

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**



***EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE EXTRACTOS VEGETALES SOBRE LAS  
PROPIEDADES DEL BIODIESEL***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

**CARLOS ALFONSO SAGASTE BERNAL**

DIRECTORA DE TESIS:

**DRA. GISELA MONTERO ALPÍREZ**

CODIRECTOR DE TESIS:

**DR. MARCOS ALBERTO CORONADO ORTEGA**

Mexicali, Baja California, agosto de 2019

---

## Tabla de contenido

Índice de tablas.....	iv
Índice de Figuras.....	iv
Resumen.....	vi
Abstract.....	viii
Agradecimientos.....	xi
1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo general.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Hipótesis.....	3
2.MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Los biocombustibles.....	4
2.1.1 Ejemplos de biocombustibles.....	5
2.2 El biodiesel.....	6
2.2.1 Definición y métodos de obtención.....	6
2.2.2 Características del biodiesel.....	7
2.2.3 Parámetros de calidad del biodiesel.....	7
2.2.4 Ventajas y desventajas del biodiesel respecto al diesel.....	8
2.3 La incompatibilidad del biodiesel con algunos materiales.....	10
2.4 Estabilidad oxidativa del biodiesel.....	12
2.5 Métodos de medición de la oxidación.....	15
2.5.1 Propiedades medidas en el proceso de oxidación del biodiesel.....	16
2.5.2 Índice de estabilidad oxidativa.....	16
2.5.3 Método del oxígeno activo.....	18
2.6 Aditivos del biodiesel.....	20
2.6.1 Inhibidores de corrosión.....	20
2.6.2 Antioxidantes en biodiesel.....	22
2.7 Medición del efecto antioxidante.....	23

---

2.7.1	Métodos HAT.....	24
2.7.1.1	Absorción de radicales oxígenos.....	24
2.7.2	Métodos SET.....	25
2.7.2.1	Capacidad antioxidante de reducción férrica .....	25
2.7.3	Métodos mixtos.....	27
2.7.3.1	Secuestro de radicales libres ABTS .....	27
2.7.3.2	Secuestro de radical libre 1,1-difenil-2-picrilhidracilo .....	28
2.8	El uso de extractos como antioxidantes .....	32
3.	MATERIALES Y MÉTODOS .....	37
3.1	Preparación de biodiesel.....	37
3.1.1	Cromatografía de gases con espectrometría de masas .....	37
3.2	Obtención de extractos.....	38
3.2.1	Cromatografía líquida de alta presión .....	41
3.2.2	Fenoles totales.....	42
3.3	Eficiencia de inhibición por métodos gravimétricos.....	43
3.3.1	Cambio en las propiedades del biodiesel .....	44
3.3.2	Número ácido.....	45
3.3.3	Poder calorífico superior .....	45
3.4	Actividad antioxidante .....	47
3.4.1	Introducción y preparación de las muestras .....	47
3.4.2	Métodos de secuestro de radicales libres .....	48
3.4.2.1	Método del DPPH .....	48
3.4.2.2	Método del ABTS .....	50
3.4.3	Reducción férrica de plasma .....	50
3.4.4	Capacidad de absorbancia de radicales oxígenos.....	51
3.5	Estabilidad oxidativa del biodiesel.....	52
3.5.1	Introducción .....	52
3.5.2	Índice de estabilidad oxidativa.....	53
3.5.2.1	Cálculo de parámetros termodinámicos .....	54
3.5.3	Método de oxígeno activo .....	56
3.5.3.1	Valor peróxido.....	57
3.5.3.2	Poder calorífico superior .....	58

---

<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	59
4.1 Preparación de biodiesel.....	59
4.1.1 Cromatografía de gases con espectrometría de masas .....	59
4.2 Obtención de extractos .....	62
4.2.1 Cromatografía líquida de alta presión .....	63
4.2.2 Fenoles totales.....	65
4.3 Eficiencia de inhibición por métodos gravimétricos.....	65
4.3.1 Poder calorífico .....	71
4.4 Actividad antioxidante .....	73
4.4.1 Introducción y preparación de las muestras .....	73
4.4.2 Métodos de secuestro de radicales libres .....	74
4.4.2.1 Método del DPPH .....	74
4.4.2.2 Método del ABTS .....	75
4.4.3 Reducción férrica de plasma .....	77
4.4.4 Capacidad de absorbanza de radicales oxígeno .....	78
4.5 Estabilidad oxidativa del biodiesel.....	79
4.5.1 Índice de estabilidad oxidativa.....	79
4.5.1.1 Cálculo de parámetros termodinámicos .....	81
4.5.2 Método del oxígeno activo.....	84
4.5.2.1 Valor peróxido.....	87
4.5.2.2 Poder calorífico superior .....	89
5 CONCLUSIONES .....	91
6 REFERENCIAS .....	95
7 Anexos.....	101

---

## Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros de calidad del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM.....	8
Tabla 2. Usos reportados de extractos, aceites y compuestos obtenidos de <i>Larrea tridentata</i> . ....	36
Tabla 3. Usos reportados de extractos, aceites y compuestos obtenidos de <i>Pluchea serícea</i> . ....	36
Tabla 4. Esteres metílicos de los ácidos grasos identificados en el biodiesel preparado. ....	62
Tabla 5. Ácidos fenólicos identificados en los extractos por cromatografía líquida.....	64
Tabla 6. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de cobre expuesto a biodiesel 420 h.....	66
Tabla 7. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de cobre expuesto a biodiesel 840 h.....	66
Tabla 8. Clasificación del grado de corrosión de acuerdo con la norma ASTM D 130.....	67
Tabla 9. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de acero al carbono expuesto 420 h. ....	69
Tabla 10. Elementos presentes en el biodiesel expuesto a acero al carbono durante 840 h.....	71
Tabla 11. Poder calorífico superior del biodiesel antes y después del ensayo de oxígeno activo....	72
Tabla 12. Concentración de los extractos usados en los métodos de actividad antioxidante. ....	73
Tabla 13. Resultados del método de secuestro de radicales libres porcentaje de reducción DPPH..	74
Tabla 14. Análisis de varianza de los resultados del método de DPPH. ....	75
Tabla 15. Resultados del método de secuestro de radicales libres porcentaje de reducción ABTS..	76
Tabla 16. Análisis de varianza de los resultados del método de ABTS. ....	76
Tabla 17. Condensado de los resultados de medición de actividad antioxidante.....	79
Tabla 18. Parámetros termodinámicos del índice de estabilidad oxidativa.....	83
Tabla 19. Poder calorífico superior del biodiesel antes y después del ensayo del oxígeno activo....	90

## Índice de Figuras

Figura 1. Mecanismo de la corrosión del cobre expuesto a biodiesel. ....	11
Figura 2. Ecuaciones del proceso de oxidación del biodiesel. ....	14
Figura 3. Proceso de oxidación del biodiesel. ....	15
Figura 4. Principio del funcionamiento de los métodos de oxidación acelerada .....	18
Figura 5. Complejo TPTZ-Fe <sup>+3</sup> . ....	27
Figura 6. 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina)-6 sulfonato de amonio. ....	28
Figura 7. Radical 1,1.-difeníl-2picrihidracilo.....	29
Figura 8. Mecanismo de reacción del DPPH: a) HAT; b) SET.....	30
Figura 9. Apariencia de disoluciones de DPPH. ....	31
Figura 10. Mapa florístico de Baja California.....	34
Figura 11. Arbusto de <i>Larrea tridentata</i> . ....	35
Figura 12. Arbusto de <i>Pluchea serícea</i> . ....	36
Figura 13. Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masas modelo 5973N. ....	38
Figura 14. Material vegetal de <i>Larrea tridentata</i> recolectado .....	39
Figura 15. Arbusto de <i>Pluchea serícea</i> recolectado.....	40
Figura 16. Localización del sitio de recolección del material vegetal. ....	40
Figura 17. Cromatógrafo Shimadzu LC-20AD, equipado con un inyector SIL-20A/HAT .....	42
Figura 18. Espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific, Multiskan Spectrum.....	43
Figura 19. Baño térmico Koehler con control de temperatura y agitación.....	44
Figura 20. Ecuación para el cálculo de número ácido total.....	45
Figura 21. Bomba calorimétrica IKA-Werke C2000 Basic. ....	46
Figura 22. Espectrofotómetro Genesys 20 de Thermo Fisher Scientific.....	49

---

Figura 23. Ecuación para el cálculo del porcentaje de reducción del radical DPPH. ....	49
Figura 24. Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS45. ....	52
Figura 25. Rancimat 679 de Metrohm. ....	54
Figura 26. Ecuaciones utilizadas en el cálculo de parámetros termodinámicos.....	55
Figura 27. Montaje para el método del oxígeno activo.....	57
Figura 28. Biodiesel preparado por catálisis alcalina.....	59
Figura 29. Picos característicos de los esteres metílicos del biodiesel.....	61
Figura 30. Extractos de <i>Larrea tridentata</i> , abajo, de <i>Pluchea serícea</i> .....	63
Figura 31. Tasa de corrosión de cobre expuesto a biodiesel. ....	66
Figura 32. Piezas de cobre después de 840 h de exposición a biodiesel con extractos.....	68
Figura 33. Apariencia del acero al carbono expuesto al biodiesel con extractos durante 840 h. ....	70
Figura 34. Apariencia del biodiesel con extractos expuesto a acero al carbono durante 840 h. ....	71
Figura 35. Coloración azul después de la reducción del complejo TPTZ de $Fe^{+3}$ a $Fe^{+2}$ .....	77
Figura 36. El índice de estabilidad oxidativa en función de la temperatura.....	81
Figura 37. Gráfica semilogarítmica del inverso del índice de estabilidad oxidativa.....	82
Figura 38. Coloración del biodiesel después del ensayo de oxígeno activo.. ....	85
Figura 39. Turbidez de las muestras de biodiesel después del ensayo de oxígeno activo.....	86
Figura 40. Progreso de la coloración rojiza del biodiesel a las 0, 2, 4 y 8 h. ....	87
Figura 41. Valor peróxido en función del tiempo .....	88

---

## Resumen

El uso de alternativas al petróleo ha sido un tema recurrente de investigación científica en los años recientes, siendo necesario el desarrollo de fuentes de energía limpias y económicamente viables, una de estas fuentes de energía es el biodiesel.

Este biocombustible está constituido por una mezcla de ésteres, generalmente metílicos o etílicos, obtenidos mediante la transesterificación de ácidos grasos en presencia de un catalizador. Se ha dado más énfasis en el uso de materias primas proveniente de fuentes no comestibles o residuales, con el objetivo de no utilizar fuentes de alimentos. El biodiesel tiene la ventaja de ser ecológicamente más amigable que el diesel, sin embargo, su baja estabilidad oxidativa le ha impedido convertirse en una fuente de energía atractiva.

En la siguiente tesis se evaluó la actividad antioxidante de los extractos metanólicos de *Larrea tridentata* y *Pluchea sericea*, así como su desempeño como inhibidores de la corrosión causada por el biodiesel al cobre y acero al carbono. De igual manera, una vez evaluada la actividad antioxidante, se utilizó el extracto de *Larrea tridentata* como antioxidante en biodiesel preparado por catálisis alcalina. Se eligió dicho extracto debido a que fue el que presentó mayor actividad antioxidante *in vitro* por las técnicas de secuestro de radicales libres, absorción de radicales oxígenos y reducción férrica.

Los extractos fueron analizados por cromatografía líquida de alta presión y por la técnica de Folín-Ciocalteu para determinar ácidos fenólicos y fenoles totales, respectivamente. El biodiesel, por su parte, fue caracterizado por cromatografía de gases acoplada a espectrofotometría de masas, con el objetivo de determinar los ésteres metílicos presentes.

---

Para la determinación de la estabilidad oxidativa del biodiesel y el efecto del extracto seleccionado sobre ella se recurrió a la medición del índice de estabilidad oxidativa, el valor peróxido y el cambio del poder calorífico superior del combustible sometido a condiciones de estrés oxidativo.

Los resultados muestran que es posible obtener extractos metanólicos de las partes aéreas de las especies vegetales mencionadas, y que en dichos extractos se identifican ácidos fenólicos y otros fenoles. El extracto de *Pluchea seríceea* presentó una concentración de 1.38 mg/g de ácidos fenólicos mientras que el extracto de *Larrea tridentata* contiene 5 mg/g.

Los resultados muestran, que si bien, ningún extracto se desempeñó satisfactoriamente como inhibidor de la corrosión, el extracto de *Larrea tridentata* fue capaz de reducir iones de hierro, de acuerdo con los resultados.

La actividad antioxidante del extracto de *Larrea tridentata* mostró ser superior a la actividad del extracto de *Pluchea seríceea*, por lo que el primero fue empleado como antioxidante en biodiesel, el cual, de acuerdo con los resultados de la cromatografía de gases, estaba constituido principalmente por ésteres metílicos insaturados.

El extracto de *Larrea tridentata* fue capaz de mantener el valor peróxido del biodiesel estable por 20 h, contra las 5 h que permaneció estable el blanco. Concentraciones superiores del extracto impidieron que se desarrollara, la fase exponencial del proceso de oxidación del biodiesel, y por tanto, siguieron estables después de más de 24 h de estrés oxidativo. Este mismo extracto con concentración del 250 mg/l permitió aumentar el tiempo de inducción del biodiesel desde 1.25 h hasta más de 30 h a 110 °C, y alcanzó valores superiores a 60 h a menor temperatura. Los resultados muestran que mayores concentraciones aumentan



---

marginalmente la estabilidad, ocasionando problemas de miscibilidad del extracto en el biocombustible, aun cuando vuelve al proceso menos sensible a la temperatura.

Estos resultados muestran que ambos extractos pueden ser considerados antioxidantes competitivos, si bien no fueron comparados directamente con antioxidantes de uso común, los resultados reportados en la literatura así lo muestran. El presente documento de tesis permite concluir que el uso del extracto de *Larrea tridentata* es una opción viable para mejorar la estabilidad oxidativa del biodiesel y así resolver esta problemática.

## Abstract

The use of alternatives to oil has been a recurring theme of scientific research in recent years, requiring the development of clean and economically viable energy sources, one of these sources of energy is biodiesel.

This biofuel is constituted by a mixture of esters, generally methyl or ethyl, obtained by the transesterification of fatty acids in the presence of a catalyst. More emphasis has been placed on the use of raw materials from inedible or residual sources, with the aim of not using food sources. Biodiesel has the advantage of being ecologically friendlier than diesel, however, its low oxidative stability has prevented it from becoming a source of attractive energy.

The following thesis evaluated the antioxidant activity of the methanolic extracts of *Larrea tridentata* and *Pluchea sericea*, as well as their performance as inhibitors of the corrosion caused by biodiesel to copper and carbon steel. In the same way, once the antioxidant activity was evaluated, *Larrea tridentata* extract was used as an antioxidant in biodiesel prepared by alkaline catalysis. This extract was chosen because it was the one that presented the highest

---

antioxidant activity in vitro by the techniques of free radical scavenging, oxygen radical absorption and ferric reduction.

The extracts were analyzed by high pressure liquid chromatography and by the Folin-Ciocalteu technique to determine phenolic acids and total phenols, respectively. Biodiesel, on the other hand, was characterized by gas chromatography coupled to mass spectrometry, in order to determine the methyl esters, present in it.

In due to determine the oxidative stability of biodiesel and the effect that *Larrea tridentata* extract has on it, the measurement of the oxidative stability index, the peroxide value and the change of the upper calorific value of the fuel subjected to oxidative stress conditions were used.

The results show that it is possible to obtain methanolic extracts from the aerial parts of the plant species mentioned, and that in said extracts phenolic acids and other phenols are identified. The extract of *Pluchea sericea* presented a concentration of 1.38 mg/g of phenolic acids while the extract of *Larrea tridentata* contains 5 mg/g.

The results show that, although no extract performed satisfactorily as an inhibitor of corrosion, the extract of *Larrea tridentata* was able to reduce iron ions, according to the results.

The antioxidant activity of the extract of *Larrea tridentata* showed to be superior to the activity of the extract of *Pluchea sericea*, for which the former was used as an antioxidant in biodiesel, which, according to the results of gas chromatography, was constituted mainly by unsaturated methyl esters.

---

The extract of *Larrea tridentata* was able to maintain the peroxide value of the stable biodiesel for 20 h, against the 5 h that the target remained stable. Higher concentrations of the extract prevented the exponential phase of the biodiesel oxidation process, and therefore, remained stable after more than 24 h of oxidative stress. This same extract with a concentration of 250 mg/l allowed to increase the induction time of the biodiesel from 1.25 h to more than 30 h at 110 ° C and reached values higher than 60 h at a lower temperature. The results showed that higher concentrations only marginally increase the stability while miscibility problems of the extract in the biofuel arise, even when it returns to the process less sensitive to temperature.

These results show that both extracts can be considered competitive antioxidants, although they were not directly compared with commonly used antioxidants, the results reported in the literature show this. This thesis document allows to conclude that the use of *Larrea tridentata* extract is a viable option to improve the oxidative stability of biodiesel and thus solve this problem.

---

## Agradecimientos

El hombre viviría un poco mejor  
si no hubieras dado tú el reflejo de la luz celeste  
a la que el nombre de Razón y sólo le sirve  
para ser más animal que todo animal

J. Goethe

Nunca he sido bueno para hablar, lo admito, pocas veces he tenido la elocuencia para dirigirle alguna palabra a alguien que me haya movido, aun cuando me sienta motivado a sobremanera a hacerlo. Ni siquiera, antes de perder la costumbre orar podía dirigirme al Dios que todo lo que pienso lo sabe, y todo lo que siente lo entiende, aun cuando sea solo un tropel lo que logro hablar. Por ello, recurro mejor a la palabra escrita, ya que fue Él mismo, según dicen los estudiados, quien la usó para hablarle a los hombres.

Nunca le he agradecido lo suficiente, aun cuando sin saber lo he buscado y no he sentido paz hasta encontrarlo, aun cuando reniego de los caminos y lo medios, y parece que me resisto a solo fluir, a tender la vela y dejarme llevar por esa brisa que me manda y casi siempre la tomo en contra.

Nunca he podido hablarles como quisiera ni siquiera a mis padres y hermanas, a quienes tanto amo y sin quienes este camino hubiera tenido un destino insospechado, quizá nada similar al hasta hoy recorrido. Creo yo que los logros son como la velocidad de la luz, que mientras

---

más cerca te encuentras de ella más cuesta acercarse, pero a diferencia de este límite físico, que por tanto es inalcanzable, los logros productos de la voluntad humana no tienen límite.

Por tanto, considérese que todo intento de plasmar lo que se tiene que agradecer en palabras jamás le hará justicia a quienes estuvieron para mí. Supe rodearme de amigos valiosos, he tenido tantos maestros ejemplares en mi vida en todos los niveles, ¿por dónde comienzo? Quizá debería primero agradecer a las instituciones que me brindaron sus recursos y espacios.

El orden seguirá a aquellos investigadores que cumplieron su labor en todo momento como directores de este trabajo, del cual son coparticipes y estará ligado a sus logros para siempre. Sé que siempre creyeron en mí y me apoyaron, que no dejaron que me perdiera y se volvieron guías, pero mucho más, ya que los siento tan cercanos que agradecerles solo por su apoyo académico sería una falsedad y me dejaría a mí como el peor de los ingratos. Sé que cuento con ustedes.

Mis amigos, con quienes coincidí en cada etapa de mi vida me conocen, son capaces de leerme a cada momento y sabrán que lo que puedo decir no se compara con lo que siento. Son un buen lugar donde descansar, son la mejor fuente de consejo y comprensión que pude imaginar, son capaces de compartir conmigo mis penas y gozos a partes iguales, y en cada uno he encontrado todo un universo para ampliar mi mundo.

Siempre he sabido que mi lugar es en las aulas, como estudiante no me ahorré jamás, a lo largo de todos estos años hasta hoy, ningún esfuerzo. Aunque a veces lo olvide he amado aprender, he buscado siempre saber, es la naturaleza humana buscar su lugar y no quedarse con una duda. Ahora, justo que le agradezco a quienes fueron mi guía, siento que he llegado a la etapa de mi vida en la cual debo dejar de seguir ejemplos para, en su lugar, volverme yo

---

alguien a quien seguir. Eso siento, cuando veo aquellos estudiantes que, como yo, sienten ansia de aprendizaje y confían en obtenerlo de mí. Sé que tengo mucho más que ofrecerles que solo datos o información, y cada día de los últimos casi cinco años me ha motivado el deseo de no decepcionarlos, de la misma forma que espero no haber decepcionado a quienes intenté imitar. Y si, por alguna razón lo hice, espero comprensión, ya que soy limitado, y yo transmito lo que he recibido.

Si algo más puedo agregar, es que me gusta sentir, me gusta aceptar cada una de las emociones que vienen a mí a cada momento, y hoy, quiero sentirme en paz, sabiendo que no quedó nada por hacer en esta etapa de mi vida, pero sí mucho que mejorar a partir de hoy.

---

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Planteamiento del problema

Los biocombustibles pueden encontrarse en forma sólida, líquida o gaseosa. Esta tesis se enfoca en uno de los biocombustibles líquidos más usados, el biodiesel. Este combustible es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, típicamente ésteres metílicos (FAME, por sus siglas en inglés) o etílicos, obtenidos por la transesterificación de los ácidos grasos con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador, por lo general alcalino. Como producto secundario se obtiene glicerol.

Cuando el biodiesel es producido a partir de aceites no comestibles o residuales no compete con la producción de alimentos, además de ser no tóxico, biodegradable y más amigable con el ambiente en general. Sin embargo, esas mismas bondades que le dan ventajas le confieren ciertas desventajas. Además de su incompatibilidad con ciertos materiales [1] [2] [3] [4], el mismo origen natural de las materias primas con que se elabora el biodiesel (grasas y aceites), lo vuelven mucho más susceptible a la degradación por microorganismos, degradación lumínica y oxidación que el diesel [5] [6]. Por lo que es necesario mejorar las propiedades del biodiesel para incrementar su tiempo de vida útil, y así lograr aumentar su competitividad.

Con el objetivo de aumentar las ventajas del biodiesel y volverlo una alternativa realista al diesel, se requiere mejorar sus propiedades, y para ello en esta tesis se propone el uso de extractos vegetales como aditivos para aumentar la estabilidad oxidativa y la inhibición de la corrosión que el biodiesel causa al cobre y al acero al carbono que son expuestos a él.

---

En la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles, la humanidad se ha encontrado con diversas opciones más o menos rentables y eficientes. Este esfuerzo tiene componentes tanto económicas como técnicas, pero sin duda la más apremiante es la necesidad inmediata de reducir la emisión de gases de efecto invernadero. Los biocombustibles son de las alternativas a los derivados del petróleo que más han sido utilizadas.

Una de las tendencias en el desarrollo de fuentes de energía, renovables y limpias, es hacerlas cada vez más baratas y rentables, para competir con las fuentes convencionales, que tienden a encarecerse por cuestiones de agotamiento de yacimientos y presiones políticas. El objetivo de la presente tesis incluye el aprovechamiento de un recursos natural de la región, en concreto las especies vegetales *Larrea tridentata* y *Pluchea seríceea* para la mejora de la estabilidad del biodiesel.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

Mejorar la estabilidad oxidativa del biodiesel mediante el uso de extractos metanólicos de *Pluchea seríceea* y *Larrea tridentata*, así como evaluar su uso como inhibidores de la corrosión que causa el biocombustible al cobre y al acero al carbono.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Obtener extractos de *Larrea tridentata* y *Pluchea seríceea* a través de la técnica de maceración con metanol.
- Determinar el contenido de ácidos fenólicos en muestras de los extractos de dichas plantas nativas del Valle de Mexicali, Baja California.



- 
- Determinar la actividad antioxidante de los extractos de las especies vegetales ya mencionadas.
  - Determinar el efecto estabilizador antioxidante que presentan los extractos sobre el biodiesel producido y caracterizado a nivel laboratorio, mediante la medición de parámetros como son el número ácido, índice peróxido, poder calorífico superior e índice de estabilidad oxidativa.
  - Determinar la dependencia de la temperatura sobre la actividad antioxidante de los extractos.
  - Utilizar, como aditivo del biodiesel, el extracto que presente buen desempeño como antioxidante.
  - Determinar el efecto de inhibición de la corrosión de los extractos de *Larrea tridentata* y *Pluchea serícea* causada por el biodiesel, en muestras de cobre y acero al carbono, mediante pruebas gravimétricas basadas en las normas ASTM.

### 1.3 Hipótesis

Los extractos de *Larrea tridentata* y *Pluchea serícea* tienen una actividad antioxidante medible y significativa, y, por tanto, pueden ser utilizados como aditivos para mejorar la estabilidad oxidativa del biodiesel, así como disminuir la corrosión que éste causa al cobre y acero al carbono.

---

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Los biocombustibles

Ante la realidad que supone el agotamiento de las fuentes de energía derivadas del petróleo y demás combustibles fósiles, la humanidad ha volteado la vista a una de las fuentes de energía que le ha acompañado desde siempre: los biocombustibles.

Los biocombustibles son definidos como mezclas de compuestos orgánicos derivados de los seres vivos, ya sean vegetales o animales. El ser vivo del cual proviene la materia para elaborar biocombustibles, al ser parte de la cadena trófica, tomó parte del ciclo del carbono, de manera tal, que al cumplir su ciclo vital ese carbono volverá al ambiente en forma de metano u óxidos de carbono. Sin embargo, al ser utilizado como fuente de energía, el balance de carbono arroja que no aumente la concentración de dicho gas de efecto invernadero en la atmósfera, lo cual convierte a los biocombustibles en una fuente renovable y sustentable de energía.

La principal diferencia del biocombustible con la biomasa es que esta última se trata de la materia viva o muerta como tal, sin ningún tipo de tratamiento o proceso de transformación, mientras que un biocombustible, que procede de la biomasa, ya pasó por un proceso fisicoquímico que lo transformó y refinó para ser utilizado. Una de las bondades de los biocombustibles es que los motores de combustión interna y otros equipos apenas y requieren adecuaciones para funcionar con ellos en lugar de con combustibles convencionales.

Durante el último cuarto del siglo XIX el ingeniero Rudolf Diesel presentó y patentó el motor que lleva su nombre, el cual para demostraciones podía funcionar con aceite de cacahuete y

---

girasol. Sin embargo, el abundante y barato petróleo que existió a lo largo del siglo XX mantuvo esas alternativas en la sombra. Es en tiempo reciente, que a consecuencia de los problemas económicos y medioambientales que supone el uso de esos combustibles fósiles, se ha retomado el uso de biocombustibles y biomasa.

### 2.1.1 Ejemplos de biocombustibles

En la actualidad, los combustibles más utilizados, principalmente en el sector del transporte, son el diésel y la gasolina, sin embargo, existen fuentes alternativas que pueden suplir, al menos parcialmente, el consumo de estos dos derivados del petróleo.

El uso de residuos agrícolas y lignocelulósicos, además de otros derivados ricos en azúcares, que, tras un proceso de fermentación y refinación, permite la producción de bioetanol y otros alcoholes, el cual puede ser adicionado en las gasolinas hasta en el 10% sin problemas de miscibilidad ni necesidad de adecuación al sistema de combustión. Incluso las normas pertinentes de calidad de gasolinas en varios países establecen la aplicación de cierta cantidad de este biocombustible en las gasolinas en venta [7].

