, pero este efecto se enmascara cuando se consideran mezclas complejas de combustibles. En consecuencia, el NC de los FAMES mono-insaturados tales como el oleico (C18:1) se ha reportado tienen un NC de valor medio. Por otro lado, el aumento del número de dobles enlaces (y la posición en la cadena) provoca una disminución en el NC de los compuestos [18].

Knothe [19] tomó datos de NC de FAMES reportados en la literatura, y los complementó con sus propias determinaciones para una variedad de isómeros del C18:1, con diferente posición del doble enlace y distintas configuraciones. Para el NC hubo cierta variabilidad

para todos los ésteres de 18 carbonos. Para calcular el número de cetano de estos compuestos en ese estudio se propone la siguiente regresión polinomial:

$$N_i = 100.573 - 48.977 \cdot n + 9.943 \cdot n^2 - 0.740 \cdot n^3 \quad (21)$$

donde n es el número de carbonos en tanto que N_i es el número de cetano del compuesto. Este autor obtuvo una R^2 de 0.99 en el cálculo del NC de isómeros del C18 usando 28 datos experimentales de los FAMES con valores de NC entre 30 y 80.

Lapuerta *et al.* [20] recopilaron datos experimentales del NC de 16 FAMES (C4:0 al C22:0) y los ordenaron en dos grupos, de acuerdo al método usado para determinar el NC, ya sea usando un CFR o por el método IQT. Una correlación fue ajustada para cada grupo, en ambos casos se empleó una correlación cuadrática en la cual está incluido el número de carbonos del éster y el número de dobles enlaces. Las ecuaciones son mostradas a continuación, la primera (ecuación 22) para datos medidos por el método CFR y la segunda (ecuación 23) para el método IQT.

$$N_i = -52.974 + (13.767 - 1.202 \cdot N + 0.152 \cdot N^2)n - 0.351 \cdot n^2 \quad (22)$$

$$N_i = -14.902 + (6.704 - 2.013 \cdot N + 0.236 \cdot N^2)n - 0.038 \cdot n^2 \quad (23)$$

donde n y N son el número de carbonos y de insaturaciones respectivamente, mientras que N_i es el número de cetano del compuesto. Los autores obtuvieron valores de R^2 de 0.946 y 0.947 respectivamente en el cálculo del NC de los 16 FAMES, usando 52 datos experimentales con valores de NC entre 18 y 101. Una tercera correlación fue propuesta por estos autores (ecuación 24) la cual obtuvieron usando todos los datos, tanto los medidos por el método CFR como por el método IQT.

$$N_i = -21.157 + (7.965 - 1.785 \cdot N + 0.235 \cdot N^2)n - 0.099 \cdot n^2 \quad (24)$$

donde n y N son el número de carbonos y de insaturaciones respectivamente, mientras que N_i es el número de cetano del compuesto. Los autores reportaron una R^2 de 0.918 en el cálculo del NC de los 16 FAMES insaturados con la ecuación (24), usando 52 datos experimentales de los FAMES con valores de NC entre 18 y 101.

Por su parte, Klopfenstein *et al.* [21] determinaron el número de cetano de ésteres de ácidos grasos de 8 a 18 átomos de carbonos. En base a sus resultados, establecieron la

siguiente relación no lineal para determinar el NC de los ésteres metílicos en función de su número de carbonos.

$$N_i = 24.48 + 8.431 \cdot n - 0.1299 \cdot n^2 \quad (25)$$

donde n es el número de carbonos y N_i es el número de cetano del compuesto. Los autores usaron 14 datos experimentales de los FAMES con valores de NC entre 33.6 y 86.9 y no reportan el error en sus cálculos.

Ramírez Verduzco *et al.* [9] propusieron la ecuación (26) para determinar el número de cetano de 13 FAMES:

$$N_i = -7.8 + 0.302 \cdot P_i - 20 \cdot N \quad (26)$$

donde P_i y N son el peso molecular (g/mol) y el número de insaturaciones del compuesto respectivamente y N_i es el número de cetano de cada compuesto. Los autores obtuvieron una AAD de 5.95% en la determinación del NC de los 13 FAMES individuales (C8:0 a C22:1) usando 21 datos experimentales de los FAMES con valores de NC entre 33.6 y 100.

Rodríguez *et al.* [22] desarrollaron la ecuación (27) para predecir el número de cetano de 48 tipos de biodiesel en base a su composición de FAMES.

$$N_i = 5616 + 0.07 \cdot L + 0.1 \cdot M + 0.15 \cdot P - 0.05 \cdot P + 0.23 \cdot S - 0.03 \cdot O - 0.19 \cdot L - 0.31 \cdot L + 0.08 \cdot E + 0.18 \cdot E - 0.1 \cdot O \quad (27)$$

donde L es el porcentaje (%) del FAME Láurico, P del Palmítico, P del Palmitoleico, S del Estearico, O del oleico, L del Linoleico, L del Linolenico, E del Eicosanoico, E del Erucito y O es la suma de los demás FAMES individuales presentes. Los autores obtuvieron una R^2 de 0.9191 en el cálculo del NC de los 48 biodieseles usando 48 datos experimentales.

Por otro lado, Tong *et al.* [23] usaron dos ecuaciones para calcular el NC de 14 FAMES individuales, saturados (C6:0 a C22:0) y monoinsaturados (C16:1 a C22:1) con las ecuaciones 28 y 29 respectivamente:

$$N_i = -107.71 + 31.126 \cdot n - 2.042 \cdot n^2 + 0.0499 \cdot n^3 \quad (28)$$

$$N_i = 109.000 - 9.292 \cdot n + 0.354 \cdot n^2 \quad (29)$$

donde n es el número de carbonos, en tanto que N_i es el número de cetano del compuesto.

Los autores obtuvieron errores relativos promedio de 5.6% en el cálculo del NC de los FAMES saturados y 6.5% en el cálculo del NC de los FAMES monoinsaturados usando un total de 28 datos experimentales de los FAMES con valores de NC entre 18 y 100.

1.1.4. Calor de Combustión

Una de las características más importantes de un combustible es su calor de combustión (HHV), que es la cantidad de calor liberado durante la de combustión de un gramo de combustible para producir CO_2 y H_2O en su temperatura y presión inicial. Esta propiedad también es importante para los aceites vegetales, grasas animales y sus derivados estudiados como combustibles potenciales. Experimentalmente, el HHV es determinado usando un calorímetro con bomba de oxígeno [24].

La literatura propone varios métodos para determinar el valor del calor de combustión de aceites vegetales y del biodiesel. Demirbas *et al.* [25] propusieron la siguiente ecuación para calcular el calor de combustión de 31 biodieseles, en base a su composición de Carbono (C), Oxígeno (O) e Hidrógeno (H):

$$H_B = 33.5(C) + 142.3(H) - 15.4(O) \quad (30)$$

Los autores obtuvieron un error absoluto promedio de 3.34% en el cálculo del HHV (MJ/kg) de los 31 biodieseles usando un total de 93 datos experimentales.

En otro estudio, Demirbas *et al.* [26] propusieron otros 2 métodos para calcular el calor de combustión (HHV) de 35 biodieseles pero en función de sus densidades ρ_B (ecuación 31), o en función de sus viscosidades μ_B (ecuación 32) con las siguientes expresiones:

$$H_B = 79.104 - 43.126 \cdot \rho_B \quad (31)$$

$$H_B = 37.945 + 0.049 \cdot \mu_B \quad (32)$$

donde ρ_B y μ_B son la densidad (g/cm^3) y viscosidad (mPa/s) respectivamente para cada biodiesel y H_B es el calor de combustión (MJ/kg) del biodiesel. Para los 35 biodieseles, los autores obtuvieron un errores relativos de 0.68 y de 1.17% con el primer y segundo método respectivamente usando un total de 70 datos experimentales.

Freedman *et al.* [27] por su parte, determinaron experimentalmente el HHV (MJ/kg) de ésteres alquílicos, entre los que están 9 FAMEs saturados y 8 FAMEs insaturados para luego, establecer 3 correlaciones usando la longitud de cadena carbonada (n), número de electrones (N) y peso molecular (P_i) de cada éster. Estos autores propusieron las siguientes ecuaciones:

$$H_i = -56.43 + 474.97 \cdot n \quad (33)$$

$$H_i = -109.20 + 26.39 \cdot N \quad (34)$$

$$H_i = -1569.1 + 11.29 \cdot P_i \quad (35)$$

Los autores reportaron una R^2 de 0.99 en cada una de las tres correlaciones usando un total de 32 datos experimentales.

Ramírez-Verduzco *et al.* [9] establecieron una relación para determinar el HHV de 13 FAMEs individuales (C8:0 a C22:1), relacionando el número de dobles enlaces y el peso molecular de cada uno, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$H_i = 46.19 - 1794/P_i - 0.21 \cdot N \quad (36)$$

donde P_i y N son el peso molecular (g/mol) y el número de dobles enlaces de cada FAME, respectivamente, mientras que H_i es el calor de combustión (MJ/Kg) de cada FAME. La AAD obtenida por estos autores fue de 0.21% en el cálculo del HHV de los 13 FAMEs usando 22 datos experimentales.

En el mismo trabajo, Ramírez-Verduzco *et al.* [9] calculan el HHV de 5 biodieseles (de sebo de res, soya, girasol, maíz y algodón) usando la regla de mezclado dada por la ecuación (37):

$$H_B = \sum_{i=1}^n x_i \cdot H_i \quad (37)$$

en la cual x_i es la fracción masa de cada éster en la mezcla, en tanto que, $H V_i$ es el calor de combustión (MJ/kg) de cada éster en la mezcla y H_B es el calor de combustión (MJ/kg) del biodiesel. La AAD obtenida por los autores entre el HHV experimental y el calculado fue de 1.92% usando 9 datos experimentales de los 5 biodieseles.

1.1.5. Estabilidad a la Oxidación (OSI).

Uno de los principales inconvenientes del biodiesel es someterse a la degradación oxidativa con el tiempo, principalmente influenciada por la temperatura y el oxígeno. Productos residuales de biodiesel tal como gomas insolubles, ácidos orgánicos, y aldehídos formados a partir de la degradación pueden causar problemas en el motor y en la inyección del combustible. La estabilidad del biodiesel depende de la composición de sus ácidos grasos, especialmente el alto contenido de los ácidos grasos insaturados, ya que estos son sensibles a la degradación oxidativa, y conducen a valores muy bajos para el periodo de inducción [28].

La Estabilidad a la Oxidación, OSI, por sus siglas en Ingles (Oxidation Stability Index), se usa para determinar la vida de almacenamiento y la degradación potencial de un combustible durante su almacenamiento. La norma ASTM D6751 establece un mínimo de 3 horas para la OSI del biodiesel (Tabla 1), en tanto que la norma EN ISO 14112 establece un tiempo de al menos 6 horas (Tabla 2). Ninguna de las dos normas establece un tiempo máximo para la OSI del biodiesel [3].

La estabilidad a la oxidación se ve influenciada por el grado de insaturación del biodiesel, ya que al disminuir la fracción de compuestos poli-insaturados la estabilidad a la oxidación aumenta. Por el contrario, el aumento de la fracción de compuestos poli-insaturados favorece la oxidación del combustible debido a la alta reactividad de los dobles enlaces con otros compuestos como el oxígeno del aire [29]. Como consecuencia de la oxidación, se incrementa la viscosidad, la densidad y el contenido de ciertos polímeros en el combustible [1].

Se han propuesto algunas correlaciones para calcular la OSI del biodiesel. Ji-Yeon Park *et al.* [28] propusieron la ecuación (38) para calcular la OSI de 21 mezclas de biodieseles de palma, colza y soya, en función del contenido del ácido linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3):

$$O_B = \frac{1.9}{X_{C18:2+C18:3}} + 2.5905 \quad (38)$$

donde $[X_{C18:2+C18:3}]$ es la cantidad (% peso) del ácido linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3) y O_B es la estabilidad a la oxidación del biodiesel. Los autores usaron un total de 21 datos experimentales de valores de OSI entre 3.87 y 11.4 h y no reportan el error obtenido.

Serrano *et al.* [29] usaron 68 datos experimentales de 68 biodieseles y desarrollaron la ecuación (39) para calcular la OSI del biodiesel en función de la cantidad de poli-insaturados:

$$O_B = 49 \cdot [P]^{-0.5} \quad (39)$$

donde $[P]$ es la cantidad (%) de FAMEs poli-insaturados presentes y O_B es la estabilidad a la oxidación del biodiesel. Los autores reportaron una R^2 de 0.91 y una raíz del error cuadrático medio de 2.3 para el cálculo de la OSI de 68 biodieseles usando 68 datos experimentales de valores de OSI entre 6.3 y 22.5 h.

1.1.6. Punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP).

Las propiedades de flujo en frío del biodiesel o de los combustibles diésel pueden ser cuantificados por el punto de nube (CP), punto de fluidez (PP) y por el punto de obstrucción del flujo en frío (CFPP). A cierta temperatura, los combustibles tendrán sólidos de suficiente tamaño como para obstruir los conductos o filtros del motor por los cuales fluye el combustible [30]. Investigaciones anteriores muestran que las propiedades de flujo en frío del biodiesel dependen de la materia prima con que este hecho y en gran medida del nivel de grasa saturada, ya que a mayor longitud de cadena carbonada mayor será el

valor de las propiedades de flujo en frío del biodiesel, por lo tanto, biodieseles ricos en FAMES saturados de cadena larga, muestran un pobre valor de CFPP [30]. Las normas internacionales no establecen estándares para esta propiedad, ya que depende de las condiciones climáticas de cada país o región donde se use el combustible, por ejemplo, en el Reino Unido se pide un CFPP de -5°C en verano y de -15°C en invierno, mientras que en España se establecen valores de CFPP de 0°C en verano y -10°C en invierno [31].

Se han reportado diferentes trabajos correlacionando el valor de CFPP con la concentración de ésteres saturados. De acuerdo con el trabajo de Gwin Taek *et al.* [32], entre los FAMES saturados, el éster de ácido palmítico es aquel cuya concentración mostró mejor correlación con el CFPP del biodiesel, para un total de 17 biodieseles. Estos autores desarrollaron la siguiente ecuación para calcular el CFPP en función de la cantidad de éster de ácido palmítico (C16:0) en el biodiesel:

$$C_{B} = 0.186 \cdot C_{16:0} - 7.45 \quad (40)$$

donde $C_{16:0}$ es la cantidad (%) de éster de ácido palmítico presente en el biodiesel. Los autores reportaron un error promedio de 5.2% para los 17 biodieseles, usando 15 datos experimentales con valores de CFPP entre -10 y 20°C de los biodieseles.

Por otra parte, Serrano *et al.* [29] midieron el CFPP de 49 biodieseles y desarrollaron una correlación (ecuación 41) para calcular el CFPP ($^{\circ}\text{C}$) del biodiesel en función de la composición de sus ácidos grasos:

$$C_{B} = 0 - 0.12[S_{C4-C1}] + 0.47[S_{C1-C2}] - 0.14[I] \quad (41)$$

donde $[S_{C4-C1}]$ es la cantidad total (%) de FAMES saturados de cadena corta, $[SAT_{C-C}]$ es la cantidad de saturados de cadena larga, e $[I]$ es la cantidad de insaturados totales del biodiesel. Estos autores reportaron una R^2 de 0.93 y una raíz del error cuadrático medio de 1.8 en el cálculo del CFPP usando 49 datos experimentales de valores de CFPP entre -14 y 11°C .

1.1.7. Índice de Yodo (IV).

El Índice de yodo, por sus siglas en ingles IV (Iodine Value), es un parámetro que se usa para determinar el grado de insaturación contenido en una mezcla de ácidos grasos. Este expresa indica la cantidad de yodo (gramos) necesaria para saturar por completo el aceite vegetal o grasa animal. El índice de yodo de un aceite o grasa animal es casi idéntico a la de los ésteres metílicos correspondientes [33].

La norma ASTM no establece estándares para esta propiedad, sin embargo, la norma EN 14214 establece un valor máximo de 120 g I₂/100g de biodiesel (Tabla 2). De acuerdo a la literatura hay una correlación directa entre el IV y el grado de insaturación de los aceites vegetales y grasas animales. Por lo tanto, como medida del grado de insaturación, al aumentar el grado de insaturación de la mezcla mayor será el valor del IV [33].

El IV de los ácidos grasos disminuye con el incremento de la fracción del alcohol en el ácido. Debido a esto, el IV de estos compuestos depende también de su masa molecular y del número de insaturaciones. Con base a lo anterior, Knothe *et al.* [34] propusieron la ecuación (42) para calcular el IV de cuatro ésteres de ácidos grasos puros (C18:0 a C18:3) con la siguiente ecuación:

$$IV_i = 100 * \frac{2 \cdot .8 \cdot N}{P_i} \quad (42)$$

donde N es el número de dobles enlaces, P_i es el peso molecular del compuesto (g/mol) y el valor de 253.81 g/mol es el peso atómico de dos átomos de yodo que teóricamente están unidos en un doble enlace. Los autores usaron 30 datos experimentales y no reportaron error en el cálculo de IV de FAMEs individuales. En consecuencia, el IV de una mezcla de ésteres de ácidos grasos puede ser calculado con la siguiente ecuación:

$$IV_B = \sum \frac{2 \cdot .8 \cdot x_i \cdot N}{PM_i} \quad (43)$$

donde IV_B es el índice de yodo de la mezcla, x_i es la fracción masa (%) correspondiente a cada FAME en la mezcla, N es el número de insaturaciones y P_i es el peso molecular

(g/mol) de cada compuesto. Los autores usaron 20 datos experimentales para 15 biodieseles y no reportaron ningún tipo de error en la predicción.

1.1.8. Punto de Inflamación (FP °C).

El Punto de inflamación, por sus siglas en ingles FP (Flash Point, °C), es la temperatura más baja a la cual el combustible se encenderá al ser expuesto a una flama o chispa. El flash point (FP) varía inversamente con la volatilidad del combustible. El FP del biodiesel es más alto que el del diésel de petróleo, por lo que, lo hace más seguro de transportar, manipular y almacenar [35]. El biodiesel tiene un punto de inflamación más alto que el petrodiesel, por lo que su manipulación es menos peligrosa. La norma EN ISO 3679 fija un límite de >101°C (Tabla 2), mientras que la ASTM D93 fija un mínimo de 93 °C (Tabla 1) [41].

Demirbas *et al.* [7] relacionaron el calor de combustión (HHV) con el punto de inflamación (FP) de 14 biodieseles y propusieron la siguiente ecuación:

$$H_B = 0.021F_B + 32.12 \quad (44)$$

donde F_B es el punto de inflamación (°C), en tanto que HH_B es el calor de combustión (MJ/Kg) del biodiesel. Los autores reportan un coeficiente de regresión (r) de 0.9530 usando 14 datos experimentales.

Pinzi *et al.* [13] usando 54 datos tomados de la literatura, relacionaron el flash point de 18 mezclas de biodieseles con el grado de insaturación y el número de carbonos de los ésteres presentes en el biodiesel, de acuerdo con la siguiente ecuación:

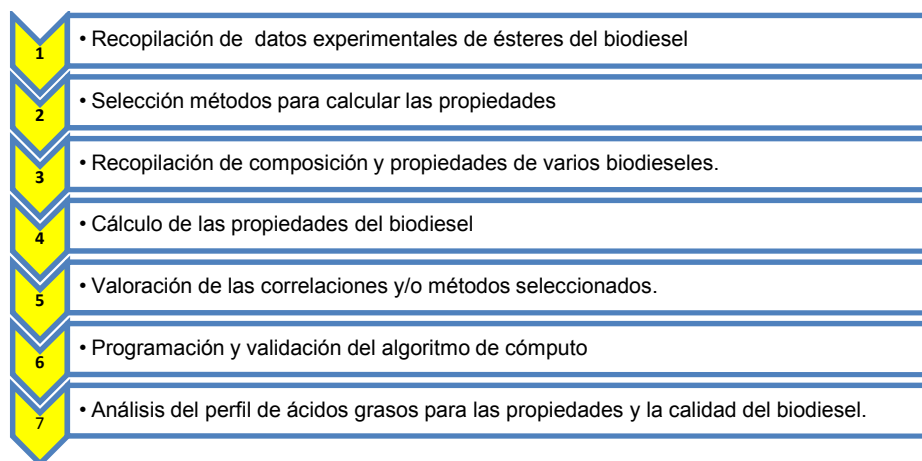
$$F_B = 1008.48 - 136.16 \cdot n + 142.57 \cdot N + 5.1481 \cdot n^2 - 10.6906 \cdot n \cdot N + 9.263 \cdot N^2 \quad (45)$$

donde n es la longitud de la cadena, N es el grado de insaturación y F_B es el punto de inflamación del biodiesel. Estos autores obtuvieron una R^2 de 0.9594 y un error estándar de 0.04 para 18 biodieseles usando 54 datos experimentales.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

La metodología que se siguió para el desarrollo de este proyecto es la siguiente:



2.1. Base de datos de las propiedades de los ésteres metílicos (FAMES) más comunes en el biodiesel.

Se realizó una revisión de la literatura sobre reportes experimentales de propiedades fisicoquímicas de FAMES puros y de biodieseles, tales como densidad a 15°C, viscosidad cinemática a 40°C, calor de combustión y número de cetano, y se identificaron los FAMES más comunes en la mayoría de los biodieseles, independientemente del aceite o grasa a partir del cual haya sido obtenido. De los reportes encontrados, se seleccionaron los datos que ofrecen mayor confiabilidad, por dar mayor información sobre las determinaciones experimentales. Por ejemplo, se seleccionaron datos para los cuales se reporta la pureza del reactivo y el método usado para determinar el valor de la propiedad, así como alguna información adicional cuando la había sobre la precisión de las mediciones reportadas.

Los FAMES esteárico (C18:0), araquídico (C20:0), behénico (C22:0) y lignocérico (C24:0) son sólidos en forma pura a 15°C y a 40°C, por lo que se realizó una extrapolación a las

temperaturas mencionadas como una aproximación matemática para contar con esos datos de FAMES puros y poder calcular el valor de la densidad y viscosidad del biodiesel aplicando la regla de mezclado correspondiente. Además, se considera que los FAMES que en su estado puro son sólidos a las temperaturas referidas, pueden estar “disueltos” en el resto de los FAMES, presentando una contribución al valor de las propiedades semejante al de un líquido. La precisión de los valores calculados con esta suposición será una medida de la validez de esta metodología.

Con la información experimental seleccionada y la información calculada, se crearon bases de datos para la densidad a 15°C, viscosidad a 40°C, número de cetano y calor de combustión de los FAMES más comunes.

Sin embargo, dado que la información experimental para el número de cetano de los FAMES es muy variable, no se pudo identificar cuáles son los datos más confiables, por lo tanto, se procedió de la siguiente manera para esta propiedad:

- a) Se hizo una revisión en la literatura sobre los modelos matemáticos reportados para calcular el número de cetano de los FAMES individuales, así como de biodieseles.
- b) Se tomaron datos experimentales encontrados en la literatura, para luego, sobreponerlos gráficamente con diferentes modelos de R. Verduzco *et al.* [9], y Lapuerta *et al.* [21] a fin, de inspeccionar visualmente si el modelo representa adecuadamente los datos experimentales.
- c) Además se calculó la Desviación Media Absoluta (AAD por sus siglas en inglés), la Desviación Media Relativa (ARD), el Error Medio Absoluto (EMA), la raíz del error medio cuadrático (RMSE), el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), y el coeficiente de determinación (R²), con las ecuaciones (46), (47), (48),(49), (50) y (51) respectivamente para cada modelo a fin de evaluar la precisión de los mismos.

$$A = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{v_e - v_c}{v_e} \right| \quad (46)$$

$$A = \frac{n}{i=1} \left| \frac{v - v}{N} \right| \quad (47)$$

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n |v_e - v_c|}{n} \quad (48)$$

$$R = \sqrt{\frac{1}{n}} [e. - c_l]^2 \quad (49)$$

$$r = \frac{x}{\sqrt{(x^2)(y^2)}} \quad (50)$$

$$R^2 = 1 - \frac{(y_m - y_{cc(i)})^2}{(y_m - y_m)^2} \quad (51)$$

d) Dado que los errores encontrados con los modelos de la literatura fueron altos, se realizó un ajuste con una correlación aquí propuesta con el fin de disminuir el error en el cálculo del NC de los FAMES.

Por otra parte, para las propiedades CFPP, OSI, IV y FP no se reportan datos experimentales para los FAMES individuales, por lo que, el cálculo de esas propiedades se hizo de forma directa para el biodiesel, empleando diferentes correlaciones que toman en cuenta la composición del biodiesel.

2.2. Valoración y selección de correlaciones y métodos para el cálculo de propiedades del biodiesel

Se compararon distintos métodos reportados en la literatura para calcular la densidad a 15°C, la viscosidad cinemática a 40°C, el número de cetano, el calor de combustión, el CFPP, la estabilidad a la oxidación (OSI), el índice de yodo (IV) y el punto de inflamación (FP) del biodiesel. Se calcularon los errores (AAD, ARD y EMA), así como RMSE, r y R² para evaluar la precisión en el cálculo de cada propiedad. Asimismo se propusieron metodologías de cálculo de estas propiedades, ya sea mediante el uso de las bases de

datos de los compuestos individuales y la regla de mezclado ideal, o mediante la aplicación de una correlación que toma en cuenta la composición del biodiesel. Se compararon los errores obtenidos con los métodos evaluados (reportados y propuestos en este trabajo) para cada propiedad, y se seleccionaron aquellos métodos con los cuales se obtuvo menor error.