Una de las problemáticas que pueden surgir respecto al uso de biocombustibles es que muchas veces la producción de la biomasa necesaria para producirlos compite con la producción de alimentos. Naturalmente, la seguridad alimentaria debe ser una prioridad en el modelo de desarrollo de la ciencia y las naciones, por consiguiente, se ha puesto atención a los residuos agrícolas y de la industria agroalimentaria como materia prima de los biocombustibles. En el caso del bioetanol a los residuos ricos en celulosa y azúcar, y en el caso del biodiesel a los aceites residuales, aceites no comestibles y el cebo animal.

---

El biodiesel es un combustible formado por los metil o etil ésteres de ácidos grasos (FAME), formados por la reacción de transesterificación de los ácidos grasos al reaccionar con un alcohol de cadena corta. Lo referente a este combustible en particular será presentado a profundidad más adelante en este trabajo.

Otros biocombustibles pueden estar presentes en otros estados de agregación. El biogás es otra alternativa a un combustible fósil, en particular al gas natural y LP. Este combustible es formado por la descomposición anaerobia de material orgánico. El resultado es una mezcla de gases rica en metano. De igual forma, el combustible puede ser sólido, que va desde carbón vegetal hasta los obtenidos mediante tecnologías de torrefacción y paletización.

## 2.2 El biodiesel

### 2.2.1 Definición y métodos de obtención

Durante la exhibición de la feria mundial de 1900 en París, Francia, la compañía Otto presentó un motor diesel que funcionaba con aceite de cacahuete, de acuerdo con el diseño original del inventor Rudolf Diesel. A su vez, ese ingeniero, experimentó con locomotoras que funcionaban con aceite de ricino y grasas animales. Este motor, además de funcionar con material graso crudo, es operable con biodiesel [8].

El biodiesel es un producto catalogado como combustible verde, debido a su balance de carbono. Es producido cuando ácidos grasos reaccionan con un alcohol de cadena corta, principalmente metanol o etanol, en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser ácido o alcalino, al igual que procesos enzimáticos, sin embargo, el método más utilizado es el que utiliza álcalis como catalizador.

---

Para la producción de biodiesel se parte de un triglicérido, el cual debe tener pocos ácidos grasos libres. La adición del álcali se realiza en forma de metóxido o etóxido de sodio o potasio, siendo más utilizado el de sodio por su costo menor. Este proceso se conoce como transesterificación, lo cual resulta en la formación de los FAME que constituyen el biodiesel. El subproducto que se obtiene del proceso en general es el glicerol, de igual forma, los ácidos grasos libres pueden dar paso a jabones por el proceso de saponificación.

Los FAME resultantes aún deben de ser lavados con agua para eliminar impurezas, como álcali sin reaccionar, jabón o alcoholes, y después son secados para eliminar el agua residual, que es indeseable, ya que potencia la degradación del biocombustible.

### 2.2.2 Características del biodiesel

El resultado de la reacción de transesterificación es un líquido oleoso, de color variable entre el translúcido y el amarillo claro, dependiendo de la materia prima utilizada para producirlo. Una de las características del biodiesel es su aspecto viscoso e higroscópico.

Las características del biodiesel son dictadas por diversas normas y estándares, nacionales o internacionales, que establecen parámetros mínimos o máximos en ciertos factores fisicoquímicos. Entre las normas que dictan los valores máximos o mínimos se encuentran las ASTM D6751 [9] y la EN 14214 [10].

### 2.3.3 Parámetros de calidad del biodiesel

Las normas anteriormente mencionadas hacen referencia a su vez a otros métodos para la medición de las características del biodiesel. Algunas normas tienen límites máximos o mínimos aceptables, mientras otras solo establecen un valor recomendado. Incluso otras solo

establecen que el valor obtenido debe ser reportado por el fabricante al consumidor a manera de aviso. El condensado de los parámetros de calidad del biodiesel se encuentran concentrados en la Tabla 1. Dicha tabla establece a su vez el método a seguir para la determinación de cada uno de los valores reportados.

*Tabla 1. Parámetros de calidad del biodiesel de acuerdo con las normas ASTM.*

<b>Propiedad</b>	<b>Límites</b>		<b>Unidades</b>	<b>Método de prueba</b>
<b>Punto de ignición</b>	130 mínimo		°C	D 93
<b>Agua y sedimentos</b>	0.05		% volumen	D 2709
<b>Viscosidad cinemática</b>	1.9 a 6		mm <sup>2</sup> /s	D 445
<b>Ceniza sulfatada</b>	0.02 máximo		% masa	D 8774
<b>Sulfuro</b>	15		ppm	D 5453
<b>Corrosión a tira de cobre</b>	3		-	D 130
<b>Número cetano</b>	47 mínimo		-	D 613
<b>Punto de nube</b>	reportar		°C	D 2500
<b>Residuos de carbón</b>	0.05 máximo		% masa	D 4530
<b>Número ácido</b>	0.8 máximo		mg KOH/g	D 664
<b>Glicerina libre</b>	0.02		% masa	D 6584
<b>Glicerina total</b>	0.024		% masa	D 6584
<b>Contenido de fósforo</b>	0.001 máximo		% masa	D 4951

#### 2.2.4 Ventajas y desventajas del biodiesel respecto al diesel

---

El biodiesel es, a diferencia de diesel, no tóxico, biodegradable y más amigable con el ambiente en general, por consiguiente, en caso de derrame o accidente, las consecuencias medioambientales son menores. De igual forma, el biodiesel tiene una mayor viscosidad que el diesel, lo cual mejora sus propiedades lubricantes, a la vez que el mayor punto de inflamabilidad lo vuelven más seguro.

El biodiesel es incompatible con algunos materiales usados en motores [1] [2] [3] [4], es más susceptible a la degradación por microorganismos y a la oxidación. De igual forma, la luz, contenido de agua y presencia de metales catalizan reacciones que lo degradan más rápido que el diesel [5] [6]. Esa corta vida útil hace que sea difícil de usar en algún lugar alejado de donde fue producido.

Microorganismos de los géneros *Pseudomonas*, *Citrobacter* y *Enterobacter* [11] han sido señalados como responsables de la degradación del biodiesel, junto con variedad de especies de hongos y levaduras. La acción de estos microorganismos de igual manera repercute en la pérdida progresiva de las propiedades del biodiesel, como lo son la estabilidad oxidativa y aumenta su corrosividad [12].

El biodiesel es incompatible con determinados materiales, principalmente aleaciones de cobre, aceros al carbono y, en menor medida, con el aluminio, debido a que los iones metálicos producto de la oxidación de estos materiales son solubles en el biocombustible, a la vez que estos iones catalizan la oxidación del biodiesel volviéndolo más ácido y corrosivo, en una reacción sostenida. Los iones que son responsables principales de dicha reacción son el  $\text{Fe}^{+3}$  y el  $\text{Cu}^{+2}$ .

---

### 2.3 La incompatibilidad del biodiesel con algunos materiales

El biodiesel tiene la ventaja de ser utilizable en motores que operen con diesel sin apenas modificaciones de funcionamiento, sin embargo, algunos materiales típicos de estos ingenios no se desempeñan de la forma adecuada al sustituir un combustible por otro. Los principales materiales incompatibles con el biodiesel son algunos polímeros como la goma de nitrilo, y metales como el cobre, acero al carbono y algunas aleaciones de aluminio.

La degradación de la goma de nitrilo expuesta al biocombustible fue analizada por Coronado [13], cuando sumergió muestras de manguera en mezclas diesel:biodiesel, con concentración de este último de 5, 10 y 20 % (v/v). después del tiempo de inmersión de las mangueras, su resistencia mecánica fue medida y analizada, y la degradación fue determinada de acuerdo con la pérdida de masa de las muestras.

Los resultados del autor citado muestran que a mayor concentración del biocombustible en la muestra mayor es el porcentaje de pérdida de masa, y aunque el experimento fue llevado a cabo a dos temperaturas (25 y 70 °C) este factor apenas y causó diferencia. Experimento similar fue llevado a cabo por Alves [14], quien probó empaques de diversos elastómeros, resultando los de goma de nitrilo los más afectados.

Por su parte, los metales como el cobre y el bronce sufren de corrosión generalizada y por picadura al ser expuestos al biodiesel [3]. En el caso del aluminio el ataque que causa el biocombustible viene a ser consecuencia de las trazas de álcali que quedan en él después del proceso de su proceso de transesterificación.

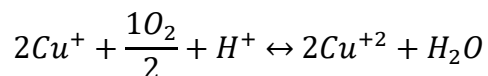
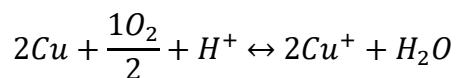


---

La corrosión es causada por la presencia de los ácidos del biodiesel, los cuales tienen protones de los cuales pueden desprenderse. Estos protones se reducen en la superficie del metal al sustraer un electrón de éste. Los iones resultantes de este proceso son solubles en el biocombustible, por lo cual la capa formada no llega a pasivarse.

Haseeb [3]y Fazal [4] encontraron que las piezas de cobre expuestas a biodiesel de palma se ven cubiertas de diversos compuestos de  $\text{Cu}^{+2}$ , principalmente carbonato de cobre (II), después de un tiempo de inmersión de 1200 h. el mecanismo de reacción para la formación de iones  $\text{Cu}^{+2}$  se encuentran en la Figura 1. Las reacciones que los autores establecen como mecanismo de corrosión requieren, de forma obligada la presencia de oxígeno e hidrógeno ya sea en forma de ácidos y oxígeno molecular o como agua. De esta forma, los iones de cobre son capaces de formar multitud de compuestos. Las tasas de corrosión del cobre resultaron ser, de acuerdo con los mismos autores, más de dos veces superior a la del bronce bajo las mismas condiciones.

La humedad del biocombustible forma, por tanto, un aspecto fundamental para la corrosividad del biodiesel. Los mismos autores también exponen que al aumentar la exposición del material al biocombustible, este último aumenta su capacidad de absorber humedad del ambiente.



*Figura 1. Mecanismo de la corrosión del cobre expuesto a biodiesel.*

---

Por su parte, el aluminio expuesto a biodiesel no presenta mayor problema, siempre y cuando, de acuerdo con lo publicado por Díaz [2], el combustible sea de calidad, es decir, el biodiesel por sí mismo no es corrosivo al aluminio, sin embargo, las impurezas que contenga, como ácidos grasos libres o metóxido de sodio sin reaccionar, son los responsables de corrosión por picadura, similar a lo que sucede en el aluminio expuesto a soluciones acuosas de NaOH. El comportamiento de diversos metales en biodiesel ha sido estudiado en numerosas ocasiones, resultando el cobre y el acero al carbono como los afectados en mayor medida, y con menor severidad otros aceros, latón y bronce.

Los principales métodos para medir la corrosividad de un medio son los electroquímicos, que miden la corriente de corrosión, a mayor corriente mayor es la velocidad de corrosión. Sin embargo, en el biodiesel, al no ser un medio electrolítico, como los medios acuosos, estas técnicas no resultan adecuadas. Para la medición de la tasa de corrosión o degradación de un material en biodiesel se recurre a la medición de la pérdida de masa [15].

La técnica de inmersión por pérdida de masa se basa en la relación entre el tiempo que la muestra estuvo expuesta al medio corrosivo y la diferencia de masa antes y después de dicho tiempo. Para ello, es necesario colocar una superficie limpia y activada, es decir, en caso de metales, pulida y uniforme. Para ello, las muestras de metal son pulidas hasta un acabado fino, y la superficie es medida con una precisión de al menos 4 cifras decimales, lo mismo para la masa, de acuerdo con lo especificado en el estándar antes mencionado.

#### 2.4 Estabilidad oxidativa del biodiesel

El biodiesel al estar formado por ésteres de ácidos grasos, principalmente metílicos (FAME), tiene la ventaja de ser biodegradable y no tóxico. El biocombustible tiene un tiempo de

---

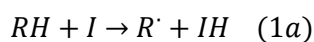
degradación corto, de alrededor de 45 días [16], ya que es fácilmente oxidable por el medio, la luz solar y los microorganismos. Desde un punto de vista ecológico esto es una ventaja, pero le resta competitividad al biocombustible respecto al diesel.

El proceso de oxidación del biodiesel ha sido estudiado con anterioridad (Figura 2). En una primera fase de inicio (ecuación 2a), radicales carbonilos son formados mediante la substracción de un protón presente en la cadena alquímica del biodiesel por un ion iniciador, un catalizador metálico, estrés térmico o luz. Por regla general, se tiene que las cadenas con una o varias insaturaciones pueden ser más susceptibles a este proceso [17] [18].

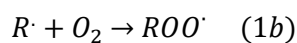
A la fase siguiente se le llama propagación (ecuaciones 2b y 2c), ya que en ella el proceso de oxidación que comenzó lento adquiere un comportamiento exponencial. En esta etapa los radicales formados en la etapa de iniciación reaccionan con el O<sub>2</sub> para formar peróxidos, los cuales a su vez desprenden otros protones de otras moléculas para formar hidroperóxidos.

Por último, la fase de terminación (ecuaciones 2d y 2e) se lleva a cabo cuando los mismos radicales formados anteriormente empiezan a reaccionar entre ellos, lo cual trae como productos compuestos estables. Después de esta etapa se puede llevar a cabo una oxidación secundaria, donde esos productos de degradación a su vez pueden ser oxidados hasta formar aldehídos, cetonas y ácidos de cadena corta, responsables del aumento de la acidez del biodiesel. De igual forma, reacciones secundarias de polimerización afectan las propiedades reológicas del biocombustible.

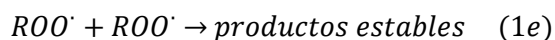
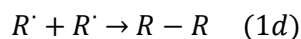
*Inicio*



*Propagación*



*Terminación*



*Figura 2. Ecuaciones del proceso de oxidación del biodiesel.*

Es importante dividir la oxidación del biodiesel en dos tipos: oxidación primaria y secundaria. En la primera, los dobles enlaces de las cadenas hidrocarbonadas son atacados por un agente iniciador, los productos de este tipo de oxidación son hidroperóxidos y dienos conjugados, similares a los productos de la degradación de los ácidos grasos. La oxidación secundaria por su parte tiene como productos característicos aldehídos, alcoholes y ácidos grasos de cadena corta. Estos productos tienen el punto en común de ser altamente volátiles y ligeros. La Figura 3 presenta el proceso de oxidación del biodiesel donde es posible observar que la formación de hidroperóxidos y compuestos volátiles tiene un comportamiento exponencial respecto al tiempo.

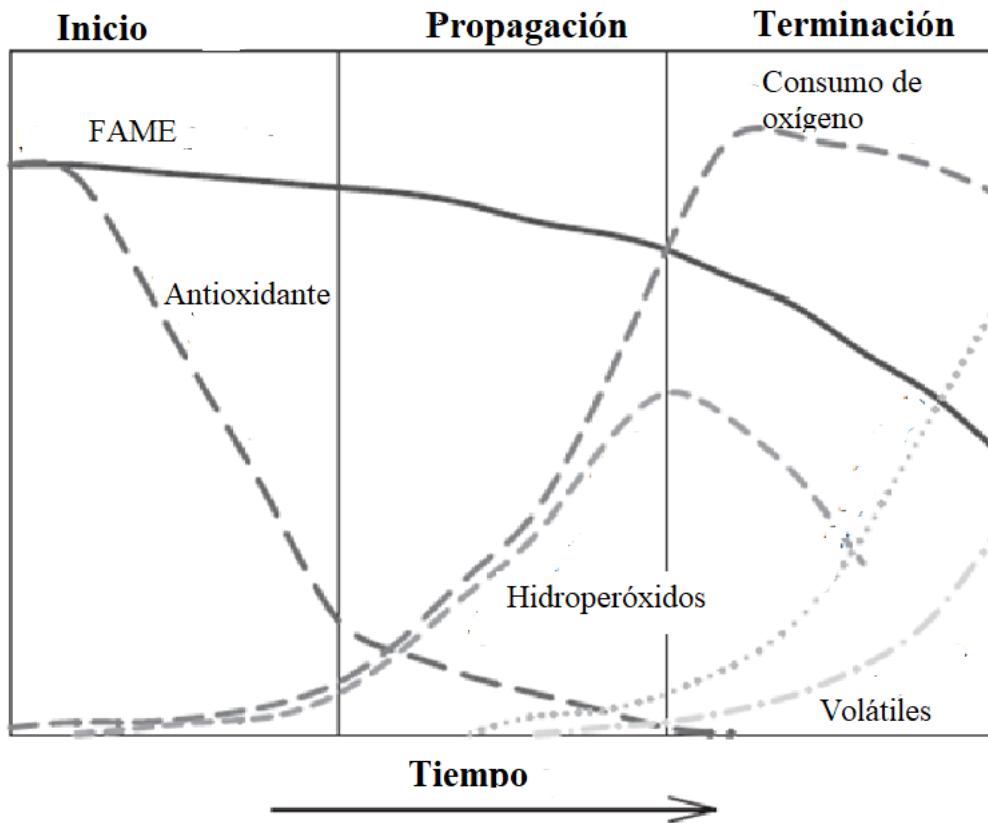


Figura 3. Proceso de oxidación del biodiesel, con la formación de productos, consumo de oxígeno y actuación de un antioxidante.

## 2.5 Métodos de medición de la oxidación

Para la medición de la estabilidad oxidativa del biocombustible existen numerosas pruebas analíticas y estándares, entre las que resaltan el método Rancimat, la termogravimetría y la medición de diversos parámetros que prueban la formación de los productos de degradación del biodiesel [19] [10] [20].

Las técnicas de medición de la oxidación del biodiesel pueden ser clasificadas en dos tipos: métodos largos y métodos acelerados. En los primeros, el biocombustible es almacenado en condiciones “normales” o “típicas”, es decir, sin ningún cuidado especial y sin condiciones

---

de estrés oxidativo. El objetivo de este tipo de mediciones es observar como el biodiesel sigue su “proceso natural” de oxidación, y como sus propiedades se van modificando con el paso del tiempo. Estos procesos pueden durar desde unos días hasta años [6].

Por otro lado, se nombran los métodos cortos o acelerados, a los cuales, a diferencia de los anteriores, el biocombustible es sometido a condiciones de estrés oxidativo, es decir, temperatura, agitación, inyección de aire, radiación, entre otros, con el fin del acelerar los procesos de oxidación y hacer la medición mucho más corta. Las condiciones aceleradas suelen ser extrapolables a condiciones normales de almacenamiento, ya que ambos métodos suelen llevar a las mismas conclusiones, aun cuando es diferente la información que es posible obtener de cada uno.

#### 2.5.1 Propiedades medidas en el proceso de oxidación del biodiesel

Ambos tipos de técnicas tienen en común que es necesario el monitoreo de diversas propiedades del biodiesel a lo largo del tiempo para entender el proceso. Entre las propiedades que arrojan más información sobre el proceso de oxidación están el tiempo de inducción o índice de estabilidad oxidativa (OSI), el valor peróxido (PV), el valor de anisidina (AV), y el cambio en las propiedades combustibles del biodiesel, como el poder calorífico superior (HHV).

#### 2.5.2 Índice de estabilidad oxidativa

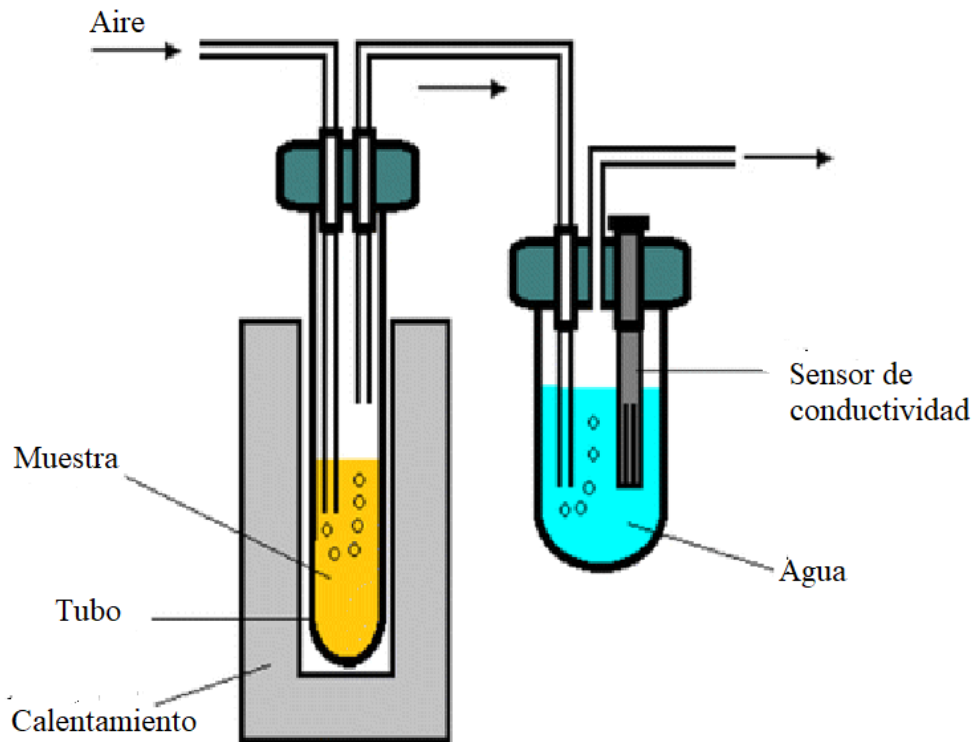
Uno de los parámetros más reportados para la medición de la estabilidad oxidativa de un biocombustible, así como de aceites, aceites esenciales y grasas, es el índice de estabilidad

---

oxidativa, OSI por sus siglas en inglés. Para su medición se han desarrollado varias técnicas y equipos, pero su funcionamiento básico es el mismo.

Como ya se ha mencionado, los productos de la degradación de los FAME son ácidos de cadena corta, aldehídos y cetonas, entre otros. Para la medición del OSI se somete el biodiesel a condiciones de estrés oxidativo con inyección de aire y temperatura. La corriente de aire es burbujeada a través del biodiesel y se le permite escapar por otro conducto, el cual desemboca en un recipiente con agua destilada con baja conductividad conocida.

La corriente de aire arrastra consigo determinados productos de la oxidación del biodiesel, los cuales al ser disueltos en agua aumentan la conductividad de esta última, según se aprecia en la Figura 4. Al monitorear la conductividad del agua destilada se puede observar que después de un tiempo determinado la conductividad crece de forma exponencial, de forma análoga a la formación de los compuestos volátiles que se depositan en ella. Cuando ese valor ha superado un valor determinado se considera que el proceso de oxidación ha llegado a la etapa de propagación exponencial, por lo tanto, el biodiesel ha perdido su estabilidad.



*Figura 4. Principio del funcionamiento de los métodos de oxidación acelerada.*

Este método tiene la ventaja de ser altamente automatizado y sofisticado, así como ampliamente aceptado, pues se han desarrollado estándares y equipos de alta tecnología para llevarlo a cabo [10] [20]. Las normas ASTM y europeas aplicables establecen un tiempo de estabilidad a 110 °C de 3 y 6 h, respectivamente. En cuanto a equipos comerciales disponibles sobresalen dos: el Metrohm Rancimat y el Petroxy [21].

### 2.5.3 Método del oxígeno activo

La medición del OSI es ampliamente aceptada y tiende a ser de fácil interpretación, sin embargo, los equipos, al ser de alta tecnología, tienen el inconveniente económico, aun



---

cuando su principio fundamental es bastante simple: un flujo de aire burbujando en la muestra. Para esto, se han desarrollado técnicas que permiten replicar dicho funcionamiento, como es el método del oxígeno activo, AOM en inglés.

Para este fin, se requiere solamente un flujo conocido de aire y un control de temperatura mediante un baño o resistencia. En este caso, el método en sí mismo no proporciona información, ya que solo se permite la oxidación acelerada del biodiesel, sin embargo, esta técnica se apoya en otras para estudiar el proceso de oxidación, conociendo las condiciones iniciales del biodiesel y monitoreando su cambio respecto al tiempo [22].

El proceso de oxidación del biodiesel tiene como consecuencia la disminución del HHV, y cual es un parámetro esencial en un combustible. Otro parámetro es el índice de peróxido o valor peróxido (PV) para determinar la presencia de estos compuestos en el biocombustible o aceite, ya que ellos son los responsables de mantener el proceso exponencial de la oxidación, atacando principalmente los dobles enlaces de la cadena hidrocarbonada del biodiesel. Estos peróxidos para formarse consumen oxígeno molecular, por lo tanto, el PV se mide en miliequivalentes de  $O_2$  por cada kg de muestra ( $meqO_2/kg$ ). A simple vista, la apariencia rojiza del ion  $Fe^{+3}$  es indicio de un alto PV [23].

Por otra parte, el índice o valor de anisidina es un parámetro desarrollado y analizado para servir de indicador de la rancidez de un aceite, y en este caso, también de biodiesel. El valor de anisidina arroja información sobre la composición y estructura de los FAME del biocombustible, en particular, la presencia de compuestos aldehídicos y cetónicos, que se tornan amarillentos a simple vista y tienen absorbanza característica en el espectro visible [24].

---

Otras propiedades del biodiesel que se ven afectadas por su oxidación son la viscosidad, la densidad, la lubricidad, la turbidez, entre otras. Todas estas modificaciones en las propiedades conducen a un funcionamiento incorrecto de los motores en donde el combustible puede ser utilizado [25].

## 2.6 Aditivos del biodiesel

El uso de estabilizadores y aditivos en aceites comestibles [26] [27] tiene ya historia larga. Estos antioxidantes, por cuestiones naturales, deben pasar por rigurosas pruebas de inocuidad y efectividad [28]. Para el caso del biodiesel, se han utilizado en muchas ocasiones los mismos aditivos con resultados diversos. Algunos compuestos como el terbutilhidroquinona (THBQ), butilhidroxitolueno (BHT), propilgaleato, entre otros [29] [30] [31]. El uso de estos antioxidantes tiene la ventaja de que ya han sido probados con anterioridad. El biodiesel necesita de aditivos para solucionar precisamente dos de los inconvenientes que le restan ventajas respecto al diesel: la corrosividad y la baja estabilidad oxidativa.

### 2.6.1 Inhibidores de corrosión

Un inhibidor de corrosión se puede definir como una sustancia que añadida a baja concentración a un medio es capaz de disminuir la tasa de corrosión de un medio sobre un metal [32]. En esta definición es clave la condición de la baja concentración, ya que, de otra manera, el inhibidor podría interferir con otras propiedades del medio.

En el caso del biodiesel, la ya mencionada corrosividad del biocombustible con ciertos materiales ha sido atacada con diversos inhibidores con resultados variados. Fazal [33] estudió el efecto de etilendiamina (EDA), n-butilamina (nBA) y terbutilamina (TDA) como

---

inhibidores de corrosión en B100 a una concentración de 100 mg/l. En dicho estudio, el autor determinó que EDA tiene una capacidad de disminuir la tasa de corrosión en acero al carbono casi un 50 % después de 1200 h de inmersión en biodiesel de palma.

Este mismo autor estudió el aumento de la acidez del biodiesel después de ser sometido a dichas condiciones. El biodiesel utilizado cumplía con lo requerido por las normas de calidad ASTM [34] que indican que el número ácido no debe exceder los 0.5 mg de NaOH/g. Después de completada la prueba, ninguno de los inhibidores fue capaz de impedir que el biocombustible superara dicho límite. El autor propone como el ambiente ácido reacciona con los grupos amino de los inhibidores, disminuyendo así su efectividad.

Por su parte Deyab [35] llevó a cabo estudios que tenían por objetivo evaluar el desempeño del extracto de romero como inhibidor de la corrosión causada por el biodiesel en muestras de aluminio. Los resultados del citado autor muestran que el extracto fue capaz de disminuir hasta un 60% la tasa de corrosión de metal a 298 K y poco más del 45% a 333 K. de igual forma, el autor establece una cercana correlación entre la tasa de corrosión, la energía de activación y la efectividad del inhibidor con la temperatura.

Un parámetro que tomar en cuenta cuando se evalúa un inhibidor de la corrosión es el porcentaje de cobertura, mostrado comúnmente con la letra griega *theta*  $\Theta$ , que indica la efectividad del inhibidor analógicamente a la superficie cubierta del metal. Esta absorción se logra gracias a los electrones  $\pi$  en resonancia en los grupos aminos y fenólicos. Con ello se evita la disolución de los iones de la superficie del metal en el biodiesel y así interrumpen las reacciones de oxidación y corrosión [36]. Los datos sobre inhibidores de la corrosión en

---

biodiesel son aún un área en desarrollo, debido principalmente a que las técnicas de inhibición de la corrosión evolucionaron en medios acuosos y de ácidos inorgánicos [37].

### 2.6.2 Antioxidantes en biodiesel

La baja estabilidad oxidativa del biodiesel es uno de los factores que ha causado su poca competitividad. Este factor se traduce en una corta vida útil, ya que no puede ser transportado ni almacenado como reserva. Para atacar este problema, al igual que con la corrosión, se ha recurrido al uso de aditivos.

Los ya mencionados antioxidantes de aceites comestibles fueron la primera opción [29] [31]. Además de estos antioxidantes sintéticos, la química verde tiene la opción del uso de extractos vegetales y aceites esenciales como antioxidantes [38].

Turner [39] utilizó extractos acuosos de *Larrea divaricata* como antioxidante en ácido oleico, y sugirió su potencial uso en biodiesel. Además, el autor señala como responsables de dicho efecto a los ácidos fenólicos presentes en los extractos de dicha especie vegetal, cercanamente relacionada con *Larrea tridentata*, ambas de la familia Zygophillaceae [40].

Silva realizó pruebas en biodiesel de soya almacenado a condiciones normales de temperatura durante 180 días. Como antioxidante utilizó  $\beta$ -caroteno y curcumina. Ambos compuestos mostraron una gran actividad antirradical en pruebas in vitro (concretamente contra el radical difenilpicrilhidrazilo, DPPH), sin embargo,  $\beta$ -caroteno mostró ser un prooxidante cuando fue adicionado al biodiesel, reduciendo su tiempo de estabilidad bajo las condiciones del método petroxy [41].

---

Los extractos metanólicos de *Jatropha egypcia* fueron utilizados por el-Diwani para aumentar el OSI de diversos aceites y biodiesel. El autor encontró que los compuestos fenólicos son responsables de la reducción del radical DPPH, lo cual es análogo a una fuerte actividad antioxidante. En este estudio, los extractos ricos en  $\alpha$ -tocoferol demostraron ser efectivos para mejorar el OSI de los aceites. De igual manera, el autor comparó el comportamiento de este antioxidante natural con el de antioxidantes convencionales, concretamente butilhidroxitolueno. Los resultados mostraron un efecto similar del extracto y el BHT, así como un efecto de sinergia cuando ambos son adicionados a la misma vez [42].

## 2.7 Medición del efecto antioxidante

Para la medición del efecto antioxidante de una sustancia, se han desarrollado diversas técnicas y se han propuesto mecanismos para explicar dicha actividad. Una sustancia con capacidad antioxidante puede actuar de diversas maneras, puede por una parte ser capaz de atrapar radicales libres y así interrumpir reacciones químicas o bien puede tener actividad reductora, lo que cual inhibe en sí misma tal reacción, de igual forma puede tener un comportamiento mixto.

En cuanto al mecanismo químico de reacción, se han propuesto dos tipos: transferencia simple de un electrón (SET) o transferencia de un átomo de hidrógeno (HAT). En la primera, una sustancia con electrones en resonancia puede desprenderse de uno de ellos y estabilizar así a un radical libre o reducir un compuesto. Dicha propiedad es típica de aminas y ácidos fenólicos, lo cual es un punto en común con el mecanismo de inhibición de la corrosión.

Una vez estabilizado el radical o reducido el ion, la sustancia adquiere mayor estabilidad frente al estrés oxidativo. El antioxidante es consumido en vez de la sustancia, en este caso

---

concreto del biodiesel, los radicales oxígeno, iones metálicos y radiación atacarán y reaccionarán con los compuestos del antioxidante, en lugar de atacar los enlaces de la cadena hidrocarbonada del FAME. El objetivo del antioxidante es retrasar por el mayor tiempo posible la etapa exponencial del proceso de oxidación del biodiesel, según se observa en la Figura 3.

El mecanismo HAT se diferencia del SET en el sentido de que se requiere de un donador de protones para su realización. Los ácidos fenólicos son donadores relativamente débiles de protones, además de que sus anillos bencénicos les dan estabilidad, por lo cual son señalados como responsables de este mecanismo de acción. De igual forma, el mecanismo HAT es independiente del pH y el solvente del medio, además de actuar más rápido que los mecanismos SET y requerir una menor energía de ionización. Ambos mecanismos son la base de diversos métodos para la determinación de la capacidad antioxidante, y aunque los resultados suelen ser distintos entre sí, las conclusiones suelen ser las mismas, es decir, una sustancia que presente actividad antioxidante por un método basado en el mecanismo SET también la mostrará en uno HAT y viceversa.

## 2.7.1 Métodos HAT

### 2.7.1.1 Absorción de radicales oxígenos

El método de absorción de radicales oxígenos (ORAC) fue desarrollado por Ghiselli [43], y se basa en la capacidad de una sustancia de inhibir la oxidación inducida por radicales peróxidos en la cadena de reacción mediante la donación de un protón, según es descrita por Ou [44].

---

En la reacción normal, el radical reacciona con una sonda fluorescente, resultando de dicha reacción productos sin esta propiedad. Por el contrario, si se agrega una sustancia capaz de inhibir la actividad de los radicales, la tasa de disminución de la fluorescencia será menor.

Los compuestos fluorescentes usados para esta técnica son variados. B-ficoeritrina fue utilizada en un principio, sin embargo, su alta reactividad le confería ciertos inconvenientes que causaron que terminara siendo desplazada por otras sondas, como la fluoresceína o diclorofluoresceína.

Los resultados de esta prueba son gráficos de fluorescencia contra tiempo, y la actividad antioxidante es análoga al área bajo la curva de dicha gráfica. Los resultados, al igual que con casi todas las técnicas, son comparados contra un antioxidante conocido, como lo es la vitamina C, E, A, o el ácido gálico; esto con el fin de reportar que cierta masa de la sustancia probada actúa como determinada cantidad de moles de tal antioxidante.

Esta técnica tiene como ventaja la alta repetibilidad, fiabilidad y estandarización, así como la existencia de variedad de equipos altamente automatizados. Entre las desventajas de este método se encuentra el hecho de que, al ser muy sofisticados, los equipos son caros y robustos, así como el hecho de que se requieren varias horas para analizar solo una muestra. Por otra parte, el método en sí ha sido criticado por no ser apto para diferenciar entre antioxidantes hidrofílicos y lipofílicos [45], así como ser en extremo sensible a la temperatura [46].

## 2.7.2 Métodos SET

### 2.7.2.1 Capacidad antioxidante de reducción férrica

---

En un principio desarrollado para medir la respuesta de fluidos biológicos (concretamente plasma, de ahí su nombre) ante el estrés oxidativo, la capacidad antioxidante de reducción férrica (FRAP), se basa en la capacidad de una sustancia de reducir un ion metálico en determinadas condiciones, específicamente iones  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ , lo cual a simple vista se expresa con una coloración azul intensa, y con análisis instrumental con la absorbancia a 590 nm. El método original fue propuesto por Benzie y Strain [47] y corroborada por otros estudios posteriores.

Para el método FRAP se requiere de un complejo organometálico de  $\text{Fe}^{+3}$  a un pH determinado, de entre 3.4 y 3.8. El complejo recibe el nombre de 2,4,6-tripiridyl-s-triazine-Fe(III), abreviado como TPTZ-Fe o simplemente reactivo FRAP (Figura 5). El poder reductivo guarda una correlación estrecha con el número de grupos -OH en un polifenol. Entre las ventajas de este método se encuentra su simpleza y bajo costo, sin embargo, la composición del antioxidante probado suele jugar un papel importante en los resultados, ya que mientras más anillos aromáticos se encuentren en sus moléculas, más lenta será la reacción.



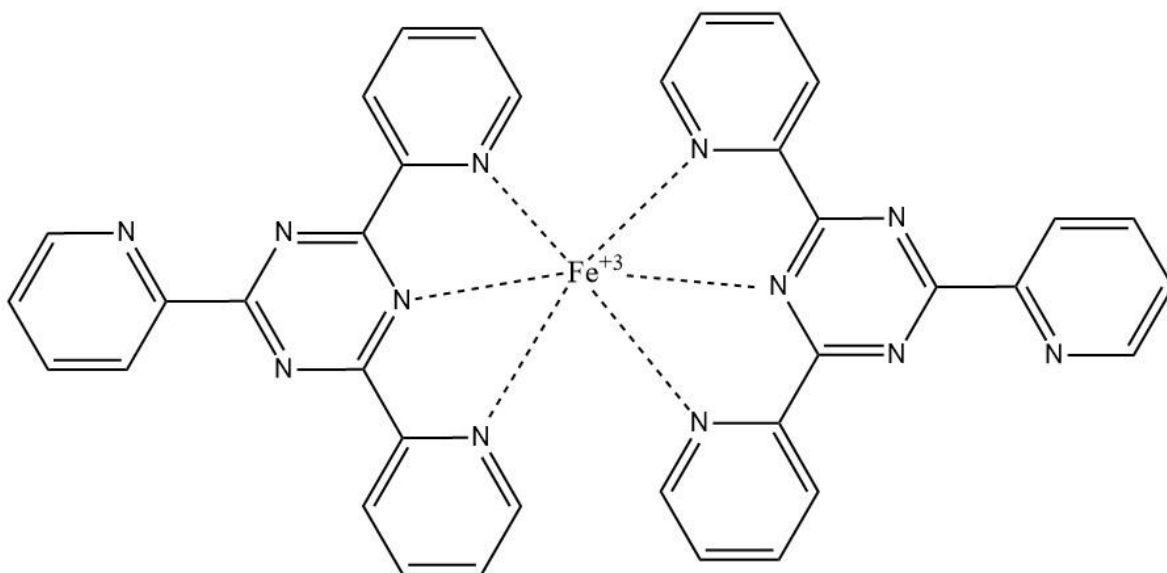


Figura 5. Complejo TPTZ-Fe<sup>+3</sup>.

### 2.7.3 Métodos mixtos

#### 2.7.3.1 Secuestro de radicales libres ABTS

Este método, descrito por Miller [48] se basa en la capacidad de un antioxidante para secuestra el radical libre 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina)-6 sulfonato de amonio (ABTS<sup>+</sup>), el cual es mostrado en la Figura 6, generado mediante a oxidación de dicho compuesto con persulfato de potasio. La reacción causa que la solución del radical pierda su color azul-verdoso por uno transparente, además del cambio de absorbancia a 734 nm.

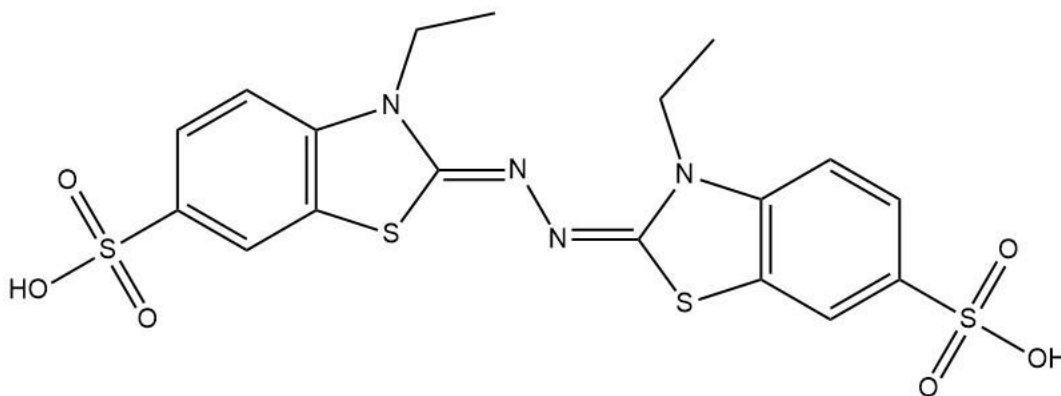
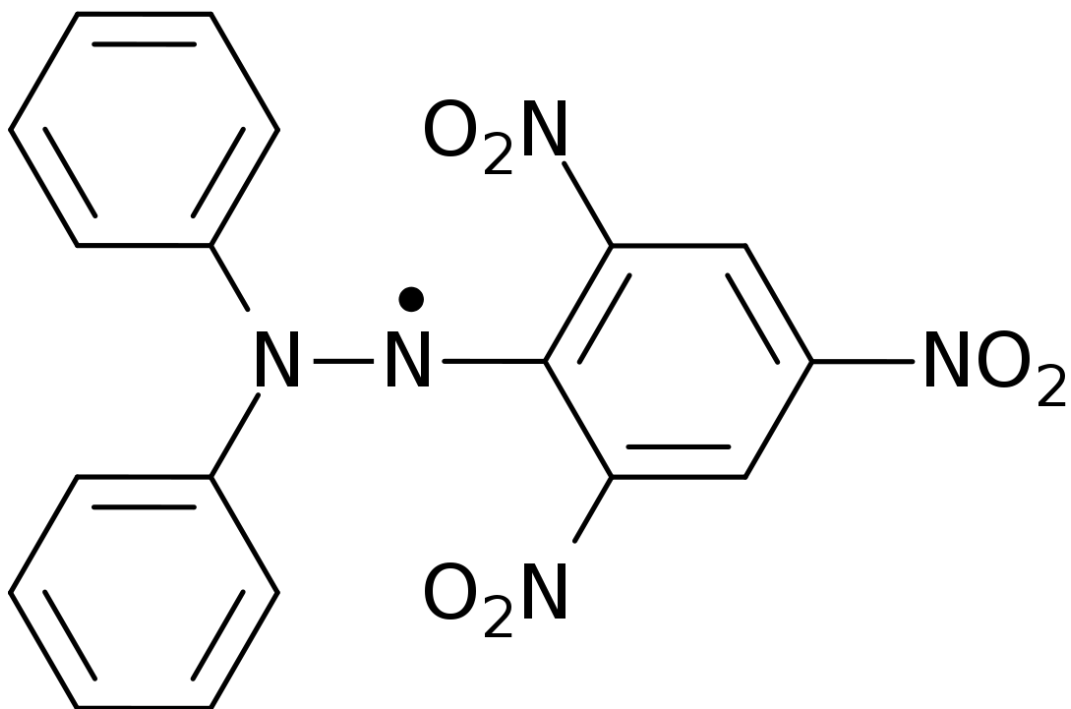


Figura 6. 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina)-6 sulfonato de amonio.

Entre sus ventajas se encuentra la rapidez y simplicidad del método, así como la posibilidad de determinar el efecto del pH en el desempeño del antioxidante, además de permitir trabajar tanto en soluciones acuosas u orgánicas. Entre sus desventajas sobresale el hecho de que los antioxidantes pueden reaccionar con los reactivos utilizados antes de que el radical sea generado, lo cual causa una sobreestimación del poder antioxidante.

#### 2.7.3.2 Secuestro de radical libre 1,1-difenil-2-picrilhidracilo

El radical 1,1.-difenil-2-picrilhidracilo (DPPH) es un compuesto orgánico nitrogenado con tres anillos aromáticos, lo cual le confiere una gran estabilidad en estado anhidro (Figura 7). Incluso en disoluciones con baja concentración en agua o solventes orgánicos puede permanecer estable por largos periodos, siempre y cuando se encuentre protegida de fuentes de calor y luz.



*Figura 7. Radical 1,1.-difenil-2picrihidracilo.*

Las disoluciones de DPPH presentan un color violáceo característico, el cual cambia a transparente o amarillo cuando el radical es reducido por un compuesto con actividad antioxidante. Este compuesto puede ser reducido ya sea formando un enlace con el electrón desapareado en uno de los átomos de nitrógeno, o bien, recibiendo un electrón. Es esta la razón por la cual se tiene clasificado como un método de mecanismo mixto. En la Figura 8 se presenta la molécula una vez reducida, ya sea por el mecanismo SET (a) o por HAT (b).

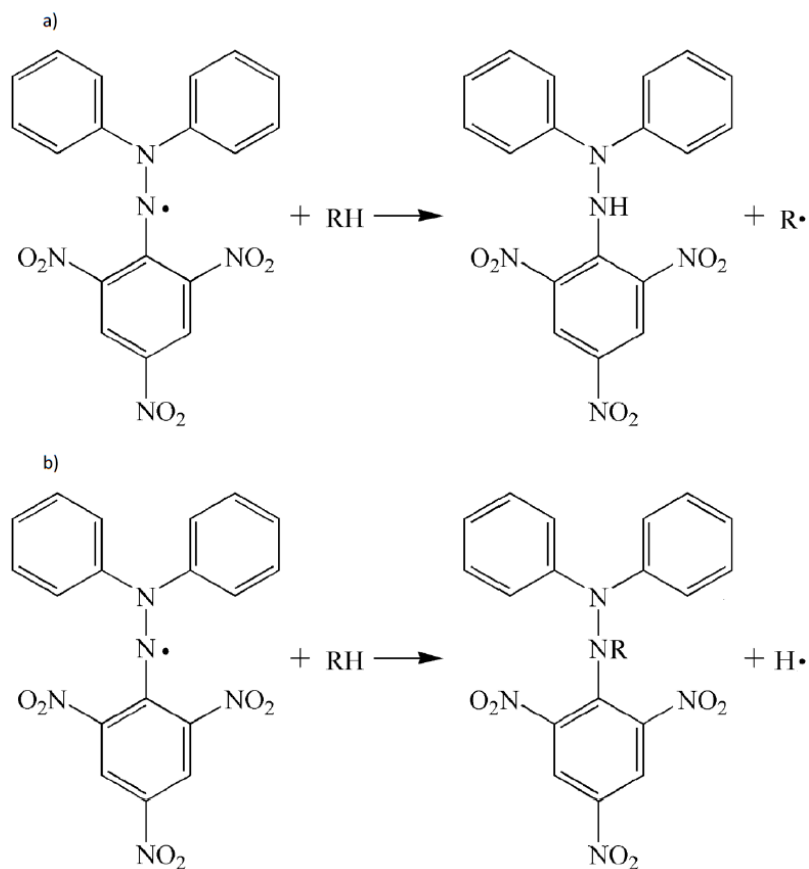
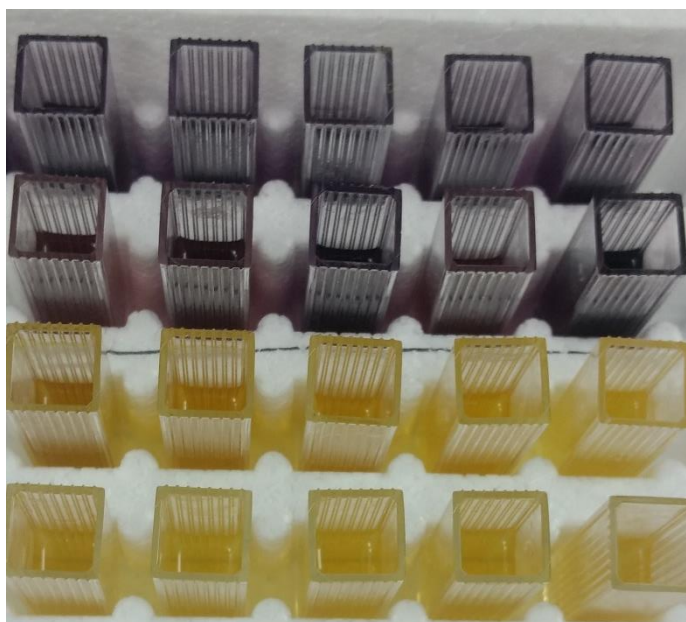


Figura 8. Mecanismo de reacción del DPPH: a) HAT; b) SET.

El método fue descrito por Brand-Williams [49], y se basa en la pérdida de la absorbancia de las disoluciones acuosas o alcohólicas del radical DPPH a una longitud de onda determinada, de entre 500 y 550 nm, mientras que a simple vista se observa un vire del color, según es evidente en la Figura 9. La pérdida de la absorbancia es análoga a la reducción del radical, que, a su vez, a mayor absorbancia, menor concentración. De esta forma, sabiendo la concentración y absorbancia inicial de la disolución de DPPH y comparándola, en términos

---

de absorbancia residual después de la reacción del DPPH con el agente antioxidante, se puede determinar la efectividad de éste. Otro parámetro que se puede medir con esta técnica es el  $IC_{50}$ , el cual se refiere a la cantidad de antioxidante necesario para reducir el 50% de los radicales DPPH en la disolución.



*Figura 9. Apariencia de disoluciones de DPPH. Arriba coloración original, abajo disoluciones reducidas.*

Una ventaja de este método es lo barato que resulta, así como, al ser de las primeras pruebas analíticas desarrolladas para determinar la actividad antioxidante, es ampliamente aceptado. De igual forma, es posible medir antioxidantes en agua y alcoholes, y aunque no es tan recomendado, también es soluble en acetona y hexano. En cuanto a equipo, solo se requiere un espectrofotómetro UV-visible, los cuales existen en modelos muy accesibles en costo y son de fácil operación. Aunque algunos autores sugieren que los pigmentos de los extractos

---

pueden interferir con las lecturas, algunas modificaciones simples al método han logrado solucionar este problema [50].

El radical por sí solo puede permanecer estable, sin embargo, se sugiere utilizar disoluciones recién preparadas cada vez, lo cual puede conducir al desperdicio de recursos. Otro inconveniente de la técnica es la baja repetibilidad, ya que es comentado que es casi imposible obtener las mismas lecturas dos veces, aun cuando las conclusiones, si el método fue realizado correctamente, suelen ser las mismas. Las disoluciones de DPPH son muy sensibles a la luz y el calor, por lo que, si no se tiene el espacio adecuado, puede llevar a lecturas erróneas.

Otro inconveniente, que ha sido reportado por algunos autores [51] es la estereoquímica y propiedades oxidantes del DPPH en sí. Los compuestos de gran tamaño, como algunos ácidos fenólicos, tienen dificultades para acceder al sitio donde se encuentra el electrón desapareado, lo cual ocasiona que estos compuestos, de gran capacidad antioxidante, tengan dificultades para reaccionar con el radical, favoreciendo el actuar de moléculas más pequeñas que pueden actuar como donadores de electrones o protones sin ser antioxidantes en toda regla. Esto conduce a que los resultados obtenidos por este método estén subestimados.

## 2.8 El uso de extractos como antioxidantes

Como se han mencionado anteriormente, el uso de antioxidantes e inhibidores de la corrosión sintéticos ha sido probado en biodiesel y mezclas diesel-biodiesel, sin embargo, a la par del desarrollo de la química verde, y con el objetivo de aprovechar algunos recursos naturales, se cuenta con casos de éxito en el desempeño de extractos vegetales, aceites esenciales y

---

otros productos derivados de plantas. Cada región tiende a aprovechar los recursos florísticos con los que cuenta, aunque algunos extractos ya son conocidos antioxidantes.

En el caso de la presente tesis, se propone la implementación de los extractos de dos especies vegetales propias de la región como antioxidante e inhibidores de la corrosión. Concretamente se estudió esas propiedades en los extractos metanólicos de *P. serícea* y *L. tridentata*, especies típicas del Valle de Mexicali, en el Desierto de Sonora.

De acuerdo con la clasificación florística, propuesta desde 1986 por Takhtajan [52] el mundo puede ser dividido en 6 reinos florísticos, que aumentaron a 8 en sus versiones revisadas [53]. Dichos reinos, a su vez, pueden ser subdivididos en regiones, provincias, sectores y distritos.

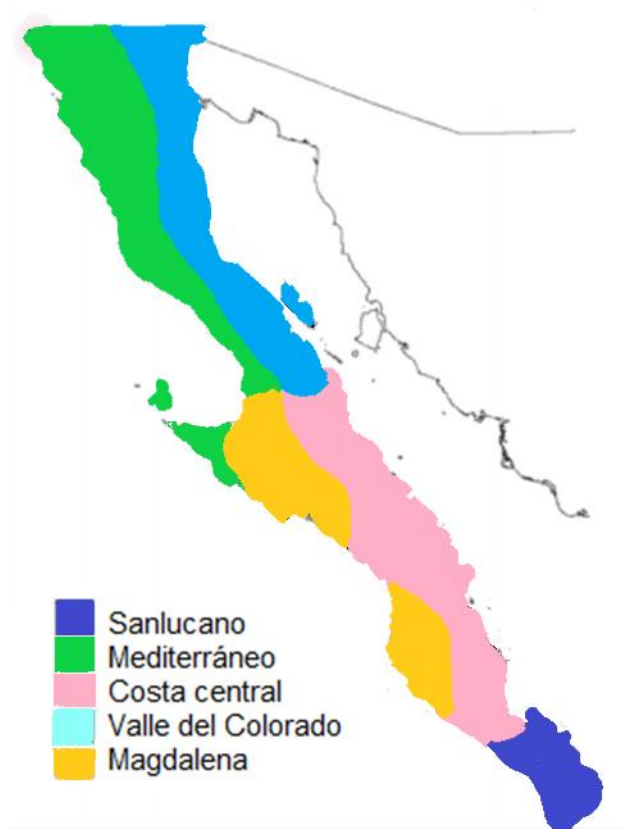
De acuerdo con dicha clasificación, el territorio mexicano es la zona de transición entre los reinos holártico y neotropical. Esa región transicional está constituida por los desiertos del norte de México y sur de los EE. UU., las planicies y mesetas de Chihuahua y la Península de Baja California, con todo y el bajo cauce y delta del Río Colorado. La Península de Baja California es una región larga y estrecha, bañada por el mar de Cortés al este y el Pacífico al oeste.

El litoral del mar de Cortés está comprendido en el desierto de Sonora mientras que la costa noroccidental del Pacífico es una continuación del clima mediterráneo y templado del sureste de California. Ambos climas se encuentran divididos por la sierra de Juárez y San Pedro, con picos de hasta 3000 m de altura.