2.3. Cálculo de la incertidumbre de los métodos seleccionados.

Para las propiedades del biodiesel consideradas en este trabajo, la incertidumbre experimental de los biodieseles se obtuvieron de los reportes de los cuales se tomaron los datos; sin embargo, para aquellos biodieseles cuya incertidumbre experimental no estaba disponible o reportada, se consideró el promedio de las incertidumbres reportadas y así, tener un valor aproximado de las demás incertidumbres experimentales. Para el cálculo de la incertidumbre de los métodos seleccionados para las propiedades del biodiesel, se siguió el procedimiento descrito por J.R. Taylor [45], aplicando las ecuaciones (52)-(55)

$$\delta = \sqrt{(\delta)^2 + \dots + (\delta)^2 + \dots + (\delta)^2} \quad (52)$$

$$\frac{\delta}{|q|} = \sqrt{\left(\frac{\delta}{x}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta}{z}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\delta}{u}\right)^2} \quad (53)$$

$$\delta = B \delta \quad (54)$$

$$\delta = \frac{a}{a} d \quad (55)$$

en donde δ , δ , δ y δ son las incertidumbres de las variables x, z, u y q respectivamente, y B es una constante. La ecuación (52) aplica para calcular la incertidumbre de una suma o resta, mientras que la ecuación (53) aplica cuando hay productos o cocientes entre las variables. La ecuación (54) se utiliza cuando un valor con

incertidumbre se multiplica por una constante, mientras que la ecuación (55) permite obtener la incertidumbre para cualquier tipo de función.

2.4. Efecto del perfil de ácidos grasos sobre la calidad del biodiesel.

Se recopilaron datos de 115 biodieseles tomados de la literatura, y se estudió el efecto del perfil de ácidos grasos sobre cada una de las propiedades estudiadas, con la finalidad de determinar los intervalos de las concentraciones de los ésteres presentes que permiten que el biodiesel cumpla con los estándares de las normas internacionales (Tablas 1 y 2) consideradas en este trabajo.

2.5 Desarrollo del programa de cómputo para calcular las propiedades del biodiesel.

Los métodos de cálculo a partir de los cuales se pudo estimar con mayor precisión cada propiedad (densidad, viscosidad, calor de combustión, CFPP, OSI, NC, punto de inflamación e índice de yodo), fueron programados en un algoritmo de cómputo para poder hacer su cálculo de forma automática. Para ello, se empleó el software MATLAB, el cual usa un lenguaje de programación propio (lenguaje M) empleando subrutinas predefinidas para programar el algoritmo de cómputo. Terminado el código y para hacer el programa más amigable, se diseñó y programó usando comandos predefinidos una interfaz de usuario (GUI) en donde puede introducirse la composición de un biodiesel dado que tenga FAMEs entre 6 y 24 carbonos y además calcular el valor de las 8 propiedades consideradas en este trabajo. Adicionalmente, se creó un archivo ejecutable para poder usar el software desarrollado en cualquier computadora sin necesidad de tener el MATLAB instalado. El programa de cómputo desarrollado en este trabajo puede ser ejecutado en plataforma Windows y está dirigido a ingenieros e investigadores especialistas en el campo de estudio del biodiesel y de sus propiedades. Finalmente, se hizo la validación del programa desarrollado, comparando los datos calculados contra datos de 40 biodieseles reportados en la literatura para cada propiedad, mismos que ya habían sido estimados usando hojas de cálculo, a fin de verificar que las subrutinas se hayan programaron adecuadamente.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en la revisión de reportes de la literatura se determinó que los FAMEs listados en la Tabla 3 son los 16 ésteres metílicos más comunes en biodieseles de diferente origen, estos incluyen FAMEs saturados e insaturados con números de carbonos en la cadena alifática entre 6 y 24.

Tabla 3. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) más comunes en biodieseles de diferente origen y que serán considerados en este trabajo.

No.	Notación	Nombre del Éster
1	C6:0	caproato de metilo
2	C8:0	caprilato de metilo
3	C10:0	caprato de metilo
4	C12:0	laurato de metilo
5	C14:0	miristato de metilo
6	C16:0	palmitato de metilo
7	C16:1	palmitoleato de metilo
8	C18:0	estearato de metilo
9	C18:1	oleato de metilo
10	C18:2	linoleato de metilo
11	C18:3	linolénato de metilo
12	C20:0	araquidato de metilo
13	C20:1	gadoleato de metilo
14	C22:0	behénato de metilo
15	C22:1	erucato de metilo
16	C24:0	lignocerato de metilo

3.1 Base de datos de la densidad a 15°C de los FAMES

En la Tabla 4 se muestran los datos de densidad a 15°C de los FAMES más comunes en el biodiesel. Esta Tabla fue elaborada con reportes experimentales tomados de la literatura, en los cuales se indica la pureza de cada compuesto, así como el método usado para medir la propiedad. En el caso de los compuestos cuya densidad experimental no se encontró reportada a 15°C, por tratarse de compuestos que en su estado puro son sólidos, se recurrió a la extrapolación lineal para su cálculo, de acuerdo con el criterio explicado abajo.

Tabla 4. Densidad a 15°C de FAMES

Éster	Densidad (g/cm ³)	Precisión	Pureza %	Método	Ref.
C6:0	0.8890		99.5	EN14214	[6]
C8:0	0.8815	A	99	EN14214	[42]
C10:0	0.8763	A	99	EN14214	[42]
C12:0	0.873		98	EN-14214	[6]
C14:0	0.8712	A	98	EN-14214	[42]
C16:0	0.8693		99	EN-14214	[42]
C16:1	0.8823	A	99	EN-3675	[42]
C18:0	0.8677		99	Extr. Línea recta (Ec.56)	
C18:1	0.8777	A	99	EN14214	[42]
C18:2	0.8899	A	99	EN14214	[42]
C18:3	0.9018	A	99	EN14214	[42]
C20:0	0.8668			Extr. línea recta (Ec.57)	
C20:1	0.8775	A	98	EN14214	[42]
C22:0	0.8654		99	Extr. línea recta (Ec.58)	
C22:1	0.8736	A	99.7	EN14214	[42]
C24:0	0.8644		99	Extr. línea recta (Ec.59)	

A= Incertidumbre absoluta de la densidad: 0.0005 g/cm³

Los ácidos grasos saturados esteárico (C18:0), araquídico (C20:0), behénico (C22:0) y lignocérico (C24:0), son compuestos que en su estado puro son sólidos a 15°C y por lo tanto, no se tiene reportes experimentales de su densidad a esa temperatura. Sin embargo, el biodiesel está formado tanto de ácidos grasos saturados, como de insaturados (mono y poli-insaturados), por lo que, al formarse la mezcla entrarán en contacto unos con otros. Debido a la presencia de ácidos grasos insaturados, estos

últimos interrumpen el empaquetamiento de las cadenas alifáticas de los saturados. Además, se ha visto que las diferencias en la orientación de los dobles enlaces, por ejemplo en la configuración *cis* proporciona un mejor rendimiento a temperaturas bajas, con lo cual, la cristalización puede inhibirse o “desplazarse” a una temperatura más baja, debido a la presencia de los dobles enlaces de los ésteres insaturados en el biodiesel [43]. Debe tenerse en cuenta que las interacciones dipolo-dipolo inducido entre dobles enlaces y cadenas de hidrocarburo saturadas son más fuertes que las fuerzas de van der Waals entre cadenas saturadas, por lo que es posible imaginar que las moléculas con cadenas saturadas estén rodeadas de cadenas con una o más insaturaciones. De acuerdo con lo anterior, a fin de contar con un valor de la densidad a 15°C de los FAMES saturados mencionados, y poder realizar el cálculo con la metodología aquí propuesta, en este trabajo aproximó la contribución a la densidad a 15°C de los ésteres en cuestión (C18, C20, C22 y C24), mediante un valor numérico obtenido por extrapolación. Esto se realizó sin afirmar o dar por hecho que los FAMES en cuestión son “líquidos” en la mezcla con el resto del biodiesel. Sin embargo, de acuerdo con las consideraciones termodinámicas previamente discutidas sobre este punto, y con base en la evidencia y los resultados que se presentarán a continuación, se considera que los FAMES referidos pueden estar “disueltos” en el resto de los FAMES cuando están presentes en concentraciones relativamente bajas.

A continuación se muestra evidencia experimental tomada de la literatura, que indica que la presencia de los FAMES saturados en cuestión (C18, C20, C22 y C24), no afecta el comportamiento de la densidad del biodiesel en función de la temperatura. Es decir, la presencia de estos FAMES no provoca cambios bruscos en la densidad del biodiesel atribuibles a la posible formación de cristales. En la Figura 3.1 se muestra la densidad (g/cm^3) en función de la temperatura de cuatro biodieseles (soya, palma, pescado y coco) con concentraciones de C18:0, C20:0, C22:0 y C24:0, que sumadas dan entre 4.62 y 12.41%. Dentro de este intervalo de temperaturas (39.1-60°C) se encuentran los puntos de fusión de C18:0, C20:0, C22:0 y C24:0. Se aprecia en la Figura un comportamiento suave de la densidad de los biodieseles con respecto a la temperatura, es decir, no se ve ningún salto o desviación de la densidad aún en el intervalo mencionado, por lo tanto, es probable que estos ésteres se comporten como líquidos a esas temperaturas, formando parte de la mezcla, o bien, si ocurre la formación de pequeños cristales de estos FAMES,

esto no tienen un efecto apreciable sobre la densidad del biodiesel y su comportamiento en función de la temperatura.

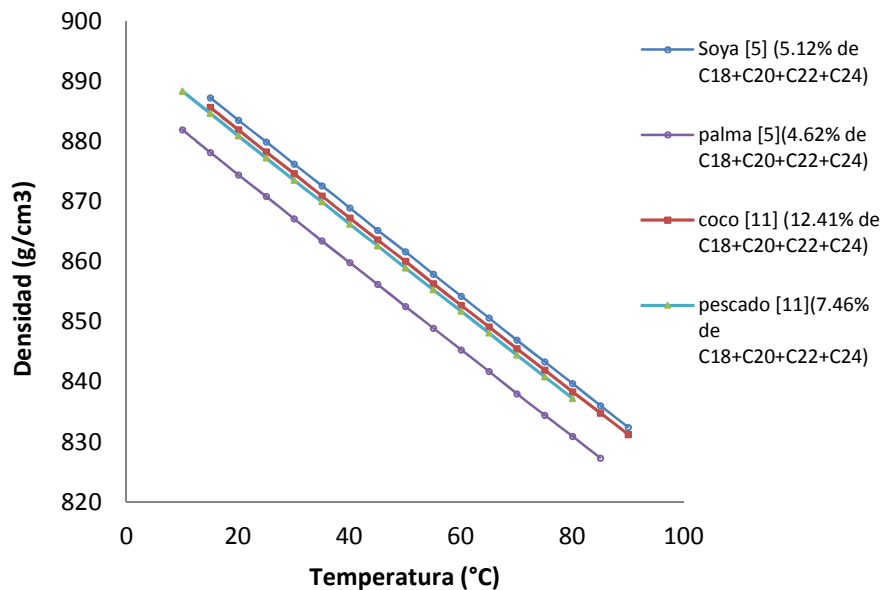


Figura 3.1: Densidad (g/cm^3) de biodieseles con diferentes concentraciones de C18:0-C24:0 en función de la temperatura.

De acuerdo con lo dicho, se aproximó la densidad a 15°C de los FAMES mencionados, para lo cual, se tomaron datos reportados de la densidad de cada éster puro a varias temperaturas y se extrapoló a 15°C para obtener el dato deseado. Se ha reportado que la extrapolación es un método que se puede usar siempre que se cuente con suficientes datos experimentales, y además, solo es un método de “aproximación” a un dato deseado, con el que no se cuente, y la otra condición es que los datos tengan una tendencia clara en función de la variable independiente, que en este caso es la temperatura [44].

La Figura 3.2 muestra la extrapolación hecha para el ácido esteárico (C18:0), en la cual se ajustó a una línea recta con la ecuación (56), para aproximarse a su densidad a 15°C . Se obtuvo un valor de: 0.8677 g/cm^3 .

$$\rho_{C18:0} = 0.7209 \cdot T(K) + 1075.5 \quad (56)$$

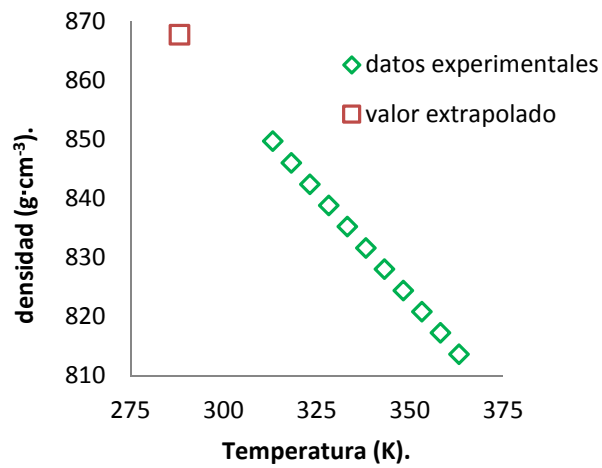


Figura 3.2: Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido esteárico (C18:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].

La Figura 3.3 muestra la extrapolación para calcular la densidad a 15°C del ácido araquídico (C20:0) usando la ecuación (57), con la cual, se obtuvo un valor de: 0.8669 g/cm³.

$$\rho_{C_{20:0}} = -0.7084 \cdot T(K) + 1071 \quad (57)$$

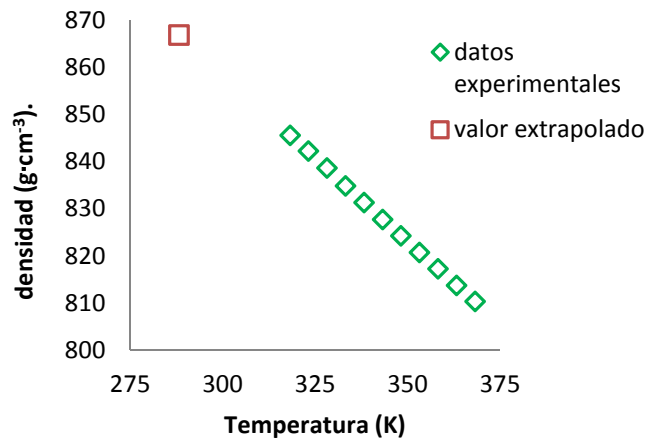


Figura 3.3. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido araquídico (C20:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42]

La Figura 3.4 muestra la extrapolación para calcular la densidad a 15°C del ácido behénico (C22:0), usando la ecuación (58) se obtuvo un valor de 0.8655 g/cm³.

$$\rho_{C22:0} = -0.69 \cdot T(K) + 1064.3 \quad (58)$$

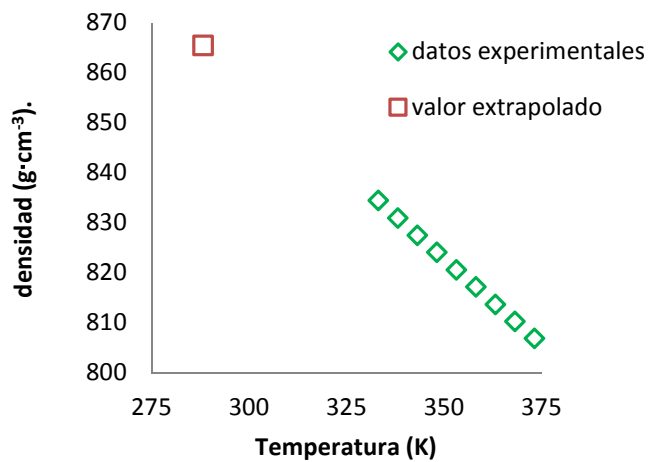


Figura 3.4. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido behénico (C22:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].

La Figura 3.5 muestra el resultado para el ácido lignocérico (C24:0) usando la ecuación (59), dando un valor de 0.8644 g/cm³.

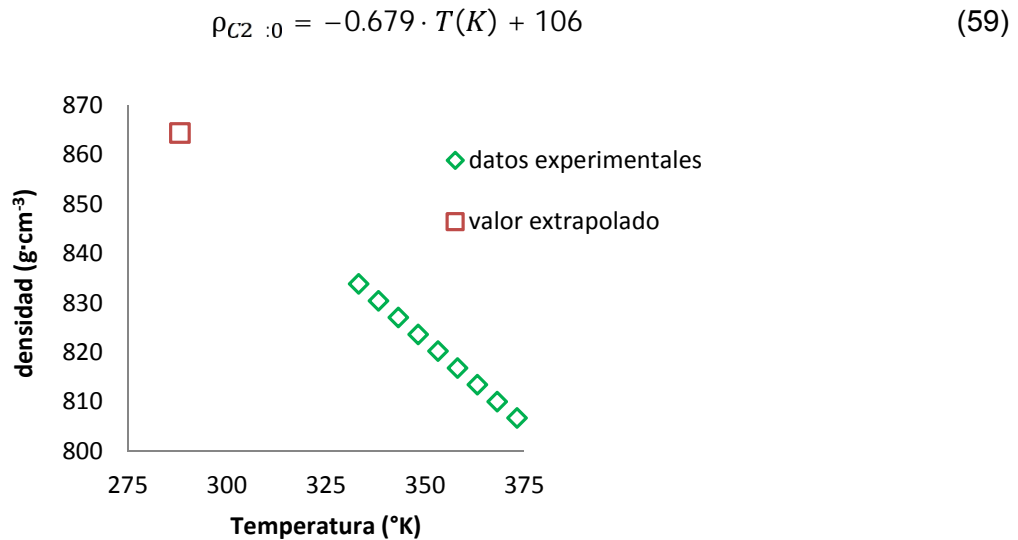


Figura 3.5. Extrapolación para aproximar la densidad a 15°C del ácido lignocérico (C24:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42]

Los datos obtenidos de las extrapolaciones para la densidad a 15°C del C18, C20, C22 y C24 se usaron para completar la base de datos de la densidad de los FAMES (Tabla 4), y a partir de ellos calcular mediante la regla de mezclado ideal (ecuación 2) la densidad del biodiesel.

3.1.1. Cálculo de la densidad a 15°C del biodiesel.

El método propuesto en este trabajo para calcular la densidad del biodiesel a 15°C, consistió en el uso de la regla de mezclado ideal (ecuación 2), y usando los datos de FAMES puros de la Tabla 4. La precisión del método propuesto se evaluó usando los datos mostrados en la Tabla 5, en la cual se muestra la composición para 40 biodieseles de aceites vegetales y grasas animales (Linaza, Avellana, Colza, etc.), así como la

densidad experimental (Exp.) y la calculada (Cal). Adicionalmente se muestra la incertidumbre (δ) experimental reportada para algunos de estos biodieseles.

Tabla 5. Perfil de ésteres de biodieseles en porcentaje peso, así como densidad experimental y calculada por el método propuesto en este trabajo.

Biodiesel	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22	C22:1	Exp.	Cal.	δ^a
Sebo de res [9]	0	0	0	0.5	15.9	0.9	8.5	31.7	36.5	4.6	0.3	0.8	0	0.3	0.8795	0.8810	-
Soya [9]	0	0	0	0	10.1	0	4.5	24.3	53.1	7.2	0.4	0	0	0.4	0.885	0.8845	-
Girasol [9]	0	0	0	0.1	6	0	5.9	16	71.4	0.6	0	0	0	0	0.884	0.8854	-
Maíz [9]	0	0	0	0	9.9	0	3.1	29.1	56.8	1.1	0	0	0	0	0.884	0.8837	-
Algodón [9]	0	0	0	0.8	22.9	0	3.1	18.5	54.2	0.5	0	0	0	0	0.8836	0.8821	-
Soya [5]	0	0	0	0.07	10.76	0.07	3.94	22.96	53.53	7.02	0.38	0.23	0.8	0.24	0.8873	0.8900	± 0.0005
Colza[5]	0	0.01	0.04	0.07	5.22	0.2	1.62	62.11	21.07	6.95	0.6	1.35	0.35	0.19	0.886	0.8812	± 0.0005
Palma[5]	0	0.03	0.24	0.57	42.45	0.13	4.02	41.92	9.8	0.09	0.36	0.15	0.09	0	0.8779	0.8748	± 0.0005
Soya/colza[5]	0	0	0.03	0.09	8.9	0.15	2.76	41.82	37.51	7.02	0.46	0.68	0.46	0.12	0.8857	0.8828	± 0.0001
Palma/colza[5]	0	0.02	0.2	0.54	23.09	0.17	3.02	52.92	15.47	3.08	0.49	0.67	0.24	0.09	0.8821	0.878	± 0.0001
Soya/palma[5]	0	0.01	0.18	0.01	25.56	0.11	4.04	33.13	31.72	3.58	0.39	0.2	0.32	0.12	0.882	0.8797	± 0.0001
Soya/colza/palma [5]	0	0.01	0.14	0.38	18.97	0.14	3.28	42.51	27.93	4.66	0.45	0.52	0.33	0.14	0.883	0.8800	± 0.0005
Girasol[5]	0	0	0.02	0.07	6.4	0.09	4.22	23.9	64.16	0.12	0.03	0.15	0.76	0.08	0.8872	0.8845	± 0.0005
Grasa [5]	0	0	0.02	0.13	10.57	0.13	2.66	41.05	36.67	7.1	0.44	0.67	0.45	0.12	0.8843	0.8827	± 0.0005
Soya A [5]	0	0	0	0	17.04	0	3.73	28.63	50.45	0	0	0	0	0	0.8847	0.8807	-
Babazu [57]	0	5.1	28.1	25.5	15.4	0	5.04	20.7	0	0	0	0	0	0	0.8744	0.8714	-
Camelina[43]	0	0	0.4	2.7	6.1	0	2.8	16.8	17	35.6	1.4	14.4	0.9	3.1	0.882	0.8850	-
Sebo res [40]	0	0	0.2	2.9	24.3	0	22.8	40.2	3.3	0.7	0.2	0.6	4.8	0	0.8760	0.8731	-
Jatropha [40]	0	0	0	0	12.5	30.9	34.4	20.4	1.4	0	0	0	0	0	0.8700	0.8764	-
Maní [54]	0	6.95	0.07	0.04	5.22	0.2	31.62	32.11	21.07	0.01	0.6	1.35	0.35	0.19	0.8735	0.8745	-
Soya [54]	0	0	0	0	11.3	0.1	3.6	24.9	53	6.1	0.3	0.3	0	0.3	0.8841	0.8834	-
Soya [46]	0	0	0	0	9.4	0	4.1	22	55.3	8.9	0	0	0	0	0.885	0.8828	-
Jatropha [40]	0	0	0	0	12.7	0	5.5	39.1	41.6	0.2	0.2	0	0	0	0.8800	0.8811	-
Grasa amarilla [40]	0	0	0.1	0.5	14.3	0	8	35.6	35	4	0.3	0.2	2.2	0	0.8785	0.8805	-
Algodón [7]	0	0	0	0	35	0	0	40	1.8	4.5	2.5	0	0	5.9	0.785	0.7851	-
Maíz [7]	0	0	0	3.3	40.2	4.8	8.1	0	24.3	0.6	12.5	0	1.5	0	0.8396	0.8338	-
Crambe [7]	0	0	0.5	1.5	12	10	0	45.5	21	0	3.5	5	0	0	0.8732	0.8704	-
Avellana [7]	0	0	12	10	0	5.5	0	35.5	15	0	12	0	9.8	0	0.875	0.8743	-
Linaza [7]	0	0	0	9.8	5.5	14	52.5	10.9	2	0	1.2	3.5	0	0.1	0.8655	0.8677	-
Mostaza [7]	0	2.3	0	10.8	2.3	19	40	10	0.5	0	4	0	2	1.8	0.8123	0.8089	-
Nogal [7]	0	0	2.5	2.5	10	20	45	12	7.5	0	0	0	0	0	0.8632	0.8695	-
Palma [7]	0	0	0	0	12	0	3	23	55	6	0	0	0	0	0.867	0.8758	-
Colza [7]	0	0	0	0	6	0	3	17	74	0	0	0	0	0	0.886	0.8859	-
Cártamo [7]	0	0	0	3	24	4	21	45	3	0	0	0	0	0	0.866	0.8739	-
Soya [47]	0	0	0	0	10.6	0	0	25.1	52.1	5.9	0	0.35	0	0	0.8345	0.8324	-
Colza [47]	0	0	0	0	4.5	0	0	66.6	17.2	7.75	0	0	0	0	0.8436	0.8466	-
Girasol [47]	0	0	0	0	4.5	0	0	67.6	20.9	0.03	0	1	0	0	0.8301	0.8275	-
Cynara c. [47]	0	0	0	0	7.6	0	0	25.8	41.7	3.75	0	10.2	0	0	0.8766	0.8730	-
Brasica c. [47]	0	0	0	0	3	0	0	21.4	17.2	11.41	0	33.3	0	0	0.8628	0.8641	-
Jatropha c.[47]	0	0	0	0	13.5	0	0	42.9	33.6	0.2	0	0.18	0	0	0.872	0.8712	-

^a = Incertidumbre absoluta de la densidad a 15°C (g/cm³).-

La precisión del método propuesto se comparó con la de otros métodos reportados en la literatura. Se calculó la AAD (ecuación 46), la ARD (ecuación 47) el EMA (ecuación 48), la RMSE (ecuación 49), r (ecuación 50) y la R² (ecuación 51) para los métodos referidos en la sección 1.1.1. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con métodos tomados de la literatura para calcular la densidad a 15°C del biodiesel.

Parámetro	R. Verduzco et al. [9]	Pratas et al.[4]	Liew et al.[6]	Demirbas et al. [7]	Método propuesto.
AAD (%)	2.6	2.3	2.4	5.7	0.3
ARD	0.02	0.02	0.03	0.05	0.003
EMA	0.03	0.04	0.01	0.25	0.003
RMSE	1.32	0.02	4.21	3.21	0.004
r	0.78	0.89	0.75	0.65	0.98
R ²	0.85	0.92	0.81	0.80	0.97

Como se observa en la Tabla 6, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R²) con el método usado en este trabajo para calcular la densidad del biodiesel, son menores que los errores obtenidos por los métodos tomados de la literatura, es decir, el método propuesto, basado en la regla de mezcla ideal es más preciso, por lo cual fue seleccionado para implementarse en el programa de cómputo.

En la Figura 3.6 se muestra la comparación entre la densidad a 15°C experimental y la calculada usando el método propio para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 5, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se calculó un promedio, siendo en este caso de ± 0.0003 g/cm³. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

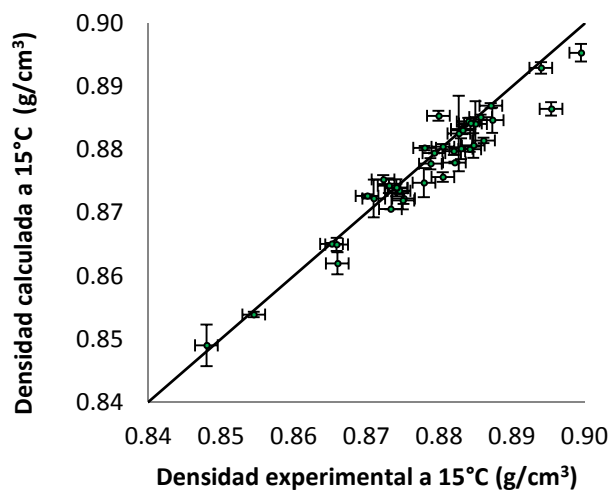


Figura 3.6. Comparación entre la densidad experimental y calculada con el método seleccionado (regla de mezcla ideal) para 40 biodieseles. Se muestran también las incertidumbres calculadas y experimentales

3.2 Base de datos de viscosidad cinemática de los FAMES a 40°C

En la Tabla 7 se muestra la base de datos de la viscosidad cinemática a 40°C de los FAMES comúnmente presentes en el biodiesel. Se seleccionaron reportes experimentales tomados de la literatura en los cuales se diera información más completa, incluyendo la pureza del compuesto, el método de uso para medir la propiedad, así como una medida de la precisión de los datos, en este caso la incertidumbre relativa.

Tabla 7. Viscosidad cinemática a 40°C de los FAMEs considerados en este trabajo

Éster	Viscosidad (mm ² /s)	precisión	Pureza %	Método	Ref.
C6:0	0.785		>99	ASTMD445	[6]
C8:0	1.2150	C	99	ASTMD6751	[42]
C10:0	1.7258	C	99	ASTMD6751	[42]
C12:0	2.4331	C	>99.7	ASTMD6751	[42]
C14:0	3.3381	C	99	ASTMD445	[42]
C14:1	2.73		>99	ASTMD6751	[55]
C16:0	4.4136	C	99.7	ASTMD6751	[42]
C16:1	3.67	C	99	ASTMD6751	[55]
C18:0	5.8675	C	>99	ASTMD6751	[42]
C18:1	4.5728	C	>99	ASTMD6751	[42]
C18:2	3.7028	C		ASTMD445	[42]
C18:3	3.2980	C	99	ASTMD6751	[42]
C20:0	7.2078			Extr. ec. Vogel (60)	
C20:1	5.9108	D	99.7	ASTMD6751	[4]
C22:0	8.9282			Extr. ec. Vogel (60)	
C22:1	6.9556	D	99	ASTMD6751	[4]
C24:0	10.9599			Extr. ec. Vogel (60)	

C=Incertidumbre relativa de la viscosidad < 1.5%

D= Incertidumbre relativa de la viscosidad <0.5%

Los ácidos araquídico (C20:0), behénico (C22:0) y lignocérico (C24:0) son sólidos a 40°C en su estado puro y no se tienen por lo tanto reportes de sus viscosidades a esta temperatura [14]. Por esta razón, y por las razones expuestas en la sección 3.1, a fin de contar con datos numéricos para el cálculo de la mezcla (biodiesel), se procedió de forma similar a como se hizo con la densidad, obteniendo valores extrapolados para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C de estos tres ésteres en el biodiesel.

Siguiendo con esta idea, y a fin de explorar el efecto que pudiera tener la presencia de pequeños cristales sólidos de estos FAMEs en el biodiesel, en la Figura 3.7 se muestra la viscosidad cinemática (mm²/s) de cuatro biodieseles (soya, palma, *Jatropha* y girasol) a diferentes temperaturas, incluyendo el rango de temperaturas (45-60°C) en la cual se sabe que el C20:0, C22:0 y C24:0 son sólidos en su estado puro. Se aprecia en la Figura 3.7 que al igual que para el caso de la densidad, el comportamiento de la viscosidad de los biodieseles es continua y suave con respecto a la temperatura, es decir, no se

observan cambios abruptos en la pendiente por la posible formación de cristales de los FAMES que en estado puro son sólidos a esas temperaturas por lo tanto, es posible que estos ésteres se comporten como líquidos a 40°C en el biodiesel cuando están presentes en concentraciones menores a las de los demás ésteres que son líquidos a esa temperatura.

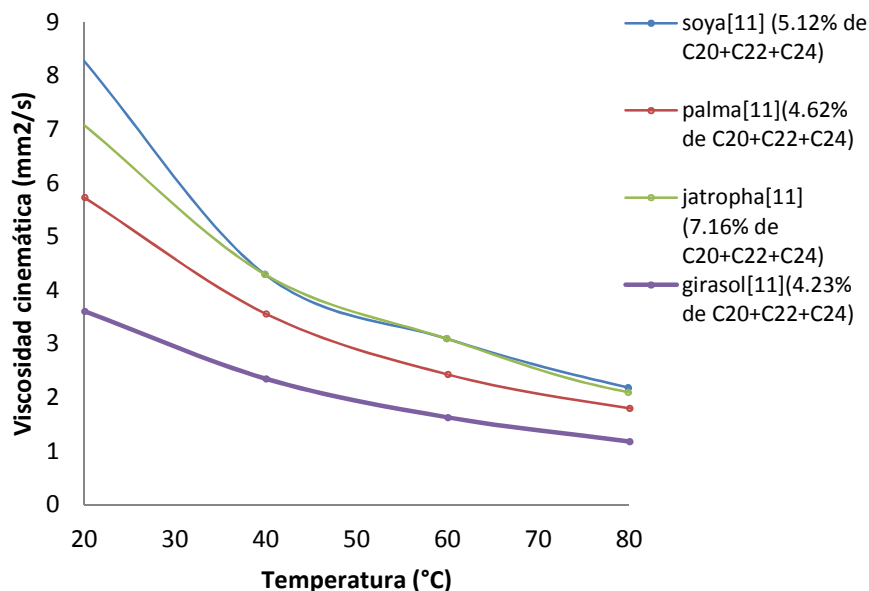


Figura 3. 7. Viscosidad cinemática (mm²/s) de biodieseles a diferentes temperaturas.

Para calcular la viscosidad cinemática a 40°C de los ésteres referidos, se utilizó la ecuación de Vogel (60), la cual permite calcular la viscosidad cinemática en función de la temperatura.

$$\ln \mu_i = A + \frac{B}{C+T(K)} \quad (60)$$

Las constantes A, B y C se calcularon mediante una optimización, empleando datos experimentales de viscosidad contra temperatura tomados de la referencia [42], y la siguiente función objetivo:

$$S = \frac{1}{V} (v_e - v_c)^2 \quad (61)$$

En la cual $\frac{1}{v}$ son los pesos de cada término, siendo en este caso el inverso del valor experimental de la propiedad. En la siguiente tabla se muestran los valores de las constantes obtenidos para cada éster.

Tabla 8. Constantes para la Ecuación (60) calculadas para el C20:0, C22:0 y C24:0

Éster	A	B	C	s ²
C20:0	-2.94	903.15	-123.21	3.55E ⁻⁰⁵
C22:0	-3.05	1002.009	-116.04	5.78E ⁻⁰⁵
C24:0	-3.19	1103.01	-109.64	1.58E ⁻⁰⁵

Una vez calculadas las constantes para los tres compuestos, se hizo la extrapolación usando nuevamente la ecuación de Vogel (60) y así se aproximó la viscosidad cinemática a 40°C para los ésteres mencionados.

La Figura 3.8 muestra la extrapolación hecha para calcular la viscosidad cinemática a 40°C del ácido araquídico (C20:0) usando la ecuación de Vogel (60), dando un valor de 6.10 mm²/s.

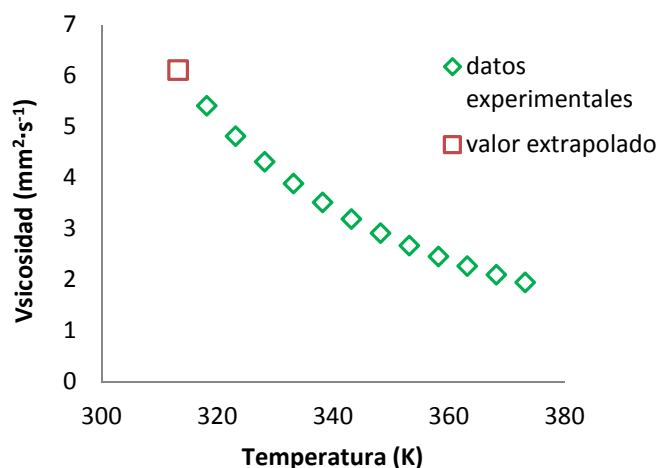


Figura 3.8. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido araquídico (C20:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].

La Figura 3.9 muestra el ajuste hecho para extrapolar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido behénico (C22:0), usando la ecuación de Vogel (60) dando un valor de 7.5 mm²/s.

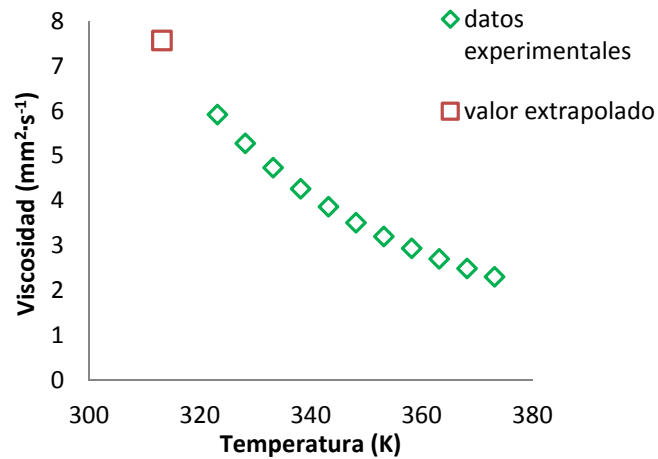


Figura 3.9. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido behénico (C22:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].

La Figura 3.10 muestra el ajuste hecho para calcular la viscosidad cinemática a 40°C del ácido lignocérico (C24:0), usando la ecuación de Vogel (60) dando un valor de 9.20 mm²/s.

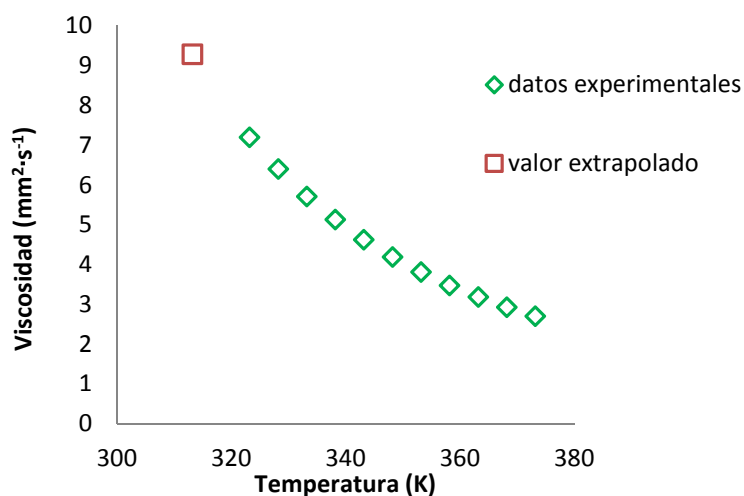


Figura 3.10. Extrapolación para aproximar la viscosidad cinemática a 40°C del ácido lignocérico (C24:0). Datos experimentales tomados de la referencia [42].

Los valores obtenidos de viscosidad cinemática de los ácidos araquídico, behénico y lignocérico se muestran en la base de datos (Tabla 7). Estos valores se usaron para completar la base de datos de la viscosidad cinemática a 40°C de los FAMES (Tabla 7) y a partir de ellos calcular la viscosidad del biodiesel usando la regla de mezclado dada por la ecuación (13).

3.2.1. Cálculo de la viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.

El método propuesto en este trabajo para calcular la viscosidad cinemática a 40°C, consistió en el uso de la regla de mezclado ideal (ecuación 13), y usando los datos de FAMES puros de la Tabla 7. A fin de evaluar la precisión del método propuesto, en la Tabla 9 se muestra la composición de 40 biodieseles de aceites vegetales (Coco, Palma, Colza, *Jatropha*, etc.), así como su viscosidad experimental (Exp.) y la calculada (Cal). Se muestra también la incertidumbre (δ) experimental de algunos de los biodieseles.

Tabla 9. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como viscosidad cinemática a 40°C, experimental y calculada con el método propuesto en este trabajo.

Biodiesel	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	Exp.	Cal.	δ^b
Sebo de res [9]	0	0	0	0.5	15.9	0.9	8.5	31.7	36.5	4.6	0.3	0.8	0	0.3	4.36	4.18	-
Soya [9]	0	0	0	0	10.1	0	4.5	24.3	53.1	7.2	0.4	0	0	0.4	4.07	4.03	-
Girasol [9]	0	0	0	0.1	6	0	5.9	16	71.4	0.6	0	0	0	0	4.03	3.97	-
Maíz [9]	0	0	0	0	9.9	0	3.1	29.1	56.8	1.1	0	0	0	0	4.18	4.05	-
Sebo res [40]	0	0	0.2	2.9	24.3	0	22.8	40.2	3.3	0.7	0.2	0.6	4.8	0	4.85	4.87	-
Jatropha [40]	0	0	0	0	12.5	30.9	34.4	20.4	1.4	0	0	0	0	0	4.8	4.60	-
Colza [40]	0	0	0	0	3.8	0	1.9	63.9	19	9.7	0.6	1.5	1.1	0	4.83	4.31	-
Maíz[40]	0	0	0	0	4.2	0	2.0	57.4	21.3	11.2	1.2	2.1	0	0.6	4.34	4.28	-
Algodón [9]	0	0	0	0.8	22.9	0	3.1	18.5	54.2	0.5	0	0	0	0	4.06	4.06	-
Alga [40]	0	0	0	0	11.6	0	4.4	49.6	33.7	0.7	0	0	0	0	4.52	4.27	-
Aceite cocina[40]	0	0	0.1	0.1	11.8	0	4.4	25.3	49.5	7.1	0.3	0	1.4	0	4.80	4.08	-
Cártamo[40]	0	0	0	0	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0	0	0	0	4.03	3.89	-
Palma [40]	0	0	0.2	0.5	43.4	0	4.6	41.9	8.6	0.3	0.3	0	0	0.2	3.7	4.44	-
Coco[40]	6.3	6	49.2	18.5	9.1	0	2.7	6.5	1.7	0	0	0	0	0	3.08	2.74	-
Soya[40]	0	0	0	0	9.4	0	4.1	22	55.3	8.9	0.3	0	0	0	4.4	3.98	-
Sebo [47]	0	0.1	0.2	2.6	24.3	2.6	18.2	42.2	4.4	0.9	0.2	0.6	0.1	0.1	4.29	4.39	-
Grasa amarilla[47]	0	0	0.2	0.8	16.5	0.9	7.1	44.6	25.1	1.1	0.3	0.5	0.4	0.1	4.15	4.22	-
Coco [48]	7.8	7	46.6	18.2	9.2	2.8	6.8	1.7	0	0	0	0	0	0	2.6	2.74	±0.04
palma [48]	0.1	0.1	0.9	1.3	44.1	0	5.1	38.4	9.5	0.4	0	0	0	0	4.4	4.40	±0.04
Colza [14]	0	0	0	0	2.9	0	2.5	12.8	11.6	8.5	0	0	0	61.7	5.5	5.65	±0.03
Maní [14]	0	0	0	0	10.6	0	5.4	49.9	33.4	0.5	1.3	3.1	0	0	4.5	4.64	±0.06
Soya [14]	0	0	0	0.2	10.2	0	4.6	22.2	54.6	8.2	0	0	0	0	3.8	4.00	±0.01
Canola [14]	0	0	0	0.2	3.7	0	2.4	60	21.8	11.3	0	0	0	0	4.2	4.19	±0.01
Maní [14]	0	0	0	0	10.4	0	3.3	52.9	32.7	0.5	0	0	0	0	4.2	4.27	±0.01
Soya [12]	0.02	0	0	0.08	10.49	0.12	4.27	24.2	51.36	7.48	0.36	0.28	0.4	0.07	3.8	4.00	-
Soya b [12]	0	0	0	0	5.8	0.8	1.6	60	19.9	9.6	0.7	1.6	0	0	4.1	4.28	-
Grasa amarilla[12]	0	0	0	1.7	19.47	0	14.38	54.67	7.96	0.69	0.25	0.52	0.21	0	4.4	4.60	-
Coco [12]	9.2	6.4	48.7	17	7.7	0	2.2	5.4	2.2	0	0	0	0	0	2.5	2.60	-
Coco-A [12]	7.5	6	53.3	17.1	7.3	0	1.9	5.5	1.4	0	0	0	0	0	2.7	2.64	-
Palma [12]	0	0	0	0	40.6	0	5.1	42.8	11	0.5	0	0	0	0	4.8	4.45	-
Palma-A [12]	0	0	0.4	1.3	48.1	0.3	4	37.3	8	0.2	0.3	0.1	0	0	4.1	4.44	-
Maíz [12]	0	0	0	0	4.2	0	1.7	56.8	21.7	15.7	0	0	0	0	4.2	4.17	-
Maíz-A [12]	0	0	0	0	4.2	0.4	2	57.4	21.3	11.2	1.2	2.1	0.1	0	4.2	4.27	-
Algodón [7]	0	0	0	0	35	0	0	40	1.8	4.5	2.5	0	0	5.9	3.9	3.93	-
Maíz [7]	0	0	0	3.3	40.2	4.8	8.1	0	24.3	0.6	12.5	0	1.5	0	4.2	4.25	-
Crambe [7]	0	0	0.5	1.5	12	10	0	45.5	21	0	3.5	5	0	0	4.3	4.29	-
Avellana [7]	0	0	12	10	0	5.5	0	35.5	15	0	12	0	9.8	0	4.4	4.42	-
Linaza [7]	0	0	0	9.8	5.5	14	52.5	10.9	2	0	1.2	3.5	0	0.1	4.7	4.91	-
Mostaza [49]	0	2.3	0	10.8	2.3	19	40	10	0.5	0	4	0	2	1.8	4.3	4.25	-
Nogal [49]	0	0	2.5	2.5	10	20	45	12	7.5	0	0	0	0	0	4.5	4.65	-

^b Incertidumbre de la viscosidad cinemática a 40°C (mm²/s)

La precisión del método propuesto se comparó con la de otros métodos reportados en la literatura. Se calculó la AAD (ecuación 46), ARD (ecuación 47), la EMA (ecuación 48), la RMSE (ecuación 49), r (ecuación 50) y R² (ecuación 51) para los métodos referidos en la sección 1.1.2 y para el método propuesto. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con métodos de la literatura para calcular la viscosidad cinemática a 40°C del biodiesel.

Parámetro	R. Verduzco et al. [9]	Pinzi et al.[13]	Yuan et al.[12]	Korsten et al. [16]	Chavarría y Pacheco [17]	Método propuesto
AAD (%)	12.7	20.4	14.6	9.4	2.6	2.5
ARD	0.12	0.2	0.14	0.09	0.02	0.02
EMA	0.52	0.82	0.6	0.95	0.35	0.1
RMSE	1.45	3.12	2.32	1.85	0.21	0.13
r	0.76	0.48	0.68	0.55	0.92	0.97
R ²	0.80	0.78	0.75	0.81	0.90	0.94

Como se observa en la Tabla 10, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R²) con el método usado en este trabajo para calcular la viscosidad cinemática del biodiesel, son menores que los errores obtenidos por los métodos de la literatura que fueron evaluados, es decir, el método propuesto, basado en la regla de mezcla ideal y el uso de viscosidades extrapoladas para ciertos compuestos es más preciso, por lo cual fue seleccionado para implementarse en el programa de cómputo.

En la Figura 3.11 se muestra la comparación entre la viscosidad experimental a 40°C y la calculada usando el método seleccionado para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 9, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de ± 0.0285 mm²/s. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

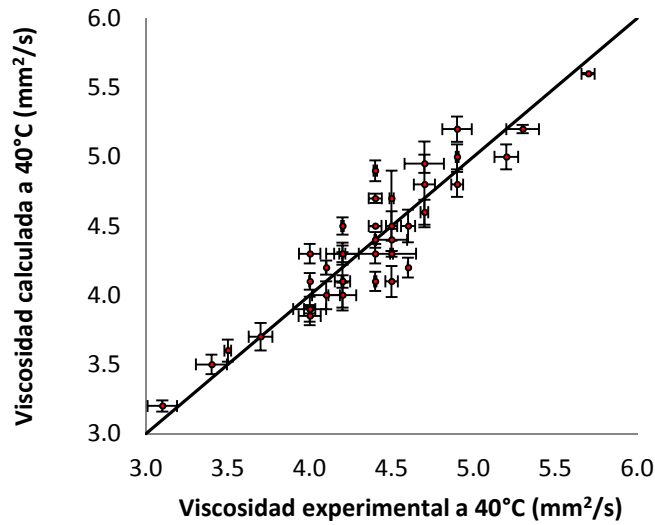


Figura 3.11. Comparación entre la viscosidad cinemática experimental y calculada con el método propuesto para 40 biodieseles. Se muestran también las incertidumbres calculadas y experimentales.

3.3. Base de datos de números de Cetano de los FAMEs.

La Tabla 11 muestra la base de datos del número de cetano de los FAMEs comúnmente presentes en el biodiesel. Los reportes experimentales de la literatura presentan diferencias importantes aún para el mismo compuesto, por lo cual, se calculó la desviación estándar (SD) con la ecuación (62) para la mayoría de los FAMEs considerados, cuyos valores se muestran en la Tabla 11.

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - x_m)^2}{N-1}} \quad (62)$$

Debido a la dispersión de los datos experimentales, se probaron modelos matemáticos de la literatura para calcular el número de cetano de los FAMEs individuales. Cada modelo se usó para sobreponerse a los datos experimentales recabados y así determinar cuál modelo predecía mejor el número de cetano.

Tabla 11. Número de cetano de los FAMES del biodiesel considerados en este trabajo

Éster	Pureza (%)	Método	Ref.	Precisión reportada ^a	S.D. Cal ^b	NC exp.	NC Cal. ^c
C6:0	99.2	ASTMD6751	[45]	0.25	-	18	16.8
C8:0	>99	IQT	[21]	1.6	2.5	33.6	34.6
	>99	IQT	[55]	-		39.7	
	>99	ASTMD6751	[9]	E		40	
C10:0	98	ASTMD6751	[9]	E	1.6	47.2	48.5
	98	ASTMD6751	[55]	-		48.5	
	98.3	ASTMD6751	[23]	1.24		51.6	
C12:0	99.1	ASTMD613	[45]	1.85	1.7	61.4	59.8
	99	ASTMD613	[9]	-		56.9	
	99	ASTMD613	[21]	0.02		60.8	
C14:0	99.3	ASTMD613	[45]	0.98	1.8	66.2	69.4
	98	IQT	[9]	E		72	
	96.5	ASTMD613	[26]	2.75		73.5	
		ASTMD613	[55]	2.62		69.48	
C16:0	98.2	ASTMD613	[45]	2.05	3.6	85.9	77.7
	94.2	ASTMD613	[9]	E		80	
	95	ASTMD613	[55]	-		91	
	96.2	ASTMD613	[23]	0.22		74.5	
	93.6	IQT	[26]	-		74.3	
C16:1	97.3	ASTMD613	[9]	E	-	53.3	56.3
C18:0	97.3	ASTMD613	[26]	3.35	3.9	75.8	85.1
	96.3	ASTMD613	[45]	-		81	
	99.5	ASTMD613	[55]	1.95		86.9	
C18:1	99	ASTMD613	[26]	3.21	4.1	56.5	63.6
	98.2	ASTMD613	[45]	-		71	
	97.3	ASTMD613	[55]	3.65		55	
	94	IQT	[9]	E		59.3	
C18:2	99.8	ASTMD613	[55]	1.24	1.5	42.2	42.3
	97.3	ASTMD613	[9]	-		41.7	
	95.3	IQT	[45]	0.95		38.2	
C18:3	99.3	IQT	[9]	-	0.8	22.7	20.9
	98.1	ASTMD6751	[55]	-		20.6	
	99.8	ASTMD6751	[26]	2.6		22.5	
C20:0	99.5	ASTMD6751	[45]	-	-	100	91.5
C20:1	99.4	ASTMD613	[9]	-	-	64.8	70.2
C22:0	98.3	ASTMD6751	[9]	1.9	-	105.3	97.4
C22:1	99.3	IQT	[9]	E	1.9	78.7	76.1
	99.1	ASTMD6751	[21]	2.3		76	
C24:0	99.5	ASTMD6751	[23]	1.8	-	107.2	102.8

^a Desviación estándar reportada.