El exhaustivo estudio llevado a cabo por Peinado [54] divide la Península de Baja California en diferentes provincias, según la Figura 10. El bajo cauce y delta del otrora caudaloso Río Colorado, comprende la Provincia Colorada o Valle del Colorado, coincidente casi

---

exactamente con los límites políticos del municipio de Mexicali, donde se encuentra la capital del estado de Baja California.



*Figura 10. Mapa florístico de Baja California.*

Fuera del norte del Valle, modificado por la acción del hombre, principalmente por la agricultura, la flora nativa del Valle de Mexicali está de acuerdo con su condición desértica: arbustos xerófilos y siempre verdes, perennifolios con una casi total inexistencia de especies leñosas [55]. Las dunas y chaparrales se encuentran poblados por especies vegetales perfectamente adaptadas a las condiciones de sequía, las cuales sobreviven con las escasas precipitaciones y las filtraciones de los remanentes del Colorado y los canales de riego.



---

De acuerdo con los datos de la Comisión Nacional Forestal, dependencia del gobierno mexicano, *Larrea tridentata* y *Pluchea sericea*, conocidas como gobernadora y cachanilla, las cuales son presentadas en las figuras Figura 11 y Figura 12, son especies características de la región del Valle de Mexicali y Delta del Colorado. Mientras que la primera se puede también encontrar en otros estados del noroeste de México y sur de EE. UU., la segunda es propia solo del Valle de Mexicali. La distribución de *Larrea tridentata* le permitió estar presente en la medicina tradicional de diversos grupos humanos desde hace algunos siglos, a diferencia de *Pluchea sericea*, de la cual apenas se reportan usos. Un condensado de usos reportados se encuentra en las Tabla 2 y 3.



*Figura 11. Arbusto de Larrea tridentata.*

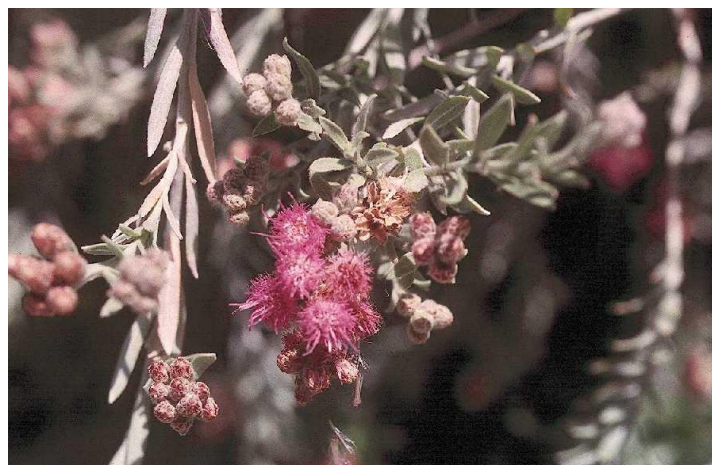


Figura 12. Arbusto de *Pluchea sericea*.

Tabla 2. Usos reportados de extractos, aceites y compuestos obtenidos de *Larrea tridentata*.

<b>Larrea tridentata</b>	<b>Referencias</b>
Revisión general de composición y usos	[56]
Actividad del extracto de hojas contra <i>Fusarium oxysporum</i> y otros	[57]
Antioxidantes aislados de hojas	[58]
Evaluación de la actividad de extractos acuosos y alcohólicos de las hojas contra infecciones en chiles	[59]
Evaluación de extractos en solvente orgánicos y agua contra <i>E. coli</i> y <i>S. aureus</i>	[60]
Extractos alcohólicos de hojas y tallos secos contra <i>Aspergillus flavus</i> y otros	[61]
Uso de extractos en condiciones de estrés oxidativo	[62]

Tabla 3. Usos reportados de extractos, aceites y compuestos obtenidos de *Pluchea sericea*.

<b>Pluchea sericea</b>	<b>Referencias</b>
Terpenos y sales metálicas de raíces extraídas por hexano	[63]

---

Nanopartículas de plata usando extractos de <i>Pluchea sericea</i> como reductor	[64]
Distribución del género <i>Pluchea</i> en México	[65]

En estos antecedentes del uso de estas especies vegetales, predominan dos factores: la actividad antimicrobiana y la antioxidante. El uso de extractos metanólicos contra determinadas cepas microbianas ya había sido estudiado con anterioridad [66], donde los extractos de ambas plantas fueron efectivos contra levaduras y bacterias Gram positivo, no así contra Gram negativas.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Preparación de biodiesel

Se elaboró biodiesel B100 con aceite vegetal de canola nuevo. El método utilizado fue la transesterificación alcalina con metóxido de sodio, la relación aceite:metóxido fue de 5:1. La reacción se llevó a cabo a 60°C con una agitación de 400 rpm durante 60 min.

Cuando se completó el tiempo de reacción se colocó en un embudo de separación con el objetivo de enfriar y separar el glicerol del biodiesel. El primero fue retirado mientras que el biocombustible fue lavado con agua destilada en una relación agua:biodiesel de 3:1. Esta operación fue llevada a cabo por triplicado. Finalmente, el biodiesel fue secado a 100°C con agitación. El biodiesel lavado y secado fue almacenado para su uso posterior.

##### 3.1.1 Cromatografía de gases con espectrometría de masas

El biodiesel obtenido con el método descrito anteriormente fue sometido a una cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). Para ello se utilizó un cromatógrafo

---

Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masas modelo 5973N del mismo fabricante (Figura 13). El gas de arrastre fue He con un inyector splitless automático con una columna DB-1MS de 30 m, 0.25 mm y 0.25  $\mu\text{m}$  de grosor de película. El volumen inyectado fue de 3  $\mu\text{l}$ . La temperatura del inyector fue fijada en 250  $^{\circ}\text{C}$  y del detector en 300  $^{\circ}\text{C}$ , mientras que el horno se estableció en 70 $^{\circ}\text{C}$  por dos minutos y luego calentado con una rampa de temperatura de 8  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar los 300  $^{\circ}\text{C}$ . Los picos y áreas relativas fueron determinados por medio de la biblioteca del software.



*Figura 13. Agilent 6890N acoplado a un detector selectivo de masas modelo 5973N.*

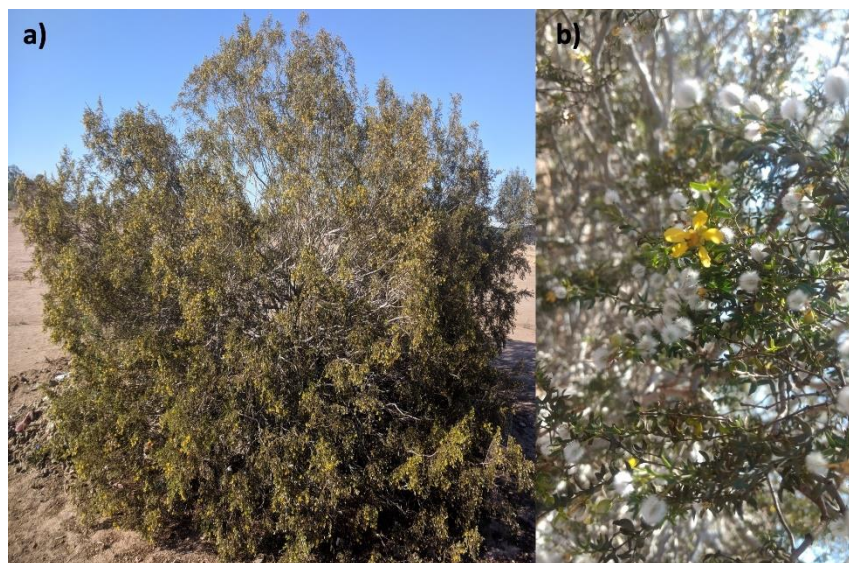
### 3.2 Obtención de extractos

Para la obtención de extractos de *L. tridentata* (Figura 14) y *P. serícea* (Figura 15) fueron recolectadas partes aéreas de los arbustos, que consistió en tallos, hojas y flores, las cuales

---

fueron obtenidas de arbustos que crecen a la orilla de canales de riego en el Ejido Campeche, ubicado a 14 kilómetros al sur de la frontera entre México y EE. UU., con coordenadas aproximadas de 32 °N, 115 °W y 20 metros de altitud (mapa de la Figura 16). El material fue puesto a secar en una habitación oscura durante 96 h a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de secado, el material vegetal fue molido hasta formar un polvo fino en un mortero manual de porcelana. El método de extracción fue la maceración a temperatura ambiente, con metanol como solvente.

La maceración se llevó a cabo con una relación másica ente el solvente y el material vegetal de 5:1 a temperatura ambiente por un lapso de 4 h en un matraz Erlenmeyer de 1 l. Una vez terminado el tiempo de maceración, el líquido madre fue decantado del matraz y filtrado a presión atmosférica a través de un filtro Whatman número 2 de 12 mm. El solvente con las sustancias difundidas en él recibe el nombre de líquido madre.

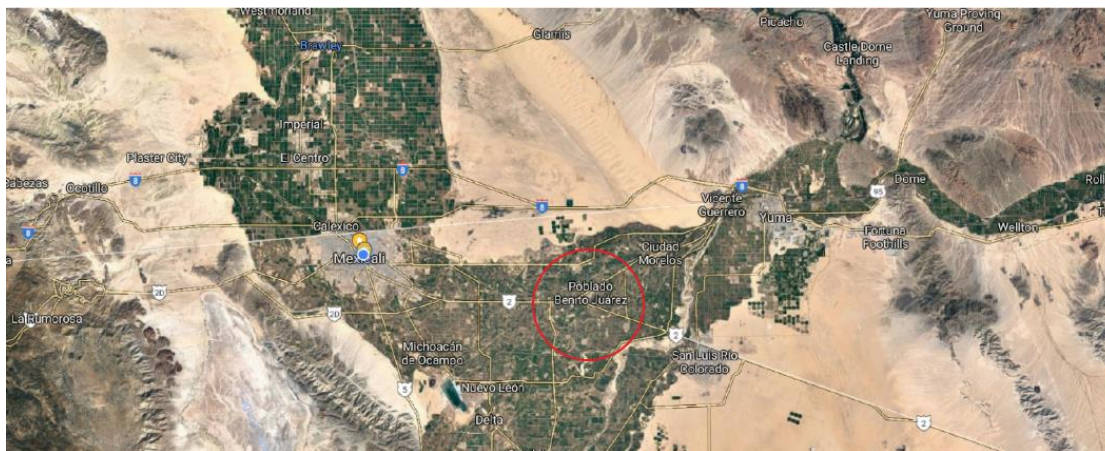


*Figura 14. Material vegetal de Larrea tridentata recolectado. a) Arbusto completo; b) Detalle de hojas, ramas, flores y frutos.*





*Figura 15. Arbusto de Pluchea sericea recolectado.*



*Figura 16. Localización del sitio de recolección del material vegetal.*

El proceso de recuperación del solvente constó de dos fases. En la primera, fue llevado a cabo una destilación al vacío con un evaporador rotativo a presión reducida a una temperatura similar a la de evaporación del solvente, es decir 60 °C. Finalmente, el solvente residual fue

---

eliminado por completo al verter el extracto en viales color ámbar, los cuales a su vez fueron colocados en una mufla establecida a 65 °C. el extracto refinado fue almacenado en refrigeración.

### 3.2.1 Cromatografía líquida de alta presión

Para la determinación de la cantidad de ácidos fenólicos en el extracto, se recurrió a una cromatografía líquida de alta presión (HPLC), con el método adecuado para detectar cuatro ácidos fenólicos principales: clorogénico, cumárico, cafeico y ferúlico, además de catequina y epicatequina. El equipo usado fue el UFLC Shimadzu LC-20AD, equipado con un inyector SIL-20A/HT, un módulo de comunicación CBM-20A y un detector de diodo SPD-M20A ajustado a 320 nm (Figura 17). Se utilizó una columna RP-18 Restek® (4.6 x 250 mm ID, 5 µm). La fase móvil fue metanol y agua acidulada con ácido fórmico al 0.1 % (pH=2.78) con un flujo de 0.6 ml/min. La concentración de ácidos fenólicos se reporta en mg/g de extracto seco.



*Figura 17. Cromatógrafo Shimadzu LC-20AD, equipado con un inyector SIL-20A/HAT.*

### 3.2.2 Fenoles totales

La determinación de compuestos fenólicos totales se llevó a cabo por medio de la técnica de Folin-Ciocalteu, con el uso de una curva de calibración de ácido gálico y 4 repeticiones. En una placa de pozos fueron colocados 15  $\mu$ l del extracto diluido en metanol, posteriormente, se agregaron 37  $\mu$ l de reactivo de Folin-Ciocalteu y 128  $\mu$ l de agua destilada. Después de 5 min de reposo en obscuridad, fueron adicionados 120  $\mu$ l de una solución al 7% w/v de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se dejaron reaccionar por 1 h en un cuarto oscuro. De igual forma se colocaron blancos de la muestra. La absorbancia fue medida a 760 nm usando un espectrofotómetro Thermo Scientific, Multiskan Spectrum, modelo que se aprecia en la Figura 18. El resultado



---

fue reportado en mg de ácido gálico equivalente por g de extracto (GAE). A mayor valor de GAE mayor es el contenido de fenoles.



*Figura 18. Espectrofotómetro UV-visible Thermo Scientific, Multiskan Spectrum.*

### 3.3 Eficiencia de inhibición por métodos gravimétricos

Se pulieron probetas de cobre y acero al carbono hasta grano 400. Fueron lavadas y secadas con acetona para eliminar restos de humedad y grasa. Las probetas fueron pesadas con 4 dígitos de precisión en una balanza electrónica O Haus. Cada una de las probetas fue suspendida en un tubo de ensayo mediante el uso de hilo de nylon, para asegurar aislamiento eléctrico. En cada tubo de ensayo le fueron adicionados 45 ml del biodiesel preparado con

---

anterioridad. Se prepararon doce tubos de ensayo en total para cada material, cuatro con el blanco y cuatro con el B100 adicionado con cada uno de los extractos a la concentración de 500 mg/l; esto corresponde a dos tiempos con su respectiva réplica. La prueba fue llevada a cabo a una temperatura constante de  $60 \pm 0.1$  °C, mantenida con un baño de agua marca Koheler, el cual se aprecia en la Figura 19, con control de temperatura. La duración del ensayo para cada material, es decir, el tiempo de exposición fue de 840 h (35 d), con una medición a la mitad del experimento. Al finalizar el experimento, los datos fueron sometidos a un análisis de varianza con el uso de MS Excel.



*Figura 19. Baño térmico Koehler con control de temperatura y agitación.*

### 3.3.1 Cambio en las propiedades del biodiesel

---

El biodiesel expuesto a metales se degrada al mismo tiempo que los corroe, por lo que sus propiedades cambian. El biodiesel utilizado para las pruebas gravimétricas de inmersión fue sometido a dos pruebas con el objetivo de determinar si existió una alteración en sus propiedades. Las dos propiedades medidas fueron el número ácido (TAN) y el poder calorífico superior (HHV).

### 3.3.2 Número ácido

El TAN fue determinado siguiendo la norma ASTM D974, de acuerdo con la cual, una masa conocida del biocombustible fue pesada y diluida en isopropanol, con el objetivo de aumentar el área y la visibilidad. Se llevó a cabo una valoración con NaOH diluido en metanol a una concentración conocida, para lo cual se utilizó una disolución 1 % de fenolftaleína como indicador.

De igual forma, se valoró el isopropanol como blanco. El TAN fue calculado de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$TAN = \frac{(A - B) * M * 40}{W}$$

*Figura 20. Ecuación para el cálculo de número ácido total.*

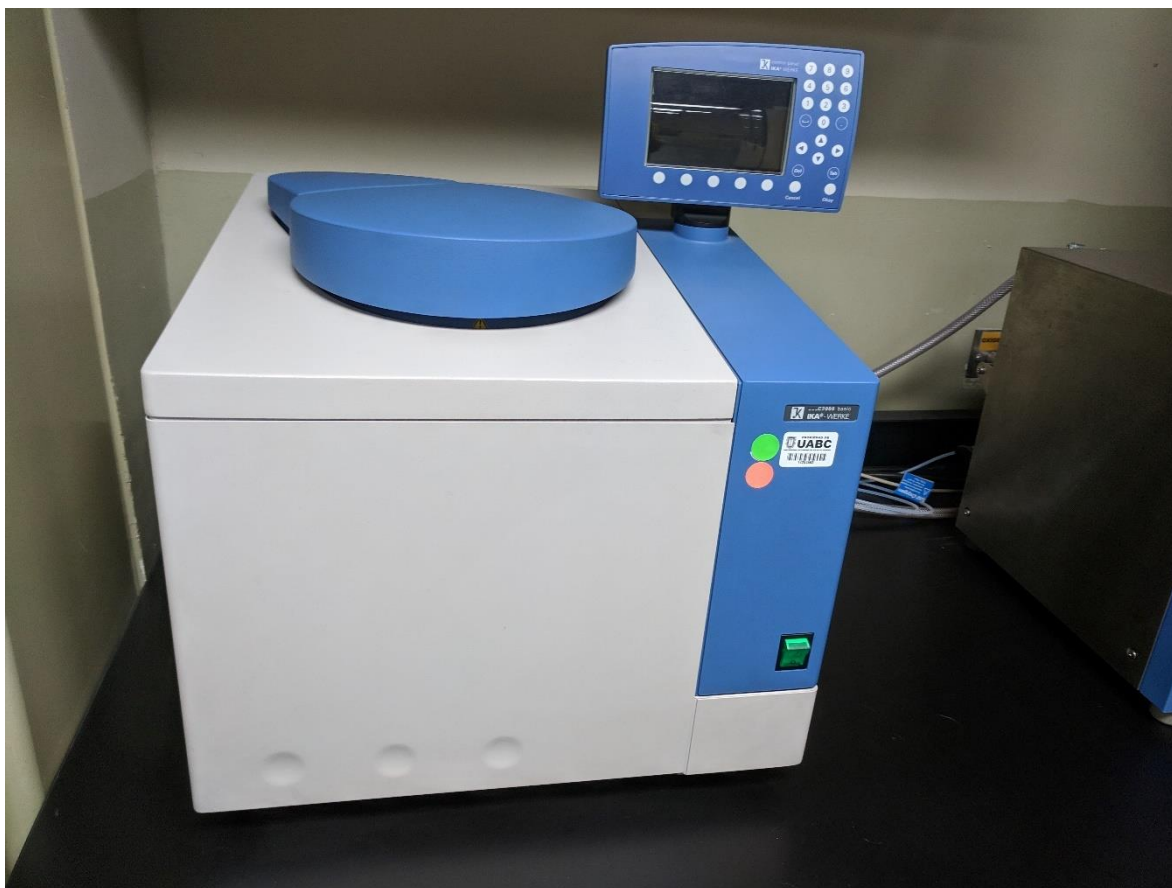
Donde el valor del TAN es en mg de NaOH/g; A es el volumen consumido en titular la muestra en ml; B el volumen utilizado en la titulación del blanco de isopropanol; M es la molaridad de la disolución de NaOH utilizada y W es la masa de la muestra de biodiesel en g.

### 3.3.3 Poder calorífico superior

---

El HHV fue medido con una bomba calorimétrica IKA-Werke C2000 Basic, de la Figura 21, con el método isoperibólico a 25°C y una presión de oxígeno de 3 MPa. Este equipo opera de acuerdo las normas ASTM D5865 y la DIN 51900.

Se colocó una masa conocida del biocombustible en la celda de reacción, la cual fue a su vez colocada en el equipo. El oxígeno fue inyectado en la celda de combustión y la reacción fue monitoreada por el cambio de temperatura registrada por el equipo. El HHV del biodiesel después del tiempo de exposición fue comparado para las muestras con y sin extractos. Los resultados son el promedio de dos réplicas.



*Figura 21. Bomba calorimétrica IKA-Werke C2000 Basic.*

---

### 3.4 Actividad antioxidante

#### 3.4.1 Introducción y preparación de las muestras

La actividad antioxidante de los extractos fue medida primero por los métodos de secuestro de radicales libres (DPPH y ABTS), reducción férrica de plasma (FRAP) y capacidad de absorbanza de radicales oxígenos (ORAC). Para ello, primero se realizaron pruebas exploratorias para determinar a qué concentración del extracto los resultados eran medibles por los equipos, ya que todos los métodos mencionados anteriormente son colorimétricos o fluorimétricos. Para ello, se preparó una primera disolución conocida y arbitraria del extracto, y concentraciones diluidas en metanol con diluciones sucesivas decimales, desde  $10^0$  a  $10^{-5}$ ; es decir, hasta el 0.001 % de la concentración original. Después de determinar la concentración adecuada, se procedió con cada uno de los métodos.

Una vez obtenidos los resultados de la actividad antioxidante, el extracto que tuvo el mejor desempeño fue probado como antioxidante para biodiesel B100 elaborado en el laboratorio, de acuerdo con la metodología descrita anteriormente.

El desempeño del extracto como antioxidante se midió en función de las variaciones del HHV, el valor peróxido y el valor de anisidina del biodiesel sometido a estrés oxidativo, en concreto el tiempo, temperatura e inyección de aire. Estas condiciones son conocidas como método de oxígeno activo (AOM). Otros de los parámetros que indican la estabilidad oxidativa del biodiesel es el tiempo de inducción, conocido también como índice de estabilidad oxidativa (OSI). A mayor OSI mayor la resistencia del biodiesel a la oxidación en condiciones de estrés oxidativo.

---

### 3.4.2 Métodos de secuestro de radicales libres

#### 3.4.2.1 Método del DPPH

Se utilizó una disolución metanólica 6  $\mu\text{M}$  de 2,2-difenil-1-picrihidrazilo (DPPH) estandarizada hasta alcanzar  $0.3 \pm 0.05$  de absorbancia a 517 nm. Esta disolución presenta una coloración intensa morada, y fue mantenida en refrigeración hasta estabilizarse, así como alejada de fuentes de luz y calor. Para determinar la actividad antioxidante, en un tubo de ensayo se colocaron 0.01 ml de la disolución del extracto junto con 0.99 ml de la disolución de DPPH preparada; fueron agitados y se dejaron reaccionar durante 30 min en total oscuridad. Una vez terminado el tiempo de reacción, la absorbancia fue medida en el espectrofotómetro Genesys 20 de Thermo Fisher Scientific que se encuentra en la Figura 22, todas las absorbancias fueron medidas a una longitud de onda de 517 nm con cuatro repeticiones. De igual forma, se midió un blanco, que consistió en 0.99 ml de metanol con 0.01 ml del extracto, mientras que la referencia consistió en 0.99 ml de la disolución de DPPH con 0.01 ml de metanol.



*Figura 22. Espectrofotómetro Genesys 20 de Thermo Fisher Scientific.*

La disminución de la absorbancia a la longitud de onda característica del DPPH indica la desaparición de este radical y, por tanto, mayor actividad antioxidante. Esta actividad antioxidante se calcula de acuerdo con la ecuación de la Figura 23:

$$\%Inh = \left( 1 - \frac{A_{muestra} - A_{blanco}}{A_{referencia}} \right) * 100$$

*Figura 23. Ecuación para el cálculo del porcentaje de reducción del radical DPPH.*

El cual arroja el porcentaje de disminución de la absorbancia del extracto a la concentración utilizada. Sin embargo, el resultado es expresado por regla general en referencia a un antioxidante conocido, en este caso se optó por un análogo de la vitamina E. Para ello, se elaboró una curva de calibración con el %Inh causado por concentraciones conocidas de trolox. Con ello, se logró determinar la actividad antioxidante en milimoles de trolox equivalente por gramo de extracto (TAEC).

---

#### 3.4.2.2 Método del ABTS

Con un funcionamiento similar al DPPH, el radical ABTS (ácido 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico)) es soluble en agua y solventes orgánicos y presenta una absorbancia característica a 732 nm. Al reaccionar con un agente antioxidante, el ABTS pierde su color verde distintivo y se vuelve incoloro.

En este ensayo, se llevó a cabo la reacción entre una disolución con una concentración conocida de ABTS y los extractos. La disolución de ABTS se preparó disolviendo el radical en metanol hasta alcanzar una absorbancia de  $0.7 \pm 0.05$  a 732 nm, lo cual corresponde a una concentración de 3.3 mM. De igual forma, con un buffer de persulfato de potasio se ajustó el pH=7.4.

En un tubo de ensayo se colocaron 20  $\mu$ l de los extractos diluidos en metanol y 1980  $\mu$ l de la disolución de ABTS. La reacción se llevó a cabo durante 30 min en ausencia de luz. Una vez terminada la reacción, se midió la absorbancia a 734 nm con el mismo espectrofotómetro Genesys 20 de Thermo Fisher.

De acuerdo con el principio de la técnica, a menor absorbancia mayor actividad antioxidante, la cual fue determinada en %Ihn con la misma ecuación del DPPH, mientras que el TAEC fue determinado con una curva de calibración propia. Todo en ensayo fue llevado a cabo con 3 réplicas y un blanco.

#### 3.4.3 Reducción férrica de plasma

Este método se basa en la capacidad de un antioxidante para deducir iones  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ . El ion  $\text{Fe}^{+3}$  está presente en el complejo 2,4,6-tripiridyl-s-triazine-Fe(III) (TPTZ-Fe), el que cual se



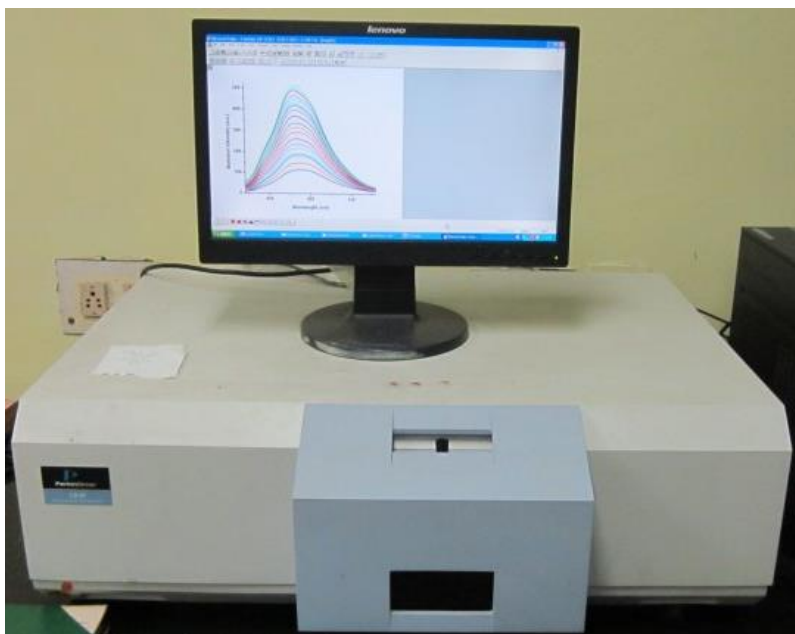
---

obtuvo al diluir TPTZ en HCl 40 mM. La concentración de TPTZ es de 10  $\mu$ M, y después se agregó el mismo volumen de una disolución acuosa de FeCl<sub>3</sub> 20  $\mu$ M. Por último, se adicionó un búfer de acetato de sodio 0.04 M para alcanzar un pH=3.6. Esta disolución es llamada reactivo FRAP.