^b Desviación estándar calculada mediante la ec.62

^c NC calculado con la correlación propuesta en este trabajo mediante la ec.63

E Incertidumbre absoluta reportada ± 0.9

3.3.1. Modelos para calcular el número de cetano de los FAMES

3.3.1.1. Modelo de Ramírez-Verduzco.

Con la ecuación (26) propuesta por Ramírez-Verduzco *et al.* [9], se calculó el NC de los FAMES cuyos datos experimentales se muestran en la Tabla 11. La comparación entre los valores calculados y experimentales se muestra en la Figura 3.12 con el fin de

inspeccionar visualmente si el modelo representa adecuadamente los datos experimentales.

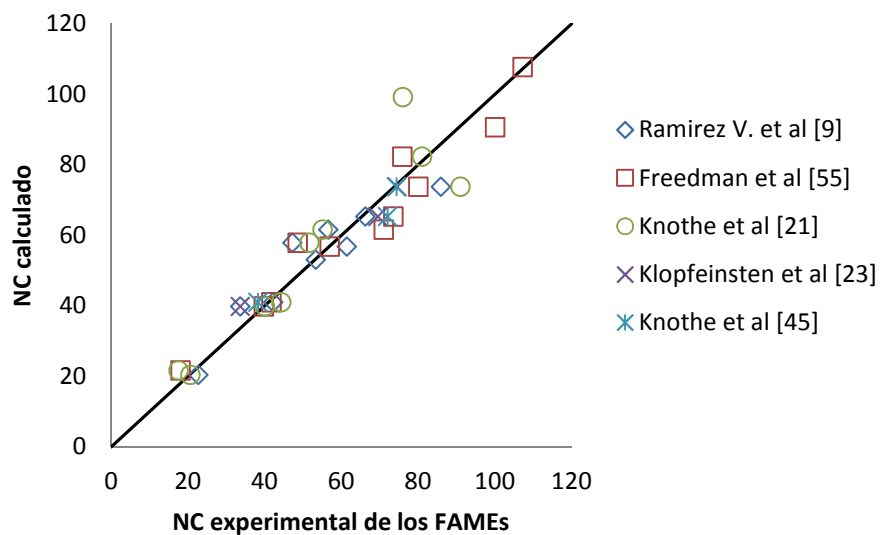


Figura 3.12. Modelo de Ramírez-V. y NC experimentales (Tabla 11) de los FAMEs considerados en este trabajo.

Se aprecia en la Figura 3.12 que el modelo representa adecuadamente los valores de NC de los FAMEs mayores a 20 y menores a 80. Posteriormente se evaluó la precisión de este método mediante el cálculo de la AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R^2 . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 12, en donde se comparan con los resultados para los otros modelos evaluados.

3.3.1.2. Modelo de Lapuerta.

Con la ecuación (24) propuesta por Lapuerta *et al.* [22], se calculó el NC de los FAMES cuyos datos experimentales se muestran en la Tabla 11. Con el fin de inspeccionar visualmente si el modelo representa adecuadamente los datos experimentales, en la Figura 3.13. se muestra la comparación entre los NC calculados y experimentales

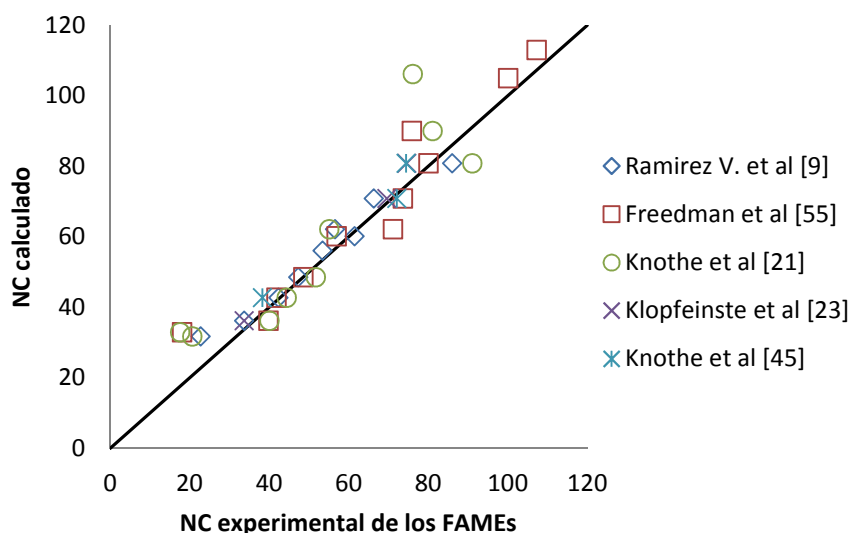


Figura 3.13. Modelo de La puerta y NC experimentales de los FAMES considerados en este trabajo.

Puede apreciarse que el modelo de La puerta presenta desviaciones importantes para valores de NC de 20 y para valores de NC mayores a 70. Posteriormente se evaluó la precisión de este método mediante el cálculo de los errores AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R^2 . Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 12, en donde se comparan con los resultados para los otros modelos evaluados.

3.3.1.3. Ajuste con correlación propuesta.

Los ajustes hechos anteriormente con los dos modelos encontrados en la literatura para calcular el NC de los FAMEs dieron desviaciones relativamente grandes. Por ejemplo, se obtuvieron valores de AAD para los modelos de Ramírez-Verduzco y de La puerta de 8.5 y 9.3% respectivamente (Tabla 12). Por esta razón, se propuso una nueva correlación dada por la ecuación (63), con la finalidad de calcular el NC con un error menor al de los modelos evaluados.

$$N = 62.087 \cdot \ln(n) - 94.439 - 21.370 \cdot N \quad (63)$$

En la ecuación (63) n es el número de carbonos de cada FAME, el cual va de 6 - 24 carbonos, N es el número de insaturaciones, siendo en este caso de 0-3, y N es el número de cetano del FAME. La Figura 3.14 muestra el ajuste hecho con la ecuación aquí propuesta para calcular el número de cetano de los FAMEs y además, se puede apreciar que la correlación propuesta representa los valores de NC de los FAMEs de forma ligeramente más precisa que los otros modelos evaluados.

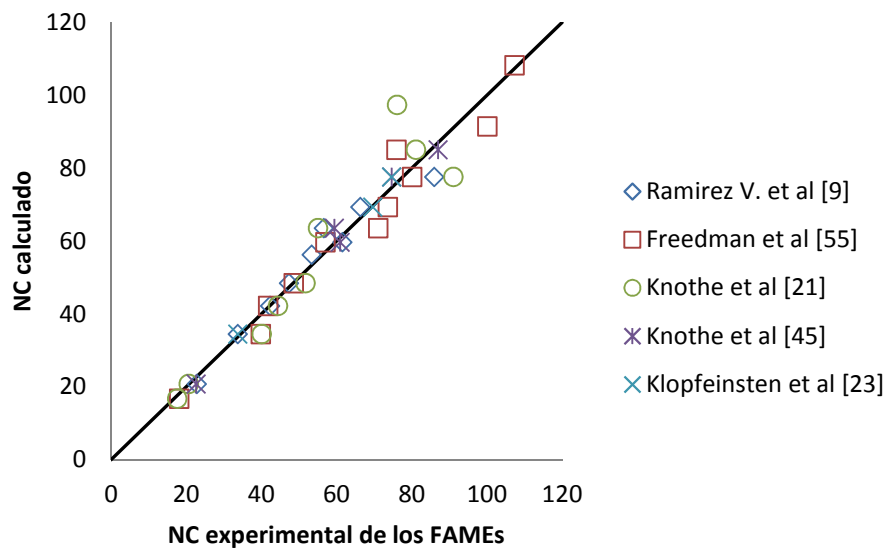


Figura 3.14. Ajuste hecho con la ecuación propuesta (ecuación 63) y NC experimentales de la Tabla 11.

Tabla 12. Comparación entre los NC y los errores obtenidos con la ecuación propuesta en este trabajo y con modelos reportados en la literatura que fueron evaluados.

Éster	NC exp.	Ref.	Lapuerta <i>et al.</i> [22]	Ramírez V. <i>et al.</i> [9]	Correlación propuesta (ec. 63)
C6:0	18	[45]	23.1	21.8	16.8
C8:0	33.6	[21]	36.2	39.9	34.6
	39.7	[55]			
	40	[9]			
C10:0	47.2	[9]	48.6	48.5	48.5
	48.5	[55]			
	51.6	[23]			
C12:0	61.4	[45]	60.2	56.9	59.8
	56.9	[9]			
	60.8	[21]			
C14:0	66.2	[45]	70.9	65.4	69.4
	72	[9]			
	73.5	[26]			
	69.48	[55]			
C16:0	85.9	[45]	80.9	73.9	77.7
	80	[9]			
	91	[55]			
	74.5	[23]			
	74.3	[26]			
C16:1	53.3	[9]	56.1	53.2	56.3
C18:0	75.8	[26]	90.1	82.4	85.1
	81	[45]			
	86.9	[55]			
C18:1	56.5	[26]	62.2	61.7	63.6
	71	[45]			
	55	[55]			
	59.3	[9]			
C18:2	42.2	[55]	42.8	41.1	42.3
	41.7	[9]			
	38.2	[45]			
C18:3	22.7	[9]	31.8	20.5	20.9
	20.6	[55]			
	22.5	[26]			
C20:0	100	[45]	98.5	90.8	91.5
C20:1	64.8	[9]	67.5	70.2	70.2
C22:0	105.3	[9]	106.2	99.3	97.4
C22:1	78.7	[9]	72.1	78.7	76.1
	76	[21]			
C24:0	107.2	[23]	113	107.8	102.8
		AAD (%)	9.3	8.5	6.0
		ARD	0.09	0.08	0.06
		EMA	4.32	4.60	4.10
		RMSE	6.02	5.98	4.83
		r	0.96	0.97	0.98
		R²	0.95	0.95	0.96

Como se aprecia en la Figura 3.14 y de acuerdo con los errores reportados en la Tabla 12, la correlación propuesta en este trabajo para calcular el NC de los FAMES dio errores más pequeños con respecto a los modelos de la literatura que fueron evaluados, por lo tanto, se usó la correlación aquí propuesta (ecuación 63) para implementarse en el programa de cómputo para calcular el NC de los FAMES individuales.

3.3.2. Número de cetano del biodiesel.

El método propuesto en este trabajo para calcular el número de cetano consistió en el uso de la regla de mezclado ideal, y usando los datos de FAMES puros calculados con la correlación propuesta (ecuación 63) mostrados en la Tabla 11.

A fin de validar la precisión del método propuesto en este trabajo con datos experimentales de biodieseles, en la Tabla 13 se muestra la composición para 40 tipos de biodiesel de aceites vegetales (*Annona r.*, *Mimusops h.*, *Actinodaphne a.*, *Neolitsea c.* etc.), grasa animal (sebo de res), así como, el número de cetano experimental (Exp.) y el calculado (Cal.) Se muestra también la incertidumbre (δ) experimental para los casos en los que la reportan.

Tabla 13. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como NC experimental y calculado con el método propuesto.

Biodiesel	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	Exp.	Cal.	δ °
<i>Annona r.</i> [26]	0	0	1	17.2	42	7.5	48.4	21.7	0	0	0	53.4	55.4	-
<i>Thevetia p.</i> [26]	0	0	0	15.6	0	10.5	60.9	5.2	7.4	0.3	0	57.4	61.7	-
<i>Canarium c.</i> [26]	0	0	0	29	0	9.7	38.3	21.8	1.2	0	0	55.6	56.8	-
<i>Celastrus c.</i> [26]	0	0	0	25.1	0	6.7	46.1	15.4	3	0	0	51.9	52.6	-
<i>Vernonia c.</i> [26]	0	0	8	23	0	8	32	22	0	3	0	57.6	61.3	-
<i>Putranjiva r.</i> [26]	0	0	0	8	0	15	0	18	0	3	0	55.0	56.3	-
<i>Calophyllum a.</i> [26]	0	0	0	8	0	14	48	30	0	0	0	51.6	58.6	-
<i>Calophyllum i.</i> [26]	0	0	0	17.9	2.5	18.5	42.7	13.7	2.1	0	0	57.3	57.3	-
<i>Mesua f.</i> [26]	0	0	0.9	10.8	0	12.4	60	15	0	0.9	0	55.1	56.2	-
<i>Azadirachta i.</i> [26]	0	0	0	14.9	0	14.4	0	7.5	0	0	1.3	57.8	58.6	-
<i>Moringa o.</i> [26]	0	0	0	9.1	2.1	2.7	79.4	0.7	0.2	0	0	56.7	58.1	-
<i>Pongamia p.</i> [26]	0	0	0	10.6	0	6.8	49.4	19	0	4.1	2.4	55.8	56.5	-
<i>Sapindus t.</i> [26]	0	0	0	5.4	0	8.5	55.1	8.2	0	20.7	0	59.8	60.3	-
<i>Mimusops h.</i> [26]	0	0	0	19	0	14	63	3	0	1	0	59.3	60.6	-
<i>Pterygota a.</i> [58]	0	0		14.5	0	8.5	44	32.4	0	0	0	51.1	52.4	-
<i>Holoptelia i.</i> [58]	0	0	3.5	35.1	1.9	4.5	53.3	0	0	1.1	0	61.2	62.6	-
<i>Vallis s.</i> [58]	0	0	0	0	7.2	14.4	35.3	40.4	0	1.8	0	50.3	51.3	-
<i>Balanites r.</i> [56]	0	0	0	17	4.3	7.8	32.4	31.3	7.2	0	0	50.5	52.3	-
<i>Mappia f.</i> [56]	0	0	0	7.1	0	17.7	38.4	36.8	0	0	0	50.7	51.6	-
<i>Aphanamixis p.</i> [26]	0	0	0	23.1	0	12.8	21.5	29	13.6	0	0	48.5	49.3	-
<i>Meyna l.</i> [26]	0	0	0	18.8	0	9	32.5	39.5	0	0	0	50.4	51.2	-
<i>Terminalia c.</i> [26]	0	0	0	19.7	0	2.4	37.3	39.8	0	0.6	0	49.6	50.1	-
<i>Aleurites m.</i> [57]	0	0	0	5.5	0	6.7	10.5	48.5	28.5	0	0	34.2	35.3	-
<i>Euphorbia h.</i> [57]	0	2.8	5.5	9.9	0	1.1	15.8	22.1	42.7	0	0	34.3	35.3	-
<i>Garcinia e.</i> [57]	0	0	0	3.7	0	43.7	52.6	0	0	0	0	63.1	72.3	-
<i>Garcinia m.</i> [57]	0	0	0	0.7	0	46.4	49.5	0.9	0	2.5	0	63.5	73.1	-
<i>Saturega h.</i> [58]	0	0	0	0.4	0	0.4	12	18	62	0	0	25.5	28.7	-
<i>Actinodaphne a.</i> [26]	4.3	87.9	1.9	0.5	0	5.4	0	0	0	0	0	63.2	63.0	-
<i>Litsea g.</i> [56]	0	0	96.3	0	0	0	2.3	0	0	0	0	64.8	65.3	-
<i>Neolitsea c.</i> [56]	0	0.3	85.9	3.8	0	0	4	3.3	0	0	0	64.1	68.3	-
<i>Neolitsea u.</i> [56]	0	1.7	59.1	11.5	0	0	21	6.7	0	0	0	60.8	61.3	-
<i>Swietenia m.</i> [58]	0	0	0	9.5	0	18.4	56	0	16.1	0	0	52.3	53.2	-
<i>Anamirta c.</i> [58]	0	0	0	0	0	47.5	46.4	0	0	0	0	64.3	65.1	-
<i>Broussonetia p.</i> [26]	0	0	0	4	0	6.1	14.8	71	1	3	0	41.3	42.6	-
<i>Argemone m.</i> [58]	0	0	0.8	14.5	0	3.8	18.5	61.4	0	1	0	44.5	45.3	-
Sebo de res [9]	0	0	0.5	15.9	0.9	8.5	31.7	36.5	4.6	0.3	0.8	66.1	67.3	±0.9
Soya [9]	0	0	0	10.1	0	4.5	24.3	53.1	7.2	0.4	0	67.5	70.1	±0.9
Girasol [9]	0	0	0.1	6	0	5.9	16	71.4	0.6	0	0	64.9	65.1	±0.9
Maíz [9]	0	0	0	9.9	0	3.1	29.1	56.8	1.1	0	0	65.3	66.2	±0.9
Algodón [9]	0	0	0.8	22.9	0	3.1	18.5	54.2	0.5	0	0	56.6	57.1	±0.9

^c Incertidumbre experimental del número de cetano.

La precisión del método propuesto se comparó con la de otros métodos reportados en la literatura. Se calculó la AAD (ecuación 46), la ARD (ecuación 47), el EMA (ecuación 48), la RMSE (ecuación 49), r (ecuación 50) y R^2 (ecuación 51) para los métodos referidos en la sección 1.1.3 y para el método propuesto. Los resultados se resumen en la Tabla 14.

Tabla 14. Comparación de errores obtenidos por el método propuesto y los métodos de la literatura evaluados para calcular el NC del biodiesel.

Parámetro	Ramírez V. et al.[9]	Lapuerta et al.[21]	Pinzi et al.[13]	Rodríguez et al. [23]	Método propuesto.
AAD (%)	4.7	5.9	21.7	18.4	3.6
ARD	0.04	0.05	0.21	0.18	0.03
EMA	3.1	3.4	5.8	9.8	2.8
RMSE	2.97	3.51	3.96	3.84	2.85
r	0.7	0.71	0.74	0.72	0.8
R ²	0.87	0.87	0.78	0.81	0.89

Como se observa en la Tabla 14, los parámetros obtenidos (AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R²) con el método usado en este trabajo para calcular el número de cetano del biodiesel, indican que la precisión del método propuesto es mayor que la de los otros métodos de la literatura que fueron evaluados. Es decir, el método propuesto, basado en la regla de mezcla ideal y el uso de la base de datos del NC de los FAMEs calculados (Tabla 11) con la correlación propuesta (ecuación 63) permitió predecir mejor el NC del biodiesel que los otros métodos evaluados y fue seleccionado para implementarse en el programa de cómputo.

En la Figura 3.15 se muestra la comparación entre el número de cetano experimental y el calculado usando el método seleccionado para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 13, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de ± 0.9 . Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

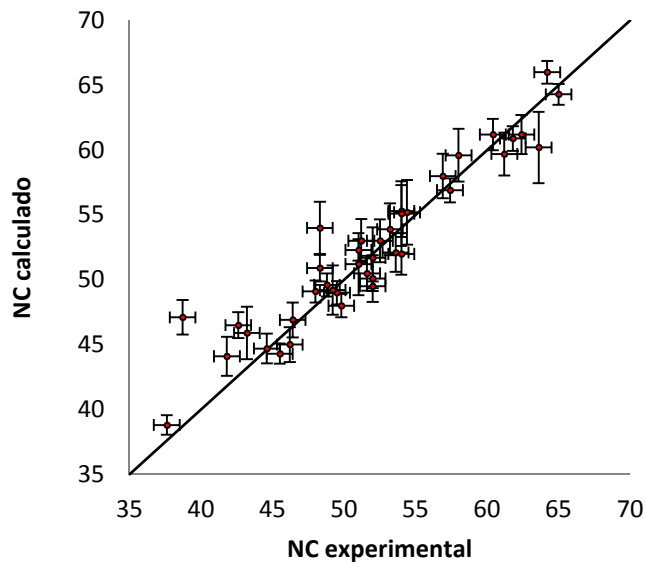


Figura 3.15. Comparación entre NC experimental y calculado con el método propuesto en este trabajo para 40 biodieseles

3.4. Base de Datos de Calor de Combustión de los FAMEs.

En la Tabla 15 se muestra la base de datos del calor de combustión experimental de los FAMEs seleccionados. Esta tabla fue elaborada con reportes experimentales tomados de la referencia [29], en el cual se reporta la pureza de cada compuesto, el método usado para calcular el calor de combustión de los FAMEs del biodiesel, así como la desviación estándar relativa de las determinaciones experimentales.

Tabla 15. Calor de combustión de los FAMEs considerados en este trabajo. Datos tomados de [29]

FAME	HHV(MJ/kg)	DSR ^a	% pureza	Método	Ref.
C6:0	32.11	0.02-0.10	99.9	ASTMD240-76	[26]
C8:0	34.68	0.02-0.10	99.9	ASTMD240-76	[26]
C10:0	36.46	0.02-0.10	99.9	ASTMD240-76	[26]
C12:0	37.83	0.02-0.10	99.9	ASTMD240-76	[26]
C14:0	38.87	0.02-0.10	99.9	ASTMD240-76	[26]
C16:0	39.41	0.02-0.10	98	ASTMD240-76	[26]
C16:1	39.26	0.05-0.37	98	ASTMD240-76	[26]
C18:0	40.03	0.02-0.10	99.8	ASTMD240-76	[26]
C18:1	39.87	0.05-0.37	99.7	ASTMD240-76	[26]
C18:2	39.66	0.05-0.37	99.8	ASTMD240-76	[26]
C18:3	39.30	0.05-0.37	99.9	ASTMD240-76	[26]
C20:0	40.58	0.02-0.10	99	ASTMD240-76	[26]
C20:1	40.61	0.05-0.37	99.7	ASTMD240-76	[26]
C22:0	41.03	0.02-0.10	99	ASTMD240-76	[26]
C24:0	42.02	0.02-0.10	98.9	ASTMD240-76	[26]

^a Desviación estándar relativa reportada de un mínimo 3 replicas

3.4.1. Calor de combustión para el biodiesel.

El método propuesto en este trabajo para calcular el HHV del biodiesel es el uso de la regla de mezclado ideal y los de datos del HHV de FAMEs puros de la Tabla 15

A fin de valorar la precisión del método propuesto en este trabajo para el HHV del biodiesel, en la Tabla 16 se muestra la composición para 40 biodieseles de diversos aceites vegetales (Maní, Colza, Coco, Jatropha etc.), grasas animales (aceite de pescado y Manteca), así como, el calor de combustión experimental (Exp.) y el calculado (Cal.). Se muestra también la incertidumbre experimental para los casos en los que se reporta.

Tabla 16. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como, el HHV experimental y calculado.

Biodiesel	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	Exp.	Cal.	δ^d
Maíz [50]	0	0	0	0	12	0	2	25	6	0	0	0	0	0	39.5	39.8	-
Algodón [50]	0	0	0	0	28	0	1	13	58	0	0	0	0	0	39.5	39.8	-
Crambe [50]	0	0	0	0	2	0	1	19	9	7	2	0	1	59	40.5	40.4	-
Linaza [51]	0	0	0	0	5	0	2	20	18	55	0	0	0	0	39.3	39.5	-
Maní [51]	0	0	0	0	11	0	2	48	32	1	1	0	2	0	39.8	39.7	-
Colza [51]	0	0	0	0	3	0	1	64	22	8	0	0	0	0	39.7	39.6	-
Cártamo [51]	0	0	0	0	9	0	2	12	78	0	0	0	0	0	39.5	39.6	-
Sésamo [51]	0	0	0	0	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0	0	0	0	39.3	39.2	-
Soya [51]	0	0	0	0	12	0	3	23	55	6	0	0	0	0	39.6	39.7	-
Girasol [51]	0	0	0	0	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0	0	0	0	39.6	39.5	-
Canola [51]	0	0	0	0	4	0	2	60	20	10	0	0	0	0	40.6	40.5	-
Aceite de cocina [51]	0	0	0	0	17	4.3	7.8	32.4	31.2	7.2	0	0	0	0	39.84	39.8	-
Linaza [51]	0	0	0	0	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0	0	0	0	39.8	39.7	-
Jatropha [51]	0	0	0	0.05	14.7	0.65	6.75	40.05	36.6	0.15	0.15	0	0.1	0	39.0	39.2	-
Putranjiva [51]	0	0	0	0.03	10.23	0.07	10.63	48.65	27.5	0.87	1.05	0.3	0.24	0.03	39.5	39.7	-
Coco [51]	5.75	5.09	44.56	19.08	10.04	0	3.57	8.8	2.72	0	0	0	0	0	38.4	38.5	-
Palma [51]	3.77	3.67	48.38	17.37	9.13	0	2.72	12.56	2.4	0	0	0	0	0	38.5	38.6	-
Algodón [51]	0	0	0	0	28.7	0	0.9	13	57.4	0	0	0	0	0	39.4	39.6	-
Arroz [51]	0	0	0	0	14.8	0.3	1.9	45.2	34.2	0	0	0	0	0	38.6	38.8	-
Soya [51]	0	0	0	0.07	10.47	0.1	3.34	24.96	53.28	6.46	0	0	0	0	38.8	37.4	-
Palma [51]	0	0	0	0.99	43.03	0.19	4.31	39.47	10.82	0.29	0	0	0	0	39.1	39.4	-
Aceite cocina [51]	0	0	0	0.22	9.28	0.49	3.95	54.55	29.67	0.25	0	0	0	0	38.9	39.7	-
Grasa animal [51]	0	0	0	3.14	29.06	3.32	23.82	35.92	1.8	0.54	0	0	0	0	38.7	38.3	-
Aceite usado [51]	0	0	0	0.54	14.18	0.74	3.77	47.51	24.83	4.97	0.8	0	0.1	0.18	40.1	40.3	-
Soya-A [51]	0	0	0	0	10.76	0	4.37	24.13	51.83	6.81	0	0	0	0	39.7	40.0	-
Soya-B [51]	0	0	0	0.08	10.49	0.12	4.27	24.2	51.36	7.48	0.36	0.28	0.4	0.07	39.9	40.1	-
Soya-C [51]	0	0	0	0	10.81	0.11	4.54	24.96	50.66	7.27	0.37	0.32	0.42	0	39.6	39.6	-
Grasa amarilla [51]	0	0	0	1.27	17.44	2.03	12.38	54.67	7.96	0.69	0.25	0.52	0.21	0	40.1	40.5	-
Canola [51]	0	0	0	0	4	0	2	60	20	10	0	0	0	0	39.7	39.5	-
Soya-D [51]	0	0	0	0	11.7	0	3.97	21.27	53.7	8.12	1.23	0	0	0	39.8	39.7	-
Maní [51]	0	0	0	0	17.2	0	2.7	40.5	36.6	0.5	0.9	0	1.5	0	39.7	39.9	-
Maíz [51]	0	0	0	0	11.4	0	1.3	27.1	60.2	0	0	0	0	0	38.9	38.6	-
Colza [54]	0	0	0	0	4.5	0	0	66.6	17.2	7.75	0	0	0	0	38.6	38.3	-
Girasol [54]	0	0	0	0	4.5	0	0	67.6	20.9	0.03	0	1	0	0	39.8	39.5	-
Brasica c. [51]	0	0	0	0	3	0	0	21.4	17.2	11.41	0	33.3	0	0	40.2	40.3	-
Sebo de res [9]	0	0	0	0.5	15.9	0.9	8.5	31.7	36.5	4.6	0.3	0.8	0	0.3	39.5	39.6	±0.6
Soya [9]	0	0	0	0	10.1	0	4.5	24.3	53.1	7.2	0.4	0	0	0.4	39.6	39.4	±0.6
Girasol [9]	0	0	0	0.1	6	0	5.9	16	71.4	0.6	0	0	0	0	40.2	40.3	±0.13
Maíz [9]	0	0	0	0	9.9	0	3.1	29.1	56.8	1.1	0	0	0	0	41.1	41.4	±0.13
Algodón [9]	0	0	0	0.8	22.9	0	3.1	18.5	54.2	0.5	0	0	0	0	40.1	40.2	±0.13

^d Incertidumbre del calor de combustión (MJ/kg)

La precisión del método propuesto se comparó con la de otros métodos reportados en la literatura. Se calculó la AAD (ecuación 46), el ARD (ecuación 47), el EMA (ecuación 48), la RMSE (ecuación 49), así como r (ecuación 50) y la R^2 (ecuación 51) para los métodos referidos en la sección 1.1.4 y para el método propuesto. Los resultados se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17. Comparación de errores obtenidos con el método propuesto y con los métodos de la literatura evaluados para calcular el HHV del biodiesel.

Parámetro	Pinzi et al. [13]	Freedman et al.[27]	Demirbas et al.[7]	Método propuesto.
AAD (%)	2.8	5.8	5.6	0.5
ARD	0.02	0.05	0.05	0.005
EMA	0.32	0.9	1.2	0.01
RMSE	2.32	1.32	0.52	0.32
r	0.8	0.68	0.45	0.95
R ²	0.76	0.74	0.78	0.85

Como se observa en la Tabla 17, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA y RMSE) con el método propuesto en este trabajo para calcular el HHV del biodiesel, son menores que los errores obtenidos por los métodos de la literatura que fueron evaluados, por lo que, el método propuesto, basado en la regla de mezcla ideal y el uso de la base de datos del HHV de los FAMEs (Tabla 15) fue seleccionado para implementarse en el programa de cómputo. El error menor obtenido con el método propuesto se confirma también por los valores de r y R² más altos obtenidos en este caso.

En la Figura 3.16 se muestra la comparación entre el HHV experimental y el calculado usando el método seleccionado para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 16, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de ± 0.318 MJ/kg. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

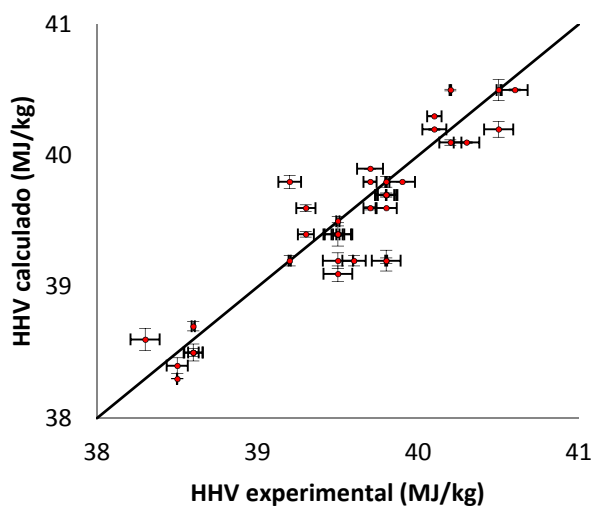


Figura 3.16. Comparación entre HHV experimental y calculado con el método propuesto en este trabajo para 40 biodieseles

3.5. Valoración de los métodos para calcular el Punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) del biodiesel.

En la Tabla 18 se muestra la composición de 40 biodieseles de aceites vegetales (Soya/girasol/palma, Colza/soya, Soya/coco, etc.), así como, el CFPP experimental y la incertidumbre experimental (δ). Estos datos fueron tomados de reportes de la literatura.

Tabla 18. Composición de 40 biodieseles y mezclas de biodieseles, así como sus valores de CFPP (°C) reportados en la literatura.

Biodiesel	% Mezcla	% Monoins.	% Poli-insat.	% sat C ₄ -C ₁₄	% sat C ₁₆ -C ₂₄	CFPP (°C) Exp.	δ ^f
Soya-colza-palma [35]	80-10-10	29.3	51.4	0.2	19.2	-1.3	-
	60-10-30	32.2	41.7	0.4	25.7	3	-
	20-80	66.9	18.4	0.2	14.6	-3.9	-
Soya-girasol [35]	20-70-10	58	19	0.4	22.7	-6	-
Soya-girasol-palma [35]	20-50-30	58.7	25.9	7.3	8.1	-9.1	-
Colza-babazu [35]	90-10	53.7	23.3	14.5	8.6	-14	-
	80-20	48.7	20.6	21.7	9	-8.9	-
	70-30	43.7	18	28.9	9.5	-9	-
	60-40	38.7	15.3	36.1	9.9	-8	-
	50-50	33.7	12.7	43.3	10.3	-7	-
Colza-soya [35]	40-60	28.7	10	50.5	10.8	-7	±0.02
	30-70	23.7	7.4	57.7	11.2	-6.4	±0.02
	20-80	18.7	4.7	64.9	11.7	-5.8	±0.02
	oct-90	27.3	53.4	3.7	15.7	-5	±0.02
Soya-colza-palma [35]	85-10-5	37.3	45.7	3.7	13.4	-4	-
	60-35-5	26.8	50.5	7.3	15.4	6.5	-
	80-10-10	26.3	47.6	10.9	15.2	-5.4	-
	75-10-15	25.8	44.8	14.5	15	-3.8	-
	70-10-20	29.8	41.7	14.5	14	-3.2	-
Soya-colza [35]	60-20-20	24.8	39.1	21.7	14.5	-4.1	-
	60-10-30	16.7	36.1	32.5	14.8	-3.5	-
	60-40	14.9	30.2	40.6	14.3	-4.8	-
Girasol-colza [35]	50-50	11.3	18.6	56.8	13.3	-4	-
	30-70	7.7	7	73	12.3	-5	-
	oct-90	76.2	7.2	8.1	9.2	-7	-
Colza-palma [35]	90-10	67.8	6.4	16.3	9.5	-9	-
	80-20	52.3	5.1	32.5	10.1	-8	-
	60-40	12.4	3.1	65.1	19.4	-0.9	-
	80-20	18.9	5.1	49.1	26.9	3.2	-
Soya-colza-palma [35]	60-40	22.2	6	41.1	30.7	5.8	-
	50-50	25.4	7	33.1	34.5	7.8	-
Soya-colza-palma [35]	40-60	28.7	7.9	25.1	38.3	11	-
	30-70	32	8.9	17.1	42	11	-
	20-80	35.2	9.9	9.1	45.8	11.8	-
	oct-90	19.3	15.7	40.9	24.1	2.4	-
Soya-coco [35]	20-50-30	24.6	33.1	16.6	25.6	2.9	±0.03
	50-20-30	21.1	21.5	32.8	24.6	2	±0.03
	10-60-30	33.2	22.5	4.8	39.5	10	±0.03
Soya-maní [52]	25-15-60	24.3	22.5	24.8	28.4	4.6	-
Colza-Girasol [52]	30-30-40	29.4	29.2	8.7	32.7	6	-

^f Incertidumbre absoluta del CFPP (°C)

De acuerdo a la Tabla 18, el biodiesel de soya/girasol/palma [38] con proporción de mezcla 20-50-30%, fue el que menor CFPP tuvo, con un valor de -14°C, mientras que el biodiesel de maíz/palma [38] con proporción de mezcla 20-80%, fue el que mayor CFPP tuvo, con un valor de 11°C. Se realizó un análisis de la relación entre el valor del CFPP y las siguientes fracciones de los FAMEs en los biodieseles: % de mono-insaturados, % de

poli-insaturados, % de saturados de cadena corta (C₄-C₁₄) y % de saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄). A partir de este análisis se determinó que existe una buena correlación entre el CFPP y el % de FAMEs saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), por lo que se propuso una correlación entre estas variables. Para ello se comparó el CFPP experimental de los 40 biodieseles en función de la concentración de FAMEs saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄) que contiene cada biodiesel, como se aprecia en la Figura 3.17

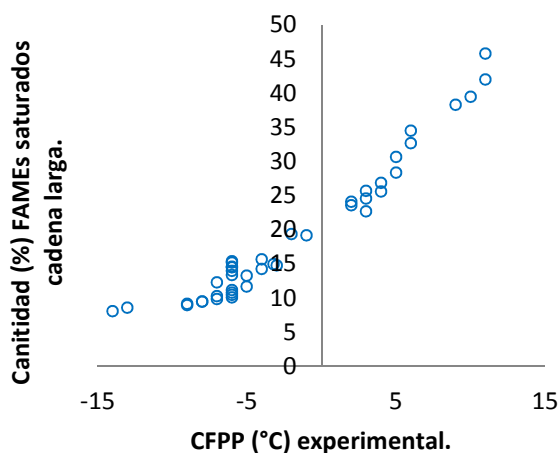


Figura 3.17 CFPP (°C) experimental de 40 biodieseles en función de la cantidad (%) de saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄)

Los puntos de la Figura 3.17 se ajustaron posteriormente a la ecuación (64), la cual calcula el CFPP del biodiesel en función de la cantidad de los ácidos saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄):

$$C_{\text{CFPP}} (\text{°C}) = -24.897 + 5.479 \cdot [S_{\text{C}_{16}-\text{C}_{24}}]^{0.5} \quad (64)$$

[S_{C₁₆-C₂₄}] es la cantidad (%) de ácidos grasos saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), presentes en el biodiesel.

La precisión del método propuesto (ecuación 64) se comparó con la de los métodos reportados en la literatura que se revisaron en la sección 1.1.6. Para ellos se calculó la AAD (ecuación 46), la ARD (ecuación 47), el EMA (ecuación 48) la RMSE (ecuación 49),

así como r (ecuación 50) y la R^2 (ecuación 51) para cada uno de los métodos evaluados. Los resultados se resumen en la Tabla 19.

Tabla 19. CFPP experimental y calculado para 40 biodieseles a partir de diferentes métodos de la literatura y el método propuesto en este trabajo (ecuación 64).

Biodiesel	CFPP (°C) Exp.	Sarín <i>et al.</i> [52]	Park <i>et al.</i> [34]	Serrano <i>et al.</i> [35]	Taek <i>et al.</i> [36]	Correlación propuesta (ec.64)
Soya-colza-palma [35]	-1.3	-3.5	-0.5	-0.6	-2.6	-0.9
	3	2.5	2.5	3.4	4.5	2.9
	-3.9	-6.2	-4.5	-7.3	-5.1	-4.0
Soya-girasol [35]	-6	-9	-8.5	-9.3	-7	1.2
Soya-girasol-palma [35]	-9.1	-10.1	-9.5	-3.4	-5.2	-9.3
Colza-babazu [35]	-14	-12	-12	-18	-18	-8.8
	-8.9	-10	-10	-10	-12	-8.5
	-9	-3.5	-7.5	-8.3	-13	-8.0
	-8	-2.6	-10.2	-12	-8.7	-7.7
	-7	-8.6	-6.5	-5	-11	-7.3
Colza-soya [35]	-7	-7.5	-5.2	-6.3	-5	-6.9
	-6.4	-2.5	-2.5	-8.3	-3.3	-6.1
	-5.8	-6.5	-1.6	-7.3	-7	-6.2
	-5	-1.3	-3.5	-0.6	-3.3	-3.2
Soya-colza-palma [35]	-4	-2.6	-2.5	-2.2	-4.4	-4.8
	6.5	7.2	3.6	8	8.1	-3.4
	-5.4	-4.8	-8.5	-8.3	-4	-3.5
	-3.8	-3.2	-6.3	-4.3	-6	-3.7
	-3.2	-2.5	-5.3	-4.9	-5	-4.4
Soya-colza [35]	-4.1	-5.8	-4.9	-5.1	-7	-4.0
	-3.5	-7.2	-6.3	-6.7	-5.1	-3.8
	-4.8	-5.6	-4.3	-2.3	-6	-4.2
Girasol-colza [35]	-4	-3.2	-2.5	-2.7	-6.9	-4.9
	-5	-4.3	-7.3	-7.1	-0.2	-5.7
	-7	-9.5	-9.3	-9.3	-7.7	-8.3
Colza-palma [35]	-9	-8.3	-12.3	-10.9	-14	-8.0
	-8	-7.9	-9.3	-9.2	-11	-7.5
	-0.9	-1.6	-0.5	-1.6	-2.2	-0.8
	3.2	4.2	4.1	4.9	4.1	3.5
Soya-colza-palma [35]	5.8	7.2	6.3	7.1	7	5.5
	7.8	8.5	8.1	9.2	8.1	7.3
Soya-colza-palma [35]	11	12.5	12.6	10.2	13.2	9.0
	11	13.5	13	13.4	13	10.6
	11.8	11.5	3.55	12.5	14	12.2
	2.4	3.8	3.2	3.6	4	2.0
Soya-coco [35]	2.9	3.5	4.1	4.1	3.6	2.8
	2	3.1	3.1	3.4	1.1	2.3
	10	13.5	12	13.6	12.3	9.5
Soya-maní [52]	4.6	8.3	6	5.1	7.2	4.3
Colza-Girasol [52]	6	10.2	7.2	2.9	6.3	6.4
	AAD (%)	35.7	32.4	37.9	30.1	18.1
	ARD	0.35	0.32	0.37	0.30	0.18
	EMA	17.0	13.7	14.2	13.4	1.1
	RMSE	3.95	4.65	3.45	4.32	2.22
	r	0.58	0.69	0.56	0.65	0.85
	R²	0.81	0.82	0.80	0.78	0.94

Como se observa en la Tabla 19, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA y RMSE) con la correlación propuesta (ecuación 64) en este trabajo para calcular el CFPP del biodiesel fueron menores que los errores obtenidos con los métodos de la literatura evaluados. El error menor obtenido con el método propuesto se confirma también por los valores de r y R^2 más altos obtenidos en este caso. Es importante notar que si bien el valor de AAD para la correlación propuesta es bastante elevado, esto se debe en parte a que el CFPP tiene valores alrededor del cero (0°C). En la medida en que los errores experimentales se aproximan a cero en la ecuación (46), aumenta el valor de AAD de manera muy importante.

En la Figura 3.18 se muestra la comparación entre el CFPP experimental y el calculado usando la correlación desarrollada en este trabajo (ecuación 64) para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 18, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

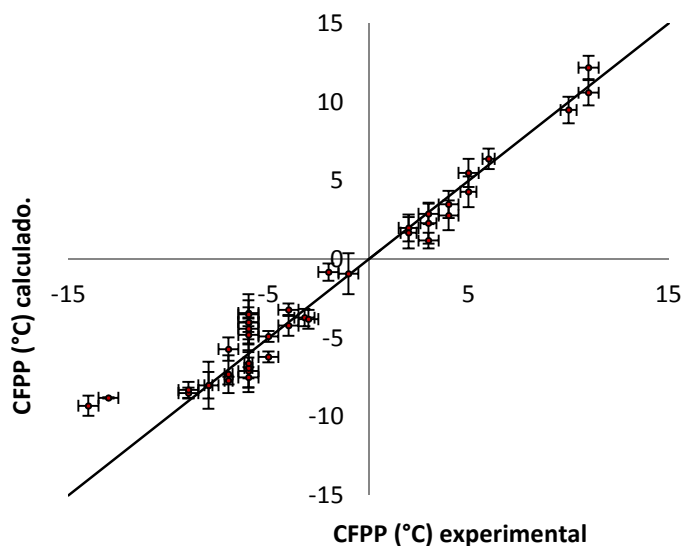


Figura 3.18. Comparación entre el CFPP experimental y el calculado por la correlación propuesta (ec. 64) para 40 biodieseles

3.6. Estabilidad a la Oxidación (OSI).

En la Tabla 20 se muestra la composición de 40 biodieseles de aceites vegetales (Soya/Colza/Palma, Soya/Girasol, Colza/Babazu, etc.), así como, la OSI experimental y la incertidumbre experimental (δ) de algunos de estos biodieseles.

Tabla 20. Composición de 40 biodieseles y mezclas de biodieseles y sus respectivos valores de OSI tomados de reportes de la literatura.

Biodiesel	% Mezcla	% Monoins.	% Poli-insat.	% sat C ₄ -C ₁₄	% sat C ₁₆ -C ₂₄	OSI (h) Exp.	δ^h
Soya-colza-palma [35]	80-10-10	29.3	51.4	0.2	19.2	6.3	±0.5
	60-10-30	32.2	41.7	0.4	25.7	6.4	-
	20-10-70	71.4	18.1	0	10.5	7.1	-
Soya-girasol [35]	20-80	66.9	18.4	0.2	14.6	7.2	-
Soya-girasol-palma [35]	20-70-10	58	19	0.4	22.7	8	-
Colza-babazu [35]	20-80	58.7	25.9	7.3	8.1	7	-
	90-10	53.7	23.3	14.5	8.6	7.4	-
	70-30	43.7	18	28.9	9.5	8.6	-
	50-50	33.7	12.7	43.3	10.3	9	-
Colza-soya [35]	40-60	28.7	10	50.5	10.8	11.8	±0.20
	30-70	23.7	7.4	57.7	11.2	11.5	±0.20
	20-80	18.7	4.7	64.9	11.7	11.9	±0.20
	10-90	27.3	53.4	3.7	15.7	11.1	±0.20
Soya-colza-palma [35]	85-10-5	37.3	45.7	3.7	13.4	12.3	-
	60-35-5	26.8	50.5	7.3	15.4	14.1	-
	75-10-15	25.8	44.8	14.5	15	15.5	-
	70-10-20	29.8	41.7	14.5	14	7.9	-
	60-10-30	16.7	36.1	32.5	14.8	9.1	-
Soya-colza [35]	60-40	14.9	30.2	40.6	14.3	12.9	-
	50-50	11.3	18.6	56.8	13.3	9.6	-
	30-70	7.7	7	73	12.3	11.5	-
Girasol-colza [35]	80-20	52.3	5.1	32.5	10.1	16.8	-
	90-10	67.8	6.4	16.3	9.5	6.7	-
	60-40	12.4	3.1	65.1	19.4	6.6	-
	80-20	18.9	5.1	49.1	26.9	6.6	-
Colza-palma [35]	60-40	22.2	6	41.1	30.7	7.9	-
	50-50	25.4	7	33.1	34.5	8.7	-
	20-50-30	24.6	33.1	16.6	25.6	7.3	-
Soya-colza-palma [35]	50-20-30	21.1	21.5	32.8	24.6	10.4	-
Pongamia [43]	100	43	11.2	0.5	45.8	11.0	±0.18
Coco-palma [35]	80-20	12.4	3.1	65.1	19.4	18.5	-
Soya-colza-babazu [35]	85-10-5	27.3	53.4	3.7	15.7	6.7	-
Soya-girasol-coco [53]	50-30-20	38.1	32.2	48.7	10.6	8.5	-
	40-40-20	44.0	27.1	56.8	10.9	10.2	-
	10-40-50	29.9	6.7	16.3	13.4	11.5	-
	20-55-25	52.1	16.4	16.3	12.6	11.9	-
Soya-girasol-palma [53]	5-45-50	57.9	11.9	0.6	29.6	18.3	-
	5-15-80	49.0	12.5	0.8	37.8	15.3	-
	5-55-40	66.9	11.3	0.4	21.5	12.3	±0.7
	70-10-20	32.7	44.4	0.3	22.6	8.9	±0.7

^h Incertidumbre absoluta de la OSI (h)

De acuerdo con los datos de la Tabla 20, el biodiesel de coco/palma [38] con proporción de mezcla 80-20% fue el que mayor OSI presentó, con un valor de 18.5 horas, mientras que el biodiesel de soya/colza/palma [38] con proporción de mezcla 80-10-10% presento la menor OSI con 6.3 horas. Se observó que al aumentar la cantidad de los ácidos grasos poli-insaturados, disminuye la estabilidad a la oxidación del biodiesel, por lo que se propuso una correlación para calcular la OSI del biodiesel en función de esa variable, y posteriormente se comparó con los métodos reportados en la literatura que fueron revisados en la sección 1.1.5.

De manera similar a cómo se procedió para el caso del CFPP, se analizó la correlación entre la OSI y los siguientes grupos de FAMEs en los biodieseles: % de mono-insaturados, % de poli-insaturados, % de saturados de cadena corta (C₄-C₁₄) y % de saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), obteniéndose la mayor correlación para la concentración de FAMEs poli-insaturados. La Figura 3.19 muestra una tendencia de la OSI en función de la cantidad de ácidos grasos poli-insaturados presentes en el biodiesel. Se realizó un ajuste de estos datos usando la correlación dada por la ecuación (65).

$$y = -5.435 \cdot \ln[P] + 27.813 \quad (65)$$

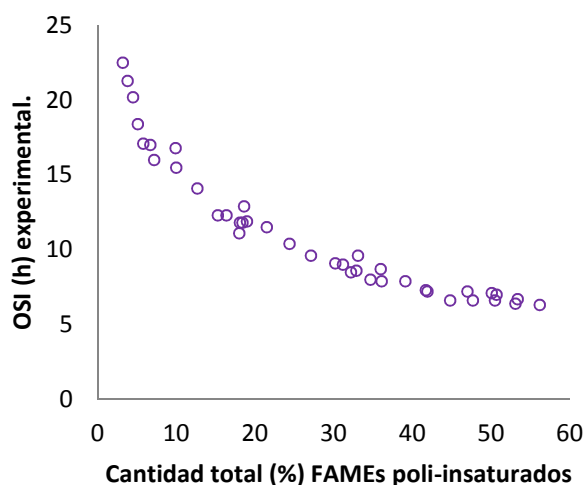


Figura 3.19. OSI experimental en función de la cantidad (%) de FAMEs poli-insaturados del biodiesel

Seguidamente, la ecuación (65) se optimizó usando el Solver de Microsoft Excel dando lugar a la ecuación (66), de donde $[P]$ es la cantidad (%) de FAMES poli-insaturados presentes en el biodiesel.

$$O(h) = -5.615 \cdot \ln[P] + 28.347 \quad (66)$$

La precisión del método propuesto (ecuación 66) se comparó con la de otros métodos reportados en la literatura. Se calculó la AAD (ecuación 46), la ARD (ecuación 47), el EMA (ecuación 48) la RMSE (ecuación 49), así como r (ecuación 50) y la R^2 (ecuación 51) para los métodos referidos en la sección 1.1.5 y para el método propuesto (ecuación 66). Los resultados se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21. OSI experimental y calculada para 40 biodieseles mediante diferentes métodos de la literatura y por el método propuesto en este trabajo.