En una placa de pozos se agregó 15  $\mu$ l del extracto, 15  $\mu$ l de la disolución búfer, 270  $\mu$ l del reactivo FRAP. Junto a las cuatro repeticiones, se colocaron blancos de muestra. Después de 30 min de reposo, se midió la absorbancia a 590 nm mediante un lector de placas Thermo Scientific, Multiskan Spectrum, el cual también fue utilizado para la determinación de fenoles totales. A diferencia de los métodos anteriores, aquí a mayor absorbancia, mayor capacidad reductora, y mayor actividad antioxidante. De igual forma, los resultados fueron calculados en TAEC por medio de una curva de calibración.

#### 3.4.4 Capacidad de absorbancia de radicales oxígenos

Esta técnica se basa en la capacidad del agente antioxidante, en este caso el extracto, para proteger determinadas moléculas en un estrés oxidativo, según la metodología descrita por Ou [44]. Para ello, se utiliza una sonda fluorescente, fluoresceína, la cual fue preparada como sigue: 21  $\mu$ l de fluoresceína 10  $\mu$ M, 50  $\mu$ l de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)dihidrocluro (AAPH) al 600 mM. A esto se le agregó 30  $\mu$ l del extracto y después fue aforado a 3 ml con búfer de fosfato 75  $\mu$ M. La fluorescencia fue medida con un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS45 el cual puede ser observado en la Figura 24. De igual manera, se utilizó un blanco para contrastar los resultados y una curva de calibración de trolox para calcular el TAEC. Todo el ensayo se llevó a cabo con dos réplicas.



*Figura 24. Espectrofluorímetro Perkin Elmer LS45.*

### 3.5 Estabilidad oxidativa del biodiesel

#### 3.5.1 Introducción

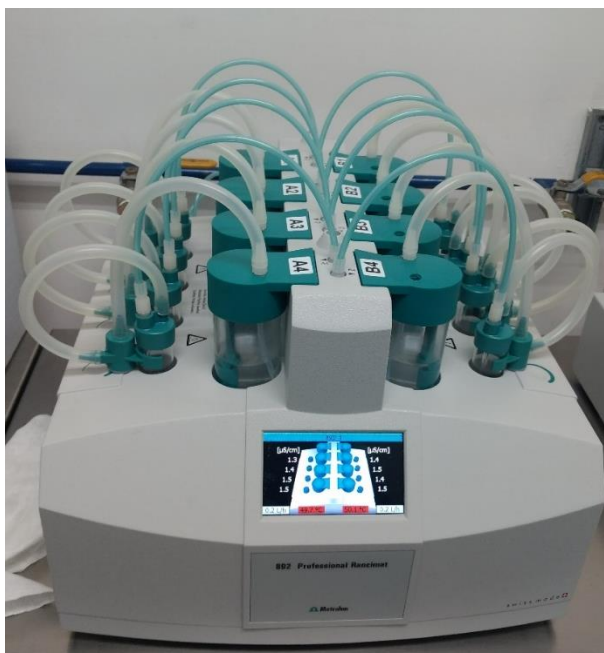
Una vez terminada la determinación de la actividad antioxidante de los extractos, se eligió aquel que presentó mejor desempeño. Este extracto se utilizó como antioxidante en biodiesel B100 elaborado en el laboratorio de acuerdo con la metodología ya descrita.

Se prepararon muestras con diferentes concentraciones del extracto: 0, 250, 500 y 1000 mg/l. Una vez disuelto el extracto, se procedió a la implementación de dos métodos para medir la estabilidad oxidativa que tienen la misma base, la cual consiste en someter el aceite (vegetal, esencial, animal, combustible) a estrés oxidativo. Dicho estrés consiste en condiciones de temperatura e inyección de aire durante un tiempo determinado. A su vez, diversas propiedades son monitoreadas a lo largo de ese tiempo.

---

### 3.5.2 Índice de estabilidad oxidativa

El índice de estabilidad oxidativa (OSI) se determinó siguiendo lo establecido en la norma ASTM D2274 [20]. Para ello, 3 g de biodiesel fueron colocados en la celda de reacción del equipo Rancimat 679 de Metrohm para determinar el tiempo de inducción en h, que corresponde al OSI, es decir, el tiempo al cual la conductividad de una muestra de agua desionizada aumenta. El equipo utilizado puede ser apreciado en la Figura 25. Para ello, se hizo pasar por el biodiesel una corriente de aire por burbujeo de 10 l/h, a temperatura constante. En las celdas de reacción se colocaron las 4 muestras de biodiesel con la concentración de extracto antioxidante ya mencionado. El ensayo se llevó a cabo a 4 temperaturas diferentes: 373, 383, 393 y 303 K. El equipo tiene la capacidad de trabajar hasta con 8 muestras simultáneas con dos controles de temperatura independientes, por lo tanto, fueron necesarias dos corridas experimentales. Los datos fueron obtenidos por medio del software del propio equipo y los datos fueron trabajados con MS Excel.



*Figura 25. Rancimat 679 de Metrohm.*

### *3.5.2.1 Cálculo de parámetros termodinámicos*

Los datos obtenidos del equipo Rancimat fueron utilizados para el cálculo de diversos parámetros para describir las reacciones ocurridas. El primero de ellos, fue el efecto de la temperatura en la reacción, para lo cual, se recurrió a la ecuación de Arrhenius (**Error! Reference source not found.**, (a)) para la degradación de los FAME del biodiesel.

---

$$\frac{1}{OSI} = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (a)$$

$$\ln OSI = aT + b \quad (b)$$

$$\ln k = \ln\left(\frac{1}{OSI}\right) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (c)$$

$$\ln k = \ln A - m\left(\frac{1}{T}\right) \quad (d)$$

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad (e)$$

*Figura 26. Ecuaciones utilizadas en el cálculo de parámetros termodinámicos de la oxidación del biodiesel.*

Donde OSI es el tiempo de inducción en h, A es la constante de Arrhenius, T es la temperatura absoluta en K, Ea es la energía de activación y R la constante universal de los gases (8.314 J/mol K). Dicha ecuación es la base para los trabajos de Heidarpour et al [67], quienes establecen que el logaritmo natural del tiempo de inducción guarda una correlación lineal con la temperatura, a la vez que el logaritmo natural de su recíproco tiene el mismo comportamiento respecto al recíproco de la temperatura, según las ecuaciones (b) y (c).

Dichas ecuaciones pueden linealizarse con un arreglo matemático, donde la constante de la recta, m, es igual a Ea/R, y la ecuación resultante es la (d). El inverso del OSI resulta ser la constante de reacción, específicamente de esos productos de la oxidación del biodiesel, responsables del aumento de la conductividad, o sea  $k=1/OSI$ . La velocidad de formación de estos compuestos es sensible al aumento de la temperatura. El efecto de esa temperatura

---

queda determinado por el parámetro  $Q_{10}$ , €, que a su vez puede definirse con la ecuación planteada por Symoniuk et al [68].

### 3.5.3 Método de oxígeno activo

Para el método de oxígeno activo (AOM) se colocaron 30 g de biodiesel en un tubo de vidrio. El tubo se colocó en un baño de aceite con una temperatura controlada de 100 °C (373 K) y con un burbujeo de aire 1150 ml/min, según se aprecia en la Figura 27, el mismo burbujeo mantuvo la muestra en agitación. Periódicamente fueron tomadas muestras del biodiesel con cada una de las 4 concentraciones de extracto y fueron reservadas para su posterior análisis. El ensayo se llevó a cabo a lo largo de 24 h con el objetivo de determinar el cambio en las propiedades del biodiesel, las cuales fueron medidas de acuerdo con las metodologías descritas a continuación.



*Figura 27. Montaje para el método del oxígeno activo.*

#### *3.5.3.1 Valor peróxido*

El valor peróxido (VP) fue determinado de acuerdo con la metodología descrita por Shantha y Decker, la cual se basa en la absorbancia de la muestra a 500 nm por la oxidación de iones  $\text{Fe}^{+2}$  a  $\text{Fe}^{+3}$  debido a la presencia de peróxidos en el biodiesel. Para ello, 0.3 g de biodiesel previamente muestreado son diluidos en 3.5 ml de una mezcla 7:3 de cloroformo:metanol. De la muestra resultante se tomó una alícuota de 500  $\mu\text{l}$  a la cual se le añadió 25  $\mu\text{l}$  de una disolución 0.144 M de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{BaCl}_2$  diluidos en HCl 0.4 M; para enseguida adicionar 25  $\mu\text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  0.44 M. Todo se agitó y se dejó reaccionar durante 10 min en la oscuridad. Una vez transcurrido el tiempo, se midió la absorbancia en espectrofotómetro Thermo

---

Scientific, Multiskan Spectrum, para ser comparada con una curva de calibración de concentraciones conocidas de  $\text{Fe}^{+3}$ . A mayor absorbancia, mayor la presencia de este ion y, por tanto, mayor el PV, lo cual queda evidenciado con la coloración rojiza que adquiere la muestra. El PV fue expresado en miliequivalentes de  $\text{O}_2/\text{kg}$  de muestra ( $\text{meO}_2/\text{kg}$ ). Todo el ensayo fue llevado a cabo por triplicado para cada tiempo al cual fue muestreado.

#### *3.5.3.2 Poder calorífico superior*

Al igual que en las muestras del biodiesel de la prueba gravimétrica de corrosión, también se analizó el HHV del biodiesel de la prueba AOM, siguiendo la misma metodología. Para ello, se utilizó la muestra del biodiesel recién preparado como blanco (B100) y el biodiesel sin antioxidante (concentración 0) después del ensayo AOM (B100ox). De igual forma se midió el HHV de las muestras de biodiesel con las concentraciones del extracto restantes para ser comparadas con los resultados previos y medir el efecto del extracto en esta propiedad. El resultado fue expresado en MJ/kg como media de tres réplicas.

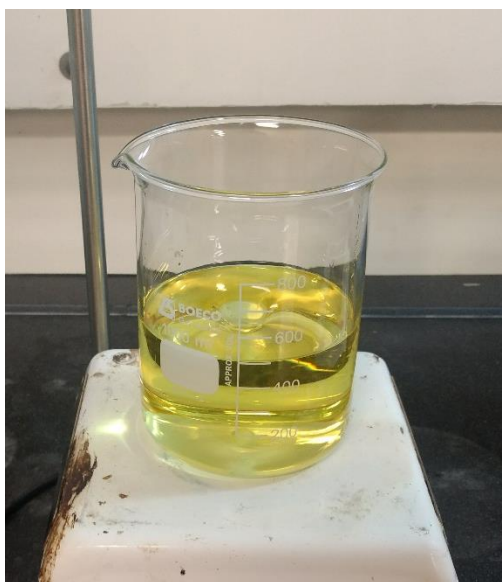


---

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Preparación de biodiesel

Se obtuvo un biodiesel claro, limpio y transparente, según se aprecia en la Figura 28. El rendimiento en masa en las diferentes cargas varió entre el 50 y 70% en masa. El biodiesel fue reservado para su posterior uso y preparado fresco para cada una de las pruebas subsiguientes.



*Figura 28. Biodiesel preparado por catálisis alcalina.*

#### 4.1.1 Cromatografía de gases con espectrometría de masas

Los resultados del GC-MS muestran los picos característicos de los FAME del biodiesel (Figura 29). Identificar estos FAME a la vez permitió caracterizar el aceite de canola utilizado en su producción. La norma ASTM D6751 dicta el contenido de ésteres en el biodiesel. En el presente trabajo el análisis por GC-MS mostró que más del 90% de la masa del

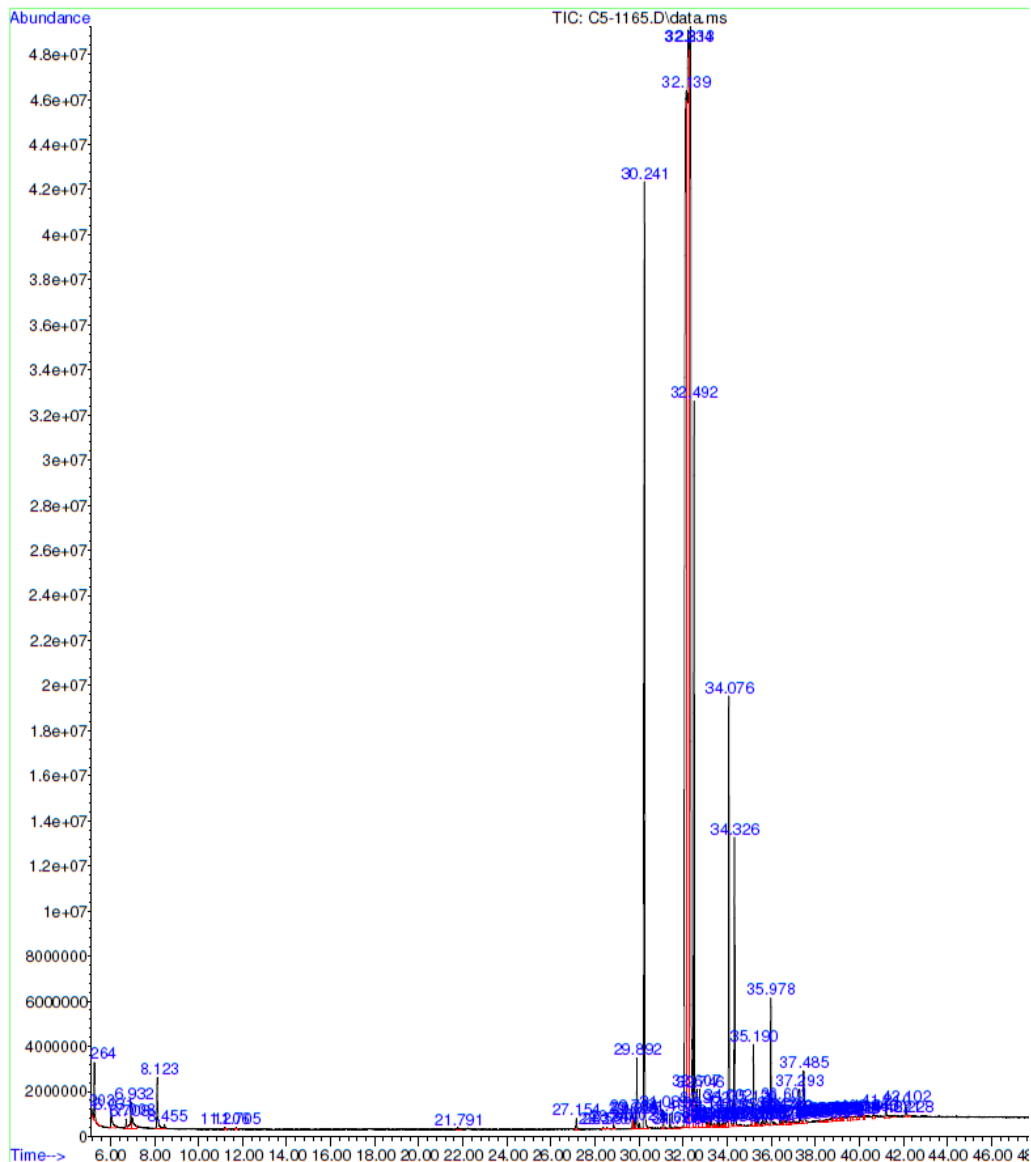
---

biocombustible corresponde a ésteres metílicos, resaltando en su composición cinco mayoritarios y otros 16 que se encuentran en pequeñas proporciones.

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\BENJA\ Library Search Report  
 Data File : C5-1165.D  
 Acq On : 6 Mar 2018 13:32  
 Operator : DMBM-NMVP  
 Sample : 18-0027A  
 Misc : B  
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST98.L Minimum Quality: 90  
 C:\Database\NIST02.L Minimum Quality: 90  
 C:\Database\NIST5a.L

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: Chemstation Integrator - C5-1165.E



ACEITES.M Wed Mar 07 11:17:45 2018

Figura 29. Picos característicos de los ésteres metílicos del biodiesel.

El perfil lipídico muestra una predominancia de ésteres metílicos insaturados, debido a la presencia de ácidos grasos análogos en el aceite de canola utilizado. El compuesto mayoritario es el ácido 9-octadenoico, cuyo nombre común es ácido oleico, que constituyó el 46% de los FAME del biodiesel. Los resultados de los tiempos de retención y la abundancia relativa de los compuestos del biodiesel se presentan en la Tabla 4.

*Tabla 4. Esteres metílicos de los ácidos grasos identificados en el biodiesel preparado.*

<b>RT (min)</b>	<b>Nombre en biblioteca</b>	<b>%</b>	<b>Nombre común</b>
<b>32.24</b>	9-Octadecenoic acid (z) methyl ester	46.35	Éster metil oleico
<b>32.14</b>	9,12-Octadecadienoic acid, methyl	23.54	Éster metil linoleico
<b>30.24</b>	Hexadecanoic acid, methyl ester	9.04	Éster metil palmítico
<b>32.49</b>	Octadecanoic acid, methyl ester	5.46	Éster metil esteárico
<b>34.08</b>	11-Eicosenoic acid, methyl ester	3.12	Éster metil gondoico
	Otros 16 metilesteres	4.20	-

#### 4.2 Obtención de extractos

Se obtuvieron extractos metanólicos de ambas especies vegetales, los cuales consistieron en una resina viscosa, oscura y casi sólida a temperatura ambiente. Ambas presentaron el olor característico de la especie vegetal de la que provinieron. Las imágenes de los extractos se encuentran en la Figura 30. El rendimiento de extracción rondó el 0.7% m/m. Los extractos fueron guardados en refrigeración para su posterior análisis y uso.



Figura 30. Arriba, extractos de *Larrea tridentata*, abajo, de *Pluchea sericea* a diferentes concentraciones.

#### 4.2.1 Cromatografía líquida de alta presión

El análisis por HPLC mostró que los extractos tienen una concentración de ácidos fenólicos de casi 5 mg/g en relación másica en el caso del extracto de *L. tridentata* y 1.38 mg/g en el extracto de *P. sericea*. En el primer caso, el extracto mostró presencia de cuatro ácidos fenólicos diferentes mientras que en el segundo solo se detectó un compuesto. Los resultados se encuentran en la Tabla 5.

Por otra parte, la misma técnica permitió detectar otros dos compuestos fenólicos de relevancia como antioxidantes. Estos son la catequina y epicatequina, los cuales se detectaron en concentraciones similares en ambos extractos.

Tabla 5. Ácidos fenólicos identificados en los extractos por cromatografía líquida.

*Larrea tridentata*

<b>Compuesto fenólico</b>	Concentración del Compuesto (mg/l)	Dilución	Concentración original (mg/ml)	Concentración final (mg/g)
<b>Clorogénico</b>	24.962	0.1	271.4	0.919
<b>Cafeico</b>	62.084	0.1	271.4	2.287
<b>P-cumárico</b>	24.86	0.1	271.4	0.915
<b>Ferúlico</b>	23.054	0.1	271.4	0.849
<b>Catequina</b>	53.394	0.1	271.4	1.967
<b>Epicatequina</b>	50.643	0.1	271.4	1.865

*Pluchea seríceea*

<b>Clorogénico</b>	24.962	0.1	180.9	1.379
<b>Cafeico</b>	-	0.1	180.9	0
<b>P-cumárico</b>	-	0.1	180.9	0
<b>Ferúlico</b>	-	0.1	180.9	0
<b>Catequina</b>	43.202	0.1	180.9	2.388
<b>Epicatequina</b>	24.402	0.1	180.9	1.348

---

#### 4.2.2 Fenoles totales

Para la determinación de fenoles totales se obtuvo una curva de calibración de ácido gálico con un coeficiente de correlación  $R^2=0.9939$ , lo cual da una certidumbre adecuada para el desarrollo del análisis.

Los extractos mostraron la presencia de fenoles evidenciada por la coloración azul intensa que tomaron los pozos. La concentración de fenoles totales fue casi cuatro veces superior en el extracto de *L. tridentata* respecto al de *P. seríceo*; ya que fueron de 211 y 46 GAE respectivamente.

#### 4.3 Eficiencia de inhibición por métodos gravimétricos

En el caso de las probetas de cobre, el extracto de *P. seríceo* probó ser capaz de inhibir la corrosión causada por el biodiesel al cobre en un tiempo de exposición de 420 h, sin embargo, una vez concluidas las 840 h totales del experimento, la diferencia de las tasas de corrosión del material expuesto a biodiesel con y sin extracto no presentó una diferencia significativa. Los datos fueron analizados por medio de un análisis de varianza (ANOVA) y el cálculo de la mínima diferencia significativa (LSD). Las tasas de corrosión se encuentran en la Figura 31, mientras que el ANOVA en las Tabla 6 y Tabla 7.

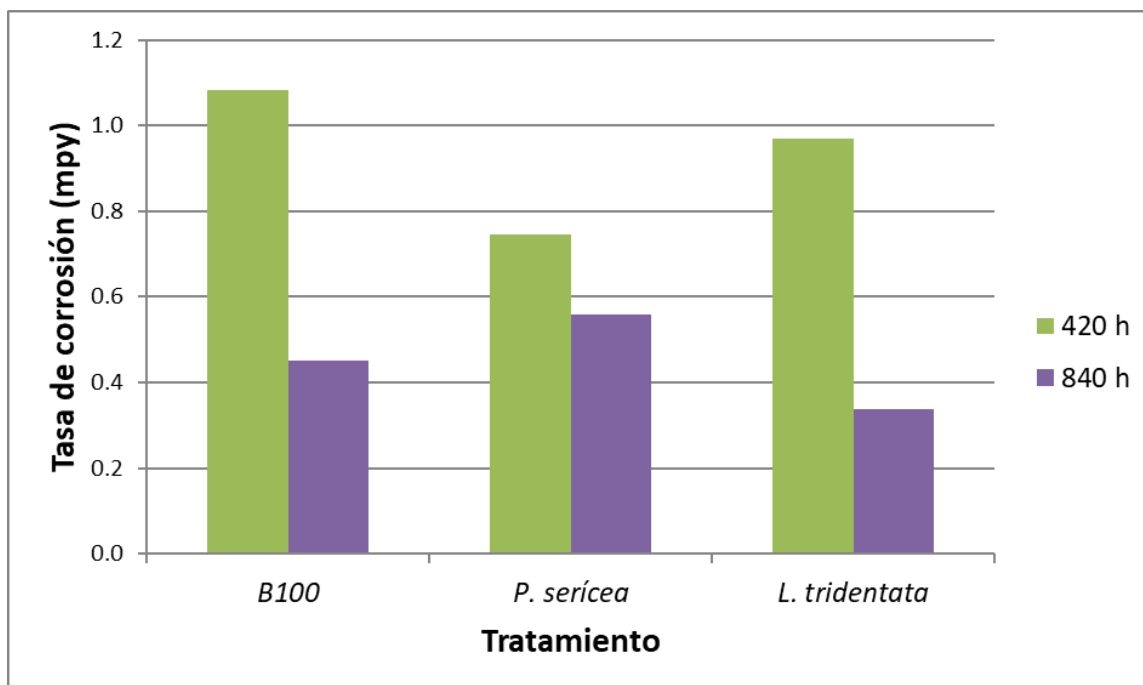


Figura 31. Tasa de corrosión de cobre expuesto a biodiesel.

Tabla 6. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de cobre expuesto a biodiesel durante 420 h.

#### ANOVA 420 h

Fuente de variación	SS	gl	MS	F	Valor-p	F crítica
<b>Tratamiento</b>	0.118	2	0.059	17.084	0.023	9.55
<b>Error</b>	0.010	3	0.003			
<b>Total</b>	0.128	5				

Tabla 7. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de cobre expuesto a biodiesel durante 840 h.

#### ANOVA 840 h

Fuente de variación	SS	gl	MS	F	Valor-p	F crítica
<b>Tratamiento</b>	0.049	2	0.024	3	0.193	9.552



---

<b>Error</b>	0.024	3	0.008
<b>Total</b>	0.073	5	

---

Paralelamente a este experimento, se llevó a cabo la prueba de tira de cobre, de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM D 130. De acuerdo con dicha norma la apariencia de las probetas cae entre las clasificaciones 2 y 3 a ambos tiempos y con ambos extractos, según se observa en la Figura 32. De igual manera el blanco (B100) presentó la misma clasificación. Solamente la probeta expuesta a biodiesel con extracto de *L. tridentata* cayó en la clasificación 2 a 420 h, según lo presentado en la Tabla 8.

*Tabla 8. Clasificación del grado de corrosión de acuerdo con la norma ASTM D 130 de tira de cobre.*

<b>Muestra</b>	<b>420 h</b>	<b>840 h</b>
<b>Blanco</b>	3b	3a
<b>P. serícea</b>	3a	3b
<b>L. tridentata</b>	2c	3a



*Figura 32. Piezas de cobre después de 840 h de exposición a biodiesel con extractos. De izquierda a derecha: B100, Pluchea seríceea, Larrea tridentata.*

Por otra parte, el acero al carbono presentó otro comportamiento, ya que la tasa de corrosión no fue significativamente diferente al final del experimento, solamente se presentó una influencia del extracto a mitad del experimento. El análisis de varianza se encuentra en la Tabla 9 y la imagen de las piezas en la Figura 33. Sin embargo, este experimento mostró un cambio importante en la apariencia del biodiesel, el cual consistió en la aparición de una coloración roja intensa en las muestras sin extracto y un precipitado en las muestras con extracto (Figura 34). Debido a ello, se analizó por fluorescencia de rayos X el biodiesel del blanco y a la muestra a la que se le agregó extracto de *L. tridentata*. Este análisis mostró la presencia de átomos de Fe la muestra de biodiesel del blanco, mientras que este metal estuvo

ausente en las muestras del biocombustible con extracto. Esto es debido a la capacidad reductora del extracto, y su actuar sobre los iones de Fe, que en otros estados de oxidación no son solubles en el biocombustible, y por tanto no permiten que se sigan formando, lo que resultó en la formación del precipitado. De igual forma, los demás metales encontrados coinciden en ambas muestras. Los resultados de la fluorescencia de rayos X se presentan en la Tabla 10.

*Tabla 9. Análisis de varianza de las tasas de corrosión de acero al carbono expuesto a biodiesel durante 420 h.*

<b>ANOVA 420 h</b>						
<i>Fuente de variación</i>	<i>SS</i>	<i>gl</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Valor-p</i>	<i>F crítica</i>
<b>Tratamiento</b>	1.170	2	0.585	81.868	0.0024	9.552
<b>Error</b>	0.021	3	0.007			
<b>Total</b>	1.192	5				



*Figura 33. Apariencia del acero al carbono expuesto al biodiesel con extractos durante 840 h. De izquierda a derecha: Blanco, Pluchea seríceea, Larrea tridentata.*



Figura 34. Apariencia del biodiesel con extractos expuestos a acero al carbono durante 840 h. De izquierda a derecha: Blanco, *Pluchea sericea*, *Larrea tridentata*.

Tabla 10. Elementos presentes en el biodiesel expuesto a acero al carbono durante 840 h.

**Muestra**

<b>Elemento</b>	<b>B100</b>	<b>B100 +<i>L. tridentata</i></b>
<b>P</b>	28.76%	36.50%
<b>Ca</b>	22.75%	35.06%
<b>S</b>	15.50%	39.38%
<b>Fe</b>	13.76%	0.00%
<b>Cu</b>	5.71%	9.06%

4.3.1 Poder calorífico

El biodiesel no presentó un cambio significativo de HHV al ser expuesto a metales, ya que todos los valores obtenidos caen dentro del error aleatorio. Esto es indicio de que esta propiedad no es modificada por la presencia de metales, al menos no durante el tiempo que duró el experimento. Los resultados se encuentran en la Tabla 11. Una explicación para esto es que, al haberse realizado las pruebas en un tubo totalmente cerrado, no se permitió el escape de compuestos volátiles, los cuales seguramente completaron su oxidación y llegaron a polimerizarse y formar compuestos pesados o bien, simplemente quedaron disueltos en el biodiesel. El equipo utilizado para la medición del HHV de igual forma tiene una celda de reacción cerrada y sin escape de gases, aunando a la temperatura del método que estuvo fijada en 25 °C. De igual forma, el HHV del extracto fue medido, aun cuando se despreció que su adición fuera capaz de disminuir el poder calorífico del biodiesel, ya que la concentración fue muy baja.

Tabla 11. Poder calorífico superior del biodiesel antes y después del ensayo de oxígeno activo.

**HHV (MJ/kg)**

<b>Material expuesto</b>	<b>Blanco</b>	<b>Cobre</b>		<b>Acero</b>	
<b>Tiempo (h)</b>	0	420	840	420	840
<b>Blanco</b>	39.2	38.6	38.6	38.5	37.7
<i><b>P. serícea</b></i>	39.2	39.1	38.3	36.8	38.6
<i><b>L. tridentata</b></i>	39.2	39.2	38.3	38.6	38.3

---

## 4.4 Actividad antioxidante

### 4.4.1 Introducción y preparación de las muestras

Los extractos de *P. seríceea* y *L. tridentata* se prepararon, respectivamente, al diluir por separado 0.181 g y 0.271 g de cada extracto seco en 1 ml de metanol. De esta forma, la concentración original respectiva (dilución 10<sup>0</sup>) fue de 181 mg/ml y 271 mg/ml.

A partir de la dilución se prepararon diluciones decimales y se llevó a cabo una corrida en cada uno de los métodos de determinación de actividad antioxidante. La dilución que presentó una lectura dentro de los límites de detección de los equipos fueron distintas para cada uno de los extractos, ya que el extracto de *P. seríceea* necesita estar 10 veces más concentrada que el de *L. tridentata* para mostrar una actividad antioxidante igual en el caso del método del DPPH. Las concentraciones usadas para cada método se ilustran en la Tabla 12.

Tabla 12. Concentración de los extractos usados en los métodos de medición de actividad antioxidante.

Método	Concentración inicial (mg/ml)		Factor de dilución		Concentración final (mg/ml)	
	<i>P. seríceea</i>	<i>L. tridentata</i>	<i>P. seríceea</i>	<i>L. tridentata</i>	<i>P. seríceea</i>	<i>L. tridentata</i>
<b>DPPH</b>	181	271	0.5	0.05	90.5	13.55
<b>ABTS</b>			0.01	0.001	1.81	0.271
<b>FRAP</b>			0.5	0.01	90.5	2.71
<b>ORAC</b>			0.01	0.01	1.81	2.71

---

#### 4.4.2 Métodos de secuestro de radicales libres

##### 4.4.2.1 Método del DPPH

La curva de calibración construida con la capacidad antioxidante de concentraciones conocidas de trolox presentó una correlación  $R^2=0.989$ , lo cual es señal de que los resultados son representativos en esta ocasión, así como que la ecuación lineal obtenida es utilizable para calcular el TAEC.

La concentración del extracto utilizada fue suficiente para que entrara en los márgenes de detección del equipo. El porcentaje de inhibición de la absorbancia del radical DPPH se presenta en porcentaje en la Tabla 13. De acuerdo con lo visto en dicha tabla, el extracto de *L. tridentata* presentó una disminución de la absorbancia de casi el 61% contra el 35% del extracto de *P. seríceo* a pesar de que el primero estaba más diluido.

Tabla 13. Resultados del método de secuestro de radicales libres en porcentaje de reducción del radical DPPH.

<b>Réplicas</b>	<b>P. seríceo</b>	<b>L. tridentata</b>
<b>1</b>	35.3%	69.4%
<b>2</b>	33.7%	62.1%
<b>3</b>	32.1%	58.1%
<b>4</b>	37.8%	54.1%
<b>Promedio</b>	34.7%	60.9%
<b>Des. Estándar</b>	2.1%	5.6%



Por medio de la curva de calibración de trolox se calculó el TAEC, tal que el valor obtenido para el extracto de *L. tridentata* es más de diez veces mayor que el de *P. serícea*. Esto concuerda a su vez con los resultados de fenoles totales y ácidos fenólicos presentados anteriormente. Ya que, si los ácidos fenólicos son responsables de la actividad antioxidante, los extractos con mayor concentración de estos compuestos serán mejores antioxidantes.

Los resultados obtenidos fueron sometidos a un ANOVA con el objetivo de determinar la diferencia significativa entre ellos. De este análisis, presentado en la Tabla 14, se concluye que la diferencia en los valores obtenidos es debido al tratamiento, es decir, ambos extractos presentan una actividad antioxidante propia, independientemente de que en uno sea considerablemente mayor.

Tabla 14. Análisis de varianza de los resultados del método de DPPH.

Factor	SS	gl	MS	F <sub>exp</sub>	F <sub>α,v1,v2</sub>	Conclusión		
<b>Extracto</b>	0.14	1	0.14	56.66	5.99	No todas las medias son iguales		
<b>Error</b>	0.01	6	0.00					
<b>Total</b>	0.15	7						

#### 4.4.2.2 Método del ABTS

En concordancia con los resultados del método del DPPH, el extracto de *L. tridentata* presentó una actividad antioxidante mayor respecto al extracto de *P. serícea*. El primero, en

una concentración 10 veces menor, tuvo una inhibición dos veces mayor, según lo mostrado en la Tabla 15, lo cual repercute en que el TAEC sea casi 30 veces mayor. De igual forma, los resultados fueron analizados por medio de ANOVA (Tabla 16), con lo cual se obtuvo que la diferencia en las lecturas de absorbancia, y por ende en la actividad antioxidante, es significativa y debida a tratamiento más que al error. Ambos métodos de secuestro de radicales libres tienen un funcionamiento similar, por lo cual es totalmente predecible que los resultados obtenidos sean tan similares.

*Tabla 15. Resultados del método de secuestro de radicales libres en porcentaje de reducción del radical ABTS.*

<b>Réplicas</b>	<b>P. serícea</b>	<b>L. tridentata</b>
<b>1</b>	14.53%	36.24%
<b>2</b>	16.67%	29.97%
<b>3</b>	15.60%	29.82%
<b>Promedio</b>	15.60%	32.01%
<b>Des. Estándar</b>	0.87%	2.99%

*Tabla 16. Análisis de varianza de los resultados del método de ABTS.*

<b>Factor</b>	<b>SS</b>	<b>gl.</b>	<b>MS</b>	<b>F<sub>exp</sub></b>	<b>F<sub>α,v1,v2</sub></b>	<b>Conclusión</b>
<b>Extracto</b>	0.04	1	0.04	55.45	7.78	No todas las medias son iguales
<b>Error</b>	0.00	4	0.00			
<b>Total</b>	0.04	5				

---

#### 4.4.3 Reducción férrica de plasma

El análisis FRAP mostró que la capacidad reductora del extracto de *L. tridentata* es considerablemente mayor que el presentado por *P. seríceo*. Las imágenes muestran una coloración azul intensa en los pozos con el agente reductor de mejor desempeño, según se aprecia en la Figura 35. De igual forma, se construyó una curva de calibración para calcular el TAEC. A diferencia de los métodos anteriores, en éste a mayor absorbancia mayor capacidad reductora, por lo cual no existe un equivalente a porcentaje de inhibición, solamente el TAEC. Como cabía esperar, el valor del TAEC del extracto de *L. tridentata* resultó mucho mayor al de *P. seríceo*.

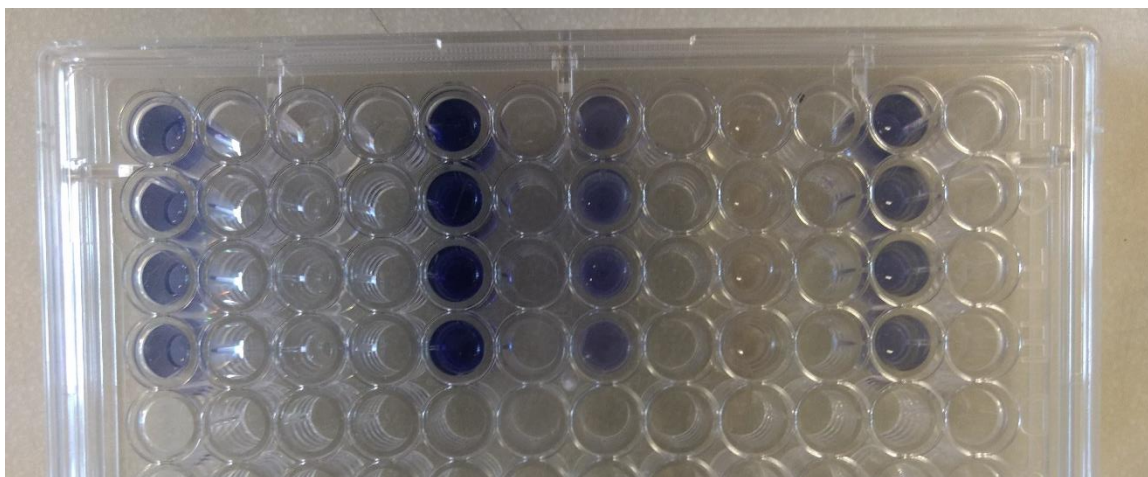


Figura 35. Coloración azul después de la reducción del complejo TPTZ de  $Fe^{+3}$  a  $Fe^{+2}$ .

Los resultados muestran que la capacidad reductora es más de 30 veces superior en el extracto de *L. tridentata*. La capacidad reductora es análoga a la actividad antioxidante, y puede ser debido a la presencia de electrones en resonancia en anillos aromáticos y otros grupos, a

---

diferencia de los métodos de secuestro de radicales libres donde es necesario, en la mayoría de los casos, el desprendimiento de un protón o la formación de un enlace nuevo entre el radical y el agente antioxidante. De igual forma, los métodos de secuestro de radicales libres requieren compuestos ionizables, y los compuestos identificados en la presente tesis gracias al HPLC son bastante estables.

#### 4.4.4 Capacidad de absorbanza de radicales oxígeno

El método ORAC presentó resultados en la misma tendencia que los obtenidos en los métodos anteriores. De igual manera, las particularidades del mecanismo de reacción del ORAC muestran que el TAEC del extracto de *L. tridentata* es más de 100 veces superior al presentado por su equivalente de *P. sericea*, a diferencia de las 30 veces calculadas según el FRAP.

El funcionamiento de la técnica implica la generación de radicales para atacar la fluoresceína, por lo que los resultados obtenidos en esta tesis sugieren que dichos radicales son consumidos por el extracto, que los estabiliza al donarle protones (de los grupos oxidrilo) o electrones (de los anillos bencénicos). Esto refuerza lo obtenido en los ensayos de radicales libres y en el poder reductor, ya que estos radicales son inestables y muy reactivos y son consumidos con celeridad, pero en este caso lo son antes de alcanzar la fluoresceína.

El método ORAC se basa en el tiempo que la molécula fluorescente toma para perder esa propiedad por un cambio químico, por lo tanto, las moléculas de los extractos son capaces de retrasar dicho cambio y para estabilizar los radicales libres y así interrumpir las reacciones sucesivas. Los resultados en TAEC obtenidos por los cuatro métodos descritos se encuentran en la Tabla 17.

---

Tabla 17. Condensado de los resultados de medición de actividad antioxidante en milimoles de trolox por g.

Método	Resultado (TAEC/g)	
	P. serícea	L. tridentata
DPPH	0.88±0.6	10.14±0.1
ABTS	122.14±5	2748±43
FRAP	5.7±0.5	172.1±0.13
ORAC	4,250	50,770±4.2

#### 4.5 Estabilidad oxidativa del biodiesel

Con base en los resultados obtenidos en la determinación de la actividad antioxidante se determinó utilizar el extracto de *L. tridentata* como agente antioxidante en biodiesel, ya que de acuerdo con todos los métodos utilizados, este extracto presentó actividad varias veces mayor que el extracto de *Pluchea serícea*.

Con el extracto de *L. tridentata* se prepararon muestras de biodiesel de canola con las concentraciones de 0, 250, 500 y 1000 mg/l. Las propiedades del biodiesel original fueron marcadas con la etiqueta B100, mientras que la etiqueta B100ox se utilizó para denotar la información correspondiente al biodiesel B100 después de ser oxidado. Las muestras con extracto son señaladas con la etiqueta B100 seguido de la concentración del extracto (B100-250, B100-500, B100-1000).

##### 4.5.1 Índice de estabilidad oxidativa

De acuerdo con los resultados obtenidos, el B100 no cumplió con el tiempo de inducción mínimo requerido por la norma ASTM D2274, es decir el OSI fue menor a 3 h a 110 °C. Este

---

OSI tan bajo es lo que cabe esperar en un biodiesel donde predominan los FAME de cadenas hidrocarbonadas insaturadas y poliinsaturadas.

Los resultados de la prueba con el equipo Rancimat muestran que con 250 mg/l de extracto de *L. tridentata* a 110 °C es suficiente para cumplir los requerimientos de la norma ya mencionada y también las 6 h exigidas por la normal EN 14112.

De igual forma, el OSI de todas las muestras de biodiesel se mostró sensible a la temperatura, ya que a mayor temperatura la velocidad de reacción se incrementa y los productos volátiles, principalmente compuestos aldehídicos, cetónicos y ácidos grasos de cadena corta, saturan el agua desionizada y aumentan su conductividad.

El B100-500 presentó un OSI similar al B100-250, incluso traslapándose la línea de tendencia en varios de los puntos. Esto es señal de que el efecto no es significativamente diferente con la concentración mayor del extracto. Caso contrario sucede con el B100-1000, el cual a 100 °C continuó estable después de más de 48 h, lo cual es el tiempo máximo de trabajo continuo recomendado por el fabricante. A mayor temperatura el OSI del B100-1000 fue inferior a 48 h. De acuerdo con estos datos se procedió a construir la tendencia exponencial, dictada por la ecuación de Arrhenius. El OSI a 100 °C del B100-1000 fue calculado por extrapolación, lo cual resultó en 68 h. El OSI tan elevado del B100-1000 y el hecho de que no exista mucha diferencia entre el B100-250 y el B100-500 sugiere que la concentración adecuada ya fue rebasada.

Los OSI de todas las muestras de biodiesel fueron aproximados a una regresión de una función exponencial con coeficientes de relación considerablemente altos (mayores a 0.93),

---

lo cual es muestra de la buena correlación entre la velocidad de reacción y la temperatura.

Las gráficas exponenciales se encuentran en la Figura 36.

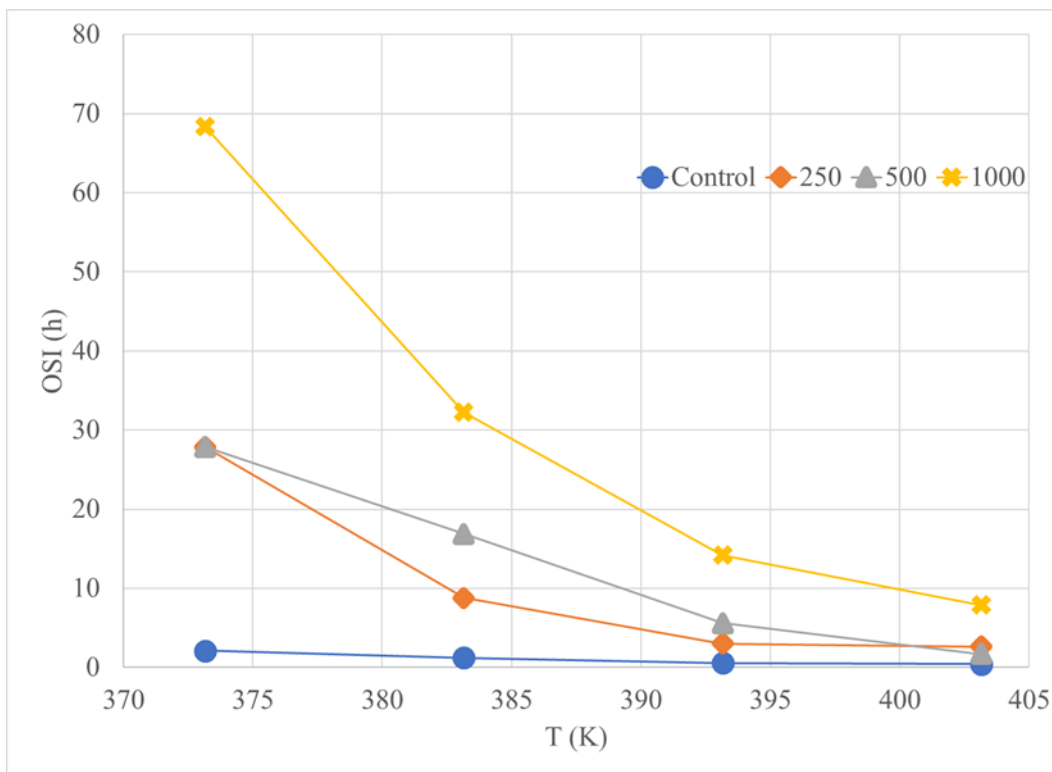


Figura 36. El índice de estabilidad oxidativa en función de la temperatura.

#### 4.5.1.1 Cálculo de parámetros termodinámicos

De acuerdo con la ecuación de Arrhenius, la velocidad de reacción de la oxidación del B100 sigue una ecuación química de primer orden. Dicha aseveración queda en evidencia al corroborar que la ecuación de regresión OSI v T se ajusta satisfactoriamente a una función exponencial.

Como se aprecia en las ecuaciones, el exponente es la relación entre la energía de activación y la constante de los gases, R. De igual manera, con la ecuación linealizada en forma semilogarítmica, la pendiente de la ecuación lineal arroja el mismo resultado. De esta forma,

con la ecuación linealizada, una ecuación con pendiente más pronunciada indica mayor energía de activación y por consiguiente menor velocidad de reacción y, en este caso particular, mayor estabilidad del biocombustible. Confirmando lo anteriormente expuesto en el OSI, la velocidad de reacción no es significativamente diferente en el B100-250 y el B100-500, sin embargo, en la muestra B100-1000 si bien la pendiente no es mayor que en las anteriores, los datos de la ordenada al origen y la gráfica lineal de tendencia de la Figura 37 comprueban que la reacción tarda más en comenzar y por consiguiente la estabilidad oxidativa del biodiesel se ve incrementada.

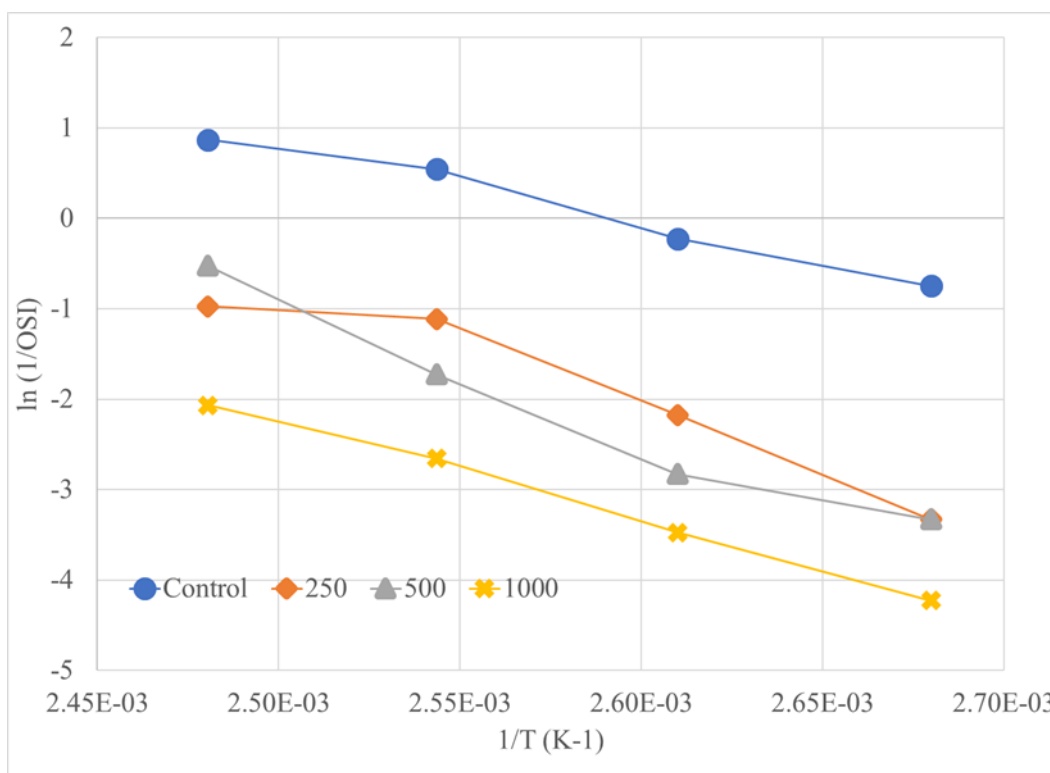


Figura 37. Gráfica semilogarítmica linealizada del inverso del índice de estabilidad oxidativa como función del inverso de la temperatura absoluta.

Otro de los parámetros calculados fue el  $Q_{10}$ , arrojando información valiosa acerca de la sensibilidad de la reacción al incremento de temperatura. Los resultados muestran que la



oxidación del biodiesel es menos sensible a la temperatura para el B100-250 y B100-500 respecto al B100, lo cual muestra que el incremento de la temperatura no acelera la velocidad de oxidación en dichos casos. Sin embargo, en el B100-1000 el valor de Q<sub>10</sub> es menor que en el biodiesel con menor concentración de extracto, lo cual sugiere que si bien la reacción tarda más en comenzar, cuando la fase exponencial inicia, es más sensible al aumento de la temperatura que las muestras con menor concentración de antioxidante. Los resultados se encuentran en la Tabla 18.

Tabla 18. Parámetros termodinámicos del índice de estabilidad oxidativa.

Muestra	T (°C)	OSI (h)	Ecuación lineal			Ea (kJ/mol)	Q <sub>10</sub>
			m	ln A	R <sup>2</sup>		
<b>Blanco</b>	100	2.11	8,457	-21.90	0.98	70.32	1.76
	110	1.25					
	120	0.58					
	130	0.42					
<b>250</b>	100	27.90	12,296	-29.81	0.93	102.23	2.38
	110	8.80					
	120	3.04					
	130	2.65					
<b>500</b>	100	27.88	14,249	-34.64	0.96	118.47	2.65
	110	16.89					
	120	5.61					
	130	1.69					
<b>1000</b>	100	68.41	10,989	-25.23	0.99	91.37	2.08
	110	32.27					
	120	14.22					
	130	7.89					

---

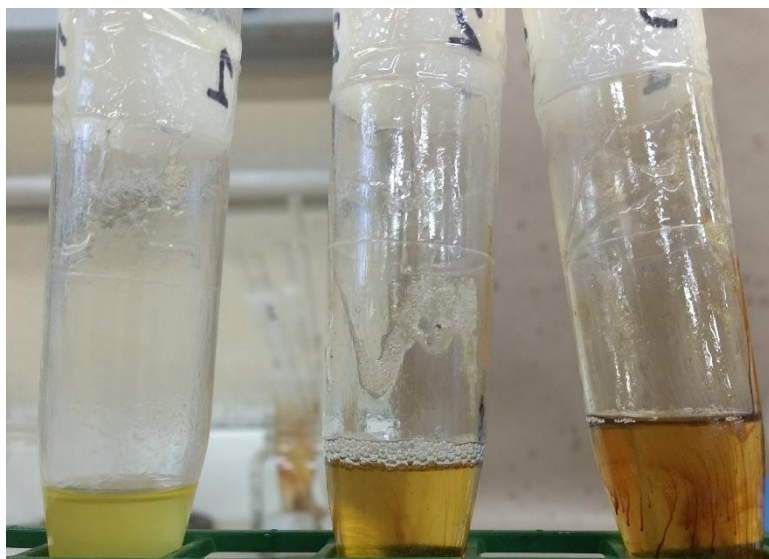
Este comportamiento, es otro indicio de que la concentración adecuada de extracto en el biodiesel fue rebasada, lo cual favorece el enfoque del extracto como un aditivo que debe estar a baja concentración.

#### 4.5.2 Método del oxígeno activo

El método AOM presentó que el B100ox presentó a simple vista un cambio de consistencia y un aumento en la turbidez, lo que no sucedió con el biocombustible con extracto diluido. El extracto, de color rojizo oscuro, tiñó levemente el biodiesel al ser diluido en éste; después de algunas horas de operación el biodiesel con extracto intensificó dicha coloración ambarina rojiza mientras que el blanco conservó su color amarillo original, aunque perdió su transparencia (Figura 38 y Figura 39). No obstante, en las muestras con extracto se formó una espuma notable, cuya abundancia aumentó con la concentración. Se ha reportado la presencia de saponinas en *L. tridentata*, las cuales, aunadas a posible jabón residual producto del proceso de transesterificación, son causantes de la espuma.

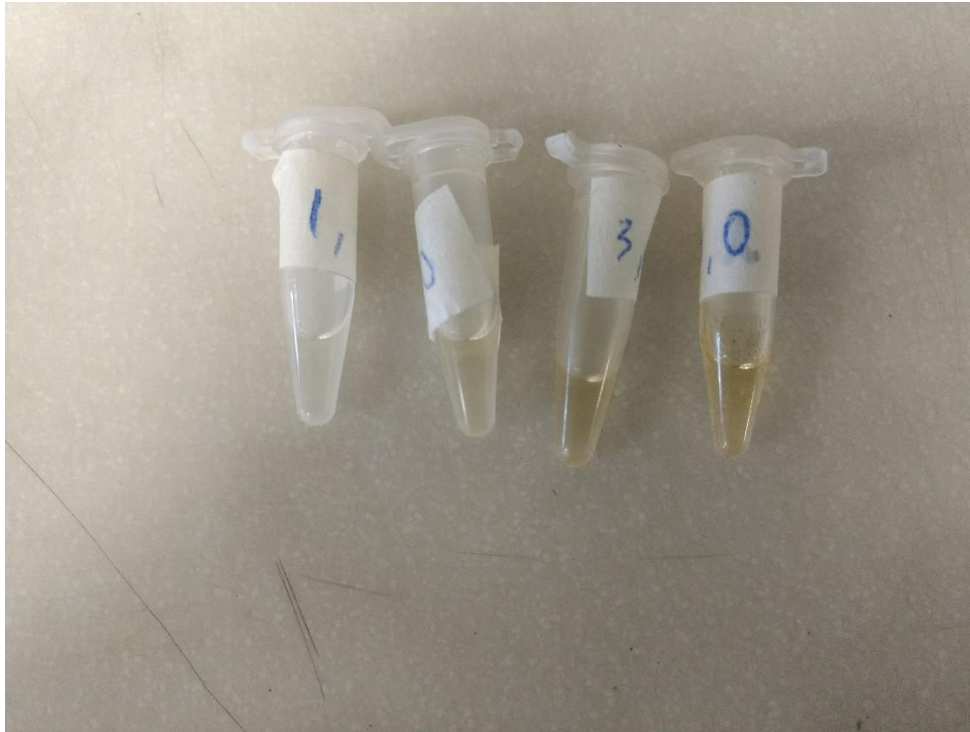


*Figura 38. Coloración del biodiesel después del ensayo de oxígeno activo. Izquierda arriba B100ox.*



*Figura 39. Turbidez de las muestras de biodiesel después del ensayo de oxígeno activo. De Izquierda a derecha: B100ox, B100-250, B100-500.*

El progreso de la coloración rojiza se puede observar en la Figura 40, la cual acomoda respecto al tiempo y la concentración los viales con biodiesel tomado periódicamente de los tubos de reacción del AOM. Continuando con esta idea, el B100ox se observó semisólido a temperatura ambiente.