Biodiesel	OSI (h) Exp.	Shahabuddin et al.[32]	Fajar et al.[53]	Park et al.[34]	Serrano et al.[35]	Serrano et al. [35]	Correlación propuesta (ec.66)
Soya-colza-palma [35]	6.3	2.7	2.4	4.7	6.5	2.9	5.7
	6.4	2.5	3.1	4.8	6.7	3.4	6.0
	7.1	2.2	7.7	4.9	6.9	4.0	6.4
Soya-girasol [35]	7.2	2.0	7.6	5.1	7.1	4.5	6.7
Soya-girasol-palma [35]	8	1.2	7.3	6.0	8.3	6.7	8.4
Colza-babazu [35]	7	2.9	5.2	4.9	6.9	4.2	6.3
	7.4	3.9	5.8	5	7.0	5.2	6.5
	8.6	2.2	7.7	6.2	8.5	7.7	8.7
	9	3.2	9.3	6.4	8.8	9.5	9.0
	11.8	1.4	11.4	9.1	11.5	10.5	12.1
Colza-soya [35]	11.8	2.4	14.8	9.0	11.4	11.0	12.0
	11.9	4.4	20.7	8.8	11.2	12.1	11.8
	11.1	7.9	34.1	9.1	11.5	14.4	12.1
Soya-colza-palma [35]	12.3	9.7	2.3	10.3	12.5	16.1	13.0
	14.1	11.5	2.8	11.9	13.7	17.7	14.1
	15.5	13.3	2.5	14.4	15.5	19.4	15.4
Soya-colza [35]	7.9	10.0	2.8	5.9	8.2	11.7	8.2
	9.1	11.8	3.1	6.5	8.9	14.0	9.2
	12.9	15.4	3.6	8.9	11.4	18.7	11.9
Girasol-colza [35]	9.6	8.8	4.4	6.2	8.5	11.6	8.7
	11.5	12.4	7.5	8.1	10.6	16.3	11.1
	16.8	15.9	22.0	14.5	15.6	21.0	15.5
Colza-palma [35]	6.7	3.5	21.3	4.8	6.7	4.0	6.0
	6.6	4.3	31.2	4.9	6.9	5.1	6.3
	6.6	5.8	24.3	5.2	7.3	7.3	7.0
	7.9	7.4	54.0	5.6	7.8	9.5	7.8
	8.7	7.2	31.2	5.9	8.2	10.0	8.2
Soya-Palma-colza [35]	7.3	5.6	26.0	5.4	7.6	7.8	7.4
	6.6	8.2	22.0	5.4	7.6	9.3	6.6
Pongamia [43]	7.2	9.6	13.0	10.5	12.7	15.1	7.4
Coco-palma [35]	10.4	12.5	15.0	8.6	8.6	15.0	10.4
Soya-colza-babazu [35]	17.1	8.36	9.36	3.5	6.3	6.9	18.5
Soya-girasol-coco [53]	20.2	18.0	10.2	6.3502	10.0	8.5	19.9
	21.3	12.3	8.6	12.0	2.3	10.2	20.9
	22.5	15.0	13.0	15.0	18.0	11.5	21.8
	8.5	2.3	15.0	8.0	11.0	11.9	8.9
Soya-girasol-palma [53]	18.4	18.0	5.3	3.6	5.6	18.3	19.2
	9.6	19.3	5.4	6.2	16.0	15.3	9.8
	17	20.0	16.0	8.3	5.3	12.3	17.7
	12.3	6.9	8.5	5.3	8.9	8.9	12.6
	AAD (%)	35.4	22.7	35.0	6.2	14.5	4.5
	ARD	0.35	0.22	0.35	0.06	0.14	0.04
	EMA	4.9	1.01	5.11	0.9	2.6	0.5
	RMSE	3.8511	2.5402	2.3251	0.8544	0.9814	0.5766
	r	0.01	0.32	-0.005	0.72	0.5	0.88
	R²	0.7565	0.8022	0.7955	0.9236	0.8133	0.9843

Como se observa en la Tabla 21, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA y RMSE) con la correlación propuesta (ecuación 66) en este trabajo para calcular la OSI del biodiesel,

fueron menores en comparación con los errores obtenidos con los métodos de la literatura evaluados, por lo tanto se seleccionó la correlación propuesta para ser implementada en el programa de cómputo. El menor error obtenido con el método propuesto se confirma también por los valores de r y R^2 más altos obtenidos en este caso.

En la Figura 3.20 se muestra la comparación entre la OSI experimental y la calculada usando la correlación desarrollada en este trabajo (ecuación 66) para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 20, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de ± 0.36 h. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

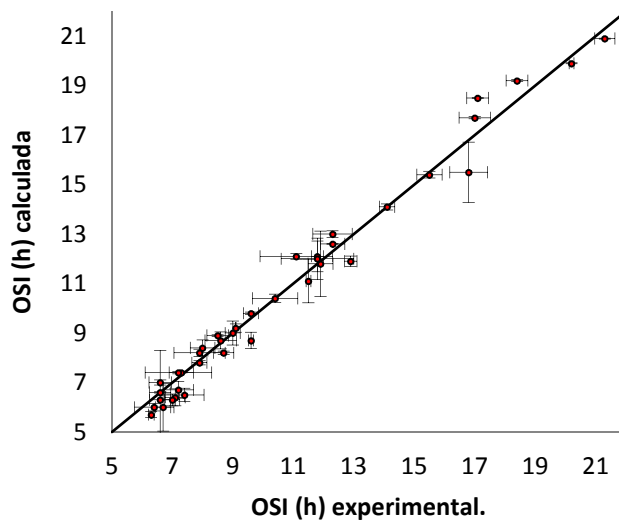


Figura 3.20. Comparación entre la OSI experimental y la calculada por la correlación propuesta (ec. 66) para 40 biodieseles.

3.7. Índice de Yodo.

Para el cálculo del IV del biodiesel solamente se evaluó la ecuación (43) tomada de la literatura y mostrada en la sección 1.1.7. Esta ecuación corresponde a un cálculo teórico, por lo que se optó por no evaluar correlaciones empíricas. En la Tabla 22 se muestra la composición para 40 tipos de biodiesel de aceites vegetales (*Palma*, *Vallaris*, *Balatines*, *Annona r*, *Corylus a.* etc.), grasas animales (Aceite de pescado y Grasa amarilla) y aceite de microalgas (*Chlorella vulgaris*, *Euglena gracillis*, y *Nitzschia sp*) así como el índice de yodo experimental (Exp.) de estos biodieseles, y el calculado (Cal.). Se muestra también la incertidumbre experimental (δ) para los casos en los que la reportan.

Para los 40 biodieseles, se calculó la Desviación Media Absoluta (AAD=6.2%), la Desviación Media Relativa (ARD=0.06), el Error Medio Absoluto (EMA=4.9), la raíz del error medio cuadrático (RMSE=6.2991), el coeficiente de correlación lineal de Pearson ($r=0.89$), y el coeficiente de determinación ($R^2=0.9691$) obteniéndose valores aceptables y comparables a los de los métodos seleccionados para otras de las propiedades consideradas.

Tabla 22. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como el IV experimental y el calculado por la ec. (43) de Knothe *et al.* [39]

Biodiesel	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	Exp	Cal	δ^1
Palma [46]	0	0	0.2	0.5	43.4	0	4.6	41.9	8.6	0.3	0.3	0	109	112.8	-
Grasa amarilla [46]	0	0	0	0	9.4	0	4.1	22	55.3	8.9	0	0	134	132.3	-
Pescado [46]	0	0	0	0.3	10.9	0	3.2	24	54.5	6.8	0.1	0	111	113.6	-
Jatropha [46]	0	0	0	0.1	5.1	0	2.1	57.9	24.7	7.9	0.2	1	91	87.0	-
Aceite usado [46]	0	0	0	0	3.5	0.1	3.1	82.7	9	0.1	0.3	0.3	56	52.3	-
Cártamo [46]	0	0	0.1	2.5	40.8	0	3.6	45.2	7.9	0	0	0	20	15.4	-
Coco [46]	5.3	4.8	40	14.9	8.6	0	3.4	13.6	2.1	0	0.1	0.1	92.6	88.0	-
<i>Rhus s</i> [35]	0	0	0	0	25.4	0	0	46.8	27.8	0	0	0	87.2	82.9	-
<i>Annona r.</i> [35]	0	0	0	1	17.2	4.2	7.5	48.4	21.7	0	0	0	76	72.4	-
<i>Ervatania c.</i> [35]	0	0	0	0	24.4	0.2	7.2	50.5	15.8	0.6	0.7	0.2	84	80.4	-
<i>Thevetia p.</i> [54]	0	0	0	0	15.6	0	10.5	60.9	5.2	7.4	0.3	0	104.7	99.9	-
<i>Vallaris s.</i> [54]	0	0	0	0	7.2	0	14.4	35.3	40.4	0	1.8	0	109.9	104.6	-
<i>Balanites r.</i> [54]	0	0	0	0	17	4.3	7.8	32.4	31.3	7.2	0	0	85.3	81.8	-
<i>Basella r.</i> [54]	0	0	0	0.4	19.7	0.4	6.5	50.3	21.6	0.4	0	0	77.3	73.5	-
<i>Vernonia c.</i> [35]	0	0	0	0	29	0	9.7	38.3	21.8	1.2	0	0	171	164.1	±0.8
<i>Corylus a.</i> [35]	0	0	0	0	0	0	0	15	65	15	0	0	68.5	65.4	±0.8
<i>Croton t.</i> [35]	0	0	0	8	23	0	8	32	22	0	3	0	84.51	80.4	±0.8
<i>Euphorbia</i> [35]	0	0	0	3.2	3.1	0	2.6	88	2.9	0	0	0	102.9	98.0	±0.8
Jatropha c. [35]	0	0	0	11	1.2	0	0.5	56	29	0	2.3	0	170.9	162.9	-
<i>Joannesia p.</i> [35]	0	0	2.8	5.5	9.9	0	1.1	15.8	22.1	42.7	0	0	93	90.3	-
<i>Putranjiva r.</i> [35]	0	0	0	1.4	15.6	0	9.7	40.8	32.1	0	0.4	0	125.3	119.3	-
<i>Sapium s.</i> [35]	0	0	0	2.4	5.4	0	0	45.8	46.4	0	0	0	82.9	79.0	-
<i>Calophyllum</i> [35]	0	0	0	0	8	0	15	56	18	0	3	0	97.6	92.9	-
<i>Calophyllum</i> [35]	0	0	0	0	8	0	14	48	30	0	0	0	71.5	68.0	-
<i>Cannabis s.</i> [55]	0	0	0	0	17.9	2.5	18.5	42.7	13.7	2.1	0	0	54.6	52.0	-
<i>Celastraceae</i> [35]	0	0	0	0	2.3	0	38.3	57.9	0.8	0.4	0.3	0	152.8	150.0	-
Camelina [55]	0	0	0.4	2.7	6.1		2.8	16.8	17	35.6	1.4	14.4	108.8	115.1	-
Canola [55]	0	0.1	0	0	4.2	0.3	2	60.4	21.2	9.6	0.7	1.5	18.5	9.8	-
Maíz [55]	0	0	0	0	11.5	0.2	1.9	26.6	58.7	0.6	0.3	0.1	101	126.0	-
Jatropha [55]	0	0	0.1	0.3	14.9	1	6.1	40.4	36.2	0.3	0.2	0.1	109.5	98.9	-
Colza [55]	0	0.6	0.1	0	4.2	0.1	1.6	59.5	21.5	8.4	0.4	2.1	116.1	112.0	-
<i>Euglena gracilis</i> [55]	0	0	0	0.1	8.2	0.1	2.5	14.2	74.3	0.1	0.1	0	141	140.7	-
<i>Chlorella v.</i> [55]	0	0	0	0	12.1	0	1.8	27.2	56.2	1.3	0.4	0	85.3	84.2	-
<i>Nitzschia sp</i> [35]	0	0	0	0	12.7	0	5.5	39.1	41.6	0.2	0.2	0	115	114	-
Coco [35]	0	0	0	0	11.6	0	4.4	49.6	33.7	0.7	0	0	105.3	102.3	-
Mostaza [35]	8.1	6	47.2	19.2	8.9	0	2.8	5.9	1.2	0	0.1	0	125.3	114.3	-
Girasol [50]	0	0	0	0	4.5	0	0	67.6	20.9	0.03	0	1	112.3	105.3	-
<i>Cynara c.</i> [55]	0	0	0	0	7.6	0	0	25.8	41.7	3.75	0	10.2	108	102	±0.95
<i>Brasica c.</i> [55]	0	0	0	0	3	0	0	21.4	17.2	11.41	0	33.3	103.3	105.3	±0.95
Jatropha c. [55]	0	0	0	0	13.5	0	0	42.9	33.6	0.2	0	0.18	112.3	115.2	±0.95

¹ Incertidumbre absoluta del IV (g I₂/100g B)

En la Figura 3.21 se muestra la comparación entre el IV experimental y el calculado usando el método seleccionado para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 22, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de ±0.86 g I₂/100g biodiesel. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

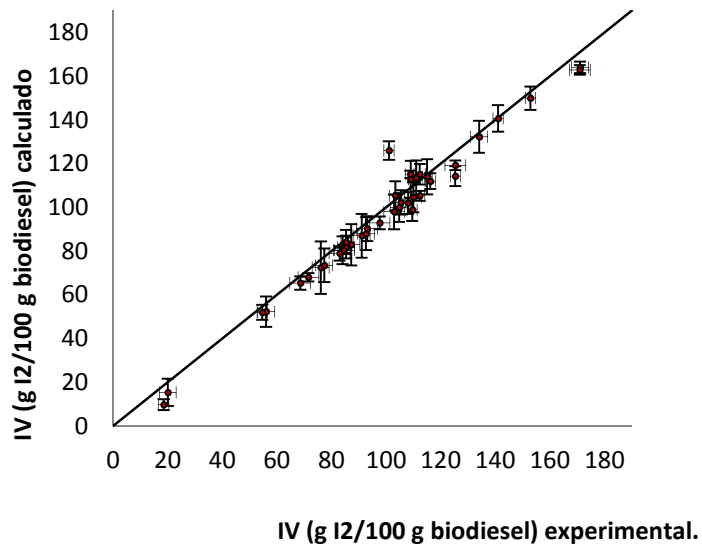


Figura 3.21. Comparación entre el IV experimental y calculado con la ec. (43) de Knothe *et al.* [39] para 40 biodieseles

3.8. Punto de inflamación (FP).

En la Tabla 23 se muestra la composición (%) de 40 tipos de biodiesel de aceites vegetales (Camelina, Canola, Coco, Maíz, *Basella*, *Annona R. etc.*), de grasas animales (Grasa amarilla, Manteca, Sebo de res y Aceite de pescado) y de aceite de microalgas (*Ceratuim sp*, *Chlorella vulgaris*) así como, el FP experimental y la incertidumbre experimental (δ) de algunos de estos biodieseles.

Tabla 23. Perfil de ésteres de 40 biodieseles en porcentaje peso, así como FP experimental reportado en la literatura.

Biodiesel	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	Exp.	δ_j
Camelina [51]	0	0	0.4	2.7	6.1	0	2.8	16.8	17	35.6	1.4	14.4	0.9	113	-
Canola [51]	0	0.1	0	0	4.2	0.3	2	60.4	21.2	9.6	0.7	1.5	0.3	171	-
Coco [51]	6.8	5.4	47.7	18.5	9.1	0.1	2.7	6.8	2.1	0.1	0.1	0	0	163	-
Maíz [51]	0	0	0	0	11.5	0.2	1.9	26.6	58.7	0.6	0.3	0.1	0.1	169	-
Jatropha [51]	0	0	0.1	0.3	14.9	1	6.1	40.4	36.2	0.3	0.2	0.1	0.2	174	-
Palma [51]	0.8	0.5	0.3	1.1	42.5	0.2	4.2	41.3	9.5	0.3	0.3	0.1	0.1	159	-
Colza [51]	0	0.6	0.1	0	4.2	0.1	1.6	59.5	21.5	8.4	0.4	2.1	0.3	175	-
Cártamo [51]	0	0	0	0.1	8.2	0.1	2.5	14.2	74.3	0.1	0.1	0	0	124	-
Soya [51]	0	0	0.1	0.1	11.6	0.2	3.9	23.7	53.8	5.9	0.3	0.3	0.3	161	-
Girasol [51]	0	0	0.1	0.1	6.4	0.1	3.6	21.7	66.3	1.5	0.3	0.2	0.6	160	-
Manteca [51]	0	0.1	0.2	2.6	24.3	2.6	18.2	42.2	4.4	0.9	0.2	0.6	0.1	166	-
Grasa amarilla [51]	0	0	0.2	0.8	16.5	0.9	7.1	44.6	25.1	1.1	0.3	0.5	0.4	176	-
Microalga (<i>Chlorella vulgaris</i>) [45]	0	0	0	0	12.1	0	1.8	27.2	56.2	1.3	0.4	0	0	167	-
Colza [45]	0	0	0	0	12.7	0	5.5	39.1	41.6	0.2	0.2	0	0	162	-
Coco [45]	0	0	0	0	11.6	0	4.4	49.6	33.7	0.7	0	0	0	162	-
Palma [45]	0	0	0.2	0.5	43.4	0	4.6	41.9	8.6	0.3	0.3	0	0	170	-
Maíz [45]	0	0	0	0	3.8	0	1.9	63.9	19	9.7	0.6	0	0	164	-
Sebo de res [45]	0	0	0	0	9.4	0	4.1	22	55.3	8.9	0	0	0	171.7	-
Pescado [45]	0	0	0	0.3	10.9	0	3.2	24	54.5	6.8	0.1	0	0	168.0	-
Jatropha [45]	0	0	0	0.1	5.1	0	2.1	57.9	24.7	7.9	0.2	1	0	168.3	-
Aceite de cocina [13]	0	0	0	0	3.5	0.1	3.1	82.7	9	0.1	0.3	0.3	0.8	156.7	-
Cártamo [13]	0	0	0.1	2.5	40.8	0	3.6	45.2	7.9	0	0	0	0	169.0	-
Oliva-pomace [35]	0	0	0	0	10.05	0	2.68	76.89	9.59	0.38	0	0.41	0	108	-
Cártamo [35]	0	0	0	0	6.31	0	3.94	28.24	60.27	0.6	0	0.65	0	145	-
Maíz [35]	0	0	0	0	12.26	0	2.12	34.07	50.03	0.6	0	0.92	0	142	-
Linaza [35]	0	0	0	0	5.42	0	3.82	19.76	15.82	55.19	0	0	0	129	-
Palma [35]	0	0	0.2	1.03	44.48	0	4.25	39.62	10.09	0.33	0	0	0	140	-
Coco [35]	7.03	5.9	46.3	17.76	10.05	0	2.88	8.22	1.86	0	0	0	0	160.0	-
Karanja [46]	0	0	3.7	0	8.9	59	18.3	0	4.1	0	0	0	5.3	135.5	-
Polanga [46]	0	0.09	12.01	2.5	12.95	34.09	37	0.27	0.94	0	0	0	0	135.0	-
Mohua [46]	0	0	16	0	20	41	15	8.9	0	0	0	0	0	125.3	-
Semilla de caucho [35]	0	2.2	10.6	0	12	17	39.6	18	0	0	0	0	0	116.3	± 0.5
<i>Annona r.</i> [35]	0	0	0	1	17.2	4.2	7.5	48.4	21.7	0	0	0	0	106.0	± 0.5
<i>Ervatania c.</i> [35]	0	0	0	0	24.4	0.2	7.2	50.5	15.8	0.6	0.7	0.2	0	145.3	± 0.5
Microalga (<i>Ceratium sp.</i>) [35]	0	0	0	0	15.6	0	10.5	60.9	5.2	7.4	0.3	0	0	135.3	-
<i>Vallis s.</i> [47]	0	0	0	0	7.2	0	14.4	35.3	40.4	0	1.8	0	0	128.0	-
<i>Balanites r.</i> [47]	0	0	0	0	17	4.3	7.8	32.4	31.3	7.2	0	0	0	136.3	-
<i>Basella r.</i> [47]	0	0	0	0.4	19.7	0.4	6.5	50.3	21.6	0.4	0	0	0	145.2	-
<i>Vernonia c.</i> [35]	0	0	0	0	29	0	9.7	38.3	21.8	1.2	0	0	0	135.0	± 0.6
<i>Corylus a.</i> [35]	0	0	0	0	0	0	0	15	65	15	0	0	0	115.3	± 0.6

¹ Incertidumbre experimental del FP

Para seleccionar el método a implementarse en el programa de cómputo, se evaluaron los métodos de Pinzi *et al.* [13] y el de Demirbas *et al.* [7] descritos en la sección 1.1.8. Para lo cual se calcularon el AAD, ARD, EMA, RMSE, r y R² para cada uno. Los valores

obtenidos se muestran en la Tabla 24. Como puede apreciarse, de entre estos dos métodos, el Pinzi *et al.* [13] fue el que menor error dio en el cálculo del FP. Por otra parte, debido al que la ecuación propuesta por Pinzi tiene 6 parámetros, se decidió optimizar el valor de estos parámetros con los datos experimentales recabados, a fin de mejorar la precisión del mismo. Se optimizó el método de Pinzi *et al.* [13] usando la función objetivo dada por la ecuación (61) y la herramienta Solver de Microsoft Excel, con lo cual se obtuvo la ecuación (67).

$$F = 1065.23 - 140.608 \cdot n + 125.782 \cdot N + 5.152 \cdot n^2 - 5.152 \cdot n \cdot N + 8.210 \cdot N^2 \quad (67)$$

donde n es la longitud de cadena y N es el grado de insaturación, los cuales se calculan con las ecuaciones (68) y (69) respectivamente:

$$n = \sum (n_n \cdot c_n) \quad (68)$$

$$N = (1 \cdot \%_M + 2 \cdot \%_B + 3 \cdot \%_T) / 100 \quad (69)$$

En estas ecuaciones n_n es el número de carbonos de cada FAME, c_n es la cantidad de cada FAME en la mezcla, $\%_M$ es el porcentaje en peso de los FAMES mono-insaturados, $\%_B$ el porcentaje en peso de los FAMES bi-insaturados y $\%_T$ el porcentaje en peso de los FAMES tri-insaturados.

Tabla 24. FP experimental y calculado para 40 biodieseles por métodos de la literatura y el método de Pinzi optimizado en este trabajo.

Biodiesel	FP °C Exp.	Pinzi <i>et al.</i> [13]	Demirbas <i>et al.</i> [7]	Método de Pinzi optimizado (ec.67)
Camelina [51]	113	108.9	4.9	110.3
Canola [51]	171	166.7	95.4	167.7
Coco [51]	163	168.1	113.0	162.4
Maíz [51]	169	170.8	86.4	171.2
Jatropha [51]	174	161.5	82.1	162.7
Palma [51]	159	167.1	98.3	168.2
Colza [51]	175	173.8	108.8	174.9
Cártamo [51]	124	153.8	28.3	148.7
Soya [51]	161	159.4	54.0	158.3
Girasol [51]	160	159.9	72.6	161.0
Manteca [51]	166	165.4	81.1	165.5
Grasa amarilla [51]	176	163.6	87.3	158.1
Microalga (<i>Chlorella vulgaris</i>) [45]	167	167.2	77.3	167.7
Colza [45]	162	162.1	84.0	163.4
Coco [45]	162	162.5	86.4	163.7
Palma [45]	170	167.0	78.3	167.5
Maíz [45]	164	164.2	93.0	158.7
Sebo de res [45]	171.7	178.4	-5.1	176.1
Pescado [45]	168.0	167.7	-15.5	168.8
Jatropha [45]	168.3	167.0	-8.9	167.8
Aceite de cocina [13]	156.7	158.2	-28.4	157.0
Cártamo [13]	169.0	163.0	-18.4	157.6
Oliva-pomace [35]	108	108.5	-100.8	109.4
Cártamo [35]	145	144.9	6.9	142.0
Maíz [35]	142	143.9	66.4	137.2
Linaza [35]	129	135.4	73.5	131.6
Palma [35]	140	152.6	78.3	144.7
Coco [35]	160.0	155.0	150.0	168.0
Karanja [46]	135.5	120.2	49.0	130.2
Polanga [46]	135.0	138.3	90.3	138.3
Mohua [46]	125.3	120.3	100.3	124.2
Semilla de caucho [35]	116.3	112.3	102.3	113.3
<i>Annona r.</i> [35]	106.0	109.3	85.3	108.0
<i>Ervatania c.</i> [35]	145.3	144.2	110.3	146.3
Microalga (<i>Ceratium sp.</i>) [35]	135.3	139.0	80.6	132.3
<i>Vallis s.</i> [47]	128.0	125.3	45.6	128.6
<i>Balanites r.</i> [47]	136.3	132.2	92.3	136.2
<i>Basella r.</i> [47]	145.2	140.3	100.2	143.5
<i>Vernonia c.</i> [35]	135.0	136.2	98.2	134.2
<i>Corylus a.</i> [35]	115.3	120.5	145.2	117.3
	AAD (%)	3.7	20.0	2.6
	ARD	0.03	0.20	0.02
	EMA	5.4	8.4	3.8
	RMSE	6.851	9.6652	6.2503
	r	0.8	0.56	0.88
	R²	0.9022	0.84312	0.9087

Como se observa en la Tabla 24, los errores obtenidos (AAD, ARD, EMA y RMSE) con el modelo de Pinzi optimizado fueron menores en comparación con los errores obtenidos con el método de Demirbas *et al.* [7], y la ecuación de Pinzi sin optimizar [13]. Esto se

confirma además por los valores de r y R^2 más altos para la ecuación optimizada. Por lo tanto se seleccionó el método optimizado para ser implementado en el programa de cómputo para calcular el FP del biodiesel.

En la Figura 3.22 se muestra la comparación entre el FP experimental y el calculado usando el método seleccionado para los 40 biodieseles. Asimismo, se indica la incertidumbre de las determinaciones experimentales y calculadas. Las incertidumbres experimentales se tomaron de la Tabla 23, y en el caso de los biodieseles cuya incertidumbre no fue reportada, se consideró un promedio, siendo en este caso de $\pm 0.54^\circ\text{C}$. Las incertidumbres calculadas se estimaron de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3.

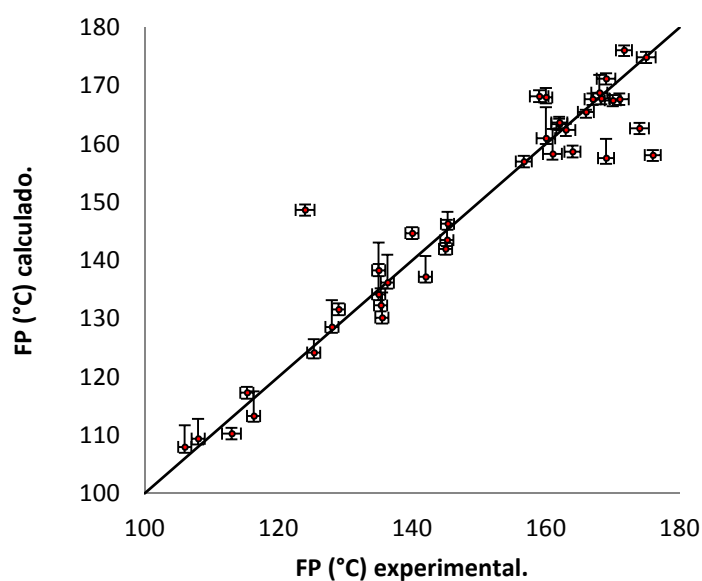


Figura 3.22. Comparación entre el FP experimental y el calculado (correlación de Pinzi optimizada, ec. 67) para 40 biodieseles.

3.9. Desarrollo del programa de cómputo para la estimación de las propiedades del biodiesel

Se programó la interfaz gráfica de usuario mostrada en la Figura 3.23 a fin de hacer el programa más amigable y contar con un archivo ejecutable en plataforma Windows sin necesidad de tener instalado el software MATLAB. Para usar el programa, se escribe la composición del biodiesel en el espacio amarillo que se encuentra en el lado izquierdo de la pantalla, poniendo en la primera columna el número de carbonos (nC) de la cadena alifática del éster, el cual puede ir de 6 a 24 carbonos (por ejemplo 18 para el estearato de metilo), seguido del número de dobles enlaces del éster, el cual puede ir de 0 a 3, y finalmente el porcentaje (%) en peso de cada uno de los ésteres que conforman al biodiesel. Seguidamente, se da click sobre el botón “Calcular” y de manera automática, el software calcula cada una de las propiedades estudiadas en este trabajo. Para hacer un nuevo cálculo, se da click en el botón “Limpiar” para borrar la información del recuadro amarillo y poder teclear nueva información. En la Figura 3.24 se muestra el diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de las propiedades estudiadas.

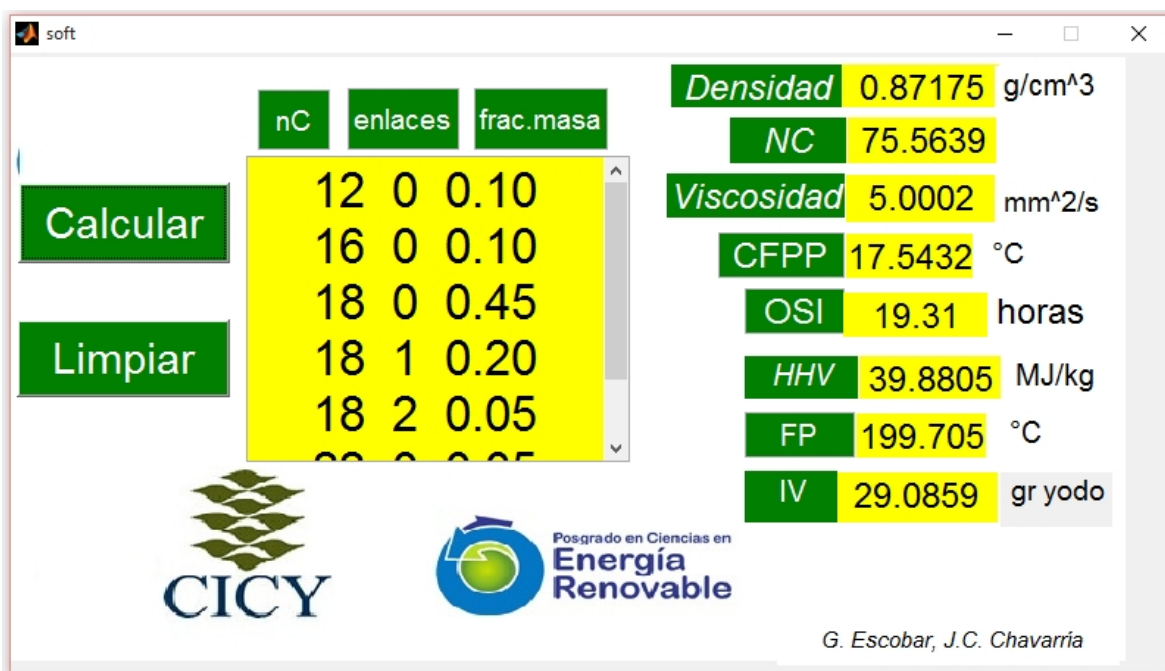


Figura 3.23. Interfaz gráfica de usuario del programa de cómputo para calcular las propiedades del biodiesel.

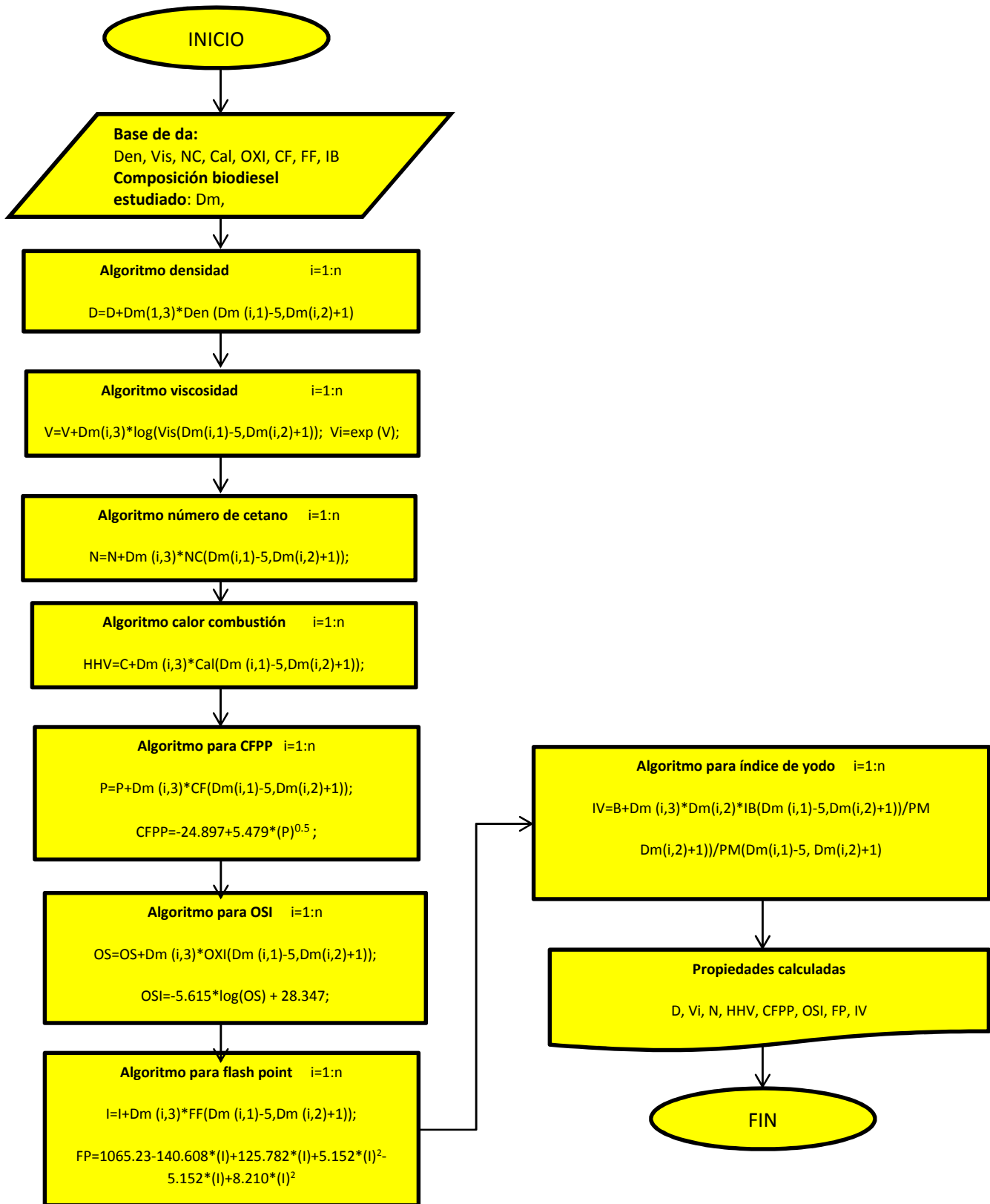


Figura 3.24. Diagrama de flujo del código para el programa desarrollado en este trabajo.

3.10. Efecto del perfil de ácidos grasos en las propiedades y en la calidad del biodiesel.

3.10.1 Perfil de ácidos grasos de biodieseles que cumplen con las propiedades evaluadas y tienen CFPP<0°C.

Con la finalidad de aprovechar el trabajo de selección y propuesta de correlaciones realizado para el cálculo de las propiedades del biodiesel, así como la amplia base de datos recopilados de la literatura, se decidió abordar un tema muchas veces discutido en la literatura: la composición ideal de un biodiesel. Es decir, la composición que permita que un biodiesel tenga una calidad excelente en términos de su uso como combustible. Muchos trabajos de investigación versan sobre modificaciones genéticas a plantas o microorganismos que permitan sintetizar mayor cantidad de éste o de aquel FAME con la intención de que el biodiesel obtenido tenga mejores propiedades [50-52].. Sin embargo muy pocas veces se hace un análisis detallado que permita definir con claridad la ventaja que pueda lograrse con dichas modificaciones genéticas. Para contribuir un poco en este tema, se presenta el siguiente análisis realizado con las ecuaciones y datos recabados, para poner un poco más de luz sobre cuál es el perfil de ácidos grasos que permita que las propiedades del biodiesel cumplan con los estándares de las normas internacionales (Tablas 1 y 2) garantizando así una buena calidad del combustible.

Para realizar esto se seleccionaron datos de biodieseles diferentes de entre los datos recabados en las secciones anteriores, encontrando que se tiene un total de 115 biodieseles distintos. En la Tabla 25 muestra el rango de valores de las propiedades de los 115 biodieseles y el rango permitido por las normas internacionales ASTM D6751 y EN 14214.

Tabla 25. Propiedades consideradas para 115 biodieseles y los estándares correspondientes permitidos por las normas ASTM D6751 y EN 14214

Propiedad	Rango de valores de la propiedad.	ASTM D 6751	EN 14214	Unidad
Densidad @15 °C	0.77-0.90	-	0.86-0.90	g/cm ³
Viscosidad cinemática @40°C	2.7-6.9	1.9-6.0	3.5-5.0	mm ² /s
Número de cetano	40-87	Min. 47	Min. 51	
Estabilidad a la oxidación	4-36	Min. 3	Min. 6	horas
Índice de yodo	10-192	-	Max. 120	g I ₂ /100g B
Punto de inflamación	114-346	Min.93	>101	°C

A partir de los datos de composición de los 115 biodieseles, se calcularon sus propiedades usando los métodos seleccionados en este trabajo, y se encontró que 24 cumplen con los estándares de ambas normas para las propiedades estudiadas, y además tuvieron un CFPP menor a 0°C, el cual no tiene un valor fijo en las normas, ya que depende de la estación y de la región. Sin embargo se tomó arbitrariamente este valor mínimo de CFPP como referencia para un biodiesel de buena calidad. Por otra parte, se encontró que 91 biodieseles no cumplieron al menos con alguna de las normas para las propiedades estudiadas, o bien, presentaron un CFPP mayor a 0°C.

La Figura 3.25 muestra la composición (%) de ácidos grasos de los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas y tiene un CFPP menor a 0°C. Lo primero que resalta a la vista es que la concentración de FAMES monoinsaturados es mayoritaria para muchos de estos biodieseles. Por otra parte llama la atención el hecho de que aun teniendo una elevada concentración de poli-insaturados se puede cumplir con los criterios de calidad revisados. También es importante considerar que en todos los casos se tiene una baja concentración de ésteres saturados.

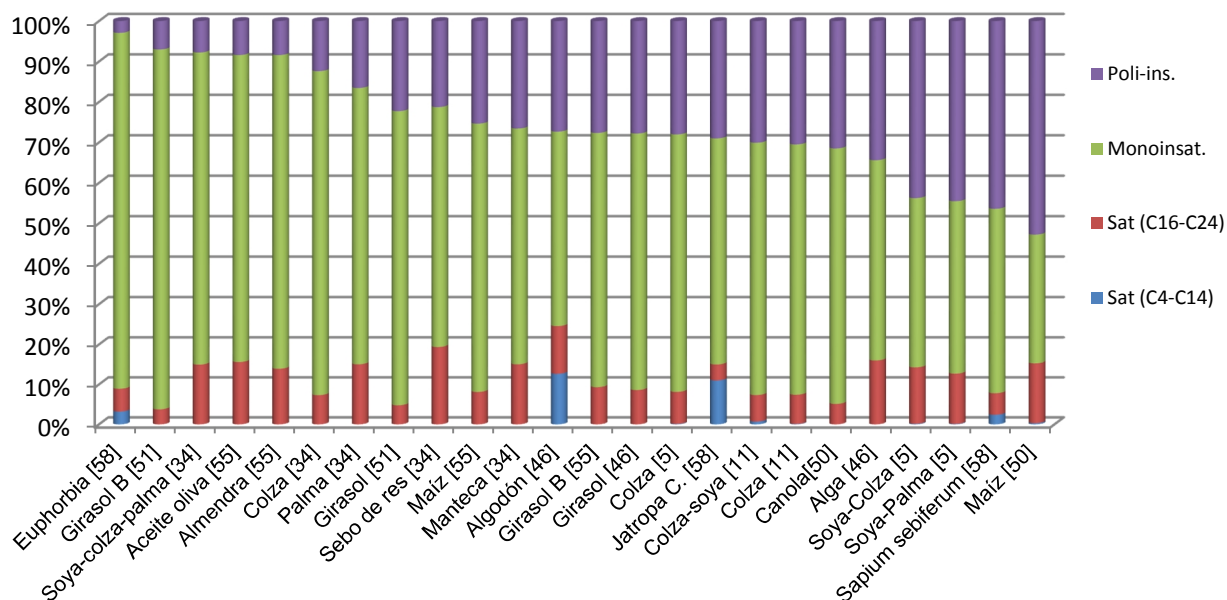


Figura 3.25. Biodieseles que cumplen con las propiedades estudiadas y consideradas en las normas (ASTM D6751 y EN 14214), y tienen un CFPP menor a 0°C

A continuación se procedió a hacer un análisis cuantitativo de estas concentraciones. La concentración de monoinsaturados en estos biodieseles (que cumplen con ambas normas y tienen CFPP<0°C) está entre 32-92%, siendo el promedio de 62.4%. Por otra parte, la distribución de estas concentraciones se muestra en la Figura 3.26, mientras que en la Tabla 26 se hizo un análisis de frecuencias, encontrándose que la cantidad (%) de monoinsaturados más frecuente está entre 62 y 67%.

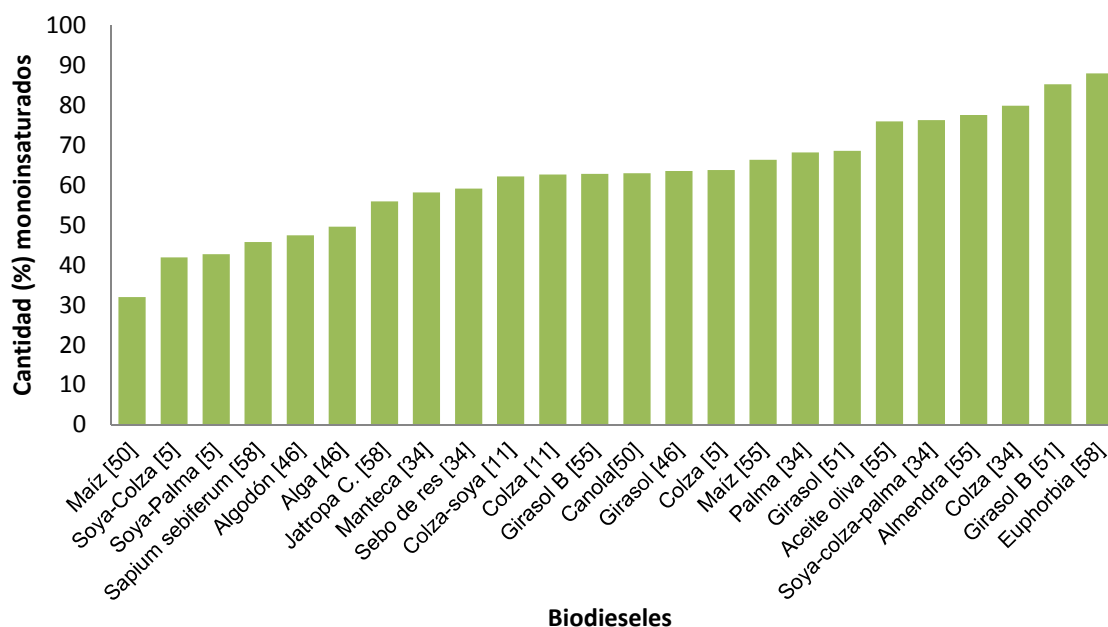


Figura 3.26. Concentración (%) de ésteres monoinsaturados presentes en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas, y tienen un CFPP menor a 0°C.

Tabla 26. Frecuencias de ocurrencia de la cantidad de ésteres monoinsaturados en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas, y tienen un CFPP menor a 0°C.

Sub-intervalos de monoinsaturados (%)	frecuencia
32- 37	1
37- 42	1
42- 47	2
47- 52	2
52- 57	1
57- 62	2
62- 67	7
67- 72	2
72- 77	2
77- 82	2
82- 87	1
87- 92	1
total	24 biodieseles

Un procedimiento similar se siguió para los FAMEs poli-insaturados. La concentración (%) de poli-insaturados está entre 2.9 y 52.9%, siendo el promedio de 25.4%. la distribución de concentraciones se muestra en la Figura 3.27. Por otro lado, en la Tabla 27 se muestran las frecuencias de las concentraciones, indicando que dos intervalos tienen la máxima frecuencia, que es de 5. Si se agrupan estos dos intervalos en uno mayor, se obtiene que la mayor frecuencia está en el intervalo de 22.9-32.9 %.

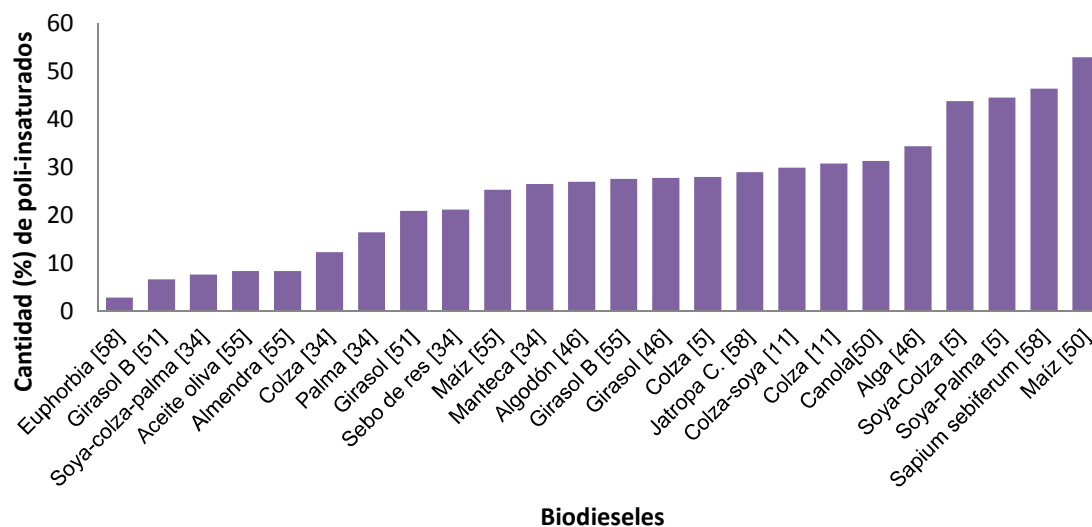


Figura 3.27. Concentración (%) poli-insaturados en los 24 biodieseles que cumplen ambas normas para las propiedades evaluadas y tiene un CFPP menor a 0°C.

Tabla 27. Frecuencias de la cantidad (%) de poli-insaturados en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y con CFPP<0°C.

Sub-intervalos de poli-insaturados (%)	frecuencia
2.9-7.9	3
7.9-12.9	3
12.9-17.9	1
17.9-22.9	2
22.9-27.9	5
27.9-32.9	5
32.9-37.9	1
37.9-42.9	0
42.9-47.9	3
47.9-52.9	1
Total	24 biodieseles

El análisis para los saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄) muestra que la concentración de estos FAMES está entre 3.6 y 19.3%, mientras que el promedio es de 10.4%. Por otra parte, en la Figura 3.28 se observa la distribución de sus concentraciones en los biodieseles evaluados, mientras que de acuerdo con el análisis de frecuencias mostrado en la Tabla 28, el subintervalo de 14.6 a 16.2% tuvo la mayor frecuencia.

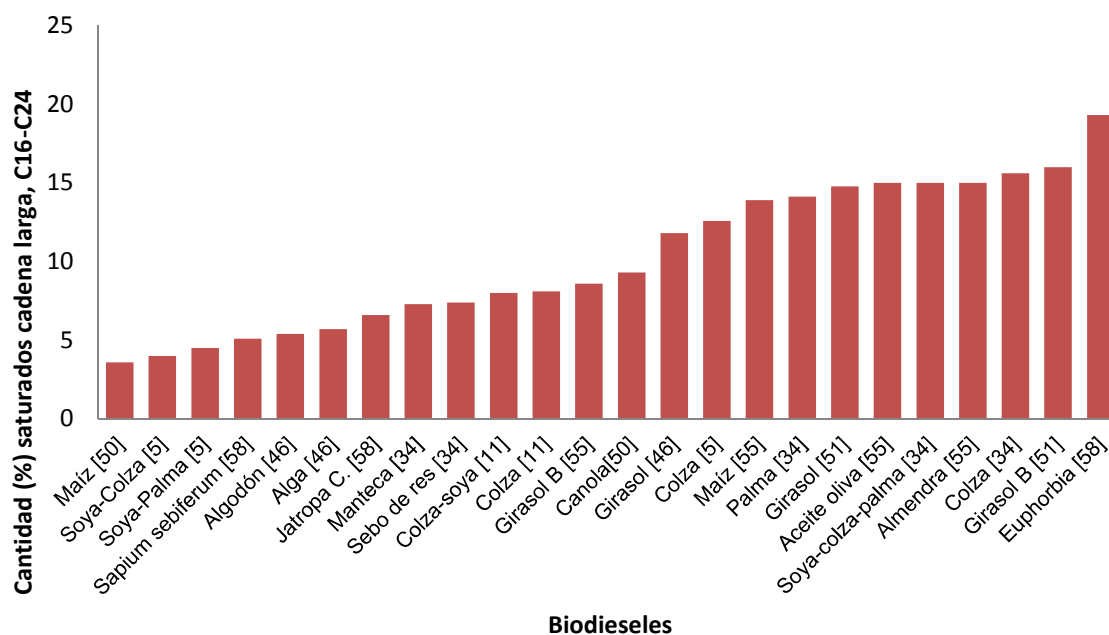


Figura 3.28. Concentración (%) de FAMES saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄) de los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C

Tabla 28. Frecuencias de la cantidad (%) de saturados de cadena larga en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C.

Sub-intervalos de saturados cadena larga (%)	frecuencia
3.6- 5.17	4
5.17- 6.7	3
6.7- 8.3	4
8.3- 9.9	2
9.9- 11.5	0
11.5- 13.0	2
13.0- 14.6	2
14.6- 16.2	6
16.2- 17.7	0
17.7- 19.3	1
Total	24

Con respecto a la concentración de FAMES de cadena corta (C₆-C₁₄) se tienen valores entre 0.0 y 12%, y el promedio es de 1.2%. En la Figura 3.29 se observa la distribución de concentraciones en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C. Por otra parte, en la Tabla 29 se muestra el análisis de frecuencias, a través del cual se encontró que la cantidad (%) de saturados de cadena corta más frecuente en estos biodieseles está entre 0 y 2% con una frecuencia de 20.

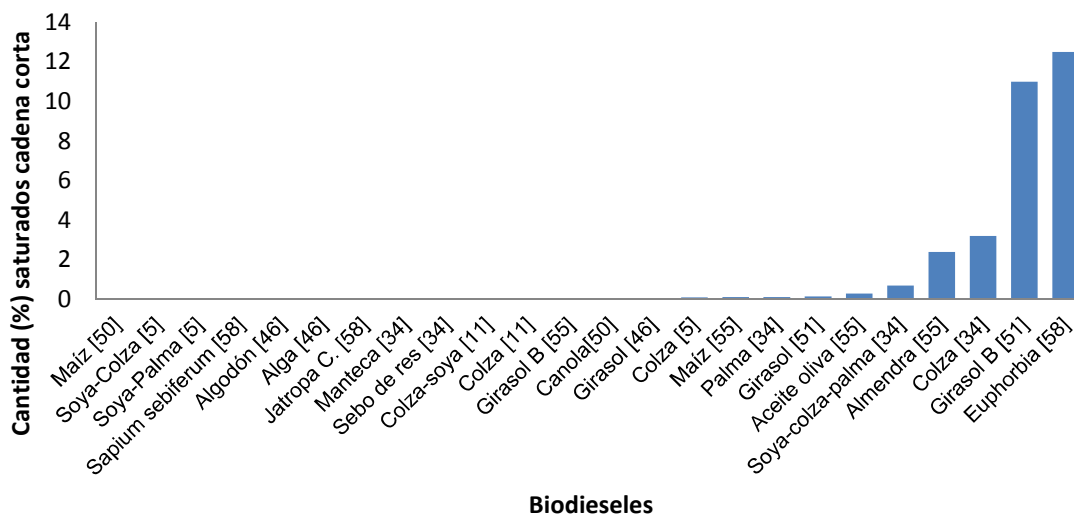


Figura 3.29. Concentración (%) de FAMES saturados de cadena corta (C₆-C₁₄) de los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen un CFPP menor a 0°C

Tabla 29. Frecuencias de la cantidad (%) de saturados de cadena corta en los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas para las propiedades evaluadas y tienen CFPP<0°C.

Sub-intervalos de saturados cadena corta (%)	frecuencia
0-2	20
2-4	3
4-6	0
6-8	0
8-10	0
10-12	1
Total	24 biodieseles

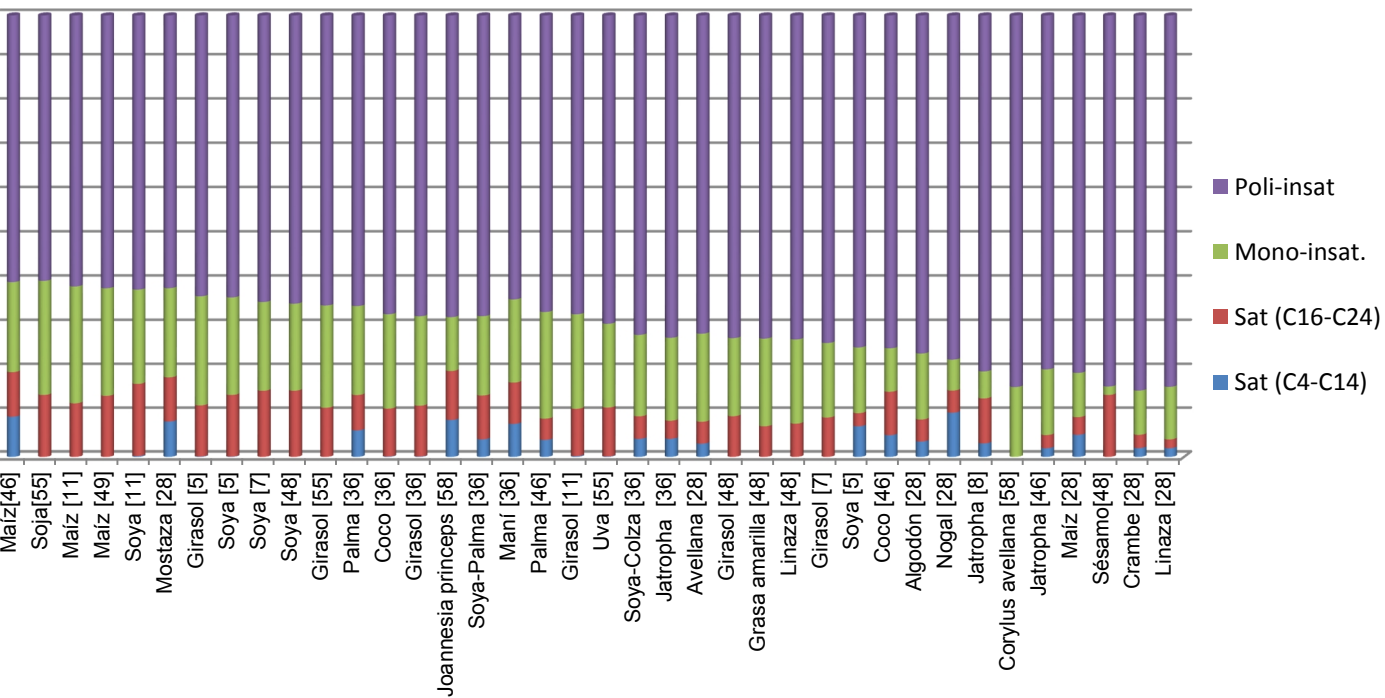
3.10.2. Perfil de ácidos grasos de biodieseles que no cumplen con al menos una de las propiedades evaluadas, o bien tienen un CFPP >0°C.

En esta parte del análisis se formaron dos grupos, el primero lo integraron los biodieseles que tienen un CFPP menor a 0°C pero que no cumplen con alguno de los otros parámetros evaluados, mientras que en el segundo grupo está formado por los biodieseles cuyo CFPP es mayor a 0°C.

La Figura 3.30 muestra la composición de los 43 biodieseles para los cuales el CFPP es menor a 0°C, pero que no cumplen con los valores de OSI y/o el IV, correspondientes a la norma europea, cuyos límites estipulados son de mínimo 6 h y máximo 120 g I₂, respectivamente. La mayoría de estos biodieseles incumplen simultáneamente con estos dos parámetros. No obstante sí cumplen con la norma americana para la OSI cuyo límite mínimo es de 3 h; mientras que para el IV la norma americana no establece límites. Adicionalmente, los biodieseles de soya [55], coco [46], soya [7], linaza [48], Girasol [55] y soya [17], tienen un NC inferior a 47, con lo que no cumplen con ninguna de las normas (ASTM min.47 y EN min.51) para esta propiedad. Por otra parte, Los biodieseles de girasol [36], uva [55], girasol [11], camelina [49], sésamo [48], soya [48] y girasol [48] tienen un NC menor a 51, pero mayor a 47, por lo que, solo cumplen con la norma ASTM para NC, ya que establece un mínimo de 47. De la Figura 3.30 es evidente que este grupo de 43 biodieseles presenta concentraciones de ésteres poli-insaturados muy altas, las cuales van de 53-83%, teniendo un promedio de 64.3%%.

El segundo grupo de biodieseles se muestra en la Figura 3.31. Se trata de 48 biodieseles, con un CFPP>0°C. Adicionalmente los biodieseles de Soya [27], Palma [19], Colza [19] y

Maíz [49] tuvieron viscosidades de 5.1, 5.2, 5.7 y 5.9 mm²/s respectivamente, por lo que no cumplen con la norma europea, ya que, establece como límite superior 5 mm²/s para la viscosidad, en cambio, sí cumplen con la norma americana, que establece como límite superior 6 mm²/s para viscosidad. Además, los biodieseles de algodón [28], mostaza [28] y nogal [28] tienen densidades de 0.7667, 0.8459 y 0.8432 g/cm³ respectivamente, por lo que no cumple con la norma europea para densidad, ya que, establece un mínimo de 0.860 g/cm³, mientras que la norma americana no establece límites para esta propiedad. En este grupo de biodieseles resalta a la vista la alta concentración ésteres saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), la cual va de 20.7 a 82.5%, con un promedio de 39.1 %. Además, en todos los casos la concentración de saturados totales fue mayor a 38 %. Yendo de 38.7-88.5 %, con un promedio de 59.8 %.



muestras con CFPP < 0°C, pero que no cumplen con la OSI, IV y/o NC para al menos una de las normas EN 14214 y ASTM D6751.

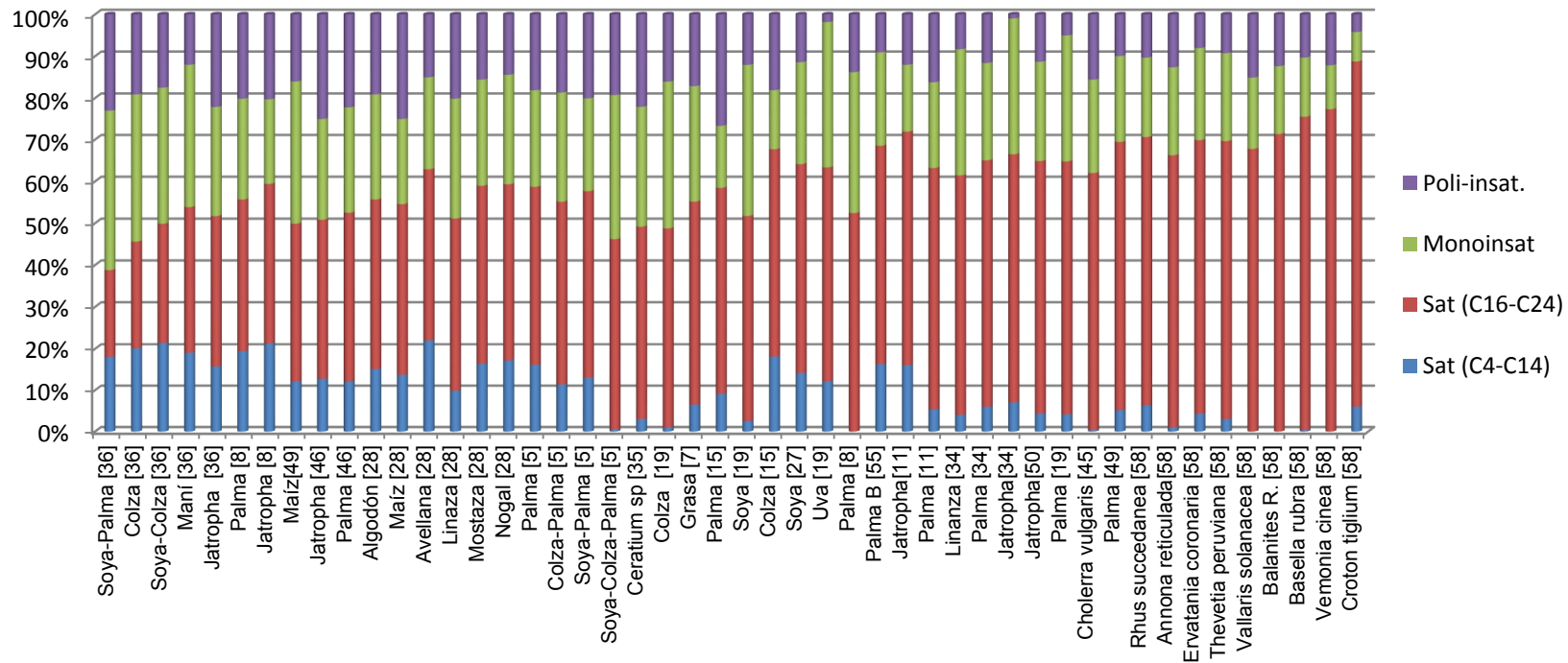


Figura 3.31. Biodieseles cuyo CFPP es mayor a 0°C, y algunos de los cuales tampoco cumplen con la viscosidad y densidad para la norma EN 14 214.

Del análisis realizado de los perfiles de FAMEs puede resumirse lo siguiente: Para los 24 biodieseles que cumplen con ambas normas y tiene un CFPP menor a 0°C, lo primero que resalta a la vista es que la concentración de FAMEs mono-insaturados es mayoritaria para muchos de estos biodieseles (32-92%, promedio de 62.4%), siendo mayor al 50% para 18 de los 24. Por otra parte, llama la atención el hecho de que aun teniendo una elevada concentración de poli-insaturados se puede cumplir con los criterios de calidad revisados (2.9-52.9%, promedio de 25.4%). La mayoría de estos 24 biodieseles posee mayor cantidad de mono-insaturados que de poli-insaturados, siendo solamente 4 los biodieseles que tienen mayor contenido de poli-insaturados que de mono-insaturados. También es evidente que en todos los casos se tiene una baja concentración de ésteres saturados totales. Solo uno de los 24 biodieseles tuvo más de 20% de saturados totales (algodón [46] con 24.3% de saturados), siendo el promedio de estos FAMEs de 11.5%. Por otra parte, la forma en la que se distribuyen los saturados totales (ya sea de cadena corta o larga) no parece tener un efecto importante sobre el valor de las propiedades del biodiesel.

Por otra parte, se contabilizaron 43 biodieseles que cumplen con la restricción arbitraria de CFPP<0°C, pero que incumplen con al menos alguno de los valores de OSI, IV y NC, para la norma EN14214 y/o la ASTM D6751. Estos biodieseles presentan concentraciones de ésteres poli-insaturados muy altas, las cuales van de 53-83%, teniendo un promedio de 64.3%. En 36 de estos 43 biodieseles, la concentración de poli-insaturados es mayor o igual al 60%. Estos resultados concuerdan plenamente con lo revisado en capítulo 1 y reportes de la literatura, que indican que los FAMEs poli-insaturados afectan de manera importante a la OSI, el IV y el NC.

Finalmente, se contabilizaron 48 biodieseles que no cumplieron con la restricción arbitraria de tener un CFPP menor a 0°C. En este grupo de biodieseles resalta a la vista la alta concentración ésteres saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), la cual va de 20.7 a 82.5%, con un promedio de 39.1%. Tres biodieseles (algodón [28], mostaza [28] y nogal [28]) no cumplieron con densidad y cuatro (Soya [27], Palma [19], Colza [19] y Maíz [49]) no cumplieron con la viscosidad, en ambos casos con referencia a la norma europea EN 14214 La concentración de saturados totales fue para este grupo de 38.7-88.5 % y el

promedio de 59.8%. Este resultado también concuerda bien con los reportes que indican que la presencia de FAMEs saturados de cadena larga afecta el desempeño del biodiesel, y particularmente sus propiedades de flujo en frío, así como su viscosidad. En la Tabla siguiente se resumen los intervalos de concentraciones de los diferentes grupos de FAMEs para los 115 biodieseles.

Tabla 30. Intervalos de concentraciones (%) de los diferentes grupos de FAMEs para los 115 biodieseles.

	Cumplen con ambas normas y tienen CFPP<0°C	Tienen CFPP<0°C y no cumplen con al menos una propiedad ^a	Tienen CFPP > 0°C ^b
No. Biodieseles	24 biodieseles	43 biodieseles	48 biodieseles
poli-insat (%), promedio	2.9-52.9%, 25.4%	53-83%, 64.3%	4-26.3%, 14.8%
mono-insat (%), promedio	32-92%, 62.4%	1.9-27%, 17.9%	7-38%, 24.5%
sat. cadena larga C ₁₆ -C ₂₄ (%), promedio	3.6-19.3%, 10.4%	2-29%, 9.9%	20.7-82.5%, 39.1%
sat. cadena corta C ₆ -C ₁₄ (%), promedio	0.0-12%, 1.2%	0.0-10%, 2.7%	0.0-22%, 9.5%

^a Incumplen con OSI, IV y/o NC de acuerdo a la norma europea EN 14214

^b Algunos no cumplen con la densidad y viscosidad de acuerdo a la norma europea EN 14214

Es importante decir que el análisis del perfil de ácidos grasos realizado y su relación con la calidad del biodiesel, es decir, con el cumplimiento de las propiedades estudiadas, no garantiza que se cumpla o incumpla con otras propiedades que no fueron consideradas en este trabajo.

CONCLUSIONES

Se evaluaron diferentes correlaciones reportadas en la literatura, así como correlaciones o métodos aquí propuestos para calcular las siguientes propiedades del biodiesel: densidad a 15°C (ρ), viscosidad cinemática a 40°C (ν), número de cetano (NC), calor de combustión (HHV), estabilidad a la oxidación (OSI), punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP), índice de yodo (IV) y punto de inflamación (FP). Se evaluó la precisión de cada método comparando valores experimentales de 40 biodieseles contra los valores calculados. Para cada propiedad se determinaron la Desviación media absoluta (AAD), la Desviación media relativa (ARD), el Error medio absoluto (EMA), y la raíz del error medio cuadrático (RMSE) como medida de los errores obtenidos en la predicción, así como el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r) y el coeficiente de determinación (R^2). Para seis (ρ , ν , NC, FP, OSI y CFPP) de las ocho propiedades estudiadas, el método más preciso fue el propuesto en este trabajo. Para la densidad, viscosidad, calor de combustión y número de cetano el método más preciso fue partir de bases de datos de FAMEs individuales y empleando la regla de mezcla ideal, lo cual corrobora la aplicabilidad de esta suposición para mezclas de FAMEs. Por otra parte, para el cálculo de la OSI y el CFPP se propusieron nuevas correlaciones, las cuales fueron más precisas que los otros métodos de la literatura evaluados.

A partir de la revisión de los datos experimentales recabados de la literatura para ρ , ν , NC y HHV, se encontró que de la propiedad que menos datos hay, y a la vez presenta mayor variabilidad entre un reporte y otro para los FAMEs individuales, es para NC, es decir, se requiere mayor información experimental.

Tomando los valores de %AAD como punto de comparación de la precisión de los métodos evaluados, se encontró que la densidad a 15°C es la propiedad que se puede predecir con mayor precisión (AAD=0.3%), y el CFPP la propiedad que se predice con menor precisión (AAD=18.1%). No obstante esto último, debe notarse que si bien el valor de AAD para la correlación propuesta para CFPP es bastante elevado (aun así menor que los errores para los otros métodos de la literatura evaluados). Esto se debe en parte a que el CFPP tiene valores numéricos alrededor de 0°C, aumentando mucho el error obtenido

por encontrarse los valores de CFPP en el denominador del cociente para el cálculo del AAD.

Del análisis del perfil de ésteres para que un biodiesel cumpla con las especificaciones de las propiedades estudiadas se encontró que la concentración de insaturados debe ser mayoritaria, de alrededor del 80% o más; y de ese porcentaje más de la mitad debe ser de ésteres mono-insaturados. Con respecto a la composición de la fracción de saturados, no afecta de manera significativa el que éstos sean de cadena corta o de cadena larga.

Por otra parte, se encontró que si la concentración de poli-insaturados es mayoritaria (mayor al 55%), el biodiesel puede cumplir con un CFPP < 0°C, pero no cumple con alguna de los parámetros de OSI, IV o NC. Finalmente, se encontró que los biodieseles que tienen una alta concentración de ésteres saturados de cadena larga (C₁₆-C₂₄), del 20-80% según los datos de este trabajo, presentan un CFPP mayor a 0°C y varios de ellos no cumplen con la densidad y la viscosidad indicadas por la norma europea para el diésel EN 14214.

El perfil de los ácidos grasos determina las propiedades fisicoquímicas del biodiesel y por lo tanto su calidad como combustible. El programa de cómputo desarrollado permitirá estudiar la calidad de diferentes biodieseles a partir de su perfil de ácidos grasos. Asimismo puede usarse para definir la proporción en que deben mezclarse dos o más aceites para la obtención de un biodiesel que cumpla con las normas de calidad.

PERSPECTIVAS

-Incluir otros FAMEs con cadenas de carbonos más largas y/o más insaturaciones, a fin de ampliar la aplicabilidad del programa desarrollado para la estimación de propiedades del biodiesel.

-Incluir otros ésteres alquílicos, tales como ésteres etílicos o isopropílicos, así como ésteres obtenidos de aceite de microalgas, los cuales actualmente se están estudiando para la obtención de biodiesel.

- Incluir la estimación de otras propiedades, además de las consideradas en este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] D. S. Serqueira; D.M. Fernandes; R.R. Cunha, Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability, *Fuel* 118, 16-20, 2014.
- [2] A. Demirbas, Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy* 35, 4661–4670, 2007.
- [3] D. Rochaya, Numerical Simulation of Spray Combustion using Bio-mass Derived Liquid Fuels, PhD Thesis, Cranfield University, Inglaterra, 2007.
- [4] M.J. Pratas; S. Freitas; M.B. Oliveira, Densities and Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters, *J. Chem. Eng.* 55, 3983–3990, 2010.
- [5] M.J. Pratas; S. Freitas; M. Oliveira, Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models, *Energy Fuels* 25, 2333–2340, 2011.
- [6] K.Y. Liew; C.E. Seng, Viscosities and densities of the methyl esters of some n-alkanoic acids, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 69, 155–158, 1992.
- [7] A. Demirbas, Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels, *Fuel* 87, 1743–1748, 2008.
- [8] S. Baroutian, Densities and Viscosities of Binary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters and Ternary Blends of Methyl Esters + Ethyl Esters + Diesel Fuel from T = (293.15 to 358.15) K, *J. Chem. Eng.* 57, 1387–1395, 2012.
- [9] L.F. Ramírez-Verduzco; J.E. Rogriguez-Rodriguez, Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition, *Fuel* 91, 102, 2012.
- [10] S.V.D. Freitas; J.J. Segovia; M. Carmen, Measurement and prediction of high-pressure viscosities of biodiesel fuels, *Fuel* 122, 223–228, 2014.
- [11] L.F. Ramírez-Verduzco, Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19, 652–665, 2013.
- [12] W. Yuan; A.C. Hansen, Predicting the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels, *Fuel* 88, 1120–1126, 2009.

- [13] S. Pinzi; D. Leiva, Multiple response optimization of vegetable oils fatty acid composition to improve biodiesel physical properties, *Bio-resource Technology* 102, 7280–7288, 2011.
- [14] C.A. Allen; K.C. Watts; R.G. Ackman, Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition, *Fuel* 78, 1319–26, 1999.
- [15] H. Korsten, Viscosity of Liquid Hydrocarbons and Their Mixtures, *AIChE Journal* 47, 1133-1139, 1998.
- [16] Q. Shu; B. Yang, Predicting the viscosity of biodiesel fuels based on the mixture topological index method, *Fuel* 86, 1849–1854, 2007.
- [17] J.C. Chavarria-Hernandez; D. Pacheco Catalan, Predicting the kinematic viscosity of FAMES and biodiesel: Empirical models, *Fuel* 124, 212–220, 2014.
- [18] G. Knothe; A. Matheaus; T. Ryan, Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality Tester, *Fuel* 82, 971–975, 2003.
- [19] G. Knothe, A comprehensive evaluation of the cetane numbers of fatty acid methyl Esters, *Fuel* 119, 6–13, 2014.
- [20] M. Lapuerta; J. Rodriguez-Fernandez, Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy* 37, 4337–4344, 2009.
- [21] W.E. Klopfenstein, Effect of molecular weights of fatty acid esters on cetane numbers and diesel fuels, *JAOCs* 62, 1029–31, 1985.
- [22] R. Piloto-Rodríguez, Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression, *Energy Conversion and Management* 65, 255–261, 2013.
- [23] D. Tong D, Cetane Number Prediction of Biodiesel from the Composition of the Fatty Acid Methyl Esters, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 88, 415–423, 2011.
- [24] W.F. Fassinou, Higher heating value (HHV) of vegetable oils, fats and biodiesels evaluation based on their pure fatty acids' HHV, *Energy* 45, 798-805, 2012.
- [25] A. Demirbas, Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel* 76, 431–4, 1997.

- [26] A. Demirbas, A direct route to the calculation of heating values of liquid fuels by using their density and viscosity measurements, *Energy Convers Manage* 41, 1609-14, 2012.
- [27] B. Freedman, Heats of combustion of fatty esters and triglycerides, *JAACS* 66, 1601-5, 1998.
- [28] J.Y. Park; D.K. Kim; J.P. Lee, Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties, *Bioresource Technology* 99, 1196–1203, 2008.
- [29] M. Serrano; R. Oliveros; M. Sanchez, Influence of blending vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold flow properties, *Energy* 65, 109-115, 2013.
- [30] C.Echim; J. Maes, Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks, *Fuel* 93, 642–648, 2012.
- [31] S. Schober; M. Mittelbach, The impact of antioxidants on biodiesel oxidation Stability, *European Journal of Lipid Science and Technology* 106, 382–389, 2004.
- [32] J. Gwin-Taek, Estimating and Improving Cold Filter Plugging Points by blending biodiesels with different fatty acid contents, *Energy* 65, 109-115, 2010.
- [33] M.J. Ramos; C.M. Fernandez; A. Casas, Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresource Technology* 100, 261–268, 2009.
- [34] G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology* 86, 1059– 1070, 2005.
- [35] A.E. Atabani; A.S. Silitonga; I.A. Badrudin, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 2070– 2093, 2012.
- [36] M.J. Pratas; S. Freitas; M. Oliveira, Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel, *J. Chem. Eng.* 56, 2175–2180, 2010.
- [37] S.K. Karmee; A. Chadha, Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresource Technology* 96, 1420-1425, 2005.
- [38] M.A. Hanna, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* 70, 1-15, 1999.
- [39] G. Knothe, Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology* 86, 1059– 1070, 2005.
- [40] I. Barabás; A.I. Todorut, Biodiesel Quality, Standards and Properties, *InTech Europe* 30, 135-150, 2011.

- [41] A.M. Ashraful; H.H. Masjuki, Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review, *Energy Conversion and Management* 80, 202–228, 2014.
- [42] M. Pratas; S. Freitas; S. Monteiro, Densities and Viscosities of Minority Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Present in Biodiesel, *J. Chem. Eng.* 56, 2175–2180, 2010.
- [43] S.K. Hoekman; A. Broch; C. Robbins, Review of Biodiesel composition, properties and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 143, 2012.
- [44] D. Montgomery, *Diseño y Análisis de experimentos*, Ed.; Limusa wiley, México, 2002; Vol. 2, 200-202.
- [45] J. R. Taylor, *An introduction to Error Analysis. The study of uncertainties in physical measurements*, California, 1997, 60-61.
- [46] M.J. Ramos; C.M. Fernandez; A. Casas, Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, *Bioresource Technology* 100, 261–268, 2009.
- [47] G. Martínez; N. Sánchez, Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution, *Biomass and bioenergy* 63, 22-32, 2014.
- [48] G. Knothe; K.R. Steidley, Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components, *Fuel* 84, 1059–65, 2005.
- [49] E. Giakoumis, A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation, *Renewable Energy* 50, 858-878, 2013.
- [50] H. Imahara; E. Minami, Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition, *Fuel* 85, 1666–1670, 2013.
- [51] W. F. Fassinou, Higher heating value (HHV) of vegetable oils, fats and biodiesels evaluation based on their pure fatty acids' HHV, *Energy* 45, 798-805, 2012.
- [52] A. Sarin, Effect of Blends of Palm-Jatropha-Pongamia Biodiesels on Cloud Point and Pour Point, *Energy* 34, 2016–2021, 2009.
- [53] R. Fajar; S. Bambang, Predicting Fuel Properties of Partially Hydrogenated Jatropha Methyl Esters Used for Biodiesel Formulation to Meet the Fuel Specification of Automobile and Engine Manufacturers, *Nat. Sci.* 46, 629 – 637, 2012.

- [54] M.M. Azam; N.M. Nahar, Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India, *Biomass and Bioenergy* 29, 293–302, 2013.
- [55] B. Freedman; M.O. Bagby, Predicting Cetane Numbers of n-Alcohols and Methyl Esters from their Physical Properties, *J. Am. Oil Chem* 69,1601, 1989.
- [56] A. Abuhabaya; J. Fieldhouse; D. Brown, Influence of production variables for biodiesel synthesis on yields and fuel properties, and optimization of production conditions, *Fuel* 103, 963, 2013.
- [57] G. Antolin; F.V. Tinaut; Y. Briceño; V. Castano; C. Perez; A.I.Ramirez, Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresource Technology* 83, 111, 2002.
- [58] Y. Chisti, Biodiesel from Microalgae, *Biotechnology Advances* 25, 1123-1129, 2012.