*Figura 40. Progreso de la coloración rojiza del biodiesel a las 0, 2, 4 y 8 h de exposición al estrés oxidativo.*

#### *4.5.2.1 Valor peróxido*

El PV en la muestra de B100ox se incrementó con respecto al tiempo como se planteó al principio, siguiendo la ecuación exponencial de Arrhenius. Se fijó como referencia el valor de 100 meqO<sub>2</sub>/kg ya que es típico de biocombustibles con varios meses de almacenamiento. El B100ox le tomó poco más de 5 h alcanzar dicho valor, mientras que el B100-250 rebasó dicho valor en casi 20 h de operación continua; esto significa que dicha concentración de extracto aumentó casi 4 veces el tiempo requerido para alcanzar los 100 meqO<sub>2</sub>/kg, o, dicho de otro modo, el blanco se oxidó en 5 h y el B100-250 en 20h. La diferencial del comportamiento es observable en la Figura 41.

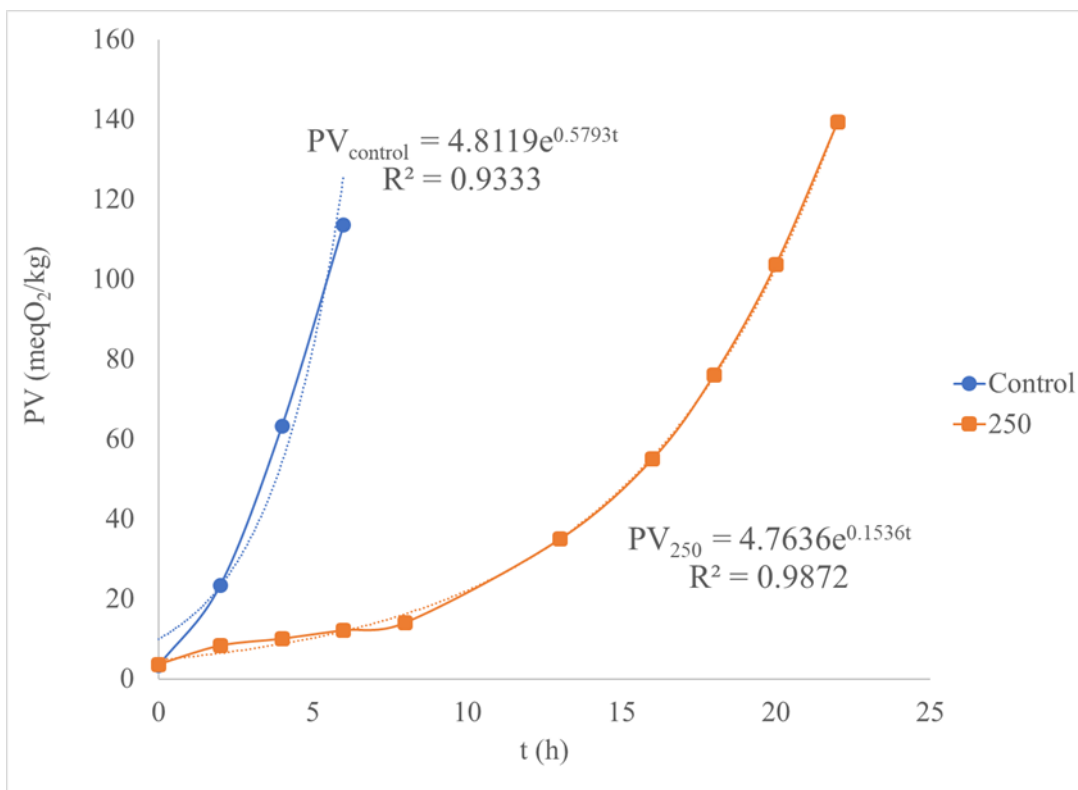


Figura 41. Valor peróxido en función del tiempo para el blanco y el biodiesel con 250 mg/l de extracto de *Larrea tridentata*.

Las muestras con mayor concentración de extracto no entraron en la fase exponencial de formación de peróxidos, que es característica de la segunda fase del proceso de oxidación del biodiesel. Incluso, las muestras concentradas se agotaron antes de tener una muestra que rebasare los 25 meqO<sub>2</sub>/kg.

Los radicales formados en la etapa de inicio del proceso de oxidación del biocombustible fueron consumidos y estabilizados por los grupos fenólicos de los compuestos presentes en el extracto, interrumpiendo así el mecanismo. Al no existir suficientes peróxidos en el biodiesel éste no pudo continuar con las reacciones en cadena y atacar otras cadenas hidrocarbonadas de los FAME. El PV en las muestras B100-500 y B100-1000 mostró un

---

comportamiento errático respecto al tiempo, lo cual es provocado por la reversibilidad de las reacciones de formación de ciertos compuestos, ya que los radicales y peróxidos formados reaccionan entre sí y con el extracto y forman compuestos estables.

La interrupción de la reacción de oxidación es de vital importancia, ya que en el transcurso del tiempo el biocombustible se mantendrá estable. Las condiciones de almacenamiento son, sin duda, de menor estrés oxidativo que las condiciones de aireación y temperatura del ensayo acelerado AOM, lo cual permite predecir que gracias al extracto de *L. tridentata* la vida de almacenamiento del biodiesel puede aumentarse aún más.

#### *4.5.2.2 Poder calorífico superior*

El extracto de *L. tridentata* presentó un HHV mayor a los 23 MJ/kg, lo cual es común entre la biomasa, incluso superior a residuos de considerable potencial energético; si bien, el objetivo de este extracto no es funcionar como combustible, es deseable que no disminuya el HHV del biodiesel al cual es adicionado. Cabe mencionar que el HHV es lo suficientemente alto y la concentración tan baja, como para que sea capaz de producir el efecto indeseable de disminuir el HHV del biocombustible.

Por su parte, el B100 presentó un HHV mayor a 36 MJ/kg, lo cual se encuentra dentro de lo esperado y es, a su vez, inferior al diesel. Terminadas las 24 h de la prueba AOM, el HHV del B100 (B100ox) disminuyó en 14%, lo cual es normal en un biodiesel oxidado, además de que muchos de los productos de dicha reacción son volátiles. Esto, a diferencia de las pruebas de medición de la corrosión mencionadas en secciones anteriores, donde el HHV no disminuyó. La diferencia del comportamiento es adjudicable al hecho de que los productos

---

de la oxidación del biodiesel en el AOM pudieron escapar, al estar abiertos a la atmósfera, los viales de reacción.

Las muestras de biodiesel con extracto no presentaron tal disminución de HHV y las variaciones, de acuerdo con el ANOVA, caen dentro del error. Ya que todas las muestras son las que fueron tomadas a las 24 h de exposición al estrés oxidativo, cuando el PV del B100-250 apenas había alcanzado los 100 meqO<sub>2</sub>/kg, los resultados son comparables, mientras que el PV del B100ox ya había superado con creces ese valor, situándose en el orden de los miles de meqO<sub>2</sub>/kg. Debido a que la formación de peróxidos fue interrumpida o al menos ralentizada, el biocombustible con extracto conservó su HHV al no perder sus propiedades, ni por reacciones químicas ni por volatilización de productos. Los resultados comparados se encuentran en la Tabla 19.

*Tabla 19. Poder calorífico superior del biodiesel antes y después del ensayo del oxígeno activo.*

	B100	B100ox	B100- 250	B100- 500	B100- 1000
Promedio (MJ/kg)	36.11	31.17	35.94	35.59	36.48
SD	0.08	1.35	0.14	0.19	0.25



---

## 5 CONCLUSIONES

El objetivo principal de la presente tesis se cumplió, ya que fue posible, mediante las técnicas propuestas, determinar el desempeño como antioxidante de los extractos de *Larrea tridentata* y *Pluchea seríceea* e implementar un extracto como antioxidante en biodiesel. Las tres técnicas propuestas conducen, si bien con las diferencias adjudicables al método, a las mismas conclusiones: ambos extractos son capaces de inhibir radicales libres, reducir complejos metálicos y proteger de la oxidación las sondas fluorescentes. Si bien, ambos extractos se pueden considerar buenos antioxidantes, el extracto de *Larrea tridentata* sobresalió sobre su equivalente de *Pluchea seríceea*, ya que, de acuerdo con los resultados, obtuvo un desempeño varias veces mayor. Por lo que este extracto se propuso para ser utilizado como antioxidante en el biodiesel.

La actividad antioxidante se atribuye a una mayor concentración de compuestos fenólicos en el extracto de *Larrea tridentata*, que fue 50% mayor a los detectados en *Pluchea seríceea*. Los compuestos fenólicos específicos que fueron detectados en concreto fueron los ácidos clorogénicos, cafeico, p-cumárico y ferúlico, así como catequina y epicatequina. De igual manera, los fenoles totales resultaron ser cinco veces más abundantes en el extracto de gobernadora en comparación del obtenido de la cachanilla. Esto explica por qué la actividad antioxidante de este extracto resultó incluso, bajo ciertas condiciones, mayor que las del mismo trolox.

El biodiesel preparado para la prueba de oxígeno activo y para medición del índice de estabilidad oxidativa pudo ser caracterizado mediante GC-MS, resultando rico en ésteres

---

metálicos de ácidos grasos insaturados, y, por lo tanto, adecuado para los métodos de medición de estabilidad oxidativa y medición de la corrosión que se propusieron.

Los procedimientos experimentales descritos dentro del método del oxígeno activo demuestran que el biodiesel pudo permanecer estable por un lapso 4 veces más grande gracias a la adición de solo 250 mg/l del extracto de *Larrea tridentata*. A mayores concentraciones de extracto, no se alcanzó la fase exponencial de la producción de hidroperóxidos y otros compuestos volátiles. El extracto de *Larrea tridentata* de igual forma fue capaz de impedir que el biocombustible disminuyera su poder calorífico superior, lo cual se puede sumar a las propiedades del extracto como antioxidante para el biodiesel.

El índice de estabilidad oxidativa pudo ser incrementado desde un nivel por debajo de lo exigido por los parámetros de calidad del biodiesel, hasta uno que lo superó significativamente. Con tan solo 250 mg/l del extracto de *Larrea tridentata* se superó el tiempo de inducción requerido por las normas de calidad del biodiesel, y ya con 1000 mg/l el incremento fue tal que no fue posible determinar el OSI en un tiempo continuo de operación del equipo. El cálculo de los parámetros termodinámicos que intervinieron en el efecto de la temperatura sobre el OSI, permitió obtener la suficiente información para aseverar que el extracto de *Larrea tridentata* vuelve el proceso de oxidación del biodiesel más lento y menos sensible al incremento de la temperatura, lo cual extiende su vida útil. De igual forma, la estabilidad oxidativa del biodiesel permitirá que éste sea almacenado por periodos más prolongados, resolviendo ese problema en la cadena de suministro del biocombustible, con lo que podría llegar a disminuir los costos en el traslado del biodiesel hasta el sitio de consumo.

---

El efecto del extracto de *Larrea tridentata* sobre el valor peróxido de igual manera podría ser medido en otro tipo de aceites, ya sean comestibles o lubricantes, así como prevenir la oxidación de otros combustibles, como pueden ser bioetanol o diesel convencional.

En cuanto a la inhibición de la corrosión, se determinó, que si bien, ninguno de los dos extractos logró ser un inhibidor eficaz a las concentraciones utilizadas, al menos permitieron, similarmente a lo ocurrido en las pruebas de estabilidad oxidativa, que el poder calorífico superior permaneciera en valores deseados, próximos a los del biocombustible por sí solo. En este mismo apartado, el extracto de *Larrea tridentata* fue capaz de reducir y evitar la solubilidad de los iones productos de la corrosión del acero al carbono en el biocombustible, debido a la reducción de los iones que se formaban, concretamente iones  $Fe^{+3}$ .

Si los resultados obtenidos en el desarrollo de este trabajo son extrapolables a condiciones de temperatura ambiente, el efecto puede ser aún mayor, ya que de por sí los procesos estudiados son más lentos a baja temperatura. Será pues, ampliamente recomendable producir un trabajo similar, pero en condiciones normales de almacenamiento.

El presente trabajo prosigue con dos temas de investigación ya presentes desde hace tiempo en la institución, como lo son la producción de biodiesel y la producción de extractos y aceites esenciales. El aporte, pues, se encuentra en el uso de estos últimos para mejorar las propiedades del primero. Con ello, se abre una posibilidad de aprovechamiento de un recurso valioso para resolver una problemática, como lo son las propiedades del biodiesel. De esta manera, se da un paso adelante en el desarrollo de energéticos alternativos al petróleo.

La determinación de la capacidad antioxidante puede ser, con las técnicas y equipos necesarios, un valor agregado a otros productos, no solo antioxidantes para el

---

biocombustible, sino también antioxidantes alimenticios o con otros fines. Dichos servicios, pueden ser ofrecidos a la comunidad empresarial de la región, ya que no existen laboratorios que cuenten con estas técnicas de análisis en el estado ni en la región. Durante el desarrollo de este trabajo, fue posible reunir los elementos y la experiencia para aseverar que el Instituto de Ingeniería cuenta con el equipo necesario para ofrecer dichos servicios a la importante industria agroalimentaria, vitivinícola y cervecera de la región. Esto, ya que muchos procesos requieren conservantes, en forma de antioxidantes, los cuales pueden ser reformulados, además de darle un valor agregado a determinados productos. Por consiguiente, el autor señala como una recomendación ampliar la presente investigación, pero enfocada a la búsqueda de mejora en los antioxidantes y conservadores aplicados a las industrias anteriormente mencionadas. Esto llevaría a una mayor vinculación entre el centro de investigación y la realidad de las actividades productivas de la región.

Por otra parte, es sabido que el biocombustible es susceptible al ataque de microorganismos, principalmente hongos, a diferencia del diesel que no sufre de dicho inconveniente de forma tan marcada, por tanto, se propone enfocar futura investigación al ataque de dicha problemática. Los extractos utilizados en este caso como antioxidantes ya habían sido probados en trabajos previos como inhibidores del desarrollo microbiológico in vitro, sin embargo, no fueron aplicados al biocombustible, por consiguiente, será de gran interés desarrollar esta aplicación en el trabajo de posgrado de futuros estudiantes. La gran actividad antioxidante de estos extractos da señal de que podría, a su vez, inhibir el crecimiento de microorganismos en el biocombustible, si bien esto no se cumple en todos los casos.

---

## 6 REFERENCIAS

- [1] K. Chew, A. Haseeb, H. Masjuki, M. Fazal and M. Gupta, "Corrosion of magnesium and aluminium in palm biodiesel: a comparative evaluation.," *Energy*, vol. 57, no. 1, pp. 478-483, 2013.
- [2] L. Díaz, J. López, L. Maldonado and L. Garfias, "Corrosion behavior of aluminum exposed to biodiesel," *Electrochemistry communications*, vol. 1, no. 11, pp. 41-44, 2009.
- [3] A. Haseeb, H. Masjuku, L. Ann and M. Fazal, "Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel," *Fuel Processing Technology*, vol. 1, no. 91, pp. 329-334, 2010.
- [4] M. Fazal, A. Haseeb and H. Masjuki, "Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, no. 1, pp. 1308-1315, 2010.
- [5] J. Yang, Q. S. He, K. Corscadden and C. Caldwell, "Improvement on oxidation and storage stability of biodiesel derived from an emerging feedstock camelina," *Fuel Processing Technology*, vol. 157, no. 1, pp. 90-98, 2017.
- [6] R. Saluja, V. Kumar and R. Sham, "Stability of biodiesel – A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 62, pp. 866-881, 2016.
- [7] B. Mustafa and H. Balat, "Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel," *Applied Energy*, vol. 86, no. 11, pp. 2273-2282, 2009.
- [8] K. Mollenhauer and K. Schreiner, "History and Fundamental Principles of the Diesel Engine," in *Handbook of Diesel engines*, Springer, 2010, p. 3'30.
- [9] ASTM, D 6751 Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate fuels, 2015.
- [10] E. 14112:2003, *Derivados de aceites y grasas ésteres metílicos FAME determinación de la estabilidad frente a la oxidación (ensayo en condición acelerada)*, 2003.
- [11] G. Lutz, "Microbial degradation of palm (*Elaeis guineensis*) biodiesel," *Revista biológica tropical*, vol. 54, no. 1, pp. 59-63, 2006.
- [12] T. Schleicher, R. Werkmeister, W. Russ and R. Meyer-Pittroff, "Microbiological stability of biodiesel–diesel-mixtures," *Bioresource Technology*, pp. 724-730, 2009.

- 
- [13] M. Coronado, G. Montero, B. Valdez, M. Stoytcheva, A. Eliezer, C. García, H. Campbell and A. Perez, "Degradation of nitrile rubber fuel hose by biodiesel use," *Energy*, vol. 68, pp. 364-369, 2014.
- [14] S. Alves, V. Mello and J. Medeiros, "Palm and soybean biodiesel compatibility with fuel system elastomers," *Tribology International*, vol. 65, pp. 74-80, 2013.
- [15] ASTM, *G31-72 Laboratory immersion corrosion testing method*, ASTM International, 2004.
- [16] E. Zuleta, "Study of the oxidative stability of palm oil biodiesel in contact with automotive metallic and polymeric materials," *Ingeniería y Competitividad*, vol. 14, no. 2, pp. 83-90, 2012.
- [17] J.-Y. Park, D.-K. Kim, J.-P. Lee, S.-C. Park, Y.-J. Kim and J.-S. Lee, "Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties," *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 5, pp. 1196-1203, 2008.
- [18] G. Knothe and L. Razon, "Biodiesel fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 58, pp. 36-59, 2017.
- [19] R. Dunn, "Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry (p-dsc)," *Resource ASABE*, vol. 49, no. 5, pp. 1633-1641, 2006.
- [20] ASTM, *D2274 Standard Test Method for Oxidation Stability of Distillate Fuel Oil (Accelerated Method)*, 2014.
- [21] L. Botella, "Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability," *Frontiers in chemistry*, vol. 2, p. 43, 2014.
- [22] A. Piedrahita, "Kinetic Study of the Oxidative Degradation of Choibá Oil (*Dipteryx oleifera* Benth.) with Addition of Rosemary Extract," *Food and Nutrition Sciences*, vol. 6, pp. 466-479, 2015.
- [23] N. Shantha and E. Decker, "Rapid, Sensitive, Iron-Based Spectrophotometric Methods for Determination of Peroxide Values of Food Lipids," *Journal of AOAC International*, vol. 77, no. 2, pp. 421-424, 1994.
- [24] M. Grompone, "El índice de anisidina como medida del deterioro latente de un material graso," *Grasas y aceites*, vol. 42, pp. 8-13, 1991.
- [25] K. Varatharajan and D. Pushparani, "Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, no. 3, pp. 2017-2028, 2018.
- [26] B. Hudson, "Polyhydroxy flavonoid antioxidants for edible oils. Structural criteria for activity," *Food Chemistry*, vol. 10, pp. 47-55, 1983.
- [27] N. Yanishlieva, "Stabilisation of edible oils with natural antioxidants," *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 103, pp. 752-767, 2001.

- 
- [28] FAO, "Normas para grasas y alimentos no regulados por normas individuales," in *Codex Alimentarius: Normas internacionales para los alimentos*, 2015.
- [29] G. Karavalakis, D. Hilari, L. Givalou, D. Koranis and S. Stournas, "Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants," *Energy*, vol. 36, no. 1, pp. 369-374, 2011.
- [30] A. Roveda, "Thermal stability enhancement of biodiesel induced by a synergistic effect between conventional antioxidants and an alternative additive," *Energy*, vol. 109, pp. 260-265, 2016.
- [31] M. Mittlebach, "The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel," *Journal of american oil chemistry*, vol. 80, pp. 817-823, 2003.
- [32] M. Antonijevic and M. Petrovic, "Copper corrosion inhibitors: a review," *International journal of electrochemical science*, vol. 3, no. 1, pp. 1-28, 2008.
- [33] M. Fazal, A. Haseeb and H. Masiuki, "Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel," *Fuel processing technology*, no. 92, pp. 2154-2159, 2011.
- [34] ASTM, D 974 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, ASTM, 2014.
- [35] M. Deyab, "Corrosion inhibition of aluminium in biodiesel by ethanol extracts of rosemary leaves," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, pp. 536-541, 2016.
- [36] R. García-Inzunza, B. Valdez, M. Schorr, M. Carrillo, R. Zlatev, M. Stoytcheva, R. Ramos, L. Vargas and J. Terrazas, "Aqueous Extract of Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Leaves as Green Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution," *International journal of electrochemical science*, vol. 8, no. 5, pp. 6433-6448, 2013.
- [37] M. Fazal, A. Haseeb and H. Masjuki, "Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1314-1324, 2011.
- [38] Y. Yang, X. Song, X. Sui, B. Qi, Z. Wang, Y. Li and L. Jiang, "Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil stability," *Industrial Crops and Products*, vol. 80, pp. 141-147, 2016.
- [39] S. Turner, R. Daviccino and R. Alonso, "Potential use of low-NDGA *Larrea divaricata* extracts as antioxidant in food," *Revista Peruana de Biología*, pp. 159-164, 2012.
- [40] A. Hanan, J. Mondragón, H. Vibrans and P. Tenorio, "Conabio," Conabio, Comisión nacional para el conocimiento y uso de la biodiversidad, 14 agosto 2009. [Online]. Available: [http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info\\_especies/arboles/doctos/70-zygop2m.pdf](http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/70-zygop2m.pdf). [Accessed 15 mayo 2018].
- [41] L. Silva, C. Rodarte, E. Oliveira and E. Miranda, "Use of natural antioxidants in soybean biodiesel," *Fuel*, vol. 134, pp. 420-428, 2014.

- 
- [42] G. Al-Diwani, S. El-Rafie and S. Hawash, "Protection of biodiesel and oil from degradation by natural antioxidants of Egyptian *Jatropha*," *International Journal of environmental science and technology*, vol. 6, pp. 369-378, 2009.
- [43] A. Ghiselli, M. Serafini, G. Maiani, E. Azzini and A. Ferro Luzzi, "A fluorescence-based method for measuring total plasma antioxidant capability," *Free radical biology and medicine*, vol. 18, pp. 29-36, 1995.
- [44] B. Ou, M. Hampsch-Woodill and R. Prior, "Development and Validation of an Improved Oxygen Radical Absorbance Capacity Assay Using Fluorescein as the Fluorescent Probe," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 49, no. 10, pp. 4619-4626, 2001.
- [45] E. Frankel and A. Meyer, "The problems of using one dimensional method to evaluate multifunctional food and biological antioxidants.," *Journal of the science of food and agriculture*, vol. 80, pp. 1925-1941, 2000.
- [46] S. Lussignoli, M. Fraccaroni, G. Adrioli, G. Brocco and P. Bellavite, "A microplate-based colorimetric assay of the total peroxy radical trapping capability of human plasma," *Analytical Biochemistry*, vol. 269, pp. 38-44, 1999.
- [47] I. Benzie and J. Strain, "The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay," *Analytical Biochemistry*, vol. 239, no. 1, pp. 70-76, 1996.
- [48] N. Miller, A. Diplock and C. Rice-Evans, "A novel method for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates," *Clinical science*, vol. 84, pp. 407-412, 1993.
- [49] W. Brand-Williams, M. Cuveleir and C. Berset, "Use of free radical method to evaluate antioxidant activity," *Food science and technology*, vol. 28, no. 1, pp. 25-30, 1995.
- [50] B. Rojano, J. Saez, G. Schinella, J. Quijano, E. Velez, A. Gil and R. Notario, "Experimental and theoretical determination of the antioxidant properties of isoespintanol (2-isopropyl-3,6-dimethoxy-5-methylphenol)," *Journal of molecular structure*, vol. 811, pp. 1-6, 2008.
- [51] R. Prior, X. Wu and K. Schaich, "Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements," *Journal of Agricultural and Food chemistry*, vol. 53, no. 10, pp. 4290-4302, 2005.
- [52] A. Takhtajan, *Floristic Regions of the World*, Berkeley: Theodore Crovello, 1986.
- [53] M. Udvardy, *A classification of the biogeographical provinces of the World*, Morges: International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, 1975.
- [54] M. Peinado, F. Alcaraz and J. Delgadillo, "Fitogeografía de la Península de Baja California," *Anales de Jardinería y Botánica*, pp. 255-277, 1994.



- 
- [55] J. Delgadillo and M. Macías, "Componente florístico del desierto de San Felipe, Baja California, México," *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, pp. 45-65, 2002.
- [56] S. Arteaga, A. Andrade-Cetto and R. Cárdenas, "Larrea tridentata (Creosote bush), an abundant plant of Mexican and US-American deserts and its metabolite nordihydroguaiaretic acid," *Journal of Ethnopharmacology*, pp. 231-239, 2005.
- [57] E. Osorio, M. Flores, D. Hernández, J. Ventura, R. Rodríguez and C. Aguilar, "Biological efficiency of polyphenolic extracts from pecan nuts shell (*Carya Illinoensis*), pomegranate husk (*Punica granatum*) and creosote bush leaves (*Larrea tridentata* Cov.) against plant pathogenic fungi," *Industrial crops and products*, pp. 153-157, 2010.
- [58] H. Abou, E. Berdil, S. Takamatsu, D. Ferreira and I. Khan, "Antioxidant lignans from *Larrea tridentata*," *Science Direct*, pp. 2499-2505, 2004.
- [59] V. Mojica, H. Luna, C. Sandoval and L. Morales, "In vitro antifungal activity of "Gobernadora" (*Larrea tridentata*) against *Phytophthora capsici*," *African Journal of Agricultural Research*, pp. 1058-1066, 2011.
- [60] M. Mendéz, R. Rodríguez, J. Ruiz, D. Morales, F. Castillo and C. Aguilar, "Antibacterial activity of plant extracts obtained with alternative organics solvents against food-borne pathogen bacteria," *Industrial Crops and Products*, pp. 445-450, 2012.
- [61] M. Tequida, M. Cortez, E. Rosas, S. López and C. Corrales, "Efecto de extractos alcohólicos de plantas silvestres sobre la inhibición de crecimiento de *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium expansum*, *Fusarium moniliforme* y *Fusarium poae*," *Revista iberoamericana de micología*, pp. 84-88, 2002.
- [62] R. Skouta, K. Moran, C. Valenzuela, A. Vazquez and K. Fanelon, "Assessing the Antioxidant Properties of *Larrea tridentata* Extract as a Potential Molecular Therapy against Oxidative Stress," *Molecules*, vol. 23, p. 1862, 2018.
- [63] B. Reyes and P. Joseph, "Modhephene derivatives from *Pluchea sericea*," *Phytochemistry*, pp. 75-78, 1999.
- [64] A. Abdelmoteleb, B. Valdez, M. Carrillo, D. Durán and D. González, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Pluchea sericea* a Native Plants from Baja California, Mexico and their Potential Application as Antimicrobials," *Iranian journal of science and technology*, vol. 42, pp. 457-463, 2018.
- [65] J. Villaseñor and Á. Villarreal, "El género *Pluchea* (familia Asteraceae, tribu Plucheeae) en México," *Revista Mexicana de Biodiversidad*, pp. 59-65, 2006.
- [66] C. Sagaste, G. Montero, V. Gochez, M. Coronado, G. García, J. León, J. Ayala and R. Torres, "Actividad antimicrobiana de plantas nativas del valle de Mexicali, México," in *XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, Puerto Vallarta, 2016.

- 
- [67] M. Heidarpour and R. Farhoosh, "A preliminary Rancimat-based kinetic approach of detecting olive oil adulteration," *Food Science and Technology*, vol. 90, pp. 77-82, 2018.
- [68] E. Symoniuk, K. Ratusz and K. Krygier, "Comparison of the oxidative stability of cold-pressed rapeseed oil using Pressure Differential Scanning Calorimetry and Rancimat methods," *European Journal of lipid science and technology*, vol. 119, no. 5, 2017.

---

## 7 Anexos

### Artículos en revistas

**Carlos A. Sagaste**, Gisela Montero, Marcos A. Coronado, José R. Ayala, José Á. León, Conrado García, Benjamín A. Rojano, Stephania Rosales, Daniela G. Montes. Creosote Bush (*Larrea tridentata*) extract assessment as green antioxidant for biodiesel (2019). *Molecules*. 24, 1786.

José Á. León, Gisela Montero, Marcos A. Coronado, Conrado García, Héctor E. Campbell, José R. Ayala, Daniela Montes, **Carlos A. Sagaste**. Renewable Energy Integration: Economic Assessment of Solar Energy to Produce Biodiesel at Supercritical Conditions (2018). *International Journal of photoenergy*. Vol. 2018, ID 8769582.

José R. Ayala, Gisela Montero, Héctor E. Campbell, Conrado García, Marcos A. Coronado, José A. León, **Carlos A. Sagaste**, Laura J. Pérez. Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America (2017). *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*. vol. 2017, ISSN 0976-5026.

Conrado García, Gisela Montero, Marcos A. Coronado, Benjamín Valdez, Margarita Stoytcheva, Navor Rosas, Ricardo Torres, **Carlos A. Sagaste**. Valorization of Eucalyptus Leaves by Essential Oil Extraction as an Added Value Product in Mexico (2017). *Waste and biomass valorization*. 8, 4, 1187-1197.

### Estancia de investigación

Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, bajo dirección del Dr. Benjamín Rojano. Tema: Procesos oxidativos del biodiesel. 17 de febrero-5 de abril de 2018.

### Propiedad Intelectual

León Valdez José Ángel, Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., García González Conrado, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, **Sagaste Bernal Carlos Alfonso**. Simulación de un sistema de almacenamiento de energía termosolar para un proceso de producción de biodiesel. Número de registro 03-2015-101510175400-01. Fecha de registro: 22 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., García González Conrado, León Valdez José Ángel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, **Sagaste Bernal Carlos Alfonso**. Cálculo energético en la extracción de aceite esencial de eucalipto. Número de registro 03-2015-101510163600-01. Fecha de registro: 22 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos Alberto, García González Conrado, León Valdez José Ángel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, **Sagaste Bernal Carlos Alfonso**, Vázquez Espinosa Ana María. Cotton stalks for power generation. Número de registro 03-2015-100110270000-01. Fecha de registro: 7 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

Ayala Bautista José Ramón, Coronado Ortega Marcos A., Flores Zamora Marco Antonio, García González Conrado, León Valdez José Ángel, Montero Alpírez Gisela, Pérez Pelayo Laura Janet, **Sagaste Bernal Carlos Alfonso**, Vázquez Espinosa Ana María. Power generaton from wheat straw

---

in Mexico. Número de registro 03-2015-100110292200-01. Fecha de registro: 7 octubre 2015. Rama: Compilación de datos (Base de datos).

### **Trabajos en congresos**

José Ángel León Valdez, Gisela Montero Alpírez, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González, José Ramón Ayala Bautista, **Carlos Alfonso Sagaste Bernal**, Ricardo Torres Ramos. Aprovechamiento de energía solar para la producción de biodiesel en condiciones supercríticas. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016. ISBN Pendiente

José Ramón Ayala Bautista, Gisela Montero Alpírez, Héctor Enrique Campbell Ramírez, **Carlos Alfonso Sagaste Bernal**, José Ángel León Valdez, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González y Ricardo Torres Ramos. Aprovechamiento de los residuos de cáscara de naranja para la obtención de azúcares. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016.

**Carlos Alfonso Sagaste Bernal**, Velizar Gochev, Marcos Alberto Coronado Ortega, Conrado García González, José Ángel León Valdez, José Ramón Ayala Bautista y Ricardo Torres Ramos. Actividad antimicrobiana de extractos de plantas nativas del valle de Mexicali, México. XXXVII Encuentro Nacional del AMIDIQ, Puerto Vallarta México del 3 al 6 de mayo del 2016.

Article

# Creosote Bush (*Larrea tridentata*) Extract Assessment as a Green Antioxidant for Biodiesel

Carlos A. Sagaste <sup>1</sup>, Gisela Montero <sup>1,\*</sup>, Marcos A. Coronado <sup>1</sup>, José R. Ayala <sup>1</sup>, José Á. León <sup>1</sup>, Conrado García <sup>1</sup>, Benjamín A. Rojano <sup>2</sup>, Stephania Rosales <sup>2</sup> and Daniela G. Montes <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez, Insurgentes Este, 21280 Mexicali, Mexico; carlos.sagaste@uabc.edu.mx (C.A.S.); marcos.coronado@uabc.edu.mx (M.A.C.); ramon.ayala@uabc.edu.mx (J.R.A.); jose.leon30@uabc.edu.mx (J.Á.L.); cnrdgarcia@uabc.edu.mx (C.G.); dmontes35@uabc.edu.mx (D.G.M.)

<sup>2</sup> Universidad Nacional de Colombia-Medellín, Facultad de Ciencias, Laboratorio Ciencias de los Alimentos, Calle 59 no. 63-20, 050034 Medellín, Colombia; brojano@unal.edu.co (B.A.R.); srosalesd@unal.edu.co (S.R.)

\* Correspondence: gmontero@uabc.edu.mx; Tel: +52-686-566-4150

Received: 29 March 2019; Accepted: 25 April 2019; Published: 8 May 2019



**Abstract:** In this work, the antioxidant properties of methanolic extract of *Larrea tridentata* were assessed through the free radical scavenging method, ferric reducing antioxidant power and oxygen radical absorbance capacity. The phenolic acids content in the extract was quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC) and the total phenol content by the Folin–Ciocalteu method. The extract was used as an antioxidant in biodiesel from canola oil composed mostly by fatty acid methyl esters identified and quantified by gas chromatography-mass spectrophotometry (GC-MS). The performance of the extract as an antioxidant was assessed by the oxidative stability index (OSI) with a Rancimat equipment at 100, 110, 120 and 130 °C. Additionally, the change of the peroxide value (PV) and the higher heating value under conditions of oxidative stress at 100 °C and air injection were measured. The antioxidant capacity of the extract reached 50,000 TAEC (micromole of Trolox antioxidant equivalent capacity per gram). The biodiesel was constituted by more than 70% of unsaturated fatty acid methyl esters (FAME), mainly methyl oleate. The time needed to reach a PV of 100 meqO<sub>2</sub>/kg was almost four times longer with an antioxidant concentration of 250 mg/L than the blank. The biodiesel showed an OSI time of 1.25 h at 110 °C, while it increased to 8.8, 15.89 and 32.27 h with the antioxidant at concentrations of 250, 500 and 1000 mg/L, respectively. The methanolic *Larrea tridentata* extract proved to have an antioxidant capacity and it is a green antioxidant in biodiesel to increase its oxidative stability. According to the results obtained, the *L. tridentata* methanolic extract is an alternative to the commercial synthetic antioxidants used in biodiesel nowadays.

**Keywords:** biodiesel; oxidative stability; *Larrea tridentata*; green antioxidant; green chemistry; biofuels

## 1. Introduction

In the search for alternatives to fossil fuels, humankind has chanced upon different as well as profitable and efficient options. This search is composed of economic, environmental and technical parts; however, the most urgent one is the immediate necessity of reducing the emission of greenhouse gases. Biofuels have been some of the most utilized alternatives to oil by-products.

Biofuels can be found in solid, liquid or gas form. Biodiesel is one of the most used liquid biofuels. It is a fuel composed of fatty acid alkyl esters mix, typically methyl (FAME) or ethyl esters. It is obtained from transesterification of fatty acids with short-chain alcohols in the presence of a catalyst, (usually an alkaline), with glycerol as a by-product.

Research Article

## Renewable Energy Integration: Economic Assessment of Solar Energy to Produce Biodiesel at Supercritical Conditions

José A. León <sup>1,2</sup>, Gisela Montero <sup>1</sup>, Marcos A. Coronado <sup>1</sup>, Conrado García,<sup>1</sup>  
Héctor E. Campbell <sup>1</sup>, José R. Ayala <sup>1,2</sup>, Daniela Montes <sup>1</sup> and Carlos A. Sagaste <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, 21280 Mexicali, BC, Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Campus Mexicali, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, 21280 Mexicali, BC, Mexico

Correspondence should be addressed to Gisela Montero; [gmontero@uabc.edu.mx](mailto:gmontero@uabc.edu.mx)

Received 21 March 2018; Accepted 5 July 2018; Published 22 July 2018

Academic Editor: Juan M. Coronado

Copyright © 2018 José A. León et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

In recent years, research on noncatalytic methods for biodiesel production has increased, mainly processes under supercritical conditions that allow the processing of waste vegetable oils (WVO) without the need to use catalysts, where the absence of catalyst simplifies the processes of purification of biodiesel. The high consumption of alcohol and energy to maintain the appropriate conditions of pressure and temperature of the reaction has turned the processes of supercritical conditions into an unfeasible method. However, the stages of biodiesel purification and methanol recovery are more straightforward, allowing the reduction of the total energy consumption by 25% compared to alkaline methods. Therefore, the present work describes a study through Aspen Plus® of the production of biodiesel by a process in supercritical conditions with WVO as raw material. Also, a solar collector arrangement was structured using the TRNSYS® simulator to supply energy to the process. To evaluate the economic feasibility of the proposed process, the installation of a pilot plant in Mexicali, Baja California, was considered. The internal rate of return (IRR) and the net present value (NPV) were determined for ten-year period. The planned system allows supplying solar energy, 69.5% of the energy required by the process, thus reducing the burning of fossil fuels and the operation cost. Despite the additional investment cost, for the solar collectors, the process manages to maintain a competitive production cost of USD 0.778/l of biodiesel. With an IRR of 31.7%, the investment is recovered before the fifth year of operation. The integration and implementation of clean technologies are vital in the development of the biofuels.

### 1. Introduction

Increasing human demand for energy from fossil fuels has generated important environmental consequences worldwide. In several countries, programs have been implemented to mix fossil fuels with biofuels to reduce dependence on fossil fuels and to obtain environmental benefits, including mitigation of climate change. One of the most promising renewable fuels as an alternative to diesel is biodiesel, which consists of a mixture of monoalkyl esters of long-chain fatty acids derived from renewable lipids such as vegetable oils or animal fats [1].

Biodiesel is a biofuel that presents a sustainable alternative to the use of fossil fuels because it can be produced from

renewable resources and its implementation in diesel engines does not require significant modifications. However, the costs of producing biofuels and energy consumption have been the primary obstacles in its industrialization and commercialization, and this has led to the investigation of various raw materials, reaction media, and designs in biodiesel production processes, seeking to increase yields and make energy consumption more efficient. All of this contributes to achieving competitive production costs and increasing the inclusion of biodiesel in the market. Using waste vegetable oils to obtain biodiesel can reduce the cost of production from 60% to 90% [2].

Waste vegetable oils (WVO) are considered the most promising source material for biodiesel production despite

## Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America

José R. Ayala, Gisela Montero\*, Héctor E. Campbell, Conrado García,  
Marcos A. Coronado, José A. León, Carlos A. Sagaste and Laura J. Pérez  
Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Baja California, México

Received 22 December 2016; accepted in revised form 29 June 2017

**Abstract:** The food industry is growing significantly every year. Annually, large quantities of fruits and vegetables are grown to meet the population demand. Among them, the orange (*Citrus sinensis*) production was 70.45 Mt in 2013. After consumption, the remaining orange peel is considered as a waste. From an economic and environmental perspective, the extraction of orange essential oil is a high value-added option for the valorization and use of the orange peel. Therefore, the objective of this study was to determine the experimental conditions where the maximum yield of essential oil of orange peel is obtained by applying a factorial design. The most relevant extraction process factors studied were the grinding time and the operating time. The characterization of the essential oil included FT-IR, GC-FID, high heating value determination and TG analysis. For the processed orange peel, the high heating value was measured, and the SEM-EDS analyses were performed. The maximum experimental yield was achieved with 500 cm<sup>3</sup> of solvent, 50 min of extraction time and 2 min of grinding time. The results obtained at these conditions were: a yield of essential oil of 5.23 % v/w, with a concentration of 74.43 % of limonene, 4.27 % of p-myrcene, 3.26 % of sabinene, 1.54 % of  $\beta$ -pinene, and 1.54 % of linalool. The high heating value of essential oil was 44.25 MJ/kg, and for orange peel was 15.82 MJ/kg. The orange peel elemental composition analysis showed 24.1 % oxygen and 73.51 % carbon.

**Key words:** *Citrus sinensis*, orange essential oil, factorial design, heating value, SEM analysis.

### Introduction

#### Worldwide orange production

The orange (*Citrus sinensis*) is a very common and highly consumed crop. It is part of the citrus family, and it is one of the highest worldwide crops produced. According to the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), in 2012, world production of orange, lemon and grapefruit was 95.09 Mt<sup>1</sup>. The production of concentrate for the juice industry is one of the primary applications. The orange peel is a part of the residual generated by the processing of citrus. The number of residuals is estimated at 15.56 Mt per year<sup>2</sup>.

More than 50 % of the world orange produc-

tion is generated in the American continent, where Mexico makes a significant contribution<sup>1</sup>. The Mexican orange production was 4.41 Mt in 2013, which represents 6.17 % of the worldwide orange production<sup>1,3</sup>. Figure 1 displays the worldwide citrus production and the Mexican one.

Mexico accounts for 5.03 % of the world grapefruit production and 14.03 % of the lime-lemon global production<sup>1,3</sup>. In Mexico, the citrus waste generation is distributed by 740,000 t of orange, 70,000 t of grapefruit, and 360,000 t of lemon and lime. These residues can be used for livestock feed and generation of value-added products<sup>4,5</sup>, such as essential oils.

\*Corresponding author (Gisela Montero)  
E-mail: <gmontero@uabc.edu.mx >



## Valorization of Eucalyptus Leaves by Essential Oil Extraction as an Added Value Product in Mexico

Conrado García<sup>1</sup> · Gisela Montero<sup>1</sup> · Marcos A. Coronado<sup>1</sup> · Benjamín Valdez<sup>1</sup> · Margarita Stoytcheva<sup>1</sup> · Navor Rosas<sup>1</sup> · Ricardo Torres<sup>1</sup> · Carlos A. Sagaste<sup>1</sup>

Received: 18 March 2016 / Accepted: 8 September 2016 / Published online: 22 September 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** The eucalyptus leaves generated by the forestry plantations in Mexico represent a neglected biomass residual resource that has a potential for the extraction of essential oil and would allow achieving economic incomes, as well as employment in the forestry sector. Its revalorization as raw material to extract essential oil constitutes a sustainable method that adds it value. Likewise, it contributes to the reduction of national essential oil imports, which in 2003–2014 were in average 349 tons per year and had a price of 19.60 dollars/kg in 2014. In this study, the results of an essential oil extractor operation by applying the water steam distillation technique are presented with the goal of determining in which conditions is obtained the higher yield. Therefore, an experiments factorial design was developed. The influence of the next factors on the yield of the essential oil extracted were studied: steam pressure, operation time and particle size. The higher yield was 0.52 % m/m, an operation time of 80 min, saturated steam at 30 psi and a whole eucalyptus leaf. The eucalyptus essential oil was analyzed by FT-IR spectroscopy, where the 1,8 cineol was identified as the compound with the highest proportion. Besides, to characterize the eucalyptus leaves and the essential oil, it was made an analysis of X-Ray Fluorescence, refractometry, Higher Heating Value determination, Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis. According to the results, the

processing of 20 % of eucalyptus leaves in Mexico satisfies to 1.45 times the eucalyptus essential oil internal demand.

**Keywords** Eucalyptus leaves · Essential oil · 1,8 cineol · Biomass valorization · Steam distillation

### Introduction

The biomass remnants of the agricultural, industrial, livestock, forestry activities, and in general of any type, which are developed to satisfy the human necessities, are considered invaluable or useless. For this reason, they are commonly classified as wastes. This habit can be modified since they constitute a potential source of raw material for its transformation into added value products.

Currently, the residual agricultural and forestry biomass is limited to a few options, such as food for cattle and incorporation as a soil enricher. However, they are not economically viable, so open burning in situ is chosen. Such is the case of Mexico foresters, whose common practice is the wastes burning once pruning or harvesting are done, for it reduces the wastes disposal costs and also avoids the pests and diseases spread in crop.

### Eucalyptus Crop in Mexico

Among the diverse forestry commercial plantations that are developed in Mexico, eucalyptus is the main cropped timber species, with a surface of 32,451 ha. It represents 18.31 % of the total surface of commercial forestry plantations in the period 2000–2014 [1]. This crop can be found distributed in different states, as shown in Table 1. 61.5 % of eucalyptus plantations are located in the Southwest region of Mexico, in the states of Tabasco, Oaxaca and Veracruz (Fig. 1).

✉ Gisela Montero  
gmontero@uabc.edu.mx

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, 21280 Mexicali, Baja California, México



# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

**TITULO:** SIMULACION DE UN SISTEMA DE ALMACENAMIENTO DE ENERGIA  
TERMOSOLAR PARA UN PROCESO DE PRODUCCION DE BIODIESEL

**RAMA:** COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

**TITULARES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

03-2015-101510175400-01

Página 1 de 2



# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

**TITULO:** CALCULO ENERGETICO EN LA EXTRACCION DE ACEITE ESENCIAL DE EUCALIPTO

**RAMA:** COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

**TITULARES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

03-2015-101510163600-01

Página 1 de 2

**SEP**  
SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



**INDAUTOR**  
Instituto Nacional del Derecho de Autor

*[Firma manuscrita]*



# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO  
VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA

**TITULO:** COTTON STALKS FOR POWER GENERATION

**RAMA:** COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

**TITULARES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO  
VAZQUEZ ESPINOZA ANA MARIA

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracciones I, II y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

03-2015-100110270000-01

Página 1 de 2

SEP

SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA



INDAUTOR  
Instituto Nacional del Derecho de Autor

cl  
2015

# CERTIFICADO

## Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

**AUTORES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

**TITULO:** ASPECTOS INVOLUCRADOS EN LA ELABORACION DE UNA PLANEACION  
ENERGETICA

**RAMA:** COMPILACION DE DATOS (BASE DE DATOS)

**TITULARES:** AYALA BAUTISTA JOSE RAMON  
CORONADO ORTEGA MARCOS A.  
GARCIA GONZALEZ CONRADO  
LEON VALDEZ JOSE ANGEL  
MONTERO ALPIREZ GISELA  
PEREZ PELAYO LAURA JANET  
SAGASTE BERNAL CARLOS ALFONSO

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I de la Ley Federal del Derecho de Autor, el presente certificado no ampara: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 107 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las bases de datos o de otros materiales legibles por medio de máquinas o en otra forma, que por razones de selección y disposición de su contenido constituyan creaciones intelectuales, quedarán protegidas como compilaciones. Dicha protección no se extenderá a los datos y materiales en sí mismos.

Con fundamento en el artículo 13 último párrafo de la Ley Federal del Derecho de Autor, las obras que por analogía puedan considerarse obras literarias o artísticas se incluirán en la rama que les sea más afín a su naturaleza.

Con fundamento en el artículo 237 de la Ley Federal del Derecho de Autor, los afectados por los actos y resoluciones emitidos por el Instituto que pongan fin a un procedimiento administrativo, a una instancia o resuelvan un expediente, podrán interponer recurso de revisión en los términos de la Ley Federal del Procedimiento Administrativo.

Con fundamento en el artículo 9 fracción I del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, corresponde al Director del Registro del Derecho de Autor expedir los certificados de registro de las obras que establece la Ley y su Reglamento, así como determinar la rama en que deberán registrarse las obras que por su analogía puedan considerarse literarias o artísticas.

03-2015-102112522000-01

Página 1 de 2





Medellín, 05 de abril de 2018

**Dra. GISELA MONTERO ALPÍREZ**

Directora  
Instituto de Ingeniería UABC  
Baja California, México

Apreciada directora,

En nombre del grupo de Investigación “Química de los Productos Naturales y los Alimentos” adscrito a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, hago constar que el estudiante **CARLOS ALFONSO SAGASTE BERNAL** cumplió a cabalidad y de forma responsable los objetivos de la pasantía de investigación que se realizó en el laboratorio Ciencia de los Alimentos durante los días 19 de febrero y el 5 de abril de 2018.

Las actividades realizadas por el Estudiante fueron las siguientes:

- ✓ Capacitación en las metodologías analíticas para determinar la actividad anti-oxidante por fotolorimetría: DPPH, ABTS y FRAP.
- ✓ Capacitación en la metodología analítica para determinar la capacidad antioxidante por fluorescencia: ORAC.
- ✓ Capacitación en la metodología analítica para determinar el contenido de fenoles totales.
- ✓ Evaluación de la actividad antioxidante y contenido de fenoles totales de extractos vegetales.
- ✓ Evaluación de la actividad antioxidante de aceites esenciales.
- ✓ Preparación de biodiesel.
- ✓ Determinación de los efectos de extractos y aceites esenciales sobre la estabilidad oxidativa de biodiesel: Ensayo acelerado AOM.
- ✓ Medición de parámetros oxidativos en el aceite: Valor de Peróxido y Valor de Anisidina.
- ✓ Análisis por cromatografía de gases acoplada a detector de masas (GC-MS), del biodiesel.
- ✓ Presentación y discusión de los resultados en seminario.

Estimo que el aprendizaje del Sr. Sagaste en nuestro grupo será un aporte a su formación como investigador y al desarrollo de su tesis de postgrado, además de fortalecer las alianzas de colaboración con otros grupos de investigación y la Universidad Autónoma de Baja California de México.

Cordialmente,



MSc. Ph.D Benjamín Alberto Rojano  
Profesor Titular  
Escuela de Química  
Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín  
Correo: [brojano@unal.edu.co](mailto:brojano@unal.edu.co)



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**AMIDIQ**

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

## Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

### RECONOCIMIENTO

a:

JOSÉ ÁNGEL LEÓN VALDEZ, GISELA MONTERO ALPÍREZ, MARCOS ALBERTO  
CORONADO ORTEGA, CONRADO GARCÍA GONZÁLEZ, JOSÉ RAMÓN AYALA BAUTISTA,  
CARLOS ALFONSO SAGASTE BERNAL Y RICARDO TORRES RAMOS

**Por la presentación del trabajo:**

APROVECHAMIENTO DE ENERGÍA SOLAR PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL  
EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Título: Quetzalcóatl

Diseño: Aurelio Agustín Rojas Robledo, Pintor

Ejecución: Raúl Solís Medina, Escultor

Colaboradores: Macedonio López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dulce María Elizabeth Contreras Orduña, Alejandro Lemus Ortiz

Fecha: 24 de Agosto de 2015

Mural ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

### XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016

  
Dr. Mauricio Sales Cruz  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

  
Dr. Pedro Alberto Quintana Hernandez  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO





TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**AMIDIQ**

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

## Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

### RECONOCIMIENTO

a:

JOSÉ RAMÓN AYALA BAUTISTA, GISELA MONTERO ALPIREZ, HÉCTOR ENRIQUE CAMPBELL RAMÍREZ, CARLOS ALFONSO SAGASTE BERNAL, JOSÉ ANGEL LEÓN VALDEZ, MARCOS ALBERTO CORONADO ORTEGA, CONRADO GARCÍA GONZÁLEZ Y RICARDO TORRES RAMOS

**Por la presentación del trabajo:**

APROVECHAMIENTO DE LOS RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA PARA LA OBTENCIÓN DE AZÚCARES

Título: Quetzalcóatl

Diseño: Aurelio Agustín Rojas Robledo, Pintor

Ejecución: Raúl Solís Medina, Escultor

Colaboradores: Macedonio López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dulce María Elizabeth Contreras Orduña, Alejandro Lemus Ortiz

Fecha: 24 de Agosto de 2015

Mural ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

### XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016

**Dr. Mauricio Sales Cruz**  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

**Dr. Pedro Alberto Quintana Hernandez**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

**Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia**  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO





TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**AMIDIQ**

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

## Nuevas tecnologías y tendencias en la Ingeniería Química

Otorga el presente

# RECONOCIMIENTO

a:

CARLOS ALFONSO SAGASTE BERNAL, VELIZAR GOCHEV, MARCOS ALBERTO  
CORONADO ORTEGA, CONRADO GARCÍA GONZÁLEZ, JOSÉ ÁNGEL LEÓN  
VALDEZ, JOSÉ RAMÓN AYALA BAUTISTA Y RICARDO TORRES RAMOS

**Por la presentación del trabajo:**

ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA DE EXTRACTOS DE PLANTAS NATIVAS DEL VALLE  
DE MEXICALI, MÉXICO

Título: Quetzalcóatl

Diseño: Aurelio Agustín Rojas Robledo, Pintor

Ejecución, Raúl Solís Medina, Escultor

Colaboradores: Macedonio López, Beatriz Adriana Rodríguez Andrade, Cecilia Rangel Mexicano, Dulce María Elizabeth Contreras Orduña, Alejandro Lemus Ortiz


Fecha: 24 de Agosto de 2015

Mural ubicado en la Unidad de Convivencia Estudiantil del Campus II del Instituto Tecnológico de Celaya

## XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ

Puerto Vallarta, Jalisco, México, del 3 al 6 de mayo de 2016

  
Dr. Mauricio Sales Cruz  
PRESIDENTE DE AMIDIQ

  
Dr. Pedro Alberto Quintana Hernandez  
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR

  
Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia  
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO