



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

**“DESARROLLO BIOTECNOLÓGICO DE BIOLUBRICANTES A PARTIR DE  
GRASA DE POLLO”**

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

M.C. Maritza del Carmen Hernández Cruz

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. ROCÍO MEZA GORDILLO

CO-DIRECTORA:

DRA. ZAIRA JULIETA DOMÍNGUEZ ESQUIVEL

**TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS.**

**FEBRERO 2020**

## RESUMEN

El presente proyecto se refiere a la obtención de biolubricantes a partir de grasa de pollo mediante transesterificación con trimetilolpropano y epoxidación de la grasa. El estudio se dividió en 2 etapas: En la primera se establecieron las condiciones óptimas de operación mediante el uso de diseños estadísticos de superficie de respuesta de tipo Box-Behnken teniendo como variable de respuesta el rendimiento de cada reacción. Para la reacción de transesterificación con trimetilolpropano (TMP) las condiciones óptimas fueron: 160°C, 3.87 moles de ésteres metílicos de grasa de pollo (EMGP): 1 mol de TMP y 0.5% de catalizador (metóxido de sodio al 30%), obteniéndose 73% de conversión de EMGP. En el caso de la epoxidación, se obtuvo 94% de conversión de dobles enlaces a epóxidos a 67°C, 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.0 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.51% de ácido acético. En la segunda etapa, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los productos de las reacciones en términos de su viscosidad, índice de viscosidad, punto de fusión, estabilidad a la oxidación, así como sus propiedades reológicas y tribológicas. De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas obtenidas de los productos, con la transesterificación se disminuyó el punto de fluidez y con la epoxidación se aumentó la viscosidad y la estabilidad oxidativa, en comparación con la materia prima. Las propiedades reológicas indican que los productos son fluidos de tipo newtoniano, y ambos presentan lubricidad del régimen mixto. Por lo tanto, el producto de la transesterificación corresponde a lubricantes ISO-VG10 y el producto de la epoxidación al tipo ISO-VG100. Por último, se determinó la biodegradabilidad de los productos de acuerdo con la norma 2005/360/CE y los resultados mostraron que los ésteres de trimetilolpropano y la grasa epoxidada son biodegradables ya que presentaron un índice de biodegradabilidad de 60%.

**PALABRAS CLAVE:** Transesterificación, epoxidación, viscosidad, biodegradabilidad, biolubricante.

## ABSTRACT

This project is about obtaining biolubricants from chicken fat by transesterification with trimethylolpropane and epoxidation of the fat. The study was divided into 2 stages: In the first stage, the optimal operating conditions were established through the use of statistical response surface designs of the Box-Behnken type having as response variable the performance of each reaction. For the transesterification reaction with trimethylolpropane (TMP) the optimal conditions were 160°C, 3.87 moles of chicken fat methyl esters (CFME) with 1 mole of TMP and 0.5% catalyst (30% sodium methoxide), obtaining 73% conversion of CFME. In the case of epoxidation, 94% conversion of double bonds to epoxides was obtained at 67°C, 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.0 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 0.51% acetic acid. In the second stage, the physicochemical characterization of the reaction products was carried out in terms of their viscosity, viscosity index, pour point, oxidation stability, rheological and tribological properties. According to the physicochemical properties obtained from the products, with the transesterification, the pour point was reduced, and with the epoxidation, the viscosity and oxidative stability were increased, compared to raw material. The rheological properties indicate that the products are Newtonian type fluids, and have lubricity of the mixed regime. Therefore, the transesterification product corresponds to ISO-VG10 lubricants and the epoxidation product to the ISO-VG100. Finally, the biodegradability of the products was determined in accordance with the 2005/360/CE standard and the results showed that the trimethylolpropane esters and the epoxidated fat are biodegradable since they had a biodegradability index of 60%.

**KEYWORDS:** Transesterification, epoxidation, viscosity, biodegradability, biolubricant.

## ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE CUADROS</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	3
2.1 Fuentes de materia prima para la producción de lubricantes .....	3
2.2 Grasa de pollo .....	5
2.3 Métodos de modificación química en aceites naturales para obtención de biolubricantes .....	5
2.3.1 Esterificación/transesterificación .....	7
2.3.2 Epoxidación .....	8
2.4 Propiedades de un lubricante .....	10
2.5 Biodegradabilidad .....	11
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	13
<b>4. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS</b> .....	14
4.1 Objetivo general .....	14
4.2 Objetivos específicos .....	14
<b>5. METODOLOGÍA</b> .....	15
5.1 Obtención de materia prima .....	15
5.2 Reacción de transesterificación .....	15
5.2.1 Síntesis de ésteres metílicos de grasa de pollo (EMGP) .....	15
5.2.2 Síntesis de ésteres de trimetilolpropano (ETMP) .....	15
5.2.3 Diseño experimental para evaluar la transesterificación de grasa de pollo ...	16
5.2.4 Análisis del producto de transesterificación .....	17
5.3 Reacción de epoxidación .....	18
5.3.1 Diseño experimental de la reacción de epoxidación .....	19
5.3.2 Análisis del producto de epoxidación .....	20
5.3.2.1 Análisis espectroscópico infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ..	20

5.3.2.2 Índice de yodo .....	20
5.3.2.3 Concentración de oxígeno de epóxido .....	20
5.3.2.4 Resonancia magnética nuclear .....	21
5.4 Viscosidad cinemática (ASTM D445) e índice de viscosidad (ASTM D2270).	21
5.5 Estabilidad oxidativa (EN 14112) .....	22
5.6 Punto de fusión (NMX-F-114-SCFI-2011) .....	22
5.7 Análisis reológico .....	22
5.8 Análisis tribológico .....	22
5.9 Biodegradabilidad .....	22
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>24</b>
6.1 Obtención y caracterización de la materia prima .....	24
6.2 Transesterificación .....	25
6.2.1 Optimización de las condiciones de reacción de transesterificación con TMP.	34
6.2.2 Propiedades físicas del producto de reacción obtenido en condiciones óptimas .....	36
6.3 Epoxidación .....	38
6.3.1 Elección del catalizador .....	38
6.3.2 Determinación del tiempo total de reacción .....	41
6.3.3 Diseño experimental de epoxidación .....	42
6.3.4 Optimización de las condiciones de reacción de epoxidación de grasa de pollo purificada con ácido peracético .....	50
6.3.5 Propiedades fisicoquímicas del producto obtenido en condiciones óptimas ..	60
6.4 Propiedades reológicas y tribológicas de los productos de transesterificación con TMP y epoxidación obtenidos en condiciones óptimas de la grasa de pollo purificada .....	63
6.4.1 Características reológicas .....	64
6.4.2 Caracterización tribológica .....	67
6.5 Biodegradabilidad .....	71
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	<b>74</b>

<b>8. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS .....</b>	<b>75</b>
<b>9. REFERENCIAS .....</b>	<b>76</b>

<b>ÍNDICE DE CUADROS</b>	<b>Página</b>
Cuadro 1. Variables independientes y niveles para la reacción de transesterificación .....	17
Cuadro 2. Variables independientes y niveles del diseño Box-Behnken para la transesterificación de grasa de pollo con TMP .....	17
Cuadro 3. Variables independientes y sus niveles en el diseño Box-Behnken para la epoxidación de grasa de pollo .....	19
Cuadro 4. Comparación de medias de cada factor y nivel estudiado con relación al porcentaje de conversión en la transesterificación con TMP .....	26
Cuadro 5. Comparación de medias del porcentaje de conversión de EMGP bajo el diseño Box-Behnken .....	29
Cuadro 6. Caracterización de la materia prima, producto de reacción y otros biolubricantes .....	36
Cuadro 7. Efecto del catalizador en la conversión de dobles enlaces de la grasa de pollo purificada .....	39
Cuadro 8. Índice de yodo y conversión de dobles enlaces de la reacción de epoxidación de la grasa de pollo purificada .....	41
Cuadro 9. Resultados predichos por la ecuación del modelo contra los obtenidos en forma experimental .....	52
Cuadro 10. Asignación de estructuras de acuerdo con sus desplazamientos químicos por medio de resonancia magnética nuclear ( <sup>1</sup> H-RMN)..	54
Cuadro 11. Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo purificada, producto de reacción óptima y otros autores .....	62
Cuadro 12. Productos de reacción a las que se les determinó sus características reológicas y tribológicas .....	63
Cuadro 13. Propiedades reológicas de la grasa de pollo purificada y productos óptimos de reacción bajo el modelo de ley de potencia.	67
Cuadro 14. Comparación de los valores del coeficiente de fricción de los productos de reacción con aceites vegetal y mineral .....	71

Cuadro 15. Demanda teórica de oxígeno (DTO) de los fluidos calculados mediante análisis elemental (anализador C, H, N) .....	72
Cuadro 16. Porcentajes de biodegradabilidad de los productos de reacción y grasa de pollo purificada .....	72



<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>Página</b>
Figura 1. a) Molécula de triglicérido, b) Esquema de adsorción monomolecular de los triglicéridos de aceites naturales sobre una superficie metálica (Syahir <i>et al.</i> , 2017).....	4
Figura 2. Estructura que muestra los segmentos moleculares vulnerables a la degradación química (Bart <i>et al.</i> , 2013) .....	6
Figura 3. Reacción de epoxidación .....	8
Figura 4. Perfil de ácidos grasos en grasa de pollo purificada .....	25
Figura 5. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la temperatura, relación molar y catalizador en la primera reacción de transesterificación con TMP.....	25
Figura 6. Efecto de tres presiones de vacío en el porcentaje de conversión de ésteres metílicos de grasa de pollo .....	28
Figura 7. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la temperatura, relación molar y catalizador en la reacción de transesterificación con TMP .....	30
Figura 8. Gráfico de efectos principales de la concentración de catalizador en el porcentaje de conversión de ésteres metílicos a ésteres de TMP .....	31
Figura 9. Cromatograma obtenido mediante HPLC del producto de reacción donde se observa la presencia de señales que corresponden a ácidos grasos libres que no se encontraban en la materia prima .....	32
Figura 10. Gráfico de medias del efecto de la concentración en la transesterificación con TMP de EMGP .....	33
Figura 11. Gráfico de interacción de temperatura - relación molar en el porcentaje de conversión de EMGP a ésteres de TMP .....	34

Figura 12. Gráfico de superficie de respuesta para el porcentaje de conversión de EMGP que muestra los efectos combinados de temperatura y relación molar (tiempo de reacción – 8h; catalizador – 0.5 % p/p) .....	35
Figura 13. Cromatograma obtenido mediante HPLC donde se muestran las diferentes señales que corresponden a las probables moléculas presentes en el producto de reacción de transesterificación con TMP de EMGP .....	37
Figura 14. Espectro de FTIR de grasa de pollo purificada (morado) y producto de reacción de epoxidación catalizada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (rojo) y producto de epoxidación catalizada con Amberlite (verde) .....	40
Figura 15. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la cantidad de temperatura (A), concentración de catalizador (B), peróxido de hidrógeno (C) y ácido acético (D) en la conversión de dobles enlaces de la grasa de pollo purificada .....	42
Figura 16. Etapas de la formación de ácido peracético a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno usando ácido como catalizador (fuente: Zhao <i>et al.</i> , 2007) .....	43
Figura 17. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la cantidad de temperatura (A), concentración de catalizador (B), peróxido de hidrógeno (C) y ácido acético (D) en el rendimiento de epóxidos de la grasa de pollo purificada .....	45
Figura 18. Hidrólisis del ácido peroxiacético (fuente: Zhao <i>et al.</i> , 2007)...	45
Figura 19. Productos secundarios derivados de la apertura del anillo oxirano. (fuente Sinadinovic-Fišera <i>et al.</i> , 2001) .....	46
Figura 20. Gráfico de medias del efecto del ácido acético en la conversión a epóxidos de grasa de pollo purificada .....	47

Figura 21. Gráfico de medias del efecto de la temperatura en la conversión de dobles enlaces (a) y conversión a epóxidos (b) de grasa de pollo purificada .....	47
Figura 22. Espectros de FTIR de nueve reacciones con formación de subproductos con grupo funcional (-OH) a temperaturas de 70 y 80°C y de 1 a 1.5 mol de ácido acético .....	49
Figura 23. Principales reacciones de epoxidación <i>in situ</i> del ácido peracético (reacción I), formación de epóxido (reacción II) y la reacción secundaria predominante de la apertura del epóxido (fuente: Janković <i>et al.</i> , 2014) .....	50
Figura 24. Optimización de condiciones de reacción para maximizar la conversión de dobles enlaces y contenido de epóxido en grasa de pollo purificada (tiempo de reacción: 6h; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2 moles; ácido acético: 0.55% p/p) .....	51
Figura 25. Espectros de FTIR de grasa de pollo purificada (azul) y producto de reacción (rojo) bajo las condiciones óptimas a 60°C, 1.0% de catalizador (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), 2.0 mol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y 0.54% de ácido acético .....	53
Figura 26. Asignación de señales de <sup>1</sup> H-RMN de la grasa de pollo .....	55
Figura 27. Comparación de espectros de <sup>1</sup> H – RMN de grasa de pollo purificada (a) con el producto de epoxidación óptimo (b) donde se muestra las señales correspondientes al epóxido .....	56
Figura 28. Comparación de espectros de <sup>13</sup> C – RMN de grasa de pollo purificada (a) con el epóxido óptimo (b) donde se muestran las señales correspondientes al epóxido formado por la reacción de dobles enlaces .....	58
Figura 29. Comparación de espectros de <sup>1</sup> H – RMN con integración del producto de epoxidación de aceite de soya comercial (a) y el producto óptimo obtenido a partir de grasa de pollo purificada (b) .....	59

Figura 30. Estructura propuesta para el epóxido de aceite de soya comercial (a) y (b) epóxido de grasa de pollo purificada, señalando los protones correspondientes a epóxidos y diepóxidos .....	60
Figura 31. Espectro de FTIR de grasa de pollo purificada (a), Epóxido de grasa de pollo purificada (b), apertura del epóxido de grasa de pollo (c) .....	61
Figura 32. Comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de deformación en el producto de epoxidación de grasa pollo purificada (a), transesterificación con TMP de EMGP (b) comparada con la materia prima y lubricante mineral a 25°C ...	65
Figura 33. Coeficiente de fricción del aceite mineral y grasa de pollo purificada comparada con el producto de epoxidación (a) y transesterificación (b) en función del tiempo [s]. Las pruebas se realizaron a 2N a una velocidad de 1200 rpm a 40°C .....	69

## 1. INTRODUCCIÓN

El agotamiento gradual del petróleo y la actual crisis ambiental han suscitado una preocupación generalizada en todo el mundo. Por lo que se han tomado varias medidas para frenar estas amenazas inminentes, incluido el desarrollo de sistemas de energía verde y la utilización de recursos renovables como alternativa potencial a los productos basados en minerales (Bart *et al.*, 2013). Uno de estos son los lubricantes y se utiliza en la maquinaria mecánica de trabajo para reducir la fricción y desgaste de las piezas que lo componen. Sin embargo, este debe ser sustituido por lubricante nuevo después de un periodo de uso, y se estima que el 50% de todos los lubricantes que se venden en el mundo termina en el medio ambiente, por medios que incluyen evaporación, fugas y derrames, esto conlleva a las principales preocupaciones con respecto a la contaminación, ya que un kilogramo de lubricante mineral es capaz de contaminar un millón de litros de agua y es cancerígeno. Además, de que la naturaleza tóxica de los lubricantes minerales puede causar muchos efectos adversos en la salud humana (Mehdi *et al.*, 2019).

Por lo tanto, la industria a nivel mundial demanda productos generados a partir de materias primas renovables y biodegradables que cumplan con las características de funcionalidad, que sean tecnológicamente eficaces y competitivos (Gawrilow, 2004; Metzger y Bornscheuer, 2006). Por lo tanto, una alternativa para los lubricantes minerales son los biolubricantes y se refiere a todos los lubricantes derivados de materias primas de base biológica, es decir, aceites vegetales, grasas animales o cualquier otro hidrocarburo ambientalmente benigno (Syahir *et al.*, 2017). Sin embargo, la aceptación del consumidor de un lubricante a base de aceites vegetales o animales requiere la superación de algunos inconvenientes, en particular, inestabilidades térmica y oxidativa, y rangos de viscosidad limitada, que impiden su uso en condiciones extremas (Salimon *et al.*, 2010).

Los enfoques para corregir estas propiedades limitadas son el desarrollo de nuevos cultivos que generen aceites vegetales menos susceptibles a la oxidación y otras reacciones de degradación, modificaciones químicas de los ácidos grasos presentes en los aceites (transesterificación, epoxidación, formación de estóridos, etc.) y el uso de aditivos.

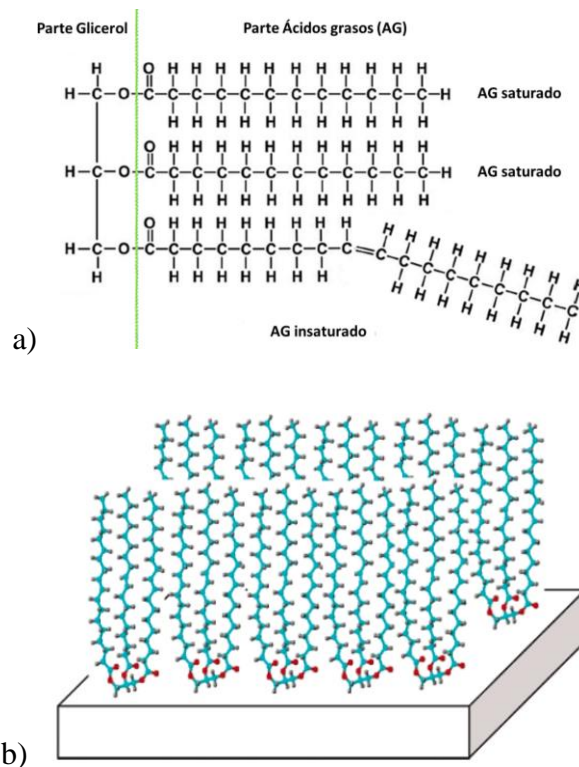
De acuerdo con una estimación realizada por la asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ) en el 2018, México es un mercado importante en la producción y comercialización de lubricantes, el consumo aparente de aceites lubricantes es de 16 mil toneladas anuales. Esto lo hace un mercado viable para la introducción de biolubricantes; cabe destacar que la fuente de materia prima para los biolubricantes más utilizado, según reportes, mayoritariamente proviene de aceites vegetales comestibles en México, y de acuerdo a la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos está prohibido su uso para la generación de energía o productos industriales, ya que estos compiten con su uso como alimentos (Ley DOF, 2008).

## 2. ANTECEDENTES

Una de las áreas de interés que está siendo estudiada para reducir la dependencia del petróleo y el impacto antropogénico sobre el medio ambiente, es el uso de lubricantes a base de aceites naturales, en lugar de los lubricantes a base de petróleo. Estos productos son conocidos como "biolubricantes", ya que su uso genera beneficios ambientales, de salud y de rendimiento sobre los lubricantes actuales basados en el petróleo (Salimon *et al.*, 2010; Jain y Suhane, 2012).

### 2.1 Fuentes de materia prima para la producción de lubricantes

La materia prima más utilizada para el desarrollo de biolubricantes son los aceites de origen vegetal. Molecularmente, los aceites naturales son triglicéridos, ésteres formados por glicerol y ácidos grasos (AG), los cuales tienen una cadena de carbono que varía de 12 a 24 átomos (Figura 1a, Syahir *et al.*, 2017), son de naturaleza anfifílica, ya que están constituidos por el grupo éster de carácter hidrófilo y la cadena de carbono hidrófoba no polar. Debido a su estructura química, tienen propiedades de lubricación debido a su afinidad a las superficies metálicas ya que los grupos polares de los grupos éster de los triglicéridos son adsorbidas (a través de interacciones electrostáticas) a la superficie metálica haciendo una barrera unimolecular que disminuye el coeficiente de fricción (Figura 1b) (Adhvaryu *et al.*, 2006).



**Figura 1. a) Molécula de triglicérido, b) Esquema de adsorción monomolecular de los triglicéridos de aceites naturales sobre una superficie metálica (Syahir *et al.*, 2017).**

Los tres ácidos grasos que componen al triglicérido de la grasa, varían dependiendo de su origen y juegan un papel importante para conferirle a los aceites propiedades de oxidación, térmicas, estabilidad a baja temperatura, reológicas y tribológicas (Garcés *et al.*, 2011; Jain y Suhane, 2012).

Otras características importantes que tienen los aceites naturales son altos índices de viscosidad (100-200), propiedades anticorrosivas y altos puntos de inflamación (>300°C) (Singh *et al.*, 2017). Pero estos no se pueden utilizar directamente como lubricantes ya que tienen dos desventajas principales: bajo desempeño a bajas temperaturas y baja estabilidad a la oxidación térmica lo cual limita su funcionamiento a temperaturas bajas, cuando su uso es automotriz e industrial (Salimon *et al.*, 2010). Para mejorar estas propiedades hay una serie de métodos, tales como la modificación genética del perfil de ácidos grasos de aceites vegetales, la adición directa de aditivos y la modificación química (Salimon *et al.*, 2010; Nagendramma y Kaul, 2012; Soni y Agarwal, 2014).



## **2.2 Grasa de pollo**

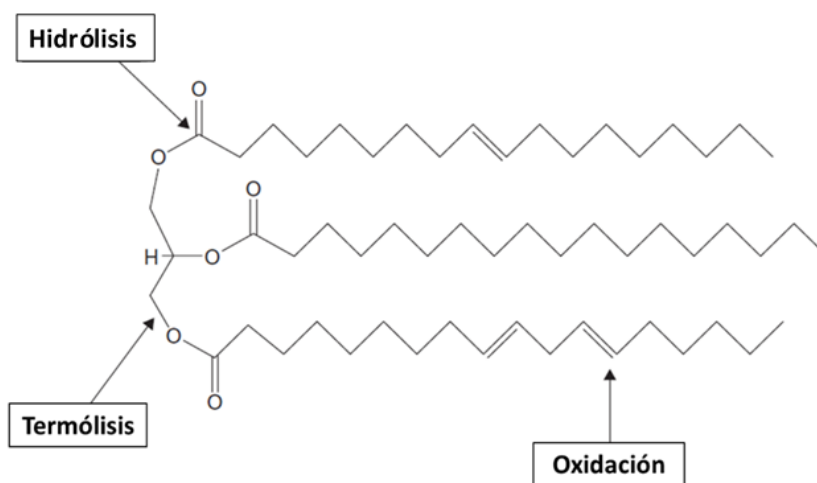
La avicultura es una de las áreas de producción animal de mayor importancia en el mundo. Durante los últimos 20 años, en la mayoría de los países ha aumentado continuamente el consumo de carne de pollo, incrementando la producción anual de estas aves (García *et al.*, 2007). Es importante mencionar que el estado de Chiapas es uno de los principales productores de pollo en canal ocupando el octavo lugar a nivel nacional con una producción promedio de 186,151 ton anuales (SIAP, 2018). La producción de pollo en canal en el estado ha aumentado año con año, pasando en el 2010 de 150,194 a 186,151 ton en 2018, aumentando también la generación de residuos después su beneficio siendo la grasa el que se genera en mayor proporción. Este residuo no tiene alternativas de aprovechamiento, por el contrario, se le suele dar una mala disposición lo que representa un incremento en riesgos de contaminación. Cabe mencionar que la grasa ya ha sido aprovechada para su aplicación como un biocombustible, cumpliendo con la mayoría de las propiedades de éste (Arteaga *et al.*, 2010; Alajmi *et al.*, 2017). Sin embargo, existe sólo un reporte de su uso como biolubricante en donde a la grasa de pollo se le adicionaron modificadores de viscosidad obteniéndose productos con características de fluidos hidráulicos (Hernández-Cruz *et al.*, 2017). Para ampliar su aplicación como materia prima apta para transformaciones químicas, es necesario establecer metodologías que permitan modificar las propiedades fisicoquímicas de la grasa de pollo, objetivo de este proyecto. De esta manera se contribuirá al uso de desechos avícolas que, al no ser tratados como residuos biológicos, generan problemas ambientales y de salud.

## **2.3 Métodos de modificación química en aceites naturales para obtención de biolubricantes**

La Figura 2 muestra las posiciones vulnerables de las moléculas de triglicéridos. Hay dos modos distintos de descomposición: la termólisis y la autooxidación. La termólisis se produce por  $\beta$ -eliminación en el grupo éster, y la autooxidación se inicia por la eliminación de hidrógeno de los átomos de carbono vecinales a dobles enlaces. Los ésteres, como los triglicéridos, también están sujetos a hidrólisis (Bart *et al.*, 2013).

La modificación química es necesaria para mejorar las limitaciones descritas en aceites naturales sin perjudicar sus propiedades tribológicas y relevantes para el medio ambiente. La

poliinsaturación de los ácidos grasos conduce a una estabilidad de oxidación baja, mientras que la presencia de ácidos grasos saturados disminuye el punto de fluidez a bajas temperaturas, provocando que se solidifique a temperatura ambiente. Esto restringe el uso de moléculas de triglicéridos (aceites) en aplicaciones industriales que operan bajo un amplio rango de temperatura. Por lo tanto, la modificación química de los triglicéridos ayuda a construir moléculas con propiedades deseables para aplicaciones de lubricantes, ya que todas las propiedades físicas y químicas de los aceites se basan únicamente en la estructura molecular (Bart *et al.*, 2013). Otra razón más para realizar las modificaciones químicas de los aceites naturales es la labilidad de la cadena carbonada correspondiente al glicerol a altas temperaturas debido a la presencia de átomos de hidrógeno en la posición  $\beta$ , lo que propicia la desfragmentación parcial de la molécula y la formación de compuestos insaturados que precipitan (Salimon *et al.*, 2010). Dicho problema puede ser resuelto mediante la sustitución de glicerol con otro alcohol (Gryglewicz *et al.*, 2003; Syahir *et al.*, 2017).



**Figura 2. Estructura que muestra los segmentos moleculares vulnerables a la degradación química (Bart *et al.*, 2013).**

Las modificaciones químicas más utilizadas para los biolubricantes son la esterificación/transesterificación (reorganización de los restos acilo para formar nuevos triésteres de triglicéridos) y la epoxidación (adición de oxígeno a dobles enlaces) (Syahir *et al.*, 2017).

### 2.3.1 Esterificación/transesterificación

La esterificación y transesterificación se utiliza comúnmente para reorganizar restos de grupo acilo en los aceites vegetales y formar ésteres con nuevas propiedades físicas. Es un proceso de múltiples pasos. En primer lugar, los triglicéridos no modificados se hacen reaccionar con un alcohol de cadena corta (metanol) en presencia de un catalizador para producir ésteres metílicos de ácidos grasos. Los ésteres metílicos (EM) resultantes se hacen reaccionar con varios tipos de polioles en presencia de otro catalizador para producir ésteres de poliol (McNutt y He, 2016). Este proceso es uno de los más populares en la literatura, debido a la amplia gama de reactivos que se pueden utilizar, dando como resultado biolubricantes con propiedades variables, para diversas aplicaciones.

Generalmente, los ésteres de poliol conducen a la disminución del punto de fluidez y aumentan la estabilidad termo-oxidativa, manteniendo las características de viscosidad y lubricidad beneficiosos de los aceites base (Gunam *et al.*, 2012; Kamalakar *et al.*, 2013; Koh *et al.*, 2014).

Para la síntesis de ésteres de poliol utilizando trimetilolpropano (TMP) se han aplicado diferentes condiciones experimentales. Un estudio realizado por Uosukainen *et al.* (1998) concluyó que los factores que afectan el rendimiento son temperatura, relación molar EM:TMP y catalizador (0.1–2.0%). A raíz de este estudio, las futuras investigaciones se centraron en estas condiciones utilizando diferentes materias primas. Un ejemplo es el uso de aceite de *Jatropha* como materia prima para el desarrollo de lubricantes, varios autores trabajaron con esta materia prima cambiando catalizador y por lo tanto condiciones de reacción tales como Ghazi *et al.* (2009) quienes llevaron a cabo la transesterificación a 150°C durante 1h, mediante el uso de 1 a 2% de NaOH como catalizador. Posteriormente, la transesterificación del éster metílico de *Jatropha* (EMJ) se llevó a cabo con 80% de conversión, de los cuales 50% correspondieron a ésteres de TMP usando una relación molar EMJ:TMP 4:1, a 150°C por 1h. Arbain y Salimon (2011) utilizaron la misma materia prima. Sin embargo, estos autores llevaron a cabo la obtención de ácidos grasos por medio de saponificación y posteriormente hidrólisis al aceite de *Jatropha*. Después, una esterificación de los ácidos grasos con TMP, les permitió obtener un rendimiento de 55% de ésteres de TMP bajo las siguientes condiciones: relación molar

EMJ:TMP 4:1 a 150°C durante 3h y 2% p/p de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalizador. Gunam *et al.* (2012) con ésteres metílicos de *Jatropha* (EMJ) utilizaron metóxido de sodio (NaOCH<sub>3</sub>) como catalizador y obtuvo un rendimiento de 45% de ésteres de TMP bajo las siguientes condiciones: relación molar EMJ:TMP 3.9:1 a 150°C durante 3h y 1% p/p de NaOCH<sub>3</sub>.

Considerando estos antecedentes, se puede observar que las condiciones óptimas para obtener ésteres de TMP en alto rendimiento (80-91.5%) son las siguientes: temperatura entre 110 y 210°C, relación molar EM:TMP de 3:1 o 4:1 y como catalizadores metóxido de sodio o ácido sulfúrico en un rango entre 0.5 y 2% p/p.

### 2.3.2 Epoxidación

La epoxidación es uno de los métodos más convenientes para mejorar la estabilidad termo-oxidativa causada por la presencia de dobles enlaces en los aceites naturales. Consiste en la eliminación de dobles enlaces entre dos carbonos a través de la incorporación de un átomo de oxígeno, lo que resulta en un anillo de oxirano (Saurabh *et al.*, 2011).

En esta reacción, se requiere que la materia prima a utilizar contenga ácidos grasos insaturados, se utiliza peróxido de hidrógeno y ácido fórmico o acético para formar un peroxiácido, el cual será el agente oxidante del doble enlace. También se adiciona un catalizador, tales como enzimas (Novozym 435), catalizadores heterogéneos (Amberlite IR-120H) (Janković *et al.*, 2014), ácido sulfúrico (Saalah *et al.*, 2017) y SnO<sub>2</sub> sulfatado (Somidi *et al.*, 2014), entre otros. La reacción de epoxidación se resume en la Figura 3. Como resultado se obtienen compuestos con mayor estabilidad a la oxidación, menor acidez y mayor capacidad para adsorberse a las superficies metálicas, lo que se traduce en una mejor lubricidad y aumento de viscosidad (McNutt y He, 2016).

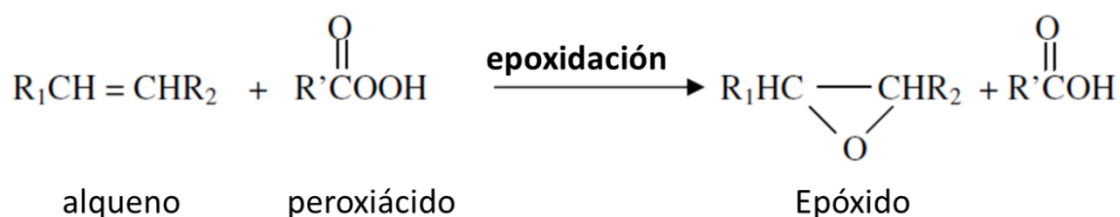


Figura 3. Reacción de epoxidación.

Numerosos estudios han demostrado que una variedad de aceites vegetales como aceite de linaza, de semilla de caucho, mahua, karanja, soya, canola, semilla de algodón, girasol, maíz y *Jatropha* pueden usarse en la reacción de epoxidación (Dinda *et al.*, 2008; Goud, Patwardhan, *et al.*, 2006; Goud, Pradhan, *et al.*, 2006; Goud, *et al.*, 2007; Mungroo *et al.*, 2008; Petrović *et al.*, 2002). Esto se debe a su alto contenido de ácidos grasos insaturados (indicados por altos valores de yodo). Los valores de índice de yodo usados en la epoxidación se encuentran entre 88 a 125 g de I<sub>2</sub>/100 g de aceite. Durante estos estudios evaluaron varios factores que influyen en la cinética de epoxidación tales como el número de dobles enlaces, temperatura, cantidad de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido carboxílico y catalizador.

Mungroo *et al.* (2008) usaron el aceite de canola como materia prima donde evaluaron el ácido carboxílico (ácido acético y ácido fórmico) descubriendo que el ácido acético era mejor portador de oxígeno que el ácido fórmico, ya que daba lugar a aproximadamente a 10% más de conversión del doble enlace en oxirano en condiciones idénticas, obteniendo una conversión óptima de yodo del 88.4% y una conversión a oxirano del 90%. Dinda *et al.* (2008) usó aceite de semilla de algodón, variando las cantidades de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 1.1 a 2.5 mol/mol de insaturación, temperaturas de 30 a 75°C y diferentes ácidos inorgánicos como catalizadores (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, y HCl). A partir de sus resultados concluyeron que las condiciones óptimas de operación se obtienen usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 2% p/p, una relación molar de 1.5-2.0 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /mol de insaturación, 0.5 moles de ácido acético/mol de insaturación, y temperaturas de 50–60°C obteniéndose 78% de conversión de dobles enlaces a oxirano con una mínima degradación del anillo de oxirano. Por su parte, Sammaiah *et al.* (2014) estudiaron el aceite de *Jatropha* epoxidado (EJO) preparado *in situ* con ácido peroxifórmico generado por reacción de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. EJO mostró una estabilidad oxidativa superior en comparación con la materia prima que fue aceite de *Jatropha*. Por lo tanto, EJO puede ser un lubricante base con potencial para aplicaciones de alta temperatura.

Kamalakar *et al.* (2015) sintetizaron epóxidos de aceite de *Citrullus colocynthis* L. variando la relación molar ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. Las propiedades del producto

resultante coinciden con las especificaciones de los lubricantes, ISO VG 220 y Grado Aeronáutica 100.

Borugadda *et al.* (2016) llevaron a cabo la epoxidación *in situ* de residuos de aceite de soya proveniente de cocinas (WCOME) utilizando una resina ácida de intercambio iónico como catalizador heterogéneo. Las condiciones óptimas fueron: 53.71°C; 28.17% p/p de catalizador, 1.72 moles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol de insaturación y 7.51h de reacción. Los resultados revelaron que el WCOME modificado estructuralmente había mejorado su viscosidad y la estabilidad termo-oxidativa en comparación con WCOME sin modificar. En general, los resultados de los datos de la caracterización fisicoquímica indicaron que el producto puede actuar como un aceite base alternativo para diversas aplicaciones industriales. Paul *et al.* (2017) usaron la misma materia prima y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como catalizador, en el cual evaluaron la cantidad molar de peróxido de hidrógeno/mol de insaturación (1-1.5), la cantidad de catalizador (0.5-1.5 % p/p) y el tiempo de reacción de 6-10 h. Estos autores concluyen que las condiciones óptimas fueron: 60°C, 6h de reacción, 1.5% de catalizador y relación molar 2:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol de insaturación.

De acuerdo con estos antecedentes, se puede establecer que las condiciones óptimas para obtener epóxidos en altos rendimientos (80-95%) son temperaturas que van de 60-80°C, relación molar de 1-2:1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mol de insaturación y 1-3% p/p de ácido sulfúrico como catalizador.

## **2.4 Propiedades de un lubricante**

Para considerar si los productos obtenidos son idóneos para su uso como biolubricantes tienen que cumplir con ciertas propiedades para evaluar la idoneidad de una aplicación en particular, siendo la principal la viscosidad. Los parámetros reológicos son clave para crear eficacia en la lubricación y la aplicación de lubricantes (Mang y Dresel, 2007). Es necesario entonces que las determinaciones de viscosidad se lleven a cabo en el intervalo de velocidades de cizallamiento y temperaturas para los procesos de interés (Brito-de la Fuente *et al.*, 1997; Bart *et al.*, 2013).

Otra gama de propiedades importante a evaluar en un lubricante son las térmicas y tribológicas por el hecho de que aproximadamente el 95% de todos los problemas de las máquinas están relacionados con la fricción y desgaste (Antonov *et al.*, 2009).

La lubricación se divide en 3 tipos de régimen:

- Hidrodinámico, se da con aquella película de lubricante con suficiente espesor, no entran en contacto las piezas, y por lo tanto es la mejor condición de lubricación.
- Mixto, estado intermedio entre los dos regímenes anteriores. Existe contacto ocasional entre las piezas, pero también existe un espesor de película suficiente para mantener separadas ambas superficies.
- Límite, la película de lubricante no es capaz de cubrir la rugosidad de las superficies y por lo tanto hay contacto metal-metal.

Para satisfacer las crecientes demandas de estabilidad durante varios procesos triboquímicos, la estructura del aceite tiene que soportar condiciones extremas de variación de temperatura, degradación de cizallamiento y mantener excelentes propiedades de lubricación hidrodinámico por la fuerte adsorción física y química en la superficie metálica en contacto.

La resistencia de la película de fluido y el grado de adsorción sobre la superficie del metal dictan la eficiencia del rendimiento de lubricante, y también se ha observado que el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste dependen de la energía de adsorción del lubricante (Mobarak *et al.*, 2014).

## **2.5 Biodegradabilidad**

Según la ASTM D5864 (American Society for Testing and Materials), “La biodegradación es el proceso de descomposición o transformación de una sustancia causado por microorganismos o sus enzimas”.

La capacidad del compuesto químico para degradarse es el parámetro más significativo para determinar los efectos adversos en el ecosistema. El porcentaje de biodegradabilidad del compuesto químico debe cumplir con el requisito de regulación estándar, como el requisito de la Unión Europea para las etiquetas ecológicas, ISO 15380 y la clasificación alemana de clase de peligro para el agua (Eisentraeger *et al.*, 2002). Por lo tanto, es una característica importante para muchos productos actuales de la industria química y representa una forma de medir el nivel de riesgo que presentan éstos cuando están en contacto con el medio ambiente. En el proceso de formulación de aceites lubricantes, la biodegradabilidad depende en gran medida de la materia

prima que en este caso son aceites minerales y son productos con un riesgo potencial durante su producción, distribución e incluso en su eliminación después de su uso. Por lo tanto, las autoridades ambientales han exigido cada vez menos toxicidad en estos productos (Luna *et al.*, 2015).

En general, el término biodegradabilidad de un lubricante significa la tendencia que posee a ser metabolizado por microorganismos. Además, el objetivo de desarrollar lubricantes biodegradables o medioambientalmente compatibles incluye un número de requerimientos adicionales, como son los de ser clasificados dentro de la categoría 0 de peligrosidad en agua y no contener metales pesados, hidrocarburos halogenados o nitratos (Europea, 2005).

Para garantizar resultados reproducibles y comparables, se han utilizado métodos estandarizados a nivel mundial. Hay varios métodos disponibles, como los métodos estándar de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OECD, 1992). Una sustancia que da un resultado positivo en una de las pruebas de "biodegradabilidad rápida" es capaz de biodegradarse rápidamente, liberando productos no tóxicos como el dióxido de carbono y el agua (biodegradación final). Las pruebas de la OECD se llevan a cabo en condiciones aeróbicas, en las que el sistema de prueba se inocula con microorganismos derivados de aguas residuales domésticas, lodos activados o efluentes secundarios de las plantas de tratamiento de aguas residuales. La OECD ha publicado seis pruebas de biodegradabilidad preparada, es decir, DOC Die-Away (301 A), prueba de evolución de CO<sub>2</sub> (301 B), prueba MITI modificada (I) (301 C), prueba de botella cerrada (301 D), Prueba de detección modificada de la OECD (301 E) y prueba de respirometría manométrica (301 F). Para este estudio se realizó la determinación por el método de botella cerrada (301 D).



### 3. JUSTIFICACIÓN

Los ésteres ramificados y polioles de aceites naturales sin hidrógeno en el carbono- $\beta$  de la cadena alcohólica del éster son consideradas bases lubricantes prometedoras para una gran variedad de aplicaciones industriales (Rao *et al.*, 2018; Matiliunaite, y Paulauskiene 2019). La mayoría de los ésteres de poliol reportados en la literatura provienen de fuentes comestibles (Raof *et al.*, 2019), aceite de colza (Linko *et al.*, 1997; Uosukainen *et al.*, 1998; Gryglewicz *et al.*, 2003), aceite de oliva (Gryglewicz *et al.*, 2003), aceite de palma (Yunus *et al.*, 2003, 2004), aceite de palma alto oleico (Chang *et al.*, 2012), aceites altos en oleico como de semillas de algodón y aceites de soya (Dodos *et al.*, 2010). Estos aceites vegetales tienen la característica de tener alto contenido en ácidos grasos insaturados, lo cual los hace factible para realizar cambios estructurales por medio de reacciones químicas tales como transesterificación y epoxidación, con rendimientos por arriba del 80%. Sin embargo, no se han evaluado estas reacciones en grasa proveniente de residuos animales, lo que representa una ventaja ya que presentan los mismos sitios reactivos presentes en las vegetales, esperándose reactividad y rendimientos similares, con la diferencia de que, al provenir de residuos del beneficio del pollo, permiten darle valor agregado además de disminuir su inadecuada disposición.

Por lo anterior, el presente estudio se centra en el uso de grasa de pollo para la generación de biolubricantes, a partir de un residuo que en México no hay reportes de alguna aplicación y posee alto contenido de insaturaciones (60%, insaturación), haciéndolo viable para su transformación a bases lubricantes (Alptekin y Canakci, 2011; Giakoumis y Sarakatsanis, 2018).

Resulta necesario el estudio y evaluación de los factores temperatura, relación molar y cantidad de reactivos para llevar a cabo la transesterificación y epoxidación, que permita identificar las condiciones óptimas para la obtención de nuevos biolubricantes que cumplan con las características fisicoquímicas, reológicas y de biodegradabilidad. Por lo que además de mitigar la contaminación por este residuo, se generará conocimiento científico el cual permitirá generar una alternativa más en el uso de recursos naturales renovables.

## **4. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS**

### **4.1 Objetivo general**

Obtener biolubricantes a partir de modificaciones químicas de grasa de pollo.

### **4.2 Objetivos específicos**

4.2.1 Sintetizar biolubricantes a partir de la transesterificación y epoxidación de grasa de pollo determinando las condiciones de reacción óptimas para obtener el mayor rendimiento.

4.2.2 Evaluar las propiedades fisicoquímicas, reológicas, tribológicas y biodegradabilidad de los productos obtenidos con las condiciones de reacción óptimas.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1 Obtención de materia prima

El residuo graso empleado en esta investigación (piel de pollo) fue recolectado en los diferentes mercados y expendios de pollo del municipio de Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. La obtención y purificación de la grasa de pollo se realizó de acuerdo con la metodología reportada por Hernández-Cruz *et al.* (2017).

### 5.2 Reacción de transesterificación

El proceso de síntesis del biolubricante implicó la transesterificación de la grasa de pollo en dos etapas. La primera etapa fue producir los ésteres metílicos, mientras que la segunda etapa consistió en la conversión de los ésteres metílicos a ésteres de trimetilolpropano (TMP).

#### 5.2.1 Síntesis de ésteres metílicos de grasa de pollo (EMGP)

Para la síntesis de EMGP, 100g de grasa de pollo purificada se transesterificaron a 60°C durante 1h con metanol usando KOH como catalizador. La relación molar grasa: metanol fue de 1:6 y se utilizó 1% (p/p) de catalizador (Alptekin y Canakci, 2010).

Se determinó la masa molecular promedio (MMP) de la grasa con la ayuda de las ecuaciones 1 y 2. La MMP depende del perfil de ácidos grasos, lo cual se determinó por medio de cromatografía de gases bajo la metodología reportada por Hernández-Cruz *et al.* (2017).

$$MMP_{AG} = \sum MW_i * \left(\frac{f_i}{100}\right) \quad (1)$$

$$MMP_{TG} = 3 * MMP_{AG} + 38.049 \quad (2)$$

Donde:  $MMP_{AG}$ : masa molecular promedio del ácido graso;  $MMP_{TG}$ : masa molecular promedio del triglicérido;  $f_i$ : fracción en peso de un ácido graso reportado y 38.049 es la masa molecular del glicerol.

#### 5.2.2 Síntesis de ésteres de trimetilolpropano (ETMP)

Los ésteres metílicos se hicieron reaccionar con trimetilolpropano (TMP) en lotes de 50mL utilizando metóxido de sodio (NaOH en metanol al 30%) como catalizador. Se realizó en matraces de tres bocas, el peso de TMP se determinó en base a la relación molar requerida y el

peso molecular medio calculado de los EMGP (ésteres metílicos de grasa de pollo). La mezcla se calentó a la temperatura de reacción en presencia de catalizador y se agitó a 800-1000 rpm con un agitador magnético, la mezcla se enfrió a 80°C y se añadieron 20mL de solución de ácido fosfórico a 0.27%, con la finalidad de neutralizar la reacción. La mezcla se agitó durante un período de 10 minutos a 80°C en un baño de agua. Luego, la mezcla se colocó en un embudo de separación y las dos capas de líquidos resultantes se separaron. La capa superior (EMGP y TMP) se lavó tres veces con agua destilada caliente (80°C) (Wang *et al.*, 2014).

La producción de ésteres de trimetilolpropano (ETMP) se llevó a cabo utilizando diferentes relaciones molares EMGP:TMP (3:1, 4:1, y 5:1); catalizador (NaOMe al 30%) (0.5, 1, 1.5% p/p) y temperaturas de reacción (120 y 150°C). Se utilizó un diseño factorial multinivel completamente al azar y la variable de respuesta fue el porcentaje de conversión de los EMGP (%). Los resultados fueron analizados mediante un ANOVA con un nivel de significancia de 0.05. Todos los tratamientos se realizaron por duplicado.

### **5.2.3 Diseño experimental para evaluar la transesterificación de grasa de pollo**

Para explorar el efecto de la temperatura, relación molar EMGP:TMP y catalizador en el porcentaje de conversión a ésteres de trimetilolpropano (ETMP) se utilizó un diseño factorial multinivel donde la relación de EMGP:TMP (mol,  $X_1$ ), catalizador (% p/p,  $X_2$ ) y temperatura de reacción (°C,  $X_3$ ) se seleccionaron como variables independientes. El rango de valores y los niveles codificados de las variables se dan en la Cuadro 1.

Se utilizó STATGRAPHICS Centurión XV para el análisis estadístico.

**Cuadro 1. Variables independientes y niveles para la reacción de transesterificación**

Variables independientes		niveles		
		-1	0	+1
Relación molar EMGP:TMP (mol)	X <sub>1</sub>	3:1	4:1	5:1
Catalizador (%p/p)	X <sub>2</sub>	0.5	1	1.5
Temperatura (°C)	X <sub>3</sub>	120		150

Para evaluar el rendimiento y optimizar la transesterificación se usó un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken con dos repeticiones.

Los factores se establecieron de acuerdo a los resultados del primer diseño, colocando como nivel medio las condiciones de mayor rendimiento (Cuadro 2).

**Cuadro 2. Variables independientes y niveles del diseño Box-Behnken para la transesterificación de grasa de pollo con TMP**

Variables independientes		Niveles		
		-1	0	+1
Relación molar (EMGP:TMP)	A	3:1	3.5:1	4:1
Catalizador (%p/p)	B	0.5	0.75	1
Temperatura de reacción	C	140	150	160

#### 5.2.4 Análisis del producto de transesterificación

Para el análisis, las muestras se disolvieron en una relación 1:200 v/v con una mezcla hexano/isopropanol 4:5. Se identificaron y cuantificaron los productos de reacción empleando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC Flexar, Perkin Elmer, Massachusetts, USA) con detector UV a 210nm equipada con una columna ZORBAX ODS (4.6 x 250 mm, 5 µm, Agilent, California, USA) y estándares de monoéster (ME), diéster (DE), triéster (TE) y ésteres metílicos de ácidos grasos de palmítico, oleico y linoleico (Sigma Aldrich, Misuri, USA). El gradiente de solventes fue de 70:30 v/v de acetonitrilo/agua por 0.5 minutos, disminuyendo linealmente la cantidad de agua a acetonitrilo al 100% y se mantuvo por 20 minutos y finalmente a 50:50 de acetonitrilo/(hexano/isopropanol 4:5) por 20 min. Este programa de solventes se mantuvo hasta

que los picos de los diferentes ésteres se eluyeron. El flujo de solventes durante el método fue de 1.3mL/min (Allen y Ott, 2012).

La conversión (%) se calculó aplicando la ecuación 3

$$\% \text{ CONVERSION} = \frac{\sum A_{EMGP \text{ inicial}} - \sum A_{EMGP \text{ final}}}{\sum A_{EMGP \text{ inicial}}} \times 100 \quad (3)$$

Donde

$\sum A_{EMGP}$  es la suma del área de los picos de cada éster metílico presentes en la muestra.

### 5.3 Reacción de epoxidación

En la reacción de epoxidación el peróxido de hidrógeno y ácido acético se añadieron en relación estequiométrica con los moles de dobles enlaces ( $mol_{(=)}$ ) presentes en la grasa de pollo utilizando el índice de yodo (ecuación 4):

$$mol_{(=)} = \frac{IY}{2 \times M_i \times 100} \times P \quad (4)$$

Dónde:  $mol_{(=)}$  son los moles de dobles enlaces; IY es el índice de yodo en g I<sub>2</sub>/100g muestra;  $M_i$  el peso molecular del yodo en g y P es el peso de muestra en g.

La grasa de pollo se depositó en matraces de 3 bocas y se añadió la cantidad calculada de ácido acético y catalizador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La mezcla se mantuvo a 30°C por 10 min, posteriormente se adicionó el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gota a gota (20-30 min), manteniendo la temperatura a 30°C. Posteriormente se aumentó la temperatura de acuerdo con las definidas en el diseño y se mantuvo durante 6h en un baño de aceite con agitación magnética a 700 rpm. Finalizado el tiempo de reacción, el contenido del matraz se colocó en un embudo de separación, se adicionó una solución al 5% de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), en la proporción 1:1 v/v necesaria para neutralizar al catalizador presente en la reacción para detener la reacción. Se realizaron lavados intercalados de bicarbonato y agua hasta alcanzar la neutralidad del agua de lavado verificándolo con un medidor de pH (HACH, Sension 3, Colorado, USA) con un electrodo de pH (electrodo de pH HACH, modelo 51935-00, Colorado, USA). Finalmente se adicionó sulfato de sodio anhidro en

una cantidad de aproximadamente 20% (p/p) para eliminar trazas de agua (Salimon *et al.*, 2014). Se determinó el porcentaje de conversión de los dobles enlaces (ecuación 5):

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{IY_0 - IY_t}{IY_0} \times 100 \quad (5)$$

Donde:  $IY_0$  es el índice de yodo de la materia prima (g I<sub>2</sub>/100g muestra) e  $IY_t$  es el índice de yodo del producto de reacción (g I<sub>2</sub>/100g).

### 5.3.1 Diseño experimental de la reacción de epoxidación

Para analizar y definir las condiciones óptimas para la reacción de epoxidación se utilizó un diseño de superficie de respuesta de tipo Box-Behnken. Se tuvieron dos variables de respuesta, el porcentaje de conversión de dobles enlaces y el contenido de epóxidos. Se realizaron 54 experimentos completamente aleatorizados (Cuadro 3), los factores y niveles se eligieron de acuerdo con lo reportado por otros estudios (ver sección 2.3.2).

**Cuadro 3. Variables independientes y sus niveles en el diseño Box-Behnken para la epoxidación de grasa de pollo**

Factores		Niveles		
		Bajo	Medio	Alto
Temperatura (°C)	X <sub>1</sub>	60	70	80
Catalizador (%p/p)*	X <sub>2</sub>	0.5	0.75	1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/mol(=))	X <sub>3</sub>	1	1.5	2
Ácido acético (mol/mol(=))	X <sub>4</sub>	0.5	1	1.5

\*(% p/p) con respecto a la cantidad de la sumatoria de ácido acético y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Validación del modelo

Finalmente se replicaron las condiciones de reacción óptimas bajo el modelo estadístico, para el cálculo del porcentaje de error donde se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Error} = \frac{\text{Valor experimental} - \text{valor predicho}}{\text{Valor experimental}} \times 100 \quad (6)$$

### 5.3.2 Análisis del producto de epoxidación

#### 5.3.2.1 Análisis espectroscópico infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó espectroscopia infrarroja (Nicolet™ iS™10, Thermo Scientific, Massachusetts, USA) con una ventana espectral de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para monitorear las señales correspondientes a los dobles enlaces, formación de grupos epoxi y grupos hidroxilo durante la reacción.

#### 5.3.2.2 Índice de yodo

El índice de yodo se determinó por el método de Wijs (AOCS method Cd 1d-92, 1993b). Se pesaron 0.35g de muestra en un matraz con tapón, se adicionaron 25mL de cloroformo y 10mL del reactivo de Wijs, la mezcla se agitó suavemente y se dejó 1h en oscuridad. Posteriormente se adicionaron 15mL de solución de KI al 10%, se agitó vigorosamente y se adicionaron 50mL de agua destilada, lavando cualquier cantidad de yodo libre de la tapa. Se tituló con una disolución de tiosulfato de sodio al 0.1N añadiéndola gradualmente con agitación constante, hasta que el color amarillo de la solución casi desapareciera, se colocaron 10 gotas del indicador de almidón al 1% y se continuó con la titulación hasta que el color azul desapareció completamente. En tres matraces se colocaron los reactivos utilizados, pero sin aceite para eliminar el efecto de los reactivos (blancos). El índice de yodo se determinó mediante la ecuación 7:

$$\text{Índice de yodo (IY)} = \frac{(V_b - V_m) \times N \times 12.67}{P_m} \times 100 \quad (7)$$

Dónde  $V_b$  es el volumen de tiosulfato gastado en el blanco (mL);  $V_m$  es el volumen de tiosulfato gastado en la muestra (especificar unidades); N es la Normalidad del tiosulfato y 12.67 es la equivalencia del yodo.

#### 5.3.2.3 Concentración de oxígeno de epóxido

Se pesaron  $0.4\text{g} \pm 0.01$  de muestra en un matraz Erlenmeyer con tapón de 50mL, se adicionaron 10mL de benceno para disolver la muestra, posteriormente se adicionó 0.1mL de indicador cristal-violeta al 0.1%, se fijó la bureta con la boca del matraz para evitar pérdida de



HBr. La solución se agitó y valoró con HBr 0.1N, hasta que persistió un color verde-azulado durante 30s (Paquot y Hautfenne 1987).

El índice de oxirano se determinó con la ecuación 8:

$$\% \text{ Oxirano} = \frac{1.60 \times V \times T}{m} \quad (8)$$

Dónde:  $V$  es el volumen de HBr gastado (mL);  $T$  es la Normalidad del HBr y  $m$  es la masa de la muestra (g).

El oxígeno teórico de oxirano ( $OO_{the}$ ) y el porcentaje de conversión a oxirano se calculó a partir de las siguientes ecuaciones:

$$OO_{the} = \left[ \frac{(IY_o/2A_i)}{100 + \frac{(IY_o)}{2A_i} A_o} \right] A_o \times 100 \quad (9)$$

Donde  $A_i$  (126.9) y  $A_o$  (16) son los pesos atómicos de yodo y oxígeno respectivamente, y  $IY_o$  es el valor de yodo inicial de la grasa de pollo.

$$\text{Conversión de epóxidos (\%)} = \left[ \frac{OO_{exp}}{OO_{the}} \right] \times 100 \quad (10)$$

Donde  $OO_{exp}$  es el contenido de oxígeno oxirano determinado experimentalmente, y  $OO_{the}$  es el contenido de oxígeno oxirano máximo teórico. Cada análisis de contenido de oxígeno de oxirano se duplicó y se calcularon los valores promedio.

#### 5.3.2.4 Resonancia magnética nuclear

Se utilizó un equipo de resonancia magnética nuclear (RMN) modelo DD2 marca Agilent (California, USA) de 500 MHz, los experimentos se llevaron a cabo a 25°C y se utilizó como disolvente cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ). La señal de desplazamiento químico de cloroformo a 7 ppm se usó como referencia interna.

#### 5.4 Viscosidad cinemática (ASTM D445) e índice de viscosidad (ASTM D2270)

Para la determinación de la viscosidad cinemática e índice de viscosidad se utilizó un viscosímetro modelo SVM 3000® marca Anton Paar (Graz, Austria). Las mediciones se realizaron a 40°C y 100°C.

### **5.5 Estabilidad oxidativa (EN 14112)**

La estabilidad oxidativa se determinó en el equipo 873 Biodiesel Rancimat® (Metrohm, Herisau, Suiza) a 110°C y con flujo de aire de 10 L/h.

### **5.6 Punto de fusión (NMX-F-114-SCFI-2011)**

Se usaron tubos de vidrio de 13 x 100 mm, se colocó 1mL de muestra llevándolo a congelación por 24h, posteriormente se colocó en un medio de calentamiento (baño de agua), se monitoreó la temperatura usando un termómetro digital portátil modelo HI-98810, marca HANNA (Woonsocket, USA) tomando la temperatura cada 3 minutos hasta observar que el aceite fluyera. La temperatura obtenida se consideró como punto de fusión de la muestra. La medición se realizó por triplicado.

### **5.7 Análisis reológico**

El análisis se llevó a cabo a 25, 40 y 80°C, usando un reómetro modelo DH R-2, marca TA instruments (New Castle, USA). Se seleccionó la geometría de placa paralela de 40mm por el rango de viscosidades de las muestras. Estas fueron sometidas a un esfuerzo de cizalla que originó un gradiente de deformación comprendido de 10 a 500s<sup>-1</sup>. El software TRIOS fue utilizado para el propósito de registro de datos en línea.

Los resultados experimentales se analizaron usando la ley de la potencia, lo cual que permitió evaluar e interpretar de un modo sencillo el índice de comportamiento de flujo “k” y de consistencia “n”.

### **5.8 Análisis tribológico**

Se determinó el coeficiente de fricción, usando un reómetro modelo DH R-2, marca TA instruments (New Castle, USA) con geometría de 4 bolas. La temperatura y duración de la prueba se fijaron a 40°C y 1800s, respectivamente. La velocidad fue de 1200rpm y se aplicó una carga de 2N y 4N. El software TRIOS fue utilizado para el registro de datos en línea.

### **5.9 Biodegradabilidad**

Se determinó bajo la técnica reportada por Siti *et al.*, (2015).

El porcentaje de biodegradabilidad de las muestras se calculó con la ecuación 11:

$$\% \text{ de biodegradabilidad} = \frac{DBO \text{ (mg } O_2/\text{mg de sustancia)}}{DTO \text{ (mg } O_2/\text{mg de sustancia)}} \times 100 \quad (11)$$

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) se realizó de acuerdo a la OCDE 301D, con adaptaciones. Se utilizó un inóculo de cultivo comercial marca Poliseed. La prueba se llevó a cabo por un periodo de 23d, fijando como día de medición el 9, 16 y 23. La DBO se determinó con la ecuación 12:

$$DBO = \frac{OD_M - OD_B}{mg \text{ de muestra}} = mg \text{ } O_2/mg \text{ muestra} \quad (12)$$

Donde:  $OD_M$ , mg  $O_2/L$  de la muestra;  $OD_B$ , mg  $O_2/L$  del blanco (inóculo sin muestra).

La demanda teórica de oxígeno (DTO) se calculó con la ecuación 13, a partir del análisis elemental (C,H,N y S) de las muestras realizado en un analizador de elementos marca LECO (Amsterdam, Holanda) (Gerike, 1984).

$$DTO = \frac{2.67 (\%C) + 8(\%H) - 0.23 (\%Cl) - 1.71(\%N) + 1.5 (\%S) + 1.29 (\%P) + 0.35(\%Na) - 0\%}{100} \quad (13)$$

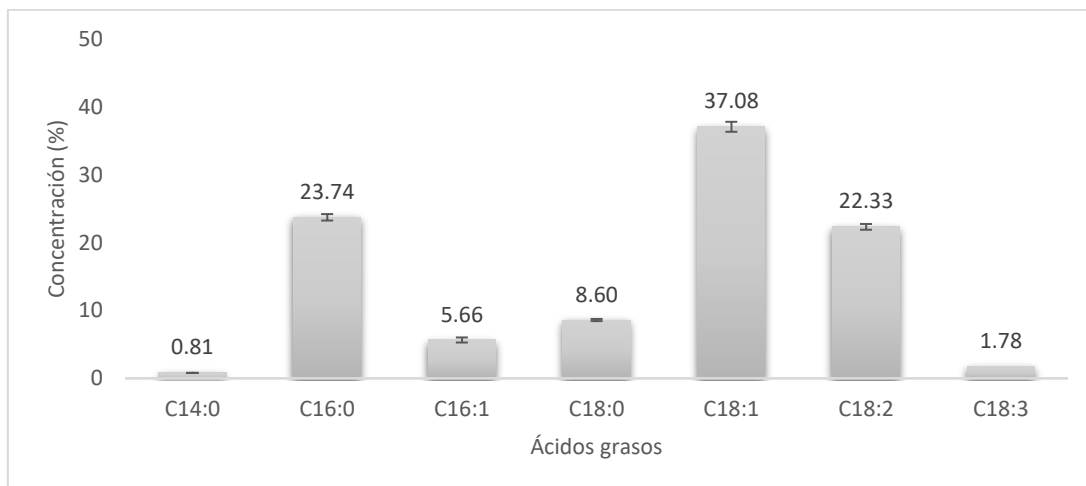
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Obtención y caracterización de la materia prima

El rendimiento promedio de extracción de grasa de pollo de la piel fue de 49%, encontrándose dentro de lo reportado por la literatura (48.53-69.24%) (Arteaga *et al.*, 2010). Posteriormente, se purificó la grasa de pollo obteniendo un rendimiento del 67% de grasa líquida a temperatura ambiente, según la metodología descrita por Hernández-Cruz *et al.* (2017). El proceso de purificación permitió la eliminación de color y olor por el uso de carbón activado, el cual tiene una gran área de superficie (500-1500 m<sup>2</sup>), alta capacidad de adsorción de moléculas apolares y alto volumen molecular, como hidrocarburos, fenoles y colorantes que están presentes en la grasa (Sevilla, 2010).

En el análisis de la composición de ácidos grasos (Figura 4), se observó que los ácidos grasos monoinsaturados son los compuestos mayoritarios (42.74%) con predominio del ácido oleico (18:1). Los ácidos grasos poliinsaturados están en 24.11%, siendo el ácido linoleico (18:2) el de mayor concentración. Los ácidos grasos saturados presentan una concentración de 33.15%, predominando el ácido palmítico (16:0). Esta proporción de ácidos grasos favorece el estado líquido de la grasa y la homogeneización durante los procesos de transformación, ya sea por transesterificación o epoxidación.

Teniendo en cuenta las proporciones y los pesos moleculares de los ácidos grasos, se calculó la masa molecular promedio de la grasa purificada (procedimiento descrito en el apartado 5.2.1). Con lo anterior, fue posible realizar los cálculos estequiométricos necesarios para las reacciones.



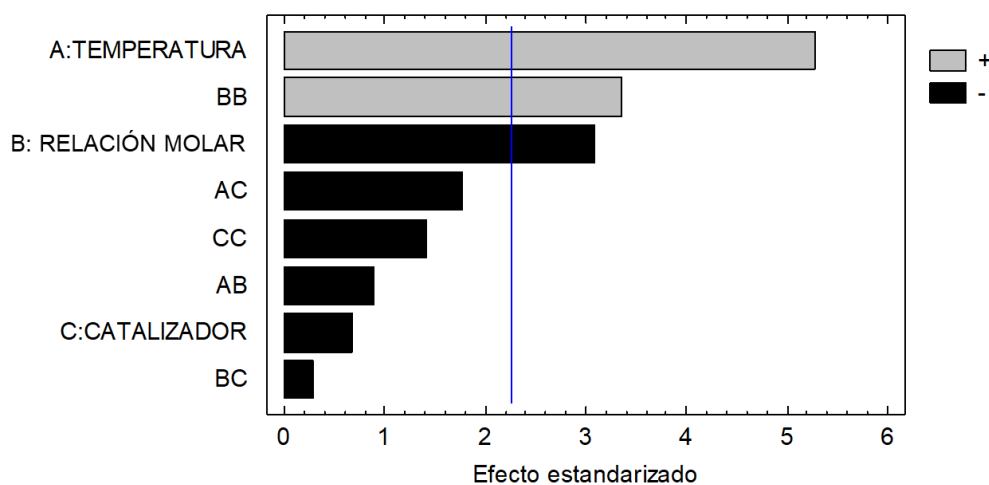
**Figura 4. Perfil de ácidos grasos en grasa de pollo purificada.**

## 6.2 Transesterificación

Los resultados de conversión del 1er diseño factorial multinivel con 18 tratamientos se analizaron con el software Statgraphics (Cuadro 4) generándose una ecuación polinómica de segundo orden (en unidades codificadas) que relaciona el rendimiento de ETMP.

$$Y = 15.79 + 0.89X_3 - 48.26X_1 + 62.02X_2 - 0.069X_3X_1 - 0.28X_3X_2 + 6.85X_1^2 - 0.81X_1X_2 - 11.48X_2^2 \quad (14)$$

Donde  $X_1$ , es la relación molar de EMGP:TMP (mol);  $X_2$  catalizador (% p/p) y  $X_3$  temperatura de reacción (°C), con una  $R^2$  de 0.86.



**Figura 5. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la temperatura, relación molar y catalizador en la primera reacción de transesterificación con TMP.**

La Figura 5 muestra el efecto que tuvieron los factores analizados para la reacción de transesterificación de modo que la relación molar y temperatura tuvieron un efecto estadístico significativo ( $p \leq 0.05$ ) sobre el porcentaje de conversión. De acuerdo con los resultados, tenemos que a mayor temperatura hay un aumento en el porcentaje de conversión, este mismo comportamiento observaron Gunam *et al.* (2012) con aceite de *Jatropha*, donde estudiaron el efecto de temperatura de entre 120 y 200°C en el porcentaje de formación de ésteres de TMP. Este efecto se debe a que la temperatura favorece la reacción aumentando la energía cinética de los reactivos, aumentando así la formación de producto. Sin embargo, Wang *et al.* (2014), quienes trabajaron con aceite residual de cocina, reportaron que la temperatura de reacción tiene un límite, concluyendo que a temperaturas mayores de 140°C los ésteres metílicos (materia prima) pueden evaporarse e incluso puede acelerar las reacciones de oxidación, lo que podría resultar en una disminución del rendimiento y productos con tono más oscuro. Chang *et al.* (2012) concluyeron algo similar, si la temperatura es mayor a 170°C, los ésteres metílicos pueden evaporarse, dando lugar a la aparición de una reacción inversa que eventualmente reduce el rendimiento de formación de ésteres. En el Cuadro 4 se muestra el porcentaje de conversión que se obtuvo con los factores y niveles estudiados. La relación molar 3:1 generó el mayor porcentaje de conversión con una media de 33.92%.

**Cuadro 4. Comparación de medias de cada factor y nivel estudiado con relación al porcentaje de conversión en la transesterificación con TMP**

Factores	Temperatura (°C)		Relación molar (EMGP:TMP)			Catalizador (% p/p)		
	120	150	3:1	4:1	5:1	0.5	1	1.5
Niveles	120	150	3:1	4:1	5:1	0.5	1	1.5
Media	22.94b	33.09a	33.93a	23.49b	26.67b	27.85a	29.93a	26.26a
DMS	3.17		4.98			4.98		

El método empleado para discriminar entre las medias fue la prueba de Tukey

Los resultados mostraron que al aumentar la relación molar a 4:1, la conversión disminuyó, y a 5:1 no hubo diferencia estadística significativa con respecto a 4:1. La causa

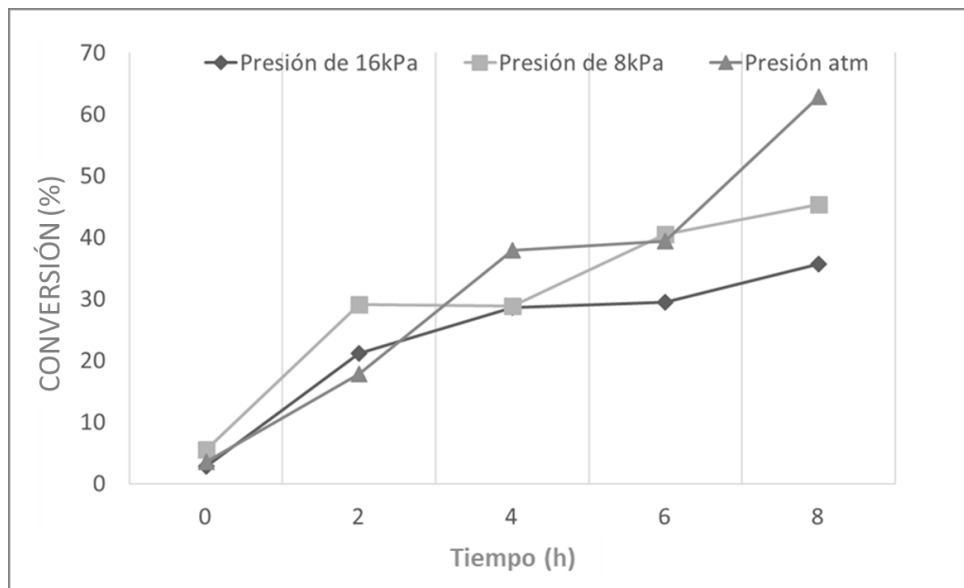
probable es que existe una dilución del catalizador al haber mayor presencia de EMGP. Este resultado concuerda con Chang *et al.* (2012) y es favorable pensando en un escalamiento de la producción, ya que con la menor relación EMGP:TMP (menor cantidad de reactivos), se obtiene mayor rendimiento, además de que la eliminación del exceso de EMGP requeriría mayor energía.

La concentración de catalizador no tuvo un efecto estadístico significativo (Cuadro 4) en la conversión, pero se observó que al aumentar el porcentaje de catalizador de 0.5 a 1 hubo un aumento en el porcentaje de conversión, pero a 1.5% este disminuyó. Este efecto se puede atribuir a que al incrementar la cantidad de catalizador se puede favorecer la reversibilidad de la reacción. Por lo tanto, la cantidad de 0.5% se considera adecuada para la producción de ésteres de TMP.

El mayor porcentaje de conversión fue de 47% bajo las siguientes condiciones: temperatura: 150°C, relación molar: 3:1, % de catalizador: 0.5%. Sin embargo, el rendimiento de conversión fue menor a lo reportado para aceites vegetales (80-90%), por lo que se continuó investigando la mejora del proceso.

Con los resultados obtenidos en el primer diseño utilizado para la transesterificación se llegó a la conclusión de continuar investigando la mejora del proceso para aumentar el rendimiento de ésteres de TMP ya que se tuvo un máximo de 47%.

Primeramente, se llevó a cabo un estudio a tres diferentes condiciones de vacío: 16kPa, 8kPa y a presión atmosférica (atm), observándose que al aumentar el vacío hubo menor conversión (Figura 6).



**Figura 6. Efecto de tres presiones de vacío en el porcentaje de conversión de ésteres metílicos de grasa de pollo.**

Esta disminución de conversión se atribuye a que los ésteres metílicos presentes y el TMP disminuyen su punto de ebullición en condiciones de vacío, disminuyendo su concentración y, siendo materia prima, el rendimiento de la síntesis de ésteres de TMP es menor (Chang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014). Por lo anterior, se decidió eliminar las condiciones de vacío y realizar de esta manera los tratamientos definidos en el diseño de Box-Behnken.

Con los resultados obtenidos en este segundo diseño, se logró aumentar el porcentaje de conversión a 65.58%, lo cual se aprecia en el Cuadro 5.



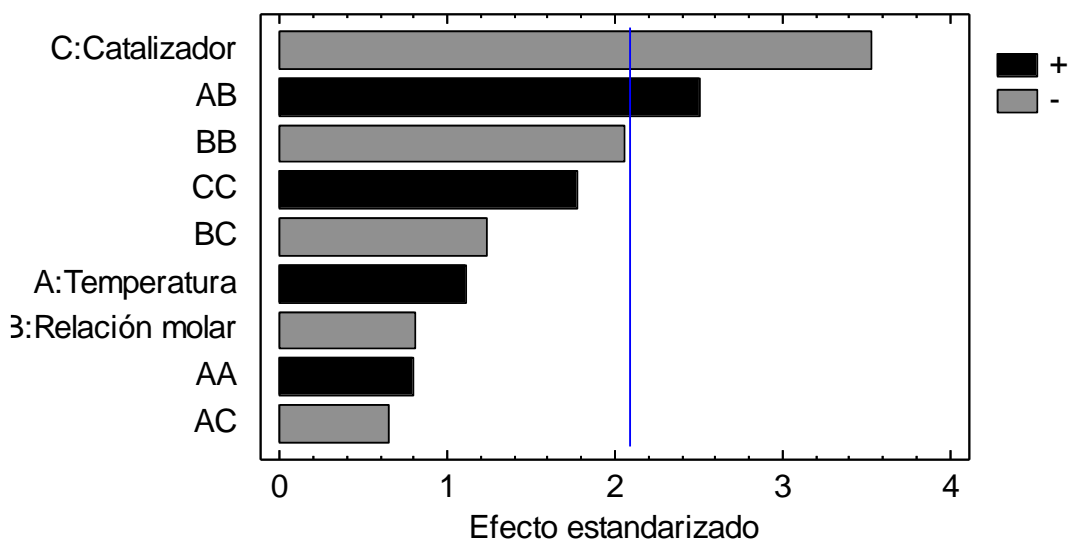
**Cuadro 5. Comparación de medias del porcentaje de conversión de EMGP bajo el diseño Box-Behnken**

Factores	Temperatura (°C)			Relación molar (EMGP:TMP)			Catalizador (% p/p)		
	140	150	160	3:1	3.5:1	4:1	0.5	0.75	1
Niveles	140	150	160	3:1	3.5:1	4:1	0.5	0.75	1
Media	59.41a	59.33a	62.08a	60.03a	62.71a	58.07a	65.58a	58.17b	57.06b
DMS	5.95			5.95			5.94		

El método empleado para discriminar entre las medias fue la prueba de Tukey

La temperatura límite de estudio se estableció en 160°C ya que, de acuerdo con el perfil de ácidos grasos de la grasa de pollo, temperaturas mayores pueden evaporar a los ésteres metílicos presentes, dando como resultado la posible reducción del rendimiento (Surapoj *et al.*, 2013).

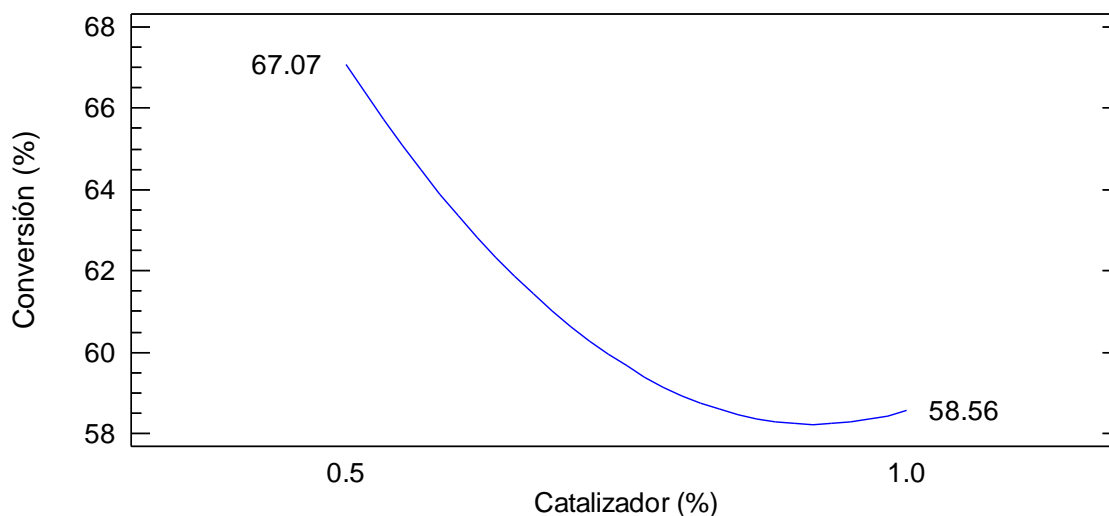
De acuerdo con el análisis estadístico de los resultados de la segunda transesterificación, la cantidad de catalizador y la interacción temperatura-relación molar tuvieron un efecto estadísticamente significativo en el porcentaje de conversión de los EMGP a ETMP ( $p < 0.05$ ). Para observar el efecto de cada factor se muestra el gráfico de Pareto (Figura 7)



**Figura 7. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la temperatura, relación molar y catalizador en la reacción de transesterificación con TMP.**

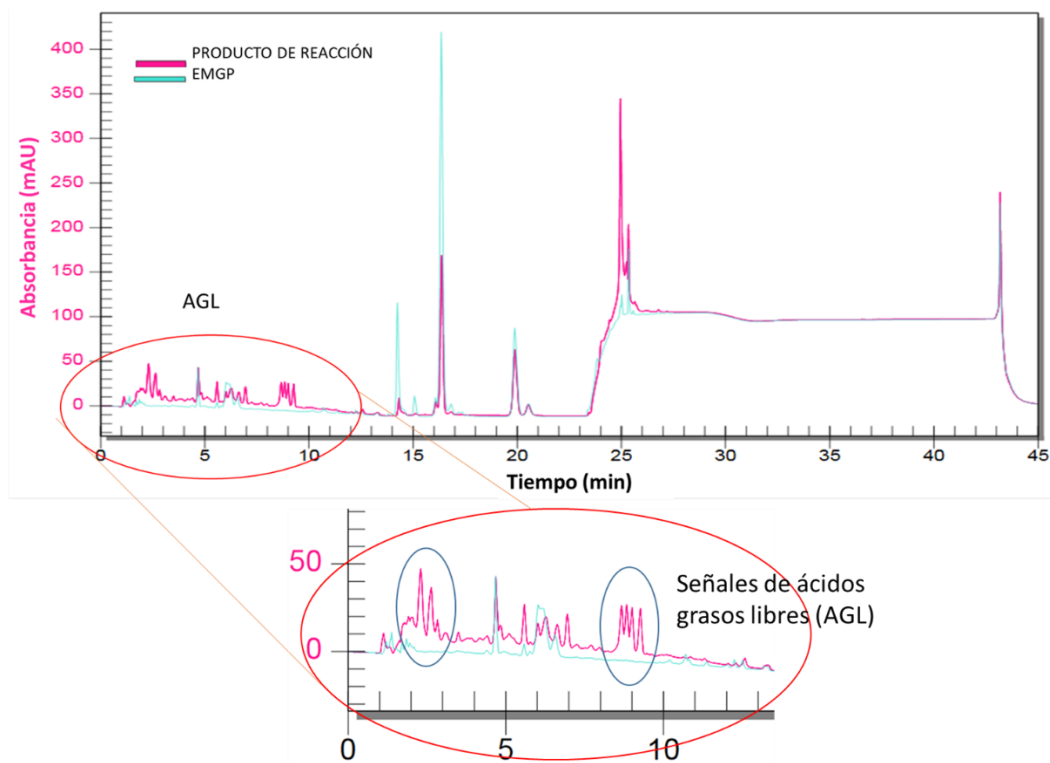
La longitud de cada barra es proporcional al efecto que tuvo cada factor en la conversión de EMGP. La línea vertical puede usarse para atribuir qué efectos son estadísticamente significativos. Cualquier barra que se extienda más allá de la línea corresponde a efectos que son estadísticamente significativos con el 95% de nivel de confianza. Con esto, se aprecia que el catalizador y la interacción relación molar-temperatura tuvieron efecto estadístico significativo siendo para el caso del catalizador un efecto negativo, lo que quiere decir que al aumentar la concentración de catalizador en los experimentos el rendimiento de reacción disminuye, y en el caso de la interacción de temperatura-relación molar el efecto fue positivo, al aumentar la temperatura y la relación molar el rendimiento de reacción aumenta. Para visualizar dichos efectos cada factor se analizó individualmente.

En la Figura 8 se muestra el gráfico de efectos principales de la concentración del catalizador, en esta figura se aprecia la tendencia de que al aumentar la cantidad de catalizador de 0.5 a 1% p/p, el porcentaje de conversión disminuye de 67 a 58%. Este efecto se podría atribuir a que el aumento de la concentración de catalizador acelera la reversibilidad de la reacción ya que el exceso de metóxido de sodio puede atacar al grupo carbonilo de los ésteres de TMP formados, produciendo hidrólisis, generando ácidos grasos libres (Kamil *et al.*, 2011; Uosukainen *et al.*, 1998).



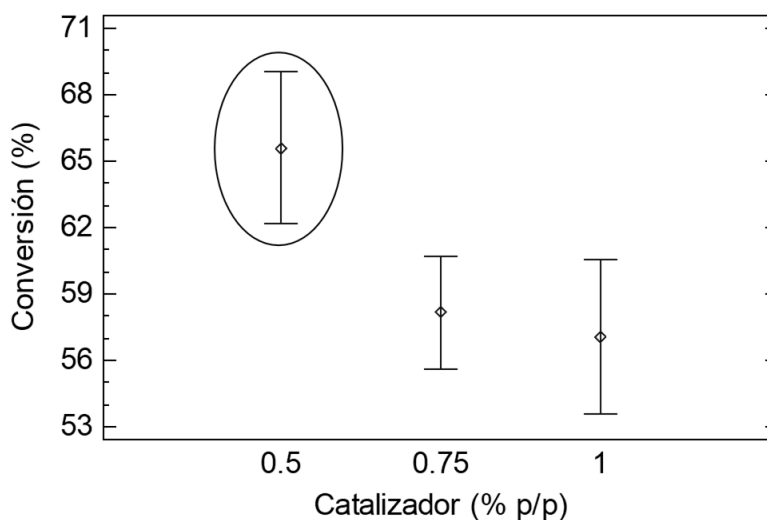
**Figura 8. Gráfico de efectos principales de la concentración de catalizador en el porcentaje de conversión de ésteres metílicos a ésteres de TMP.**

La formación de los ácidos grasos libres se puede apreciar en la Figura 9, en donde se muestra de manera simultánea el cromatograma de la materia prima (EMGP, azul) y del producto de reacción (ETMP, rosa). En el cromatograma de la reacción, se observa la presencia de señales en tiempos de retención de 3 a 10 minutos. La metodología de Allen y Ott (2012) menciona que los primeros compuestos que se detectan en los cromatogramas son ácidos grasos libres, que son subproductos de reacción. Chang *et al.* (2012) hacen mención que al usar metóxido de sodio como catalizador, el sodio es un metal alcalino y si la reacción no se mantiene en condiciones anhidras la presencia de un catalizador alcalino puede conducir a una hidrólisis irreversible, lo cual conlleva a la baja formación de ésteres de TMP y la formación de ácidos grasos libres (AGL). Estos resultados prueban que se presentaron ácidos grasos libres como subproducto de reacción, por la hidrólisis que sufren los EMGP a mayor concentración de catalizador, disminuyendo la formación de producto (ETMP).



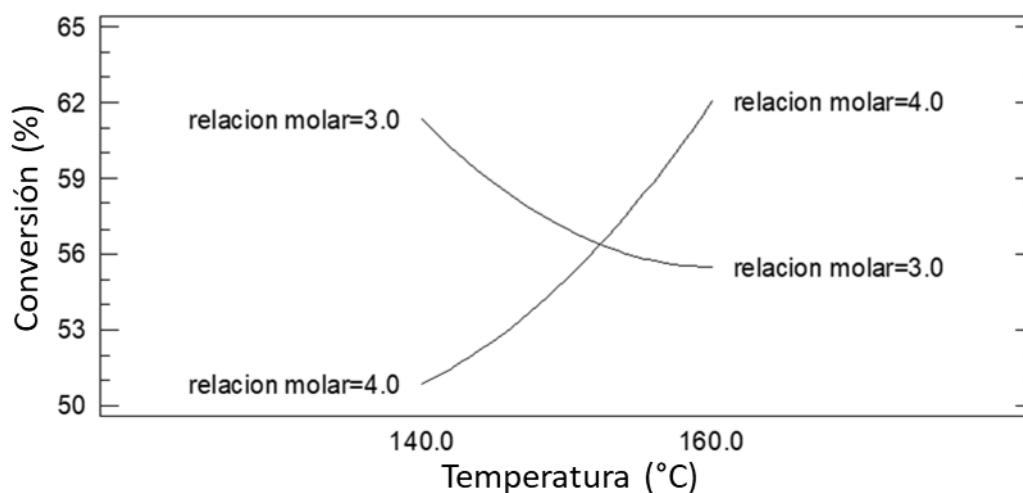
**Figura 9. Cromatograma obtenido mediante HPLC del producto de reacción donde se observa la presencia de señales que corresponden a ácidos grasos libres que no se encontraban en la materia prima.**

En la Figura 10, se muestra el gráfico de medias del efecto de la concentración del catalizador en la conversión de EMGP, donde el mayor porcentaje de conversión (67%) se obtuvo a 0.5% de catalizador, ya que a la concentración de 0.75 y 1% no tuvo diferencia estadística significativa, además de que el porcentaje de conversión a estas concentraciones fue de 60%. Por lo tanto, la concentración de 0.5% de metóxido de sodio fue idónea para llevar a cabo la transesterificación con TMP, ya que, a mayor concentración la conversión disminuye.



**Figura 10. Gráfico de medias del efecto de la concentración en la transesterificación con TMP de EMGP.**

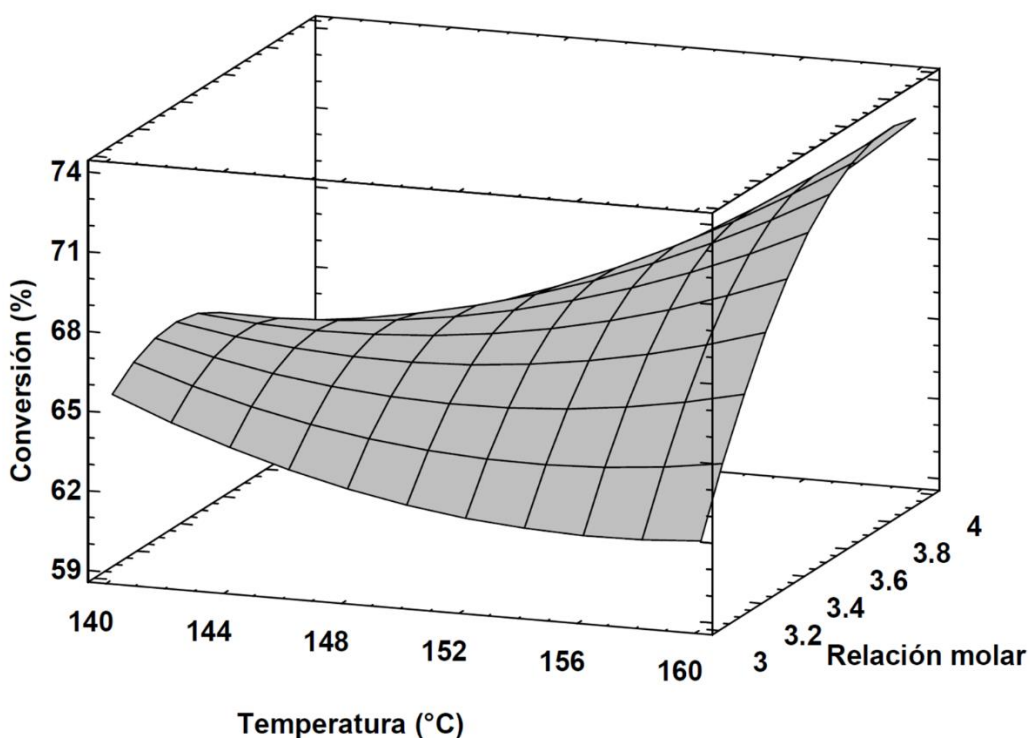
El siguiente factor a analizar es el de la interacción temperatura-relación molar. De acuerdo con el diagrama de Pareto, es un factor con efecto positivo estadísticamente significativo, con tendencia a aumentar el porcentaje de conversión. Esto se puede observar en la Figura 11 ya que en la relación molar 3:1 a 140°C se tuvo una conversión del 62%, al aumentar la temperatura a 160°C la conversión disminuye, caso contrario con la relación molar 4:1, que al aumentar la temperatura la conversión aumentó. Esto se debe precisamente a la interacción que existe entre la temperatura y la relación molar, ya que el aumento de la temperatura, acelera la energía cinética de los reactivos y con mayor cantidad de reactivos (relación molar) contribuye a obtener una mayor cantidad de producto y se favorece la reacción hacia los productos (Surapoj *et al.*, 2013). No obstante, la máxima temperatura a la que puede llevarse a cabo la reacción está limitada por el punto de ebullición de los ésteres metílicos de la materia prima, ya que al sobrepasar esta temperatura estos se evaporan y disminuye la relación estequiométrica, provocando la disminución en la conversión.



**Figura 11. Gráfico de interacción de temperatura - relación molar en el porcentaje de conversión de EMGP a ésteres de TMP.**

### **6.2.1 Optimización de las condiciones de reacción de transesterificación con TMP.**

El máximo porcentaje de conversión que generó el diseño experimental para las condiciones de reacción estudiadas fue de 73% con 0.5% de catalizador, 160°C y relación molar EMGP:TMP de 3.87:1, lo cual se puede observar en la Figura 12. En esta figura podemos identificar que la altura de la superficie representa el valor predicho del porcentaje de conversión a través de la interacción de temperatura y relación molar, con el factor catalizador constante. Los mejores rendimientos se obtienen en temperaturas y relación molar altas. Así mismo, puede apreciarse que los valores altos de conversión son detectados a mayores relaciones molares de ésteres metílicos.



**Figura 12. Gráfico de superficie de respuesta para el porcentaje de conversión de EMGP que muestra los efectos combinados de temperatura y relación molar (tiempo de reacción – 8h; catalizador – 0.5 % p/p).**

La ecuación polinomial de segundo orden es:

$$\text{Conversión de EMGP (\%)} = 580.14 - 6.76A - 14.96B + 32.37C + 0.014A^2 + 0.85AB - 0.44AC - 14.62B^2 - 16.82BC + 50.46C^2 \quad (15)$$

Donde A: temperatura (°C), B: relación molar (mol:mol) y C: catalizador (%), con una R<sup>2</sup> de 61.58%.

La R<sup>2</sup> obtenida en el diseño fue baja, esto se le atribuye a que las concentraciones elegidas del factor catalizador fueron demasiado precisas, por lo que el efecto sobre la variable de respuesta al cambiar de un nivel a otro no tuvo efecto estadístico significativo. No se observó el punto en el cual el efecto en el rendimiento fuera en ascenso (Figura 10). Sin embargo, cabe resaltar que los niveles de cada factor se eligieron de las condiciones óptimas de los diferentes autores que estudiaron la transesterificación que contiene proporciones similares de ácidos grasos con respecto a la grasa de pollo, por lo que se consideró que se tendría un efecto similar.

### 6.2.2 Propiedades físicas del producto de reacción obtenido en condiciones óptimas

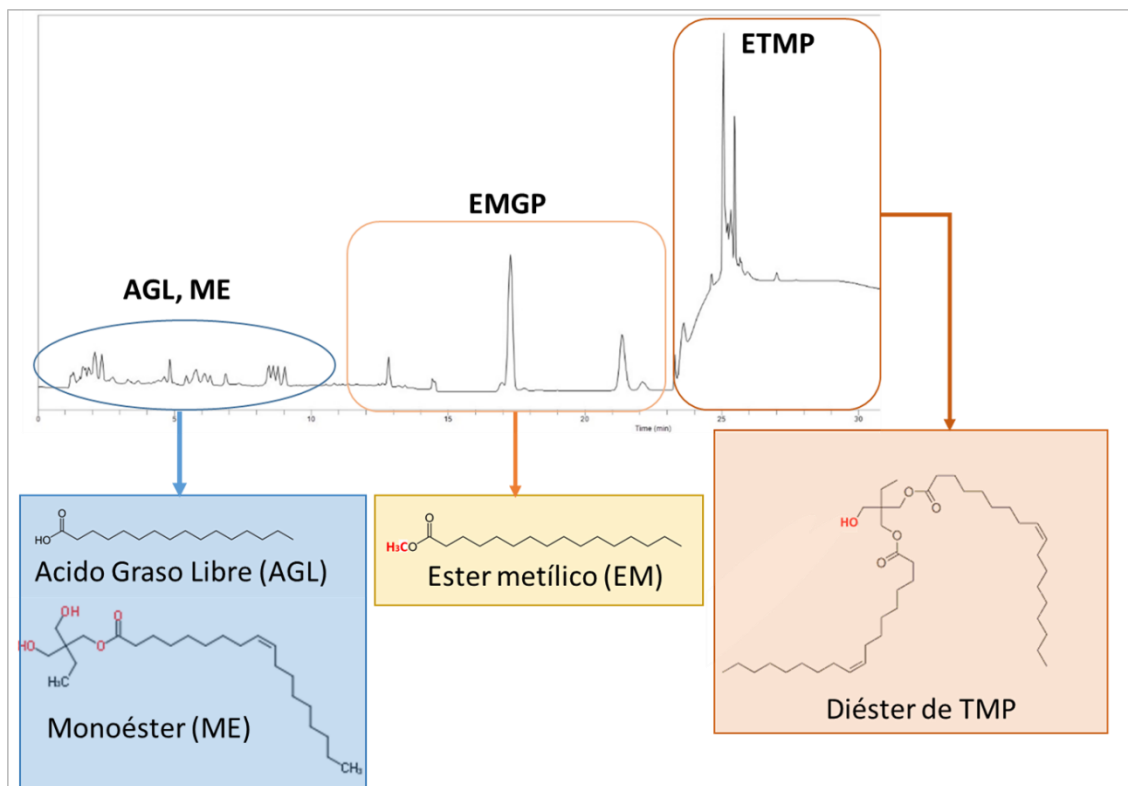
Se evaluaron las propiedades físicas del producto de reacción obtenido en condiciones óptimas, y se observó la disminución en viscosidad, índice de viscosidad y estabilidad oxidativa con respecto a la materia prima (grasa de pollo) (Cuadro 6). La disminución de estas propiedades se debe a la presencia de diferentes subproductos de reacción con bajo peso molecular, como ácidos grasos libres, ésteres metílicos que no reaccionaron, como se muestra en la Figura 13.

**Cuadro 6. Caracterización de la materia prima, producto de reacción y otros biolubricantes**

Propiedades	Grasa de pollo purificada	Producto de reacción	Biolubricante		Lubricante mineral ISO VG 10
			Agrawal <i>et al.</i> (2017)		
			Mahua	Karanja	
Viscosidad 40°C (cSt)	33.28±2.0	10.81	7.15	6.47	10±2
Viscosidad 100°C (cSt)	7.06±0.042	2.8	2.75	2.36	2.62±2
Índice de viscosidad (IV)	190.95±1.06	100	299	230	--
Punto de fluidez (°C)	21±0.4	7±1.42	5	0	*
Estabilidad oxidativa (h, 110°C)	0.35	0.25	--	--	--

-- no reportado \*Criterios de rendimiento o valores de las características que se negociarán entre el proveedor y el usuario final. (ISO 15380:2005)





**Figura 13. Cromatograma obtenido mediante HPLC donde se muestran las diferentes señales que corresponden a las probables moléculas presentes en el producto de reacción de transesterificación con TMP de EMGP.**

El punto de fluidez se favoreció ya que bajó de 21 a 7°C, lo que significa que el producto puede permanecer líquido a menor temperatura. Comparado con otros biolubricantes sintetizados por Agrawal *et al.* (2017) a partir de aceite de mahua (*Madhuca longifolia*) y karanja (*Millettia pinnata*), el punto de fluidez es mayor. Esto se le atribuye a la presencia del ácido palmítico. Yunus *et al.* (2004, 2005) mencionan que a mayor cantidad de ácidos grasos saturados el punto de fluidez es mayor, específicamente de ácido palmítico. Es decir, entre más ácido palmítico contenga la materia prima, mayor punto de fluidez tendrá, por lo tanto, para que se tenga un punto de fluidez por debajo de 0°C debe de contener 8% de ácido palmítico como máximo. En la grasa de pollo purificada, el ácido palmítico se encuentra en un 25% provocando que el producto de reacción tenga un punto de fluidez más alto comparado con otros que no contienen este ácido graso en su composición tales como el aceite de *Jatropha*, canola y girasol. Sin embargo, este no es un impedimento para poderlo considerar como base lubricante ya que

existen aditivos mejoradores del punto de fluidez que pueden utilizarse para mejorar esta propiedad.

Tanto la ramificación como la insaturación en el ácido graso tienen un efecto positivo en la reducción del punto de fluidez, pero un efecto inverso en la estabilidad a la oxidación que disminuyó de 0.35 a 0.25 h (110°C). Sin embargo, otros autores han reportado que ésta se puede controlar usando antioxidantes (Wang *et al.*, 2014).

Con respecto a las demás propiedades físicas, fueron similares a las obtenidas por Agrawal *et al.* (2017) y de acuerdo con la normatividad de lubricantes, las características del producto final se identifican como tipo ISO VG10.

### **6.3 Epoxidación**

El objetivo de este estudio fue la optimización de las condiciones de epoxidación de la grasa de pollo mediante reacción con ácido peracético generado *in situ* (peróxido de hidrógeno y ácido acético).

#### **6.3.1 Elección del catalizador**

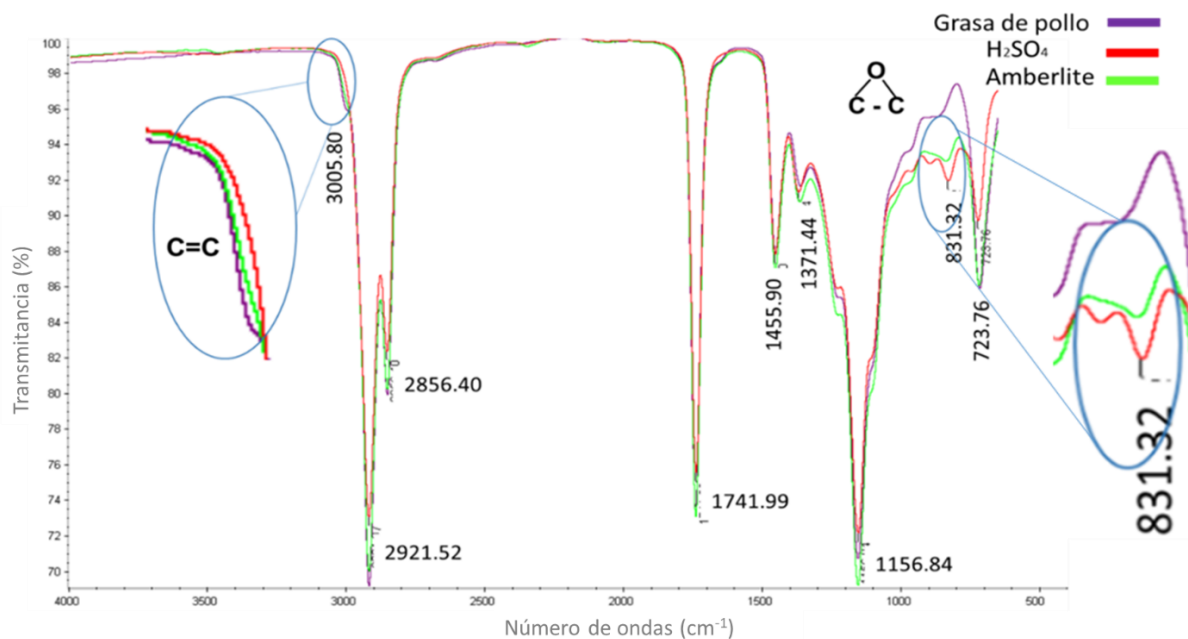
Panchal *et al.* (2017) reportan dos catalizadores efectivos para la epoxidación, la resina de intercambio iónico comercial “Amberlite IR120” y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Por lo anterior, se llevó a cabo un estudio previo de efectividad de estos catalizadores con la grasa de pollo purificada, bajo las siguientes condiciones: temperatura de reacción 65°C, 1.5 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 mol de ácido acético, ácido sulfúrico 1% p/p o Amberlite al 20% p/p siendo estas las cantidades más reportadas en otros estudios. El tiempo de reacción fue de 8h y se cuantificó el porcentaje de conversión de dobles enlaces con base en el índice de yodo.

**Cuadro 7 Efecto del catalizador en la conversión de dobles enlaces de la grasa de pollo purificada**

	Índice de yodo (g I <sub>2</sub> /100 g de grasa)	Conversión de dobles enlaces (%)
Grasa de pollo	75.40 ± 0.43	--
Amberlite	56.79 ± 1.99	24.68
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.00 ± 0.56	96.02

Como se muestra en el Cuadro 7, el catalizador con mayor eficiencia de conversión fue el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), con respecto a Amberlite.

Otra de las técnicas utilizadas para ver la formación del producto (epóxido) es por medio de FTIR. Lee *et al.* (2009) mencionan que es una técnica apropiada y sensible para monitorear el proceso de epoxidación. Es considerada también por otros autores como la técnica para ver los grupos funcionales principales de la epoxidación en los productos de reacción. Esto lo podemos apreciar en la Figura 14 donde observamos diferencias entre los espectros de la materia prima y la reacción de epoxidación.



**Figura 14. Espectro de FTIR de grasa de pollo purificada (morado) y producto de reacción de epoxidación catalizada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (rojo) y producto de epoxidación catalizada con Amberlite (verde).**

En el espectro de FTIR de la grasa de pollo (Figura 14) se aprecian las señales a 2921 y 2856 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones de tensión de C-H de alcano. Una señal a 1742 cm<sup>-1</sup> se debe a la vibración de tensión C=O, mientras que 1455, 1371 y 724 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a las vibraciones de -CH<sub>2</sub>. La señal asociada con la vibración de estiramiento del grupo éster se observa a 1157 cm<sup>-1</sup> mientras que la señal a 3005 cm<sup>-1</sup> se asigna al enlace =C-H (Sharma *et al.*, 2006; Sammaiah *et al.*, 2014; Li y Wang, 2015). Esta descripción pertenece a los grupos funcionales presentes en un triglicérido componente principal de la grasa de pollo.

En esta misma Figura 14 se aprecian los espectros de los productos de reacción con los diferentes catalizadores Amberlite (verde) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (rojo) en el cual se observan las mismas señales a excepción de una a 831 cm<sup>-1</sup> perteneciente al epóxido (Lathi y Mattiasson, 2007; Gogoi *et al.*, 2015). En el espectro del producto catalizado por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se aprecia mayor intensidad de la señal del epóxido (831 cm<sup>-1</sup>), comparada con la catalizada por Amberlite, además de que después de la reacción no hay presencia de la señal en 3005 cm<sup>-1</sup> correspondiente al =C-H a los dobles enlaces. Por lo tanto, con este estudio se demostró que el ácido sulfúrico es más eficiente que el Amberlite ya que se obtuvo mayor conversión de los dobles enlaces. Esto se debe a que

al estar en contacto el ácido sulfúrico en la reacción este se disocia completamente proporcionando todos sus protones a la reacción, lo contrario de una resina, el acceso a los protones es lento (Zhao *et al.*, 2007).

### 6.3.2 Determinación del tiempo total de reacción

Para determinar el tiempo de reacción de los tratamientos se realizó la reacción con los niveles bajos de cada factor considerados en el diseño experimental (Temperatura 60°C; 1 mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.5 mol de acético y 1% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se tomaron muestras cada hora y se determinó el índice de yodo (Cuadro 8).

**Cuadro 8. Índice de yodo y conversión de dobles enlaces de la reacción de epoxidación de la grasa de pollo purificada**

Tiempo de reacción (h)	IY (g I <sub>2</sub> /100 g de grasa)	Conversión de dobles enlaces (%)
1	62.84f	17.02f
2	50.85e	32.20e
3	43.22d	41.31d
4	37.84c	50.20c
5	32.25b	56.65b
6	29.31ab	61.01ab
7	27.42a	63.14a
8	26.9a	64.40a
DMS	3.30	4.39

El método empleado para discriminar entre las medias fue la prueba de Tukey

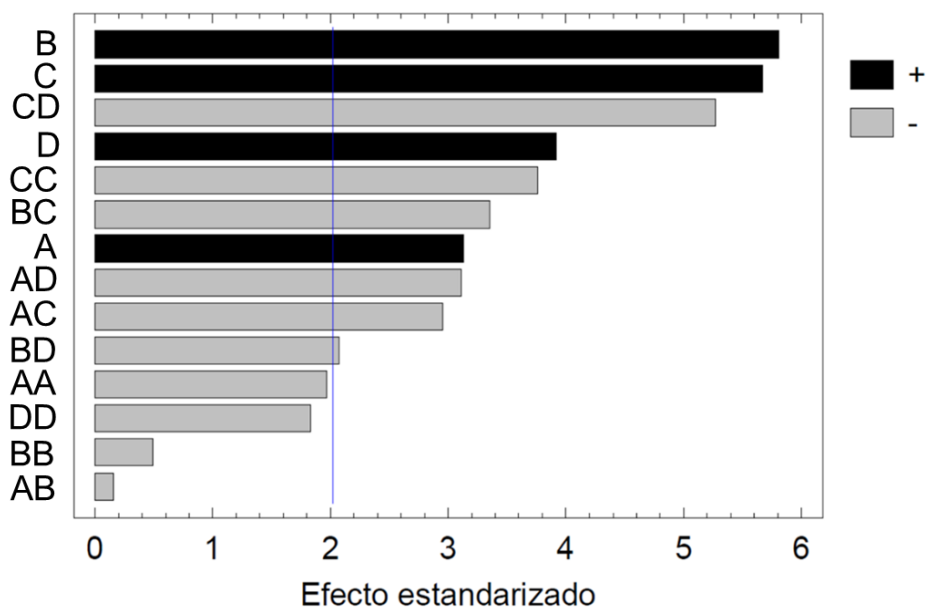
El tiempo de reacción en donde ya no se observó diferencia estadística significativa en el índice de yodo fue a las 6h, ya que a las 7 y 8h se observó un aumento del 2% a diferencia de las primeras 5 h que la conversión tuvo un aumento de más del 9%.

A partir de los resultados de los estudios preliminares, se eligió el ácido sulfúrico como catalizador y 6h como tiempo de reacción.

### 6.3.3 Diseño experimental de epoxidación

Con la elección del catalizador y el tiempo de reacción se estudió el efecto de la temperatura, concentración de catalizador ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), concentración de ácido acético y de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para la obtención de epóxidos. El índice de yodo (IY) inicial de la grasa de pollo fue de 63.09 ( $\text{gI}_2/100\text{g}$  muestra) mientras que después de la epoxidación se obtuvieron valores de 1 a 18 ( $\text{gI}_2/100\text{g}$  de muestra). La disminución del IY implica que los dobles enlaces están reaccionando, el rendimiento de conversión de los dobles enlaces se calculó de acuerdo con el IY inicial y al finalizar la reacción (sección 5.3.2.2).

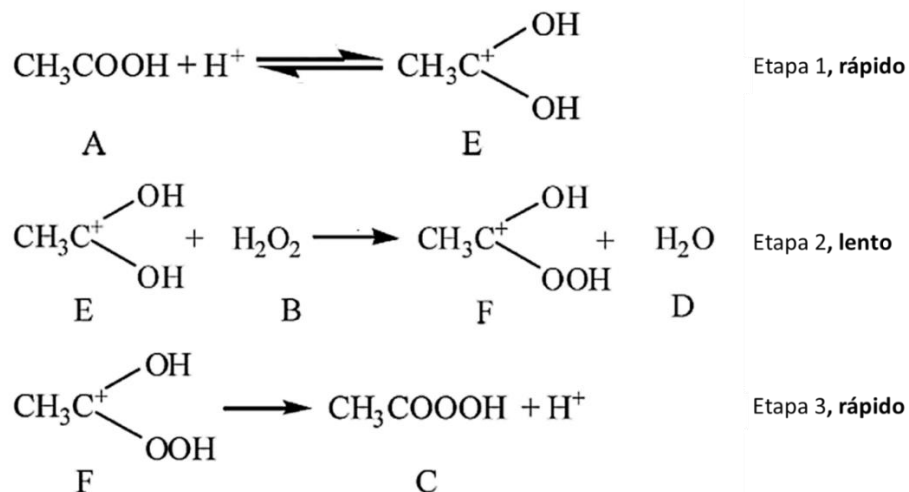
La Figura 15 muestra el diagrama de Pareto en donde se aprecia el efecto que tuvo cada factor en la conversión de dobles enlaces.



**Figura 15. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la cantidad de temperatura (A), concentración de catalizador (B), peróxido de hidrogeno (C) y ácido acético (D) en la conversión de dobles enlaces de la grasa de pollo purificada.**

Analizando los resultados podemos observar que los factores de manera individual tuvieron diferencia estadística significativa siendo su efecto positivo, lo que quiere decir que, a mayor concentración de ácido acético y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y a mayor temperatura, se obtiene mayor conversión de dobles enlaces.

Zhao *et al.* (2007) estudiaron la cinética de formación del perácido que se da con la mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ácido acético. Estos autores hacen mención que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es fundamental para la formación del perácido, ya que se encarga de la oxidación del ácido acético, por lo tanto, es quien limita la formación de epóxidos. Esto lo podemos observar en la siguiente reacción (Figura 16).



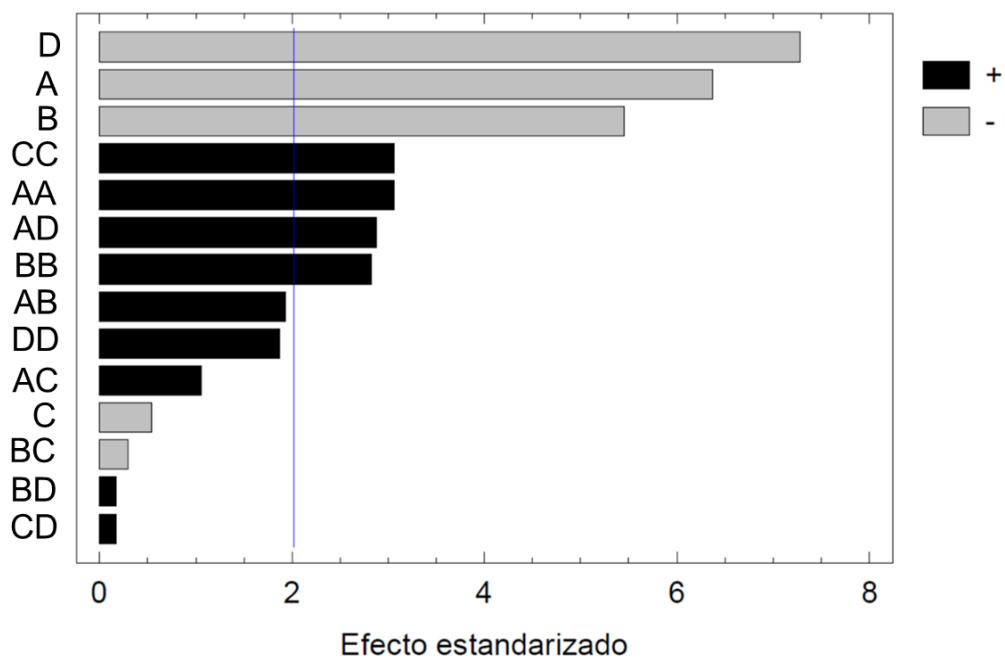
**Figura 16. Etapas de la formación de ácido peracético a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno usando ácido como catalizador (fuente: Zhao *et al.*, 2007).**

Zhao *et al.* (2007) realizaron el estudio cinético de las etapas de formación del ácido peracético en el que lo describe de la siguiente manera: En la etapa 1 se da la protonación del oxígeno de carbonilo del ácido acético, y este se da por la presencia del catalizador que fue el ácido sulfúrico, formando un intermediario activo **E**. La velocidad de formación de **E** y su descomposición en reactivos son mucho más rápidos que la formación de productos, **F** y agua. Por lo tanto, para que pueda llevarse a cabo la formación del intermediario **E** de manera más rápida debe estar presente el catalizador para la donación de protones, característico del ácido sulfúrico. La etapa 2 es la que determina la velocidad de formación del perácido y este se da por la presencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el oxígeno del peróxido ataca nucleofílicamente al carbonilo y se forma el intermediario **F**. Este efecto lo reporta de igual manera Dinda *et al.* (2008) donde muestran que la epoxidación aumenta a medida que aumenta la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el sistema. En la etapa 3 mencionan que se da de manera rápida (Figura 16), lo que implica que el intermediario **F** se transforma en ácido peracético.

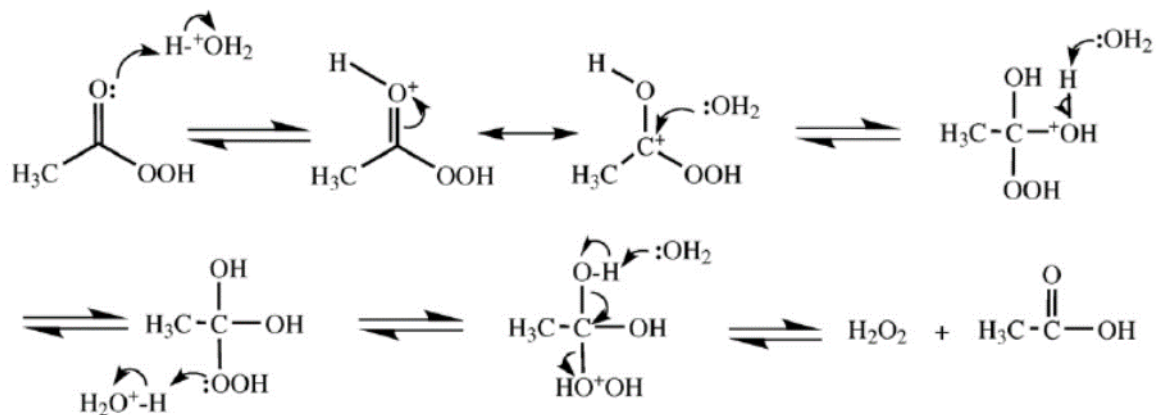
Con esta descripción se entiende que el catalizador y el  $H_2O_2$  son los que influyen principalmente en la conversión de los dobles enlaces. Un estudio realizado por Vianello *et al.* (2018) donde evaluaron el efecto del ácido sulfúrico en la epoxidación de aceite de soya, demostraron que el proceso no puede llevarse a cabo sin catalizador. Sin embargo, debido al poder catalítico del ácido sulfúrico hubo presencia de subproductos de reacción (glicoles) por lo que concluyen que la selectividad de la reacción puede estimarse en 77%.

En la Figura 17 podemos observar el diagrama Pareto para el rendimiento de epóxido en donde el ácido acético, la temperatura y la cantidad de catalizador tienen efecto estadístico significativo, pero negativo. Esto significa que conforme se aumenta la cantidad de estos factores el contenido de epóxido disminuye, y esto se debe a que durante la formación del ácido peracético se regenera el ácido acético por hidrólisis del perácido (Figura 18) con el agua formada en la etapa II (Figura 16). Por lo tanto, si se sobrepasa la cantidad óptima para la obtención de epóxidos, el ácido acético en exceso provoca la formación de subproductos que surgen del ataque nucleofílico a los epóxidos ya formados por moléculas de agua o ácido al epóxido.





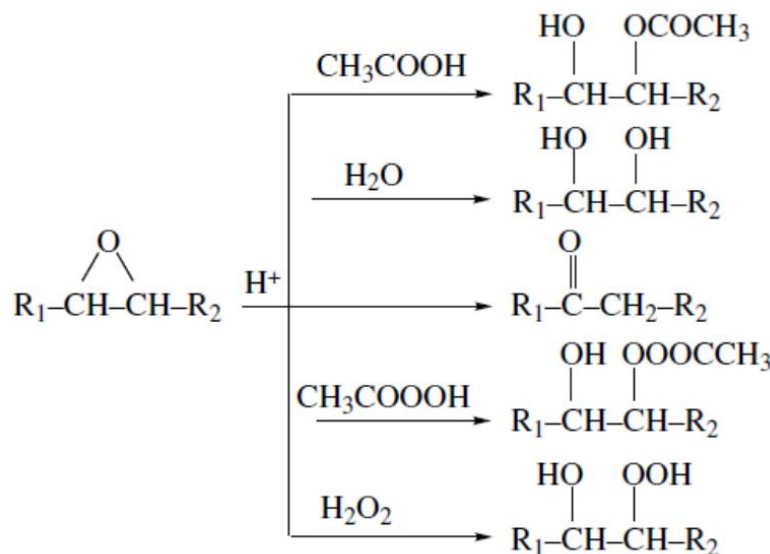
**Figura 17. Diagrama de Pareto para observar el efecto de la cantidad de temperatura (A), concentración de catalizador (B), peróxido de hidrógeno (C) y ácido acético (D) en el rendimiento de epóxidos de la grasa de pollo purificada.**



**Figura 18. Hidrólisis del ácido peroxiacético (fuente: Zhao *et al.*, 2007).**

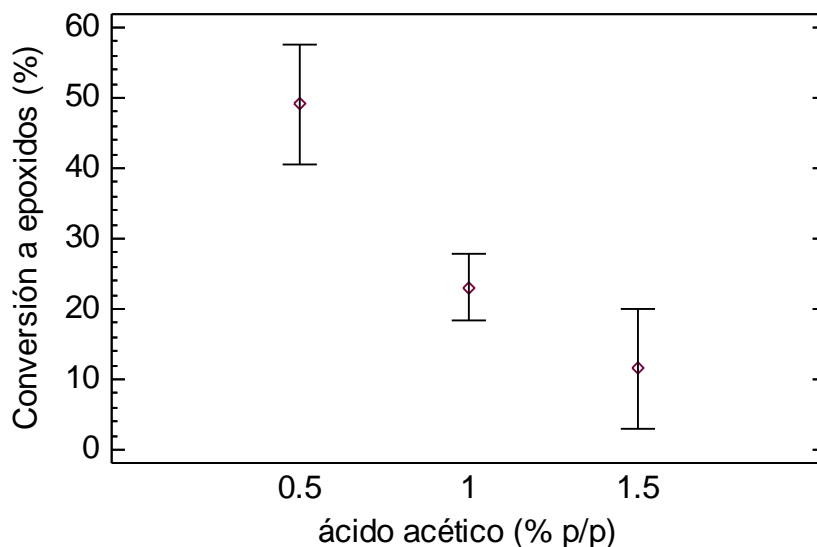
Cabe mencionar que el anillo oxirano es un grupo funcional muy lábil que puede ser abierto por ataque nucleofílico de distintos compuestos como alcoholes, ácidos carboxílicos, agua, entre otras. (Sinadinovic-Fišera *et al.*, 2001). La apertura de anillo oxirano con estos reactivos permite obtener una ramificación (del tipo éter o éster) y/o grupos hidroxilo aptos para

ser esterificados y producir una segunda ramificación (Figura 19) (Sienel *et al.*, 2000; Salimon *et al.*, 2014).

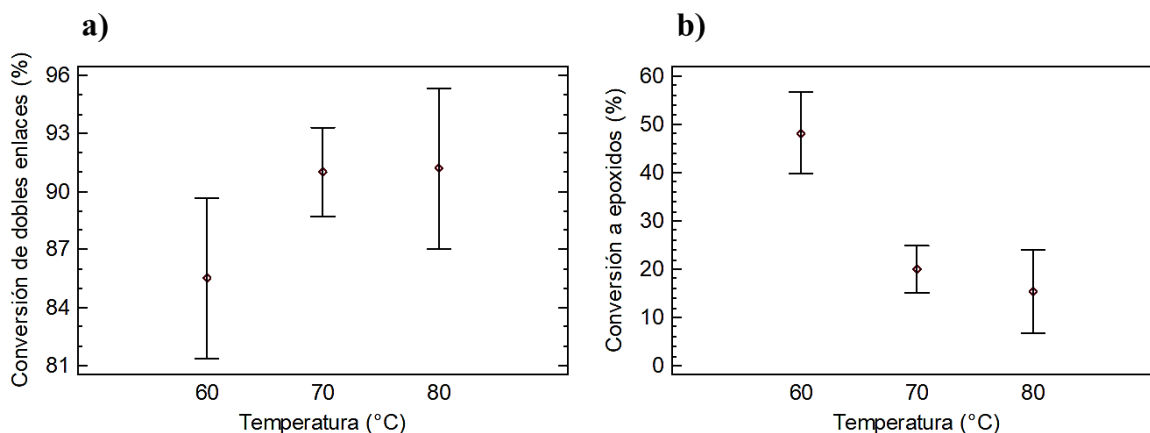


**Figura 19. Productos secundarios derivados de la apertura del anillo oxirano. (fuente Sinadinovic-Fišera *et al.*, 2001).**

Dinda *et al.* (2008) evaluaron el efecto del ácido acético en la formación de epóxidos a partir de aceite de algodón, a diferentes concentraciones (0.25 a 0.75 mol) encontrando que por encima de 0.5 mol se observa la presencia de glicoles. De la misma forma Vianello *et al.* (2018) concluyen que aumentar la cantidad de ácido acético aumenta la cantidad de ácido peroxiacético, lo que promueve la apertura del epóxido y la formación de glicoles (subproductos de reacción). En la Figura 20 se puede apreciar que la concentración óptima de ácido acético para la epoxidación de grasa de pollo es a 0.5% p/p con un rendimiento de 50%, a 1% disminuyó a 23% y a 1.5% a 12%. Esta disminución se debe a la apertura del epóxido, ya que se observó por FTIR la presencia de grupos hidroxilos en los tratamientos que tuvieron >1% de ácido acético, lo que quiere decir que se generaron subproductos de reacción.



**Figura 20.** Gráfico de medias del efecto del ácido acético en la conversión a epóxidos de grasa de pollo purificada.



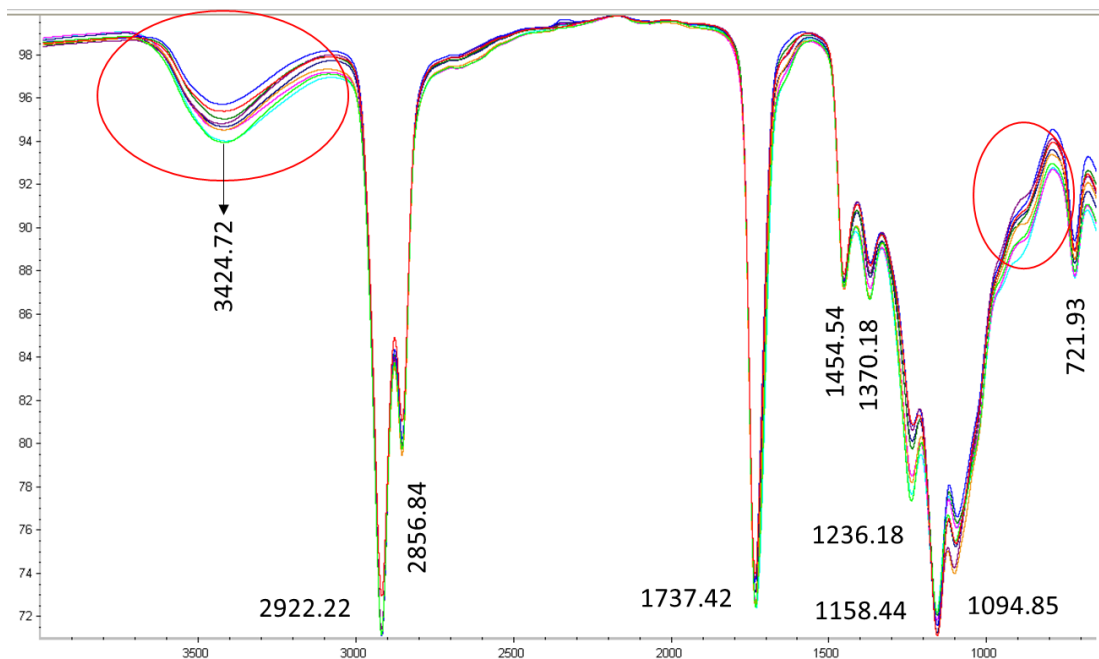
**Figura 21.** Gráfico de medias del efecto de la temperatura en la conversión de dobles enlaces (a) y conversión a epóxidos (b) de grasa de pollo purificada.

Con el objetivo de tener el mayor rendimiento de epóxidos en la Figura 21 se observa el efecto que tuvo la temperatura en ambas variables de respuesta, y se observó que el mayor rendimiento de epóxido se tuvo a 60°C, a pesar de tener mayor conversión de dobles enlaces a 70 y 80°C. Esto se debe a que un aumento en la temperatura no solo aumenta la conversión de dobles enlaces, sino que también aumenta la hidrólisis del producto (apertura del epóxido), sintetizando otros productos que pueden ser glicoles, acetatos o diacetatos. Estos tienen dentro

de su estructura el grupo funcional hidroxilo (-OH) (Dinda *et al.*, 2008; Milchert *et al.*, 2009). Una técnica para visualizar los grupos funcionales es por medio de FTIR, por lo que se utilizó para monitorear la formación del producto (epóxido) y la formación de subproductos (-OH) que se da por la apertura del epóxido.

Farias *et al.* (2010) identificaron que a través de la reacción de apertura del anillo de oxirano, los grupos funcionales OH pueden derivarse de grupos funcionales epoxi. Milchert *et al.* (2016) mencionan que la alta reactividad del epóxido en los aceites hace que se transformen en procesos simples a alcoholes, glicoles, polioles, monoésteres de glicoles, diésteres de glicoles, alcanolaminas, compuestos carbonílicos y los polímeros de compuestos epoxídicos. Esto se sustenta en el estudio realizado por Sharma *et al.* (2006), en el cual reportan la producción de dioles por efecto de la apertura del anillo, haciendo énfasis en que a medida que avanza la reacción, las señales del epóxido disminuyen y hasta desaparecen, mientras que las señales a  $3700-3100\text{ cm}^{-1}$  aumentan en intensidad.

En la Figura 22, se muestran los espectros de las reacciones a temperaturas de 70 y 80°C con la cantidad de 1 y 1.5% de ácido acético. Se observa la conversión de dobles enlaces, que se da por la ausencia de la señal a  $3005\text{ cm}^{-1}$  (se asigna al enlace =C-H). Sin embargo, no muestran la señal de epóxidos a ( $831\text{ cm}^{-1}$ ), esto quiere decir que los epóxidos formados sufrieron hidrólisis ya que se observa una señal en el rango de  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al grupo funcional (-OH), característico de la apertura del epóxido.



**Figura 22. Espectros de FTIR de nueve reacciones con formación de subproductos con grupo funcional (-OH) a temperaturas de 70 y 80°C y de 1 a 1.5 mol de ácido acético.**

Es por esta razón que resulta importante conocer las concentraciones óptimas de cada reactivo para evitar la formación de subproductos.

En otras palabras, el factor catalizador y ácido acético tienen un efecto positivo en la conversión de dobles enlaces, pero en el contenido de epóxido es negativo. Esto se debe a que la formación del ácido peracético (P) es *in situ*, esto significa que el ácido acético (A) y el peróxido de hidrógeno (H) se adicionan al mismo tiempo que la materia prima en una solución acuosa, catalizada en este caso por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reacción I, Figura 23). El ácido peracético (P) se difunde a través del agua (W) a la fase oleosa donde reacciona espontáneamente con el doble enlace (D) del triglicérido, formando epóxido (E) (reacción II, Figura 23) (Janković *et al.*, 2014). Sin embargo, estos mismos insumos al estar en mayor concentración están en contacto con los epóxidos formados lo que aumenta la posibilidad de que el anillo del epóxido sea hidrolizado o abierto por efecto de la temperatura (reacción III, Figura 23).

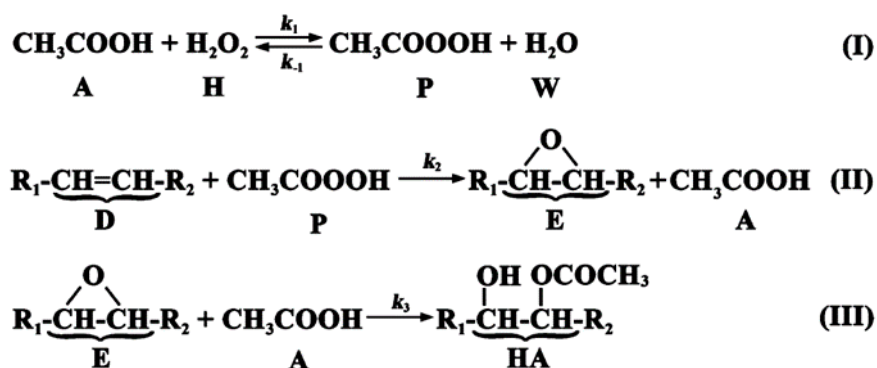
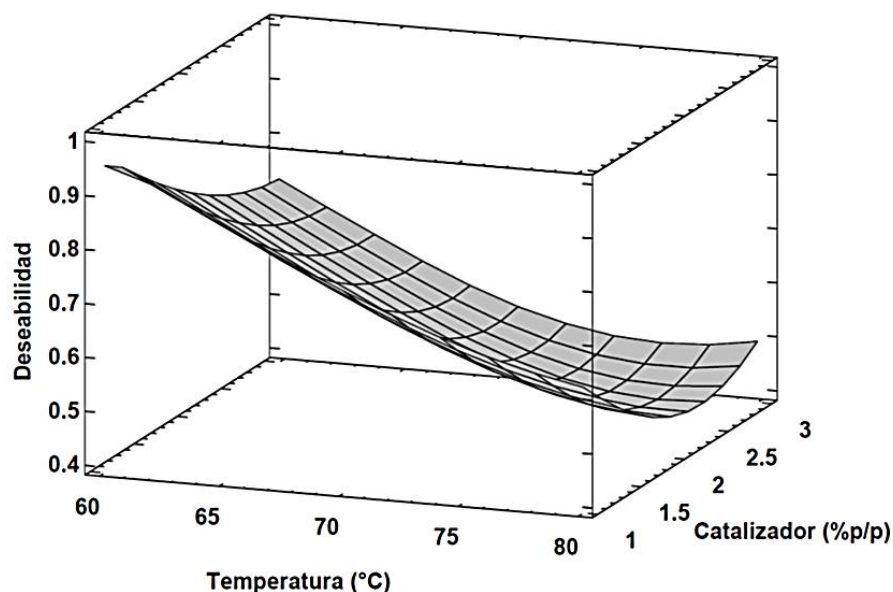


Figura 23. Principales reacciones de epoxidación *in situ* del ácido peracético (reacción I), formación de epóxido (reacción II) y la reacción secundaria predominante de la apertura del epóxido (fuente: Janković *et al.*, 2014).

#### 6.3.4 Optimización de las condiciones de reacción de epoxidación de grasa de pollo purificada con ácido peracético.

Con los resultados obtenidos y evaluando por separado cada variable de respuesta se puede notar que para obtener el mayor porcentaje de conversión se requieren los niveles más altos de cada factor, caso contrario con el contenido de epóxidos. Por ello es imprescindible utilizar técnicas que optimicen simultáneamente todas las respuestas de interés. Por lo que, en este estudio se utilizó un procedimiento que ayuda a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas, esta herramienta fue la función de ‘deseabilidad’. Las metas de cada una de las respuestas se establecieron como la máxima conversión de dobles enlaces y la máxima cantidad de epóxidos.



**Figura 24. Optimización de condiciones de reacción para maximizar la conversión de dobles enlaces y contenido de epóxido en grasa de pollo purificada (tiempo de reacción: 6h; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 2 moles; ácido acético: 0.55% p/p).**

En la Figura 24, se muestra el gráfico donde el contenido de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de ácido acético están en los niveles óptimos, por lo que se observa que la deseabilidad disminuye conforme aumenta la temperatura y concentración del catalizador. Por lo tanto, la combinación de factores en la que se alcanza el óptimo en ambas variables de respuesta con 90% de conversión de dobles enlaces y 100% en contenido de epóxido es a 60°C, 1.0% de catalizador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 2.0 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.54% de ácido acético.

Validación del modelo.

Para validar las condiciones de reacción óptima de las variables del proceso de acuerdo al modelo, se replicó el experimento. En el Cuadro 9 se muestra el valor predicho y el experimental.

**Cuadro 9. Resultados predichos por la ecuación del modelo contra los obtenidos en forma experimental**

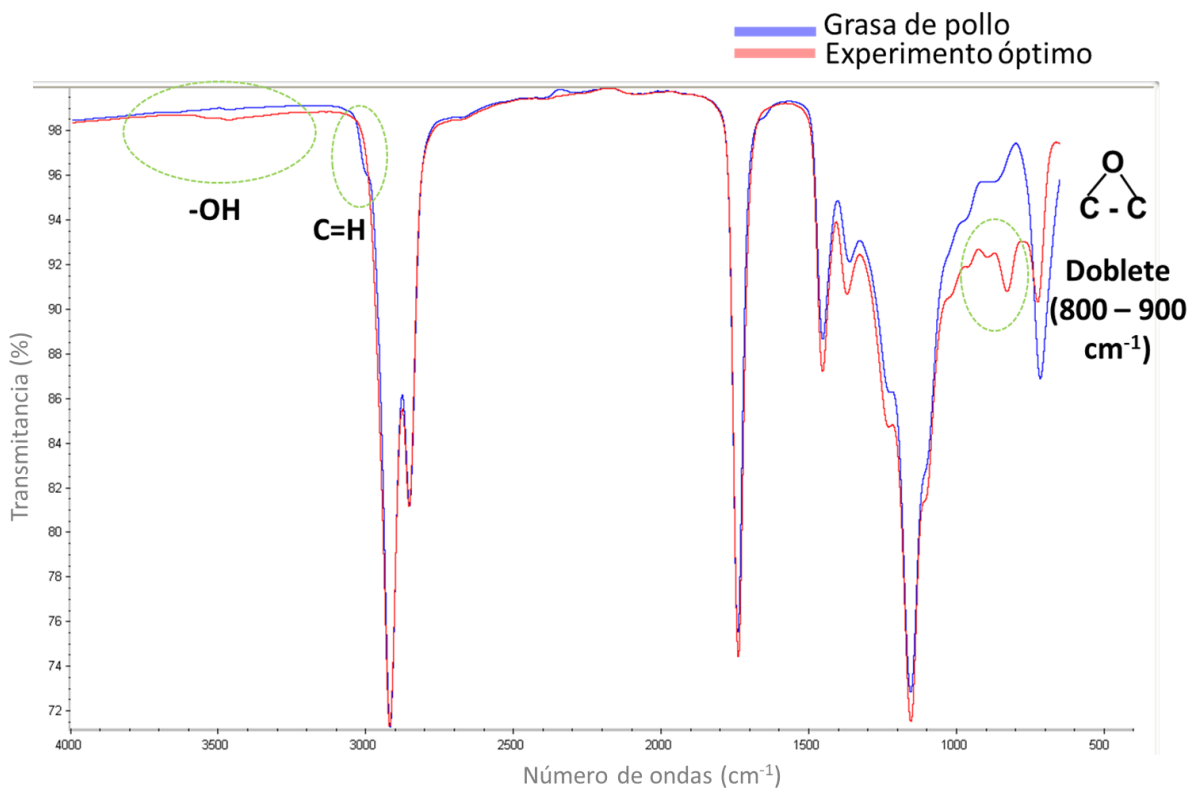
<b>Variable</b>	<b>Valor predicho</b>	<b>Valor experimental</b>	<b>Error (%)</b>
Conversión de dobles enlaces	90%	97.98% ± 0.02	3.96
Contenido de epóxidos	100%	94.05% ± 0.12	5.95

Los resultados nos proporcionaron bajos porcentajes de error en comparación con el valor óptimo predicho, lo que sugiere que el modelo formulado es preciso y confiable. Además, cabe resaltar que la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de epoxidación fue aumentar la cantidad de epóxidos y evitar la presencia de subproductos de esta reacción.

La  $R^2$  para el contenido de epóxidos fue de 0.80 esto quiere decir que el modelo generado explica el 80% de la variabilidad en la respuesta. La  $R^2$ -ajustada (aj), que es más conveniente para comparar modelos con diversos números de variables independientes, es de 72%, por lo que los datos experimentales se ajustan al modelo estadístico (Gutiérrez y de la Vara, 2008).

En la Figura 25, se muestra el espectro de FTIR de la materia prima en contraste con el producto del experimento realizado bajo las condiciones óptimas, observándose la ausencia de la señal característica de los dobles enlaces ( $3005\text{ cm}^{-1}$ ) y la de los grupos hidroxilos ( $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ), resaltando la presencia de la señal de epóxido ( $831\text{ cm}^{-1}$ ).





**Figura 25. Espectros de FTIR de grasa de pollo purificada (azul) y producto de reacción (rojo) bajo las condiciones óptimas a 60°C, 1.0% de catalizador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 2.0 mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.54% de ácido acético.**

Para confirmar el producto obtenido en el proceso de epoxidación se le realizó resonancia magnética nuclear.

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas que existen en la actualidad para elucidar estructuras de moléculas, principalmente moléculas orgánicas. Para ello, y como su nombre lo indica, esta técnica se basa en las propiedades magnéticas de los núcleos. Los espectros de RMN suelen mostrar un gráfico de absorbancia vs frecuencia aplicada ( $\delta$ ), ésta se grafica en la escala horizontal con el 0 del lado derecho (es decir,  $\delta$  aumenta hacia la izquierda). Aquellos protones más protegidos absorberán cuando el campo haya sido lo suficientemente alto como para compensar el efecto protector de los electrones que tiene alrededor y excitarlos. Si los protones están desprotegidos, se excitarán a valores de campo menor. La intensidad relativa de una señal en RMN de protón es proporcional al número de

protones que contribuyen a la señal, lo que permite calcular el número de átomos de hidrógeno que dan origen a cada señal (Laurella, 2017).

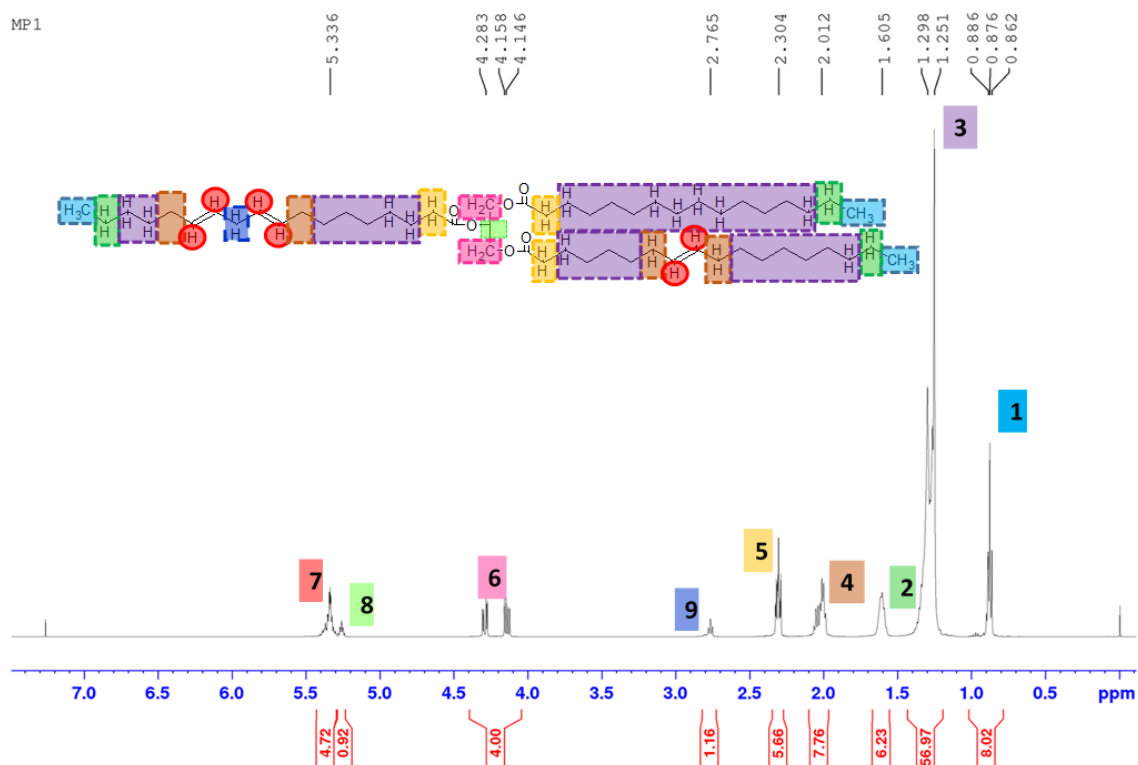
Por lo tanto, para elucidar la estructura de la materia prima y del producto de epoxidación a las condiciones óptimas de reacción de la grasa de pollo purificada (GP) se usó  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.

La materia prima está constituida por triglicéridos y estos contienen en su estructura una molécula de glicerol en la cual se encuentran unidos tres ácidos grasos siendo para la grasa de pollo el ácido palmítico (24%), oleico (37%) y linoleico (22%) los mayoritarios. Por lo tanto, los desplazamientos químicos se estiman de acuerdo con la estructura de estas moléculas. Wong *et al.* (2017) y Li y Wang (2015), quienes utilizaron RMN para elucidar la estructura de aceite de *Jatropha* y aceite residual de cocina y la formación de su epóxido, reportaron la distribución que se muestra en el Cuadro 10 y para la integración de las señales se siguió lo recomendado por Xia *et al.* (2015) en el que tomaron las señales de los protones del glicerol como referencia, es decir, el área de esta señal (el valor de la integración) se asignó para 4 hidrógenos, ya que es el número de protones en la molécula de glicerol.

**Cuadro 10. Asignación de estructuras de acuerdo con sus desplazamientos químicos por medio de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN)**

Clave	Desplazamiento químico (ppm)	Asignación
1	0.8-0.88	Metilos terminales de ácido graso
2	1.19-1.25	Metilenos adyacentes a metilo terminal
3	1.23-1.26	Metilenos saturados
4	1.53-1.69	Metilenos alílicos
5	2.21-2.28	Metilenos adyacentes al grupo carbonilo
6	4.06-4.29	Metilenos de la estructura del glicerol
7	5.30-5.50	Protones olefínicos
8	5.24-5.28	Metino de la estructura del glicerol
9	2.70-2.80	Metileno entre dobles enlaces

En la Figura 26 se muestra cada una de las señales de H-NMR encontradas en la grasa de pollo purificada y para sus asignaciones se tomó en cuenta el Cuadro 10 y para cuantos protones integra cada señal.

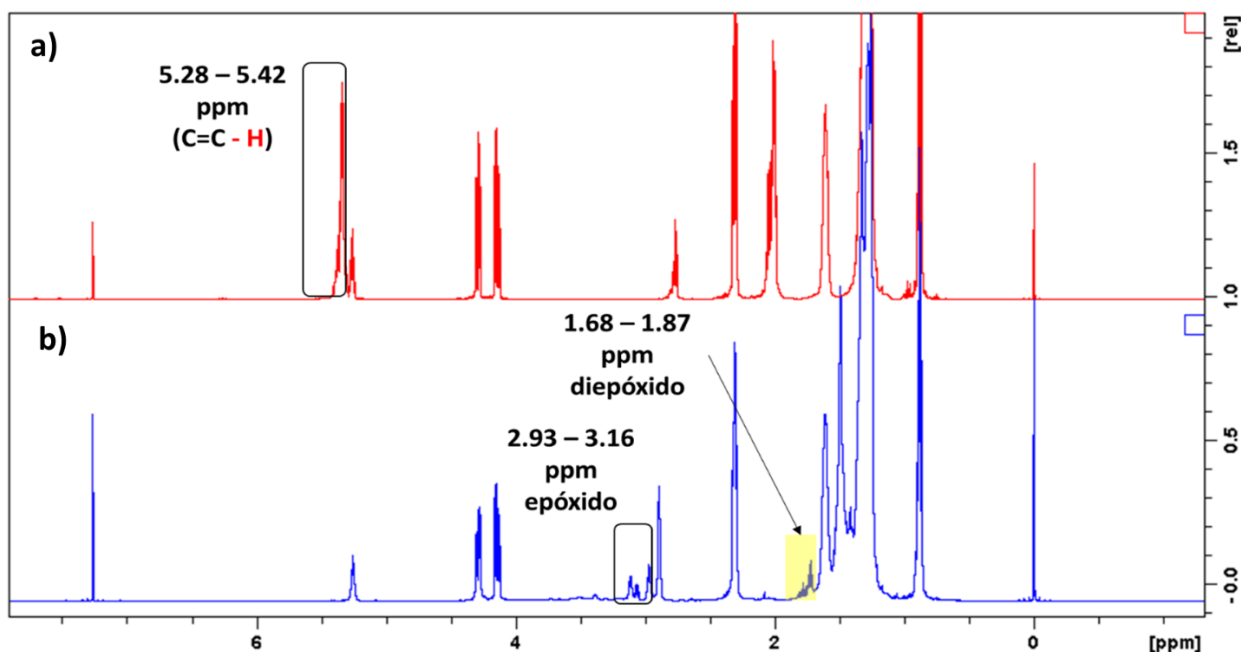


**Figura 26. Asignación de señales de <sup>1</sup>H-RMN de la grasa de pollo.**

En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la grasa de pollo purificada (Figura 26), la señal 1 (0.86–0.90 ppm) se asigna a los metilos terminales de los ácidos grasos, la señal 2 a 1.60 ppm se asignó a los protones adyacentes a los metilos terminales ya que integra para 6, la señal 3 (1.25-1.30 ppm) pertenecen a todos los metilenos internos presentes en las cadenas de ácidos grasos por la cantidad de protones al cual integra. La señal 5 (2.25 – 2.35 ppm) son los metilenos adyacentes al grupo carbonilo. Las señales para los protones alílicos y metileno entre dobles enlaces se observan en la señal 4 (1.97-2.08 ppm) y 9 (2.70-2.80 ppm), respectivamente. Los metilenos correspondientes a la estructura del glicerol se asignaron a la señal 6 (4.14-4.16 ppm y 4.20-4.30 ppm), el metino corresponde a la señal 8 (5.23 ppm) y la señal 7 corresponde a los protones de los dobles enlaces (5.3 ppm). De esta manera, se confirmó el número de protones

pertenecientes a cada señal proponiendo que la molécula mayoritaria en la grasa de pollo es el triglicérido formado por el ácido graso palmítico, oleico y linoleico.

Al llevar a cabo la reacción de epoxidación los productos presentaron cambios estructurales y esto se observa en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 27).



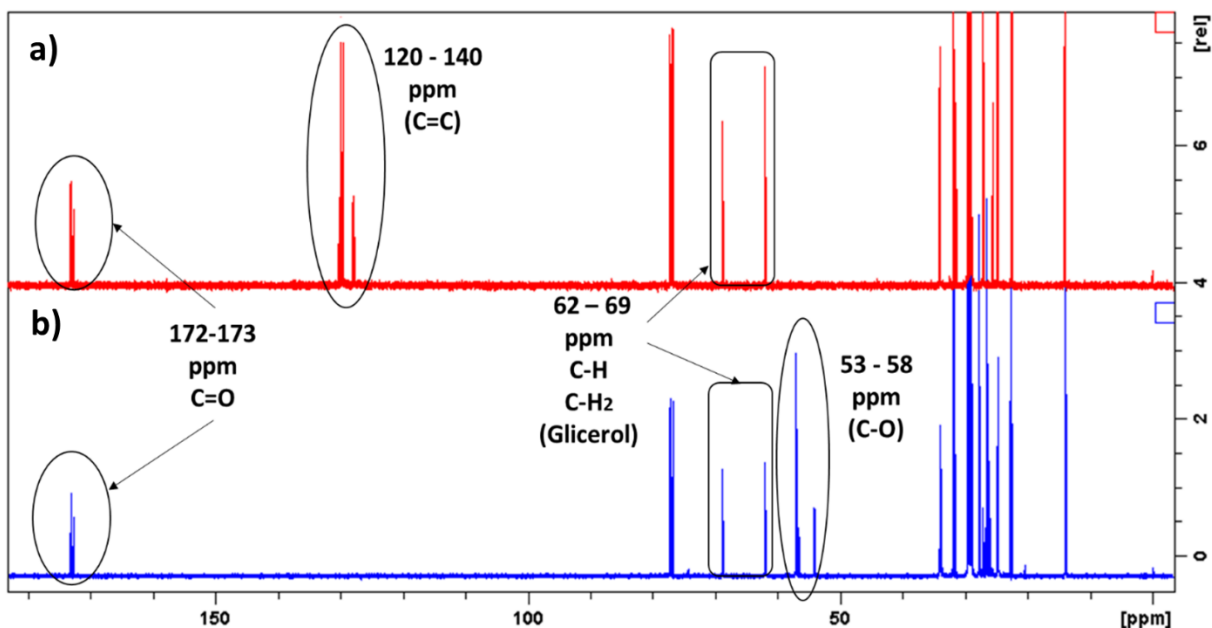
**Figura 27. Comparación de espectros de  $^1\text{H}$  – RMN de grasa de pollo purificada (a) con el producto de epoxidación óptimo (b) donde se muestra las señales correspondientes al epóxido.**

En la Figura 27, se aprecia el espectro de  $^1\text{H}$ - RMN de la materia prima y del epóxido obtenido, al comparar ambos espectros podemos notar cambios con respecto a los desplazamientos químicos. Estos cambios corresponden a las modificaciones estructurales en la materia prima por la reacción; es por ello que una de las señales importante para esta reacción es la correspondiente a los protones relacionados con el epóxido. Autores como Derawi *et al.* (2014), Sharma *et al.* (2015) y Xia *et al.* (2015) señalan que, en la materia prima, la señal de los protones del doble enlace (5.33 ppm) disminuye su intensidad o desaparece al avanzar la reacción, mientras que se observa una nueva señal en la región de 2.7-3.1 ppm, que corresponde a los protones del grupo oxirano. Este cambio lo podemos apreciar en el producto de reacción obtenido (Figura 27b) observando un desplazamiento químico a 2.93 – 3.16 ppm indicando la presencia del epóxido y de igual manera se aprecia la total desaparición de la señal a 5.28 – 5.42

ppm que corresponde a los hidrógenos del doble enlace y de la señal a 2.04 ppm ya que al desaparecer los dobles enlaces estos protones cambian su desplazamiento al ser alílicos al epóxido (Figura 27a). Wong *et al.* (2017) y Sammaiah *et al.* (2014) hacen mención que una pequeña señal en 1.7 ppm corresponde a un grupo metileno intercalado entre dos grupos epoxi, lo que indica la presencia de grupos diepóxidos formados por la presencia del ácido linoleico. Esta señal se aprecia en el desplazamiento 1.68 – 1.87 ppm (Figura 27b).

Por lo tanto, las señales mostradas en los espectros de resonancia nos indican que el producto sintetizado en condiciones óptimas pertenece a la formación de epóxidos, que es únicamente la transformación de los dobles enlaces, el resto de la estructura perteneciente al triglicérido que son los protones de metileno del esqueleto de glicerol (4-4.3 ppm) no sufrieron cambios estructurales lo que indica que no hubo hidrólisis en esta parte de la molécula. Es importante que la estructura del glicerol permanezca, ya que permite su degradación por microorganismos en productos no tóxicos (dióxido de carbono y agua) (Sharma y Dalai, 2013; Turco *et al.*, 2017). Otra parte importante en la epoxidación es que el epóxido sea estable evitando la apertura del anillo. En el espectro se aprecia que no hubo apertura del anillo epóxido, debido a la ausencia del protón del hidroxilo a un desplazamiento de 2.0 – 2.1 ppm (Sammaiah *et al.*, 2014). Cabe señalar que no hubo señales en desplazamientos por arriba de 6 ppm lo que quiere decir que no hay formación de dioles o hidroxiacetatos que se pueden dar por la apertura del epóxido.

En la Figura 28 observamos el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de la grasa de pollo y epóxido formado. El espectro en rojo que pertenece a la materia prima muestra señal entre 120 y 140 ppm, que pertenece al átomo de carbono olefínico (C=C), en el caso del espectro del epóxido (azul) de la grasa de pollo no tiene señal entre 120 y 140 ppm, lo que indica la desaparición completa del átomo de carbono olefínico. Además, el espectro del epóxido muestra señales entre 53 y 58 ppm, lo que es característico del átomo de carbono epoxi.

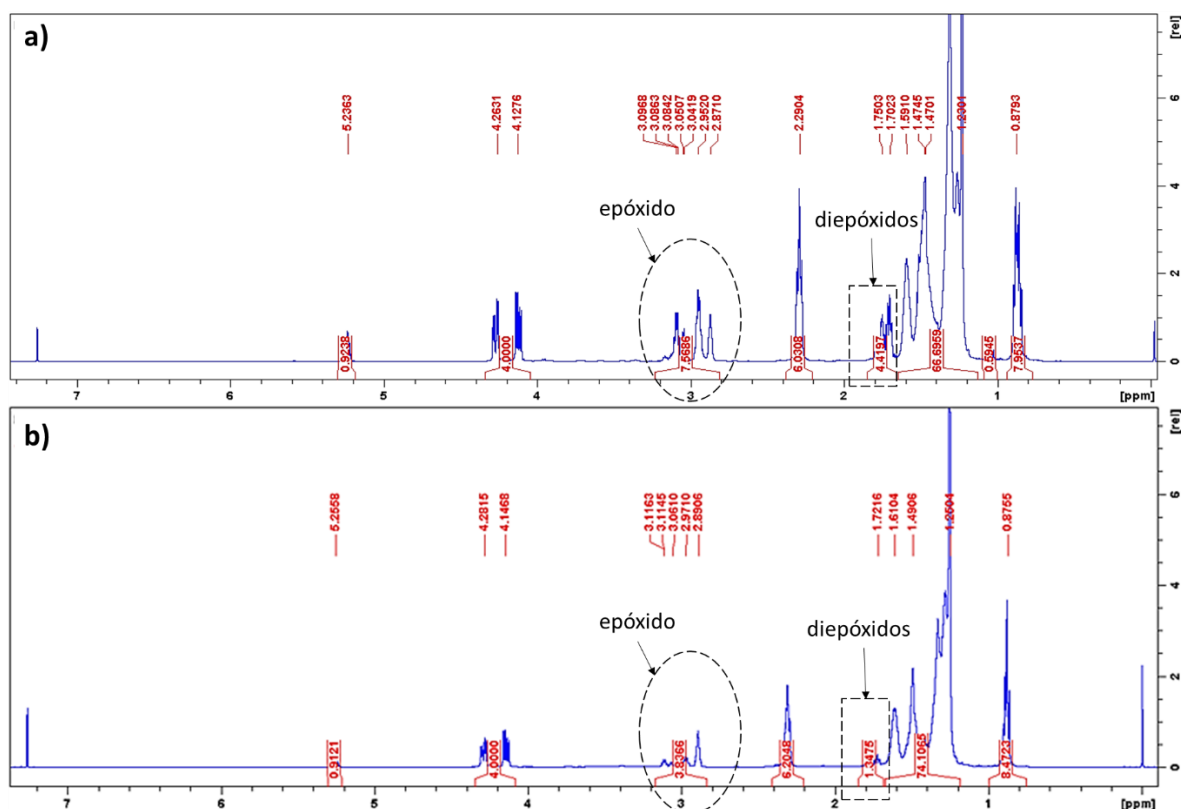


**Figura 28. Comparación de espectros de  $^{13}\text{C}$  – RMN de grasa de pollo purificada (a) con el epóxido óptimo (b) donde se muestran las señales correspondientes al epóxido formado por la reacción de dobles enlaces.**

Las señales a 172-173 ppm pertenecen a los carbonos carbonílicos del triglicérido a 62 y 69 ppm para carbono de metino y metilenos de la columna vertebral de glicerol, por lo que confirman que el enlace de ácido graso - glicerol está intacto en el producto.

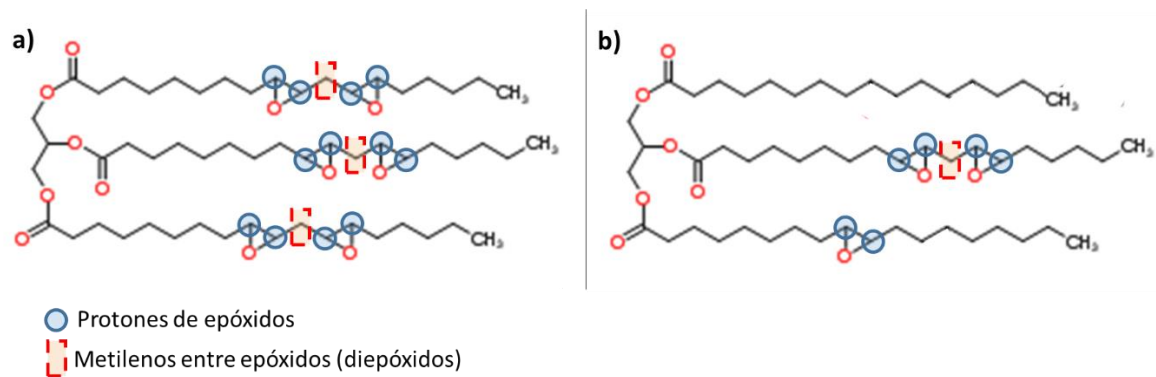
Para finalizar el estudio por RMN se comparó el producto óptimo de epoxidación con el espectro de resonancia de un epóxido comercial de aceite soya con número CAS 8013-07-8.

En la Figura 29 se muestra el espectro de resonancia del epóxido óptimo y del epóxido comercial, en ambos espectros se observó con los mismos desplazamientos químicos, lo que quiere decir que en la reacción óptima se obtuvo una grasa epoxidada sin la formación de subproductos de reacción. Únicamente se observó cambio en la intensidad de las señales correspondientes a los protones de epóxidos (2.93 – 3.16 ppm).



**Figura 29. Comparación de espectros de <sup>1</sup>H – RMN con integración del producto de epoxidación de aceite de soya comercial (a) y el producto óptimo obtenido a partir de grasa de pollo purificada (b).**

Esto se debe a que los ácidos grasos predominantes en el aceite de soya son los mismos en la grasa de pollo, siendo estos el palmítico, oleico y linoleico. La diferencia es que estos se encuentran en diferente proporción, ya que en soya se reporta 11.26% de palmítico, 24.39% de oleico y 56.28% de linoleico siendo un total de 86% de ácidos grasos insaturados (Gul *et al.*, 2019); Mientras que en grasa de pollo se tuvo 23.74% de palmítico, 37.08% de oleico y 22.33% de linoleico con un total de 59% de ácidos grasos insaturados. Por lo tanto, la formación de epóxidos y diepóxidos es mayor en el aceite de soya epoxidado que en la grasa de pollo. En la Figura 30 se muestra de manera representativa para cuantos protones integra cada señal del espectro. Para el epóxido comercial, integra para 8H y 4H para diepóxidos (Figura 29a). Para el producto óptimo de grasa de pollo integra para 4H y 1H diepóxidos (Figura 29b), lo cual concuerda con la estructura propuesta por el estándar y grasa de pollo (Figura 30).



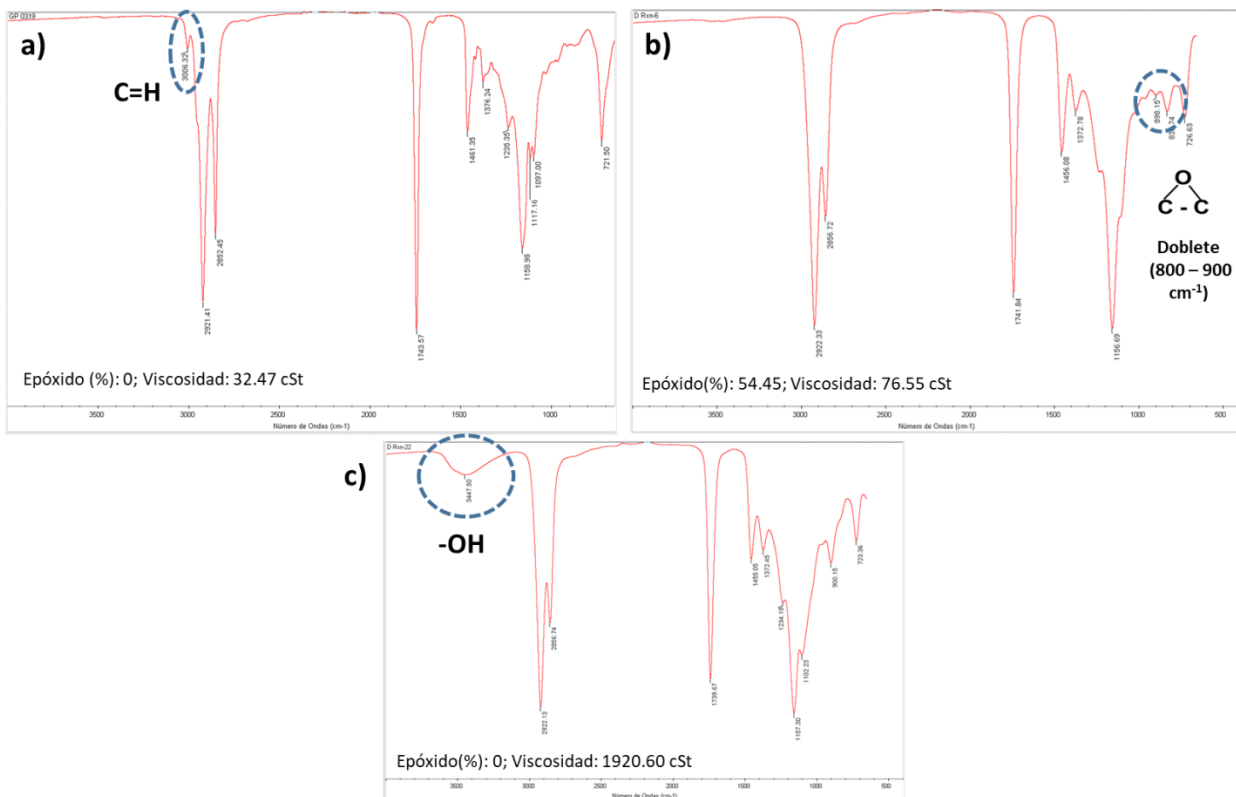
**Figura 30. Estructura propuesta para el epóxido de aceite de soja comercial (a) y (b) epóxido de grasa de pollo purificada, señalando los protones correspondientes a epóxidos y diepóxidos.**

### 6.3.5 Propiedades fisicoquímicas del producto obtenido en condiciones óptimas

Dentro las propiedades físicas, la viscosidad es una de las propiedades más importantes de un aceite lubricante, que determina su aplicación y rendimiento en condiciones de operación (Kania *et al.*, 2015).

Las viscosidades variaron de 67.62 cSt – 1920 cSt a 40°C, esta variación depende de los diferentes productos formados. La viscosidad se comparó con los espectros de FTIR y el rendimiento de epóxido obtenido de cada tratamiento; Se observó que en aquellos tratamientos que mostraron la señal del grupo epóxido ( $832\text{ cm}^{-1}$ ) la viscosidad aumentó conforme aumentó la señal (Figura 31b). Este aumento se debe a que la adición del oxígeno en la cadena del ácido graso aumenta la polaridad del aceite, aumentando las interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo que se generan con el carbono electrofílico de otro epóxido. Las viscosidades obtenidas, coinciden con las reportadas para epóxidos sintetizados a partir de aceites vegetales.





**Figura 31. Espectro de FTIR de grasa de pollo purificada (a), Epóxido de grasa de pollo purificada (b), apertura del epóxido de grasa de pollo (c).**

Sin embargo, hubo tratamientos que tuvieron viscosidades entre 200 cSt – 1900 cSt y la particularidad de estos es que en los espectros de IR se observó la presencia de la banda correspondiente a los grupos (-OH, 3460 cm<sup>-1</sup>) lo cual significa que los epóxidos sufrieron apertura del anillo formando probablemente glicoles. Estos tienen en su estructura grupos hidroxilo que tienen la característica de aumentar la polaridad de la molécula generando más interacciones electrostáticas que los epóxidos aumentando más la viscosidad (Knothe y Steidley, 2005) (Figura 31c). Este tipo de estructuras se suele utilizar para la síntesis de poliuretanos. Sin embargo, su aplicación como biolubricantes está limitada, ya que la presencia de los grupos hidroxilo disminuye la estabilidad oxidativa del producto.

En el Cuadro 11 se presentan los resultados fisicoquímicos del producto óptimo de epoxidación, comparados con los epóxidos sintetizados por otros autores. En este cuadro podemos apreciar que la viscosidad obtenida por el epóxido óptimo de grasa de pollo es de 91 cSt, siendo menor que el reportado para aceite de *Jatropha* (Sammaiah *et al.*, 2014). Sin

embargo, la viscosidad depende de la cantidad de epóxido formado que depende de la cantidad de insaturaciones que tenga la materia prima, que se determina por el índice de yodo. Entre mayor sea el índice de yodo mayor insaturación tiene la materia prima.

La alta viscosidad juega un papel muy importante en el aumento de la lubricidad de los lubricantes verdes. Para aplicaciones industriales, el rango de viscosidad debe ser de 5–15 cSt a 100°C. Generalmente, las viscosidades cinemáticas de los biolubricantes de origen vegetal se encuentran entre 5-225 cSt a 40°C y 2-20 cSt a 100°C. Por lo tanto, la viscosidad obtenida del epóxido de grasa de pollo purificada se encuentra dentro de los rangos reportados, cumpliendo con la viscosidad grado ISO VG 100 para aplicación industrial.

**Cuadro 11. Caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo purificada, producto de reacción óptima y otros autores**

Parámetro	Este estudio		Jatropha (Sammaiah <i>et al.</i> , 2014)		Canola (Somidi <i>et al.</i> , 2014)	
	Grasa pollo	Epóxido	Aceite	Epóxido	Aceite	Epóxido
Índice de yodo (g de I <sub>2</sub> /g de muestra)	63±0.18	1.28±0.02	92	2	--	--
Viscosidad (cSt) a 40°C	32.47	91.74	35.4	146.5	28	114
Viscosidad (cSt) a 100°C	7.13	13	7.9	18.2	0.1	19
Índice de viscosidad (IV)	192	140	205	139	--	141
Estabilidad oxidativa (h,110°C)	0.39	3	--	--	--	--

---- no reportado

La epoxidación es una de las reacciones utilizada para mejorar la estabilidad oxidativa ya que la presencia de protones bis-alílicos en la estructura de los aceites son altamente susceptibles al ataque de radicales libres y, por lo tanto, sufre degradación oxidativa para formar compuestos oxigenados polares (Nor *et al.*, 2018). Con el producto de epoxidación se obtuvo una mejora en la estabilidad oxidativa ya que este aumentó de 0.39h a 3h a 110°C. Cabe señalar que la modificación química causa una disminución en el índice de viscosidad (IV) de la grasa de pollo epoxidada de 192 a aproximadamente 140 para el epóxido de grasa de pollo. El IV depende de la longitud de la estructura molecular de los ácidos grasos, la cual aumenta con la longitud lineal de la cadena de carbonos y el nivel de insaturación, pero la ramificación en la estructura disminuye el IV (Gul *et al.*, 2019). Por lo que la disminución del IV se le atribuye a las interacciones electrostáticas generando ramificaciones en la estructura. Aunque el IV es más bajo, los biolubricantes sintetizados aún exhiben buenas propiedades de viscosidad-temperatura (con el IV más alto que 120) que los aceites minerales convencionales y pueden considerarse como biolubricantes de alto rendimiento.

#### **6.4 Propiedades reológicas y tribológicas de los productos de transesterificación con TMP y epoxidación obtenidos en condiciones óptimas de la grasa de pollo purificada.**

Se sintetizaron los productos de transesterificación con TMP y epoxidación bajo las condiciones óptimas y se realizó su caracterización reológica y tribológica (Cuadro 12).

**Cuadro 12 Productos de reacción a las que se les determinó sus características reológicas y tribológicas**

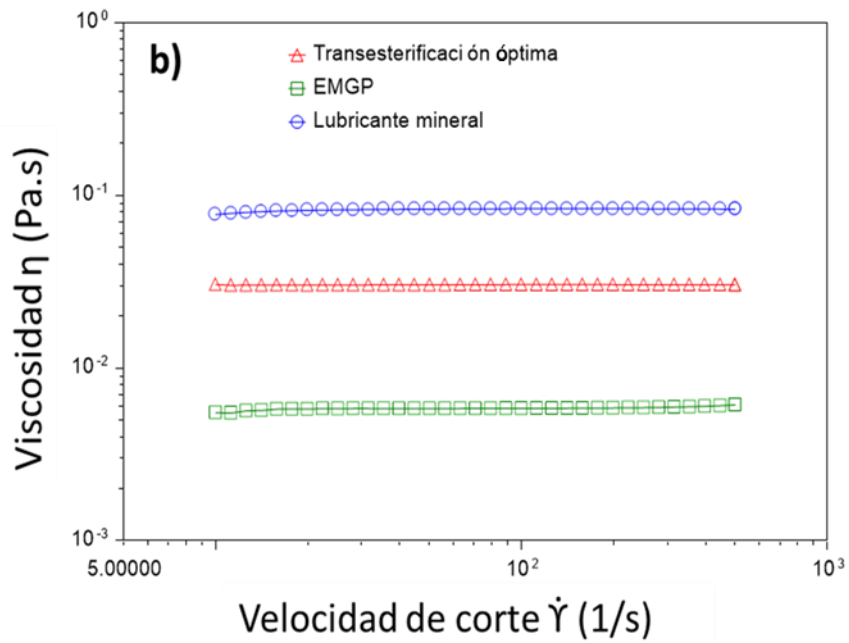
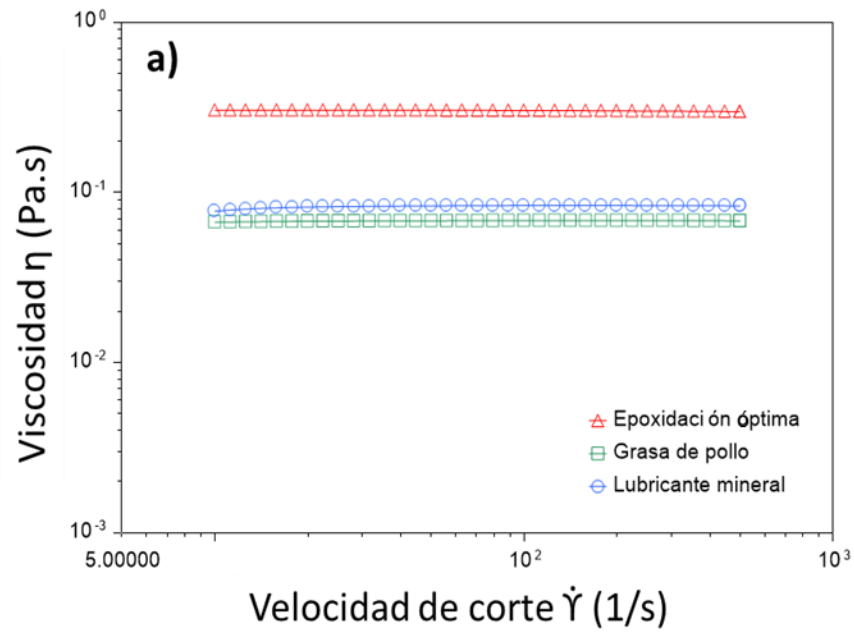
<b>Materia prima</b>	
1	Grasa de pollo purificada para la epoxidación
2	Ésteres metílicos de grasa de pollo (EMGP) para la Transesterificación con TMP
<b>Transesterificación con TMP</b>	
Rxn óptima	73% de conversión con 40% de éster de TMP
<b>Epoxidación</b>	
Rxn óptima	98% de conversión con 94.50% de epóxido
<b>Lubricante comercial</b>	
Control	Lubricante SAE 5W-20 para motor de gasolina

#### **6.4.1 Características reológicas**

La reología estudia la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que éstas producen. Por lo tanto, proporciona información de gran valor previo a la comercialización de un determinado producto. Para conocer su comportamiento en un determinado proceso industrial o su textura una vez integrado en el producto final (Mata Gómez, 2006).

La consistencia, propiedades de flujo o la viscosidad, son parámetros reológicos clave para lograr eficacia en la lubricación y la aplicación de lubricantes (Mang y Dresel, 2007). Es necesario que las determinaciones de viscosidad se lleven a cabo en el intervalo de velocidad de corte y temperaturas para los procesos de interés (Brito-De La Fuente *et al.*, 1997).

Al gráfico del esfuerzo de corte y la velocidad de cizallamiento se le conoce como curva de flujo o reograma. La Figura 32 ejemplifica las curvas de flujo de los productos de ambas reacciones comparadas con un aceite mineral.



**Figura 32. Comportamiento de la viscosidad con respecto a la velocidad de deformación en el producto de epoxidación de grasa pollo purificada (a), transesterificación con TMP de EMGP (b) comparada con la materia prima y lubricante mineral a 25°C.**

### Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico de los biolubricantes

La temperatura fue uno de los factores a estudiar por su influencia en la viscosidad y por ser un parámetro determinante en la definición de su aplicación. Los modelos que describen la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte a temperatura y presión constantes, se clasifican en modelos lineales y no lineales, según se trate de fluidos de comportamiento newtoniano o no-newtoniano, respectivamente. El modelo de Ostwald-de Waele, comúnmente conocido como modelo de ley de la potencia, es uno de los más usados en el campo de la ingeniería y una de las primeras relaciones propuestas entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte (Brito-De La Fuente *et al.*, 1997).

En el Cuadro 13 se muestran los parámetros reológicos de los productos de ambas reacciones de transesterificación con TMP y de epoxidación bajo el modelo de la ley de la potencia. Se observa que el índice de comportamiento del flujo (K) en materia prima y productos de reacción disminuye conforme aumenta la temperatura, mientras que el coeficiente de consistencia (n) se mantuvo constante y cercano a uno independientemente de la variación de temperatura. Esto significa que los productos son fluidos de tipo newtoniano.

La característica que tiene un fluido newtoniano es que la viscosidad no cambió con respecto a la velocidad de cizallamiento, propiedad importante de los lubricantes y esto se aprecia en la caracterización del aceite mineral. Ese mismo efecto ha sido reportado por otros autores donde realizan la caracterización reológica de sus bases lubricantes siendo estas de origen vegetal. Donde muestran que el comportamiento del fluido es de carácter newtoniano y que la viscosidad disminuye con respecto a la temperatura.

**Cuadro 13. Propiedades reológicas de la grasa de pollo purificada y productos óptimos de reacción bajo el modelo de ley de potencia**

Muestra	T (°C)	k (Pa.s)	n	R <sup>2</sup>	Muestra	T (°C)	k (Pa.s)	n	R <sup>2</sup>
GP	25	0.0687	0.99	0.99	Epoxy.	25	0.3160	0.99	0.99
	40	0.0398	0.99	0.99		40	0.1503	0.99	0.99
	80	0.0131	0.99	0.99		80	0.0358	0.99	0.99
EMGP	25	0.0051	1.02	0.99	Trans.	25	0.0305	0.99	0.99
	40	0.0033	1.05	0.99		40	0.0177	1	0.99
	80	0.0008	1.19	0.99		80	0.0058	1	0.99
Lubricante comercial mineral	25	0.0843	1	0.99					
	40	0.0458	1	0.99					
	80	0.0139	1	0.99					

Por lo tanto, basándonos en la caracterización reológica; los productos de ambas reacciones proporcionarán un rendimiento uniforme durante su uso ya que tienen la característica de ser fluidos newtonianos, por lo que son viables para su aplicación como lubricantes.

#### 6.4.2 Caracterización tribológica

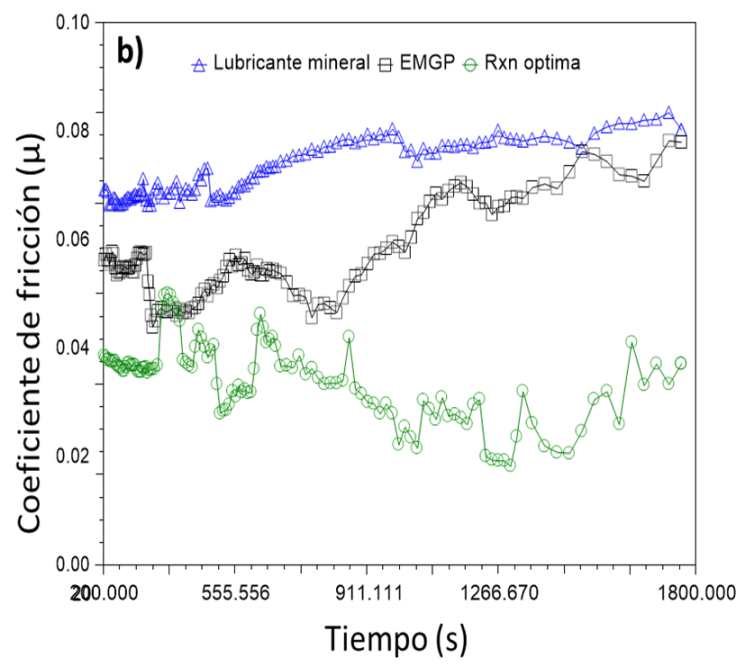
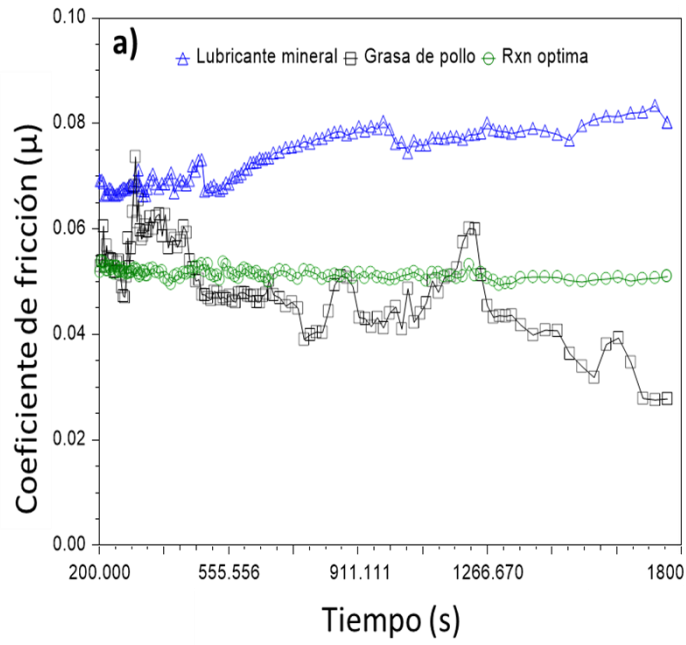
Aproximadamente del 15% al 20% de la energía del combustible se desperdicia al superar las fuerzas de fricción en los motores. Un lubricante que tiene bajo coeficiente de fricción (COF) puede reducir este desperdicio de energía. Las cabezas polares de los ácidos grasos saturados y monoinsaturados forman una película monocapa con superficies metálicas y se alejan del extremo no polar. Como resultado, se reduce el coeficiente de fricción. Sin embargo, los ácidos grasos poliinsaturados evitan el empaquetamiento estrecho de las cadenas de carbono, debilitando la película monocapa y aumentando el COF y la tasa de desgaste (Gul *et al.*, 2019).

Para conocer el régimen de lubricidad de los productos obtenidos se determinó el coeficiente de fricción (COF), que es la relación entre la fuerza de fricción y la fuerza aplicada a temperatura y velocidad de deslizamiento constantes. Con este dato se conoce el tipo de lubricidad que presenta el fluido (Havet *et al.*, 2001).

Para una lubricación hidrodinámica el COF se encuentra ente 0.0007-0.002. Para la mixta en un rango de 0.002-0.07, y la limite en el rango de 0.07-0.1 (Aspnes, 2019).

Las siguientes imágenes muestran el comportamiento de COF de ambas reacciones (transesterificación y epoxidación) con respecto al tiempo de prueba, cada una comparada con la materia prima y un lubricante mineral.





**Figura 33. Coeficiente de fricción del aceite mineral y grasa de pollo purificada comparada con el producto de epoxidación (a) y transesterificación (b) en función del tiempo [s]. Las pruebas se realizaron a 2N a una velocidad de 1200 rpm a 40°C.**

La reacción de epoxidación óptima (Figura 33a) mostró un COF estable con el tiempo. Esto se debe a la polaridad que presentan estas moléculas lo cual provocó la generación de una película más estable al cizallamiento, suprimiendo la energía superficial y generando una reducción del coeficiente de fricción, lo que permite mejorar su eficacia como lubricante. Esto demuestra que la presencia de los grupos polares y las modificaciones estructurales puede cambiar rápidamente el coeficiente de fricción de estado inestable como se ve con la grasa de pollo purificada (Figura 33a), a una condición de estado estable con la epoxidación.

Con respecto al COF del producto de transesterificación fue el que tuvo el menor valor, comparado con todos los demás. El producto de la transesterificación fue inestable durante la prueba (Figura 33b), esto se debe a que estas moléculas presentan mayor polaridad, pero son de bajo peso molecular (capítulo 6.2.2) afectando la lubricación por la baja viscosidad que presentan (Eychenne y Mouloungui, 1998). Por lo tanto, la lubricidad va de la mano con la viscosidad que depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada del ácido graso presente (Gul *et al.*, 2019).

Se considera que los biolubricantes muestran un mejor comportamiento de protección en comparación con los lubricantes de origen mineral, (Figura 33) esto se debe a que a los lubricantes minerales están conformados por hidrocarburos que carecen de grupos polares. Lo cual se refleja en el aumento del COF. Cuando la película formada es inestable, el contacto metal-metal puede ocasionar un aumento de la temperatura en las zonas de contacto de las partes móviles (Adhvaryu y Erhan, 2002).

En el Cuadro 14 se muestra el COF calculado de cada producto y estos se encuentran dentro del nivel medio de lubricidad que corresponde a una lubricidad mixta. Este mismo régimen presentan los biolubricantes a partir de bases vegetales, por lo que se considera que los productos obtenidos por la reacción de transesterificación y epoxidación tienen mejor lubricidad que el aceite mineral.

**Cuadro 14 Comparación de los valores del coeficiente de fricción de los productos de reacción con aceites vegetal y mineral**

Muestra	COF	Autores
Lubricante Mineral	0.08	
Producto de transesterificación	0.03	Este estudio
Producto de epoxidación	0.05	
Aceite de soya	0.05	Siniawski <i>et al.</i>
Aceite de girasol	0.05	(2007)

### **6.5 Biodegradabilidad**

Según la normatividad para medir biodegradabilidad indica que, cualquier sustancia que cumpla con los niveles de biodegradabilidad (60% de evolución de CO<sub>2</sub>, 60% de DBO/DTO o 70% de eliminación de carbono orgánico total (COT) dentro del período de prueba de 28 días) en una de las pruebas de detección de biodegradabilidad se consideran "fácilmente biodegradables" (OCDE, 1992).

Los resultados del análisis elemental para los productos de reacción se muestran en el Cuadro 15. Las composiciones elementales del producto de epoxidación y transesterificación variaron siendo de mayor contenido de C e H el epóxido debido a su estructura que se encuentra en forma de triglicérido. El alto contenido de oxígeno, en el producto de transesterificación es probablemente por la presencia de ácidos grasos libres.

**Cuadro 15. Demanda teórica de oxígeno (DTO) de los fluidos calculados mediante análisis elemental (anализador C, H, N)**

Muestra	C(%)	H (%)	O (%)	DTO (mgO <sub>2</sub> /mg)
Grasa de pollo	84.82	14.56	0.62	3.42
Epoxidación	80	12.06	7.94	3.02
EMGP	55.74	9.12	35.14	1.87
Transesterificación	53.32	7.83	38.85	1.66
* Mineral	81	12	6	3.08

\* dato obtenido de Siti *et al.* (2015)

El método 301D se basa en medir la cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para efectuar la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra y se determina por la diferencia entre el oxígeno disuelto inicial y el oxígeno disuelto al cabo de un periodo de incubación a 20°C. Los resultados en conjunto con el porcentaje de biodegradabilidad se muestra en el Cuadro 16.

**Cuadro 16. Porcentajes de biodegradabilidad de los productos de reacción y grasa de pollo purificada**

muestra	DBO (mg O <sub>2</sub> /mg muestra)		DTO (mg O <sub>2</sub> /mg muestra)	% Biodegradabilidad (DBO/DTO)	
	Día 9	Día 16		Día 9	Día 16
Grasa de pollo	2.15	2.13	3.42	62.74	62.23
Epoxidación	0.66	2.06	3.02	21.80	67.78
Transesterificación	1.73	--	1.66	103.85	---
Anilina	0.33	1.18	2.41	13.67	49.06

Con los resultados obtenidos se puede considerar que los productos de cada reacción son de fácil biodegradación ya que se encuentra con 60% de biodegradabilidad en los primeros 28 días. Se comparó con los resultados obtenidos de Siti *et al.* (2015) quienes evaluaron un biolubricante a partir de aceite de palma y lo reportan de fácil biodegradabilidad cuando alcanzó el 62.7% de degradación en 23 días, comparándolo con los lubricantes a base de petróleo, es decir, aceite mineral y aceite de motor, estos no se biodegradaron fácilmente, donde su

biodegradabilidad no alcanzó el nivel de aprobación del 60% dentro del período de prueba de 28 días. La grasa de pollo sin hacerle ninguna modificación química alcanzó una biodegradabilidad del 62% a los 16 días de prueba y los productos de reacción tienen el mismo comportamiento. Por lo tanto, se puede considerar a los productos de transesterificación y epoxidación de grasa de pollo como bases biodegradables.

Esta propiedad se debe a la presencia de los grupos éster, ya que las enzimas esterases y lipasas que se encuentran ampliamente en los microorganismos, hidrolizan el enlace éster a ácidos grasos. Posterior a este primer paso de degradación, los ácidos grasos saturados e insaturados continúan degradándose mediante un proceso de  $\beta$ -oxidación (Aluyor *et al.*, 2009). Estos mecanismos de degradación no se presentan en los lubricantes minerales por las estructuras hidrocarbonadas e incluso por compuestos aromáticos que no tienen un sitio activo vulnerable para reacciones de hidrólisis enzimática, por lo que los hace persistentes en el medio ambiente. Estudio realizado por Eisentraeger *et al.* (2002) también demostraron que, en general, los lubricantes a base de éster eran más biodegradables en comparación con las sustancias presentes en los aceites minerales.

## 7. CONCLUSIONES

A partir del trabajo realizado se puede concluir que la reacción de transesterificación y epoxidación de la grasa de pollo purificada resulta viable como alternativa para el aprovechamiento de este subproducto agroindustrial otorgándole de esta forma un valor agregado.

En la transesterificación con TMP, el estudio confirmó que la interacción relación molar-temperatura aumentaron el rendimiento de reacción. Sin embargo, el catalizador metóxido de sodio arriba de 1% p/p provoca hidrólisis en el producto, por lo que la concentración máxima de metóxido de sodio no debe pasar de 0.5% p/p.

La reacción de epoxidación de grasa de pollo purificada con ácido peracético se optimizó con éxito, siendo la concentración de ácido acético y catalizador que deben de mantenerse a concentraciones bajas para evitar la apertura del epóxido.

De acuerdo con las propiedades fisicoquímicas obtenidas de los productos de reacción con la transesterificación se mejoró el punto de fluidez, donde la aplicación del producto cumple con el grado de viscosidad ISO VG 10 para la lubricación de rodamientos de máquinas de precisión que operen a velocidades elevadas, engranajes y husillos. En el caso de la reacción de epoxidación se aumentó la viscosidad y la estabilidad oxidativa, siendo su aplicación para fluidos hidráulicos grado ISO VG 100 para la lubricación de transmisiones mecánicas de alto rendimiento en dispositivos industriales, p. ej. en máquinas de construcción, en elevadores e instalaciones de transbordo en la industria naval, entre otros.

Ambas reacciones generaron productos que presentaron características reológicas y tribológicas a un fluido newtoniano característico de los lubricantes siendo ambos de fácil degradación.

## **8. RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS**

Se sugiere el estudio de otros catalizadores amigables con el medio ambiente, catalizadores heterogéneos o enzimáticos en ambas modificaciones químicas.

Se sugiere ampliar el estudio del efecto de la concentración de metóxido de sodio como catalizador en la reacción de transesterificación con TMP. Esto se debe a que el análisis estadístico en el rango de concentración elegida fue limitante para observar su efecto.

Los aditivos, especialmente los depresores del punto de fluidez, deben incorporarse en los biolubricantes sintetizados para mejorar las propiedades de baja temperatura.

Se sugiere el estudio de los biolubricantes obtenidos en equipo industrial bajo condiciones reales para poder evaluar su eficiencia en campo.

## 9. REFERENCIAS

- Adhvaryu, A., y Erhan, S. Z. (2002). Epoxidized soybean oil as a potential source of high - temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, 15, 247-254. doi: 10.1016/S0926-6690(01)00120-0
- Adhvaryu, A., Biresaw, G., Sharma, B. K., y Erhan, S. Z. (2006). Friction behavior of some seed oils: Biobased lubricant applications. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 45(10), 3735-3740. doi: 10.1021/ie051259z
- Agrawal, A., Karadbhajne, V., Agrawal, P., Arekar, P., y Chakole, N. (2017). Synthesis of biolubricants from non edible oils. *International Research Journal of Engineering and Technology*, 4(7), 1753-1757 recuperado: 05/06/18 de <https://www.irjet.net/archives/V4/i7/IRJET-V4I7372.pdf>
- Alajmi, F. S. M. D. A., Hairuddin, A. A., Adam, N. M., y Abdullah, L. C. (2017). Recent trends in biodiesel production from commonly used animal fats. *International Journal of Energy Research*, 42(3), 885-902. doi: 10.1002/er.3808
- Allen, S. J., y Ott, L. S. (2012). HPLC method for rapidly following biodiesel fuel transesterification reaction progress using a core-shell column. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404(1), 267-272. doi: 10.1007/s00216-012-6094-4
- Alptekin, E., y Canakci, M. (2010). Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*, 89(12), 4035-4039. doi: 10.1016/j.fuel.2010.04.031
- Alptekin, E., y Canakci, M. (2011). Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. *Fuel*, 90(8), 2630-2638. doi: 10.1016/j.fuel.2011.03.042
- Aluyor, E. O., Obahiagbon, K. O., & Ori-jesu, M. (2009). Biodegradation of vegetable oils: A review. *Scientific Research and Essay*, 4(6), 543-548. Recuperado: 08/10/17 de <https://academicjournals.org/journal/SRE/article-abstract/68F12CF17028>
- American Oil Chemists' Society (AOCS). 1993c. Method Cd 1d-92. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society Champaign



- Antonov, M., Michalczewski, R., Pasaribu, R., y Piekoszewski, W. (2009). Comparison of a tribological model and real component test methods for lubricated contacts. *Estonian Journal of Engineering*, 15(4), 349-358. doi: 10.3176/eng.2009.4.12
- Arbain, N. H., y Salimon, J. (2011). Synthesis and characterization of ester trimethylolpropane based Jatropa curcas oil as biolubricant base stocks. *Journal of Science and Technology*, 2(2), 47-58. Recuperado: 20/07/16 de <https://publisher.uthm.edu.my/ojs/index.php/JST/article/view/245>
- Arteaga, H., Siche, R., Pagador, S., y Cáceres, H. (2010). Effect of transesterification temperature and time on yield and calorific value of biodiesel from refined fat of chicken. *Scientia Agropecuaria*, 1(1), 37-45. Recuperado: 10/06/16 de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5113826>
- Aspnes, M. G. (2019). Formulation and Testing of New Environmentally Acceptable Lubricants (EAL) for Use in Maritime Gear Components (Maestría, NTNU). Recuperado: 03/01/18 de <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/2623259>
- Bart, J. C. J., Cavallaro, S., y Gucciardi, E. (2013). *Biolubricants: Science and Technology*: Elsevier Science, 121-248.
- Borugadda, V. B., y Goud, V. V. (2016). Improved thermo-oxidative stability of structurally modified waste cooking oil methyl esters for bio-lubricant application. *Journal of Cleaner Production*, 112, 4515-4524. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.06.046
- Brito-De La Fuente, E., Choplin, L., y Tanguy, P. A. (1997). Mixing with helical ribbon impellers: effect of highly shear thinning behaviour and impeller geometry. *Chemical Engineering Research and Design*, 75(1), 45-52. doi: 10.1205/026387697523381
- Chang, T.-S., Masood, H., Yunus, R., Rashid, U., Choong, T. S., y Biak, D. R. A. (2012). Activity of calcium methoxide catalyst for synthesis of high oleic palm oil based trimethylolpropane triesters as lubricant base stock. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 51(15), 5438-5442. doi: 10.1021/ie2028365

- Derawi, D., Salimon, J., y Ahmed, W. (2014). Preparation of epoxidized Palm olein as renewable material by using peroxy acids. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3), 584-591. Recuperado: 10/03/17 de [http://www.ukm.my/mjas/v18\\_n3/Darfizzi\\_18\\_3\\_12.pdf](http://www.ukm.my/mjas/v18_n3/Darfizzi_18_3_12.pdf)
- Dinda, S., Patwardhan, A. V., Goud, V. V., y Pradhan, N. C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99(9), 3737-3744. doi: 10.1016/j.biortech.2007.07.015
- Dodos, G. S., Anastopoulos, G., y Zannikos, F. (2010). Tribological evaluation of biobased lubricant basestocks from cottonseed and soybean oils. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 3(2), 378-385. Recuperado: 04/02/2017 de [www.jstor.org/stable/26272944](http://www.jstor.org/stable/26272944)
- Eisentraeger, A., Schmidt, M., Murrenhoff, H., Dott, W., y Hahn, S. (2002). Biodegradability testing of synthetic ester lubricants—effects of additives and usage. *Chemosphere*, 48, 89-96. doi: 10.1016/S0045-6535(02)00084-X
- Diario Oficial de la Unión Europea. (2005). 1372/1- Criterios ecológicos y requisitos de evaluación y verificación correspondientes para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a los lubricantes. Recuperado: 26/07/15 de <https://eur-lex.europa.eu/eli/dec/2005/360/oj>
- Eychenne, V., y Mouloungui, Z. (1998). Relationships between structure and lubricating properties of neopentylpolyol esters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(12), 4835-4843. doi: 10.1021/ie9801204
- Farias, M., Martinelli, M., y Bottega, D. P. (2010). Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (VI) complex. *Applied Catalysis A: General*, 384(1), 213-219. doi: 10.1016/j.apcata.2010.06.038
- Garcés, R., Martínez-Force, E., y Salas, J. (2011). Vegetable oil basestocks for lubricants. *Grasas y Aceites*, 62(1), 21-28. doi: 10.3989/gya.045210

- García, Y., Ortiz, A., y Lon Wo, E. (2007). Efecto de los residuales avícolas en el ambiente. Instituto de Ciencia Animal. Recuperado: 29/09/14  
<http://www.fertilizando.com/articulos/efecto%20residuales%20avicolas%20ambiente.asp>
- Gawrilow, I. (2004). Vegetable oil usage in lubricants. *Oleochemicals*, 15(11), 702-705. Recuperado: 14/06/16 de  
<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1139>
- Gerike, P. (1984). The biodegradability testing of poorly water soluble compounds. *Chemosphere*, 13(1), 169-190. doi: 10.1016/0045-6535(84)90018-3
- Ghazi, M., Tinia, I., Resul, G., Mohamad, F., y Idris, A. (2009). Bioenergy II: production of biodegradable lubricant from *Jatropha curcas* and trimethylolpropane. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7(1), 1-9. doi: 10.2202/1542-6580.1957
- Giakoumis, E. G., y Sarakatsanis, C. K. (2018). Estimation of biodiesel cetane number, density, kinematic viscosity and heating values from its fatty acid weight composition. *Fuel*, 222, 574-585. doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.187
- Gogoi, P., Boruah, M., Sharma, S., y Dolui, S. K. (2015). Blends of epoxidized alkyd resins based on *Jatropha* oil and the epoxidized oil cured with aqueous citric acid solution: A green technology approach. *Acs Sustainable Chemistry y Engineering*, 3(2), 261-268. doi: 10.1021/sc500627u
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., Dinda, S., y Pradhan, N. C. (2007). Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil catalysed by acidic ion exchange resin. *European journal of lipid science and technology*, 109(6), 575-584. doi: 10.1002/ejlt.200600298
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., y Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, 97(12), 1365-1371. doi:10.1016/j.biortech.2005.07.004

- Goud, V. V., Pradhan, N. C., y Patwardhan, A. V. (2006). Epoxidation of karanja (*Pongamia glabra*) oil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(7), 635-640. doi: 10.1007/s11746-006-1250-7
- Gryglewicz, S., Piechocki, W., y Gryglewicz, G. (2003). Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats. *Bioresource Technology*, 87(1), 35-39. doi: 10.1016/S0960-8524(02)00203-1
- Gul, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Zulkifli, N. W. M., y Mujtaba, M. A. (2019). A Review: Role of fatty acids composition in characterizing potential feedstock for sustainable green lubricants by advance transesterification process and its global as well as Pakistani prospective. *BioEnergy Research*. doi: 10.1007/s12155-019-10040-7
- Gunam Resul, M. F. M., Mohd. Ghazi, T. I., y Idris, A. (2012). Kinetic study of Jatropha biolubricant from transesterification of Jatropha curcas oil with trimethylolpropane: Effects of temperature. *Industrial Crops and Products*, 38, 87-92. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.01.012
- Gutiérrez, H., & De La Vara, R. (2008). Análisis y diseño de experimentos. México DF: McGraw-Hill Interamericana.
- Havet, L., Blouet, J., Robbe Valloire, F., Brasseur, E., y Slomka, D. (2001). Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants. *Wear*, 248(1-2), 140-146. doi: 10.1016/S0043-1648(00)00550-0
- Hernández-Cruz, M., Meza-Gordillo, R., Torrestiana-Sánchez, B., Rosales-Quintero, A., Ventura-Canseco, L., y Castañón-González, J. (2017). Chicken fat and biodiesel viscosity modification with additives for the formulation of biolubricants. *Fuel*, 198, 42-48. doi: 10.1016/j.fuel.2016.12.039
- ISO 15380:2005 Lubricants, industrial oils and related products (class L) — Family H (Hydraulic systems) — Specifications for hydraulic fluids in categories HETG, HEPG, HEES and HEPR.

- Jain, A. K., y Suhane, A. (2012). Research approach y prospects of non edible vegetable oil as a potential resource for biolubricant-A review. *Advanced engineering and applied sciences: An International Journal*, 1(1), 23-32. Recuperado: 14/08/18 de <https://pdfs.semanticscholar.org/e06a/cafe99fcfa5aeace53484155b0cc001d803b.pdf>
- Janković, M. R., Sinadinović-Fišer, S. a. V., y Govedarica, O. M. (2014). Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 53(22), 9357-9364. doi: 10.1021/ie500876a
- Kamalakar, K., Rajak, A. K., Prasad, R. B. N., y Karuna, M. S. L. (2013). Rubber seed oil-based biolubricant base stocks: A potential source for hydraulic oils. *Industrial Crops and Products*, 51, 249-257. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.08.058
- Kamalakar, K., Sai Manoj, G., Prasad, R., y Karuna, M. (2015). Thumba (*Citrullus colocynthis* L.) seed oil: a potential bio-lubricant base-stock. *Grasas y Aceites*, 66(1), e055. doi: 10.3989/gya.0576141
- Kamil, R. N. M., Yusup, S., y Rashid, U. (2011). Optimization of polyol ester production by transesterification of Jatropha-based methyl ester with trimethylolpropane using Taguchi design of experiment. *Fuel*, 90(6), 2343-2345. doi: 10.1016/j.fuel.2011.02.018
- Kania, D., Yunus, R., Omar, R., Abdul Rashid, S., y Mohamad Jan, B. (2015). A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135, 177-184. doi: 10.1016/j.petrol.2015.09.021
- Knothe, G., y Steidley, K. R. (2005). Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84(9), 1059-1065. doi: 10.1016/j.fuel.2005.01.016
- Koh, M. Y., Mohd. Ghazi, T. I., y Idris, A. (2014). Synthesis of palm based biolubricant in an oscillatory flow reactor (OFR). *Industrial Crops and Products*, 52, 567-574. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.10.042

- Lathi, P., y Mattiasson, B. (2007). Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 69(3-4), 207-212. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.016
- Laurella, S. L. (2017). Resonancia magnética nuclear. Recuperado 08/09/18 de: [http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/62803/Documento\\_completo\\_\\_\\_.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/62803/Documento_completo___.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Lee, P., Wan Yunus, W., Yeong, S., Abdullah, D. K., y Lim, W. (2009). Optimization of the epoxidation of methyl ester of palm fatty acid distillate. *Journal of oil palm research*, 21, 675-682. Recuperado: 10/03/17 de <https://pdfs.semanticscholar.org/52fc/c65d9e785e050a2d771f2ff38ea467c4d612.pdf>
- Ley 01-02-2008. Diario Oficial de la Federación, México, ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos (2008). Recuperado: 05/02/16 de <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LPDB.pdf>
- Li, W. M., y Wang, X. B. (2015). Bio-lubricants derived from waste Cooking Oil with Improved Oxidation Stability and Low-temperature Properties. *Journal of oleo science*, 64(4), 367-374. doi: 10.5650/jos.ess14235
- Linko, Y.-Y., Tervakangas, T., Lämsä, M., y Linko, P. (1997). Production of trimethylolpropane esters of rapeseed oil fatty acids by immobilized lipase. *Biotechnology techniques*, 11(12), 889-892.
- Luna, F. M. T., Cavalcante, J. B., Silva, F. O. N., y Cavalcante, C. L. (2015). Studies on biodegradability of bio-based lubricants. *Tribology International*, 92, 301-306. doi: 10.1016/j.triboint.2015.07.007
- Mang, T., y Dresel, W. (2007). *Lubricants and Lubrication*: Wiley. doi:10.1002/9783527610341
- Mata Gómez, J. A. (2006). Caracterización de los exopolisacáridos producidos por microorganismos halófilos pertenecientes a los géneros Halomonas, Alteromonas, Idiomarina, Palleronia y Salipiger. (Doctorado), Universidad de Granada, Granada.

- Matiliunaite, M., y Paulauskiene, T. (2019). From concept to practice: manufacturing of bio-lubricants from renewable resources. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9(2), 353-361. doi: 10.1007/s13399-018-0356-0
- Mehdi, S., Asghari, A., Ghobadian, B., y Soufi, M. D. (2019). Conversion of Pistacia atlantica mutica oil to trimethylolpropane fatty acid triester as a sustainable lubricant. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-10. doi: 10.1007/s13399-019-00452-y
- Metzger, J., y Bornscheuer, U. (2006). Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Applied microbiology and biotechnology*, 71(1), 13-22. doi: 10.1007/s00253-006-0335-4
- McNutt, J., y He, Q. (2016). Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36, 1-12. doi: 10.1016/j.jiec.2016.02.008
- Milchert, E., Malarczyk-Matusiak, K., y Musik, M. (2016). Technological aspects of vegetable oils epoxidation in the presence of ion exchange resins: a review. *Polish Journal of Chemical Technology*, 18(3), 128-133. doi: 10.1515/pjct-2016-0059
- Milchert, E., y Smagowicz, A. (2009). The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(12), 1227. doi: 10.1007/s11746-009-1455-7
- Mobarak, H., Mohamad, E. N., Masjuki, H., Kalam, M., Al Mahmud, K., Habibullah, M., y Ashraful, A. (2014). The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 34-43. doi: 10.1016/j.rser.2014.01.062
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., y Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9), 887-896. doi: 10.1007/s11746-008-1277-z

- Nagendramma, P., y Kaul, S. (2012). Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 764-774. doi: 10.1016/j.rser.2011.09.002
- Nor, N. M., Derawi, D., y Salimon, J. (2018). The Optimization of RBD Palm Oil Epoxidation Process using D-Optimal Design. *Sains Malaysiana*, 47(7), 1359-1367. doi: /10.17576/jsm-2018-4707-02
- OECD (1992). *Technology and the Economy. The Key Relationship*. París: OECD.
- Panchal, T. M., Patel, A., Chauhan, D. D., Thomas, M., y Patel, J. V. (2017). A methodological review on bio-lubricants from vegetable oil based resources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 65-70. doi: 10.1016/j.rser.2016.11.105
- Paquot, C., y Hautfenne, A. (1987). Determination of Epoxy-Group Oxygen in IUPAC, Applied Chemistry Division, Commission on Oils Fats and Derivatives: Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives: *Blackwell Scientific Publications*, London (UK).
- Paul, A. K., Borugadda, V. B., Bhalerao, M. S., y Goud, V. V. (2017). In situ Epoxidation of Waste Soybean Cooking Oil for Synthesis of Biolubricant Basestock: A Process Parameter Optimization and Comparison with RSM, ANN, and GA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 9999(1),1–11, doi: 10.1002/cjce.23091
- Petrović, Z. S., Zlatanić, A., Lava, C. C., y Sinadinović-Fišer, S. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids—kinetics and side reactions. *European journal of lipid science and technology*, 104(5), 293-299. doi: 10.1002/1438-9312(200205)104:5<293::AID-EJLT293>3.0.CO;2-W
- Rao, T., Rani, A. M. A., Awang, M., Baharom, M., Uemura, Y., y Iskandar, P. D. R. (2018). An overview of research on biolubricants in Malaysia and Japan for tribological applications. *Journal Tribologi*, 18, 40-57. Recuperado 18/06/19 de [https://www.researchgate.net/publication/327904678\\_An\\_overview\\_of\\_research\\_on\\_biolubricants\\_in\\_Malaysia\\_and\\_Japan\\_for\\_tribological\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/327904678_An_overview_of_research_on_biolubricants_in_Malaysia_and_Japan_for_tribological_applications)



- Raof, N. A., Yunus, R., Rashid, U., Azis, N., y Yaakub, Z. (2019). Effect of molecular structure on oxidative degradation of ester based transformer oil. *Tribology International*, 140, 105852. doi: 10.1016/j.triboint.2019.105852
- Saalah, S., Abdullah, L. C., Aung, M. M., Salleh, M. Z., Biak, D. R. A., Basri, M., Mamat, S. (2017). Physicochemical Properties of Jatropha Oil-Based Polyol Produced by a Two Steps Method. *Molecules*, 22(4), 17. doi: 10.3390/molecules22040551
- Salimon, J., Abdullah, B. M., Yusop, R. M., y Salih, N. (2014). Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants. *Chemistry Central Journal*, 8. doi: 1610.1186/1752-153x-8-16
- Salimon, J., Salih, N., y Yousif, E. (2010). Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. *European journal of lipid science and technology*, 112, 519–530. doi: 10.1002/ejlt.200900205
- Sammaiah, A., Padmaja, K. V., y Narayna Prasad, R. B. (2014). Synthesis of epoxy Jatropha oil and its evaluation for lubricant properties. *Journal of oleo science*, 63(6), 637-643. doi: 10.5650/jos.ess13172
- Saurabh, T., Patnaik, M., Bhagt, S., y Renge, V. (2011). Epoxidation of vegetable oils: a review. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2, 491-501.
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). (2010-2018). Recuperado: 10/08/19 de <https://www.gob.mx/siap>
- Sevilla, U. (2010). Manual del carbón activo. Recuperado: 14/02/17 de <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>.
- Sharma, B. K., Adhvaryu, A., Liu, Z., y Erhan, S. Z. (2006). Chemical modification of vegetable oils for lubricant applications. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(2), 129-136.

- Sharma, R. V., y Dalai, A. K. (2013). Synthesis of bio-lubricant from epoxy canola oil using sulfated Ti-SBA-15 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 604-614. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.06.001
- Sharma, R. V., Somidi, A. K., y Dalai, A. K. (2015). Preparation and properties evaluation of biolubricants derived from canola oil and canola biodiesel. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(12), 3235-3242. doi: 10.1021/jf505825k
- Sienel, G., Rieth, R., y Rowbottom, K. T. (2000). Epoxides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: 10.1002/14356007.a09\_531
- Sinadinovic-Fišera, S., Jankovica, M., y Petrovicb, Z. S. (2001). Kinetics of in situ Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(7), 725-731 doi: 10.1007/s11746-001-0333-9
- Singh, Y., Farooq, A., Raza, A., Mahmood, M. A., y Jain, S. (2017). Sustainability of a non-edible vegetable oil based bio-lubricant for automotive applications: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 111(Supplement C), 701-713. doi: 10.1016/j.psep.2017.08.041
- Siti, A. I., Razmah, G., Yeong, S. K., & Hazimah, A. H. (2015). Biodegradability of Palm-Based Lubricants. *Journal of Oil Palm Research*, 27(4), 425-432. Recuperado: 04/03/19 de [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:48004163](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:48004163)
- Somidi, A. K., Sharma, R. V., y Dalai, A. K. (2014). Synthesis of Epoxidized Canola Oil Using a Sulfated-SnO<sub>2</sub> Catalyst. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 53(49), 18668-18677. doi: /10.1021/ie500493m
- Soni, S., y Agarwal, M. (2014). Lubricants from renewable energy sources—a review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(4), 359-382. doi: 10.1080/17518253.2014.959565
- Surapoj, K., Suchada, B., y Chawalit, N. (2013). Effects of transesterification conditions on synthesis of trimethylolpropane esters. Paper presented at the Proceedings of Pure and Applied Chemistry International Conference.

- Syahir, A. Z., Zulkifli, N. W. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Alabdulkarem, A., Gulzar, M., Harith, M. H. (2017). A review on bio-based lubricants and their applications. *Journal of Cleaner Production*, 168(Supplement C), 997-1016. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.106
- Turco, R., Tesser, R., Vitiello, R., Russo, V., Andini, S., y Di Serio, M. (2017). Synthesis of Biolubricant Basestocks from Epoxidized Soybean Oil. *Catalysts*, 7(10). doi: 10.3390/catal7100309
- Uosukainen, E., Linko, Y.-Y., Lämsä, M., Tervakangas, T., y Linko, P. (1998). Transesterification of trimethylolpropane and rapeseed oil methyl ester to environmentally acceptable lubricants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(11), 1557-1563. doi: 10.1007/s11746-998-0094-8
- Vianello, C., Salzano, E., y Maschio, G. (2018). Thermal behaviour of Peracetic Acid for the epoxydation of vegetable oils in the presence of catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 718-726. doi: 10.1016/j.psep.2018.03.030
- Wang, E. P., Ma, X., Tang, S. Z., Yan, R., Wang, Y., Riley, W. W., y Reaney, M. J. T. (2014). Synthesis and oxidative stability of trimethylolpropane fatty acid triester as a biolubricant base oil from waste cooking oil. *Biomass y Bioenergy*, 66, 371-378. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.03.022
- Wong, J., Aung, M., Lim, H., Jamil, M., y Ain, S. N. (2017). Spectroscopic Analysis of Epoxidised Jatropha Oil (EJO) and Acrylated Epoxidised Jatropha Oil (AEJO). *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 40(3).
- Xia, W., Budge, S. M., y Lumsden, M. D. (2015). New <sup>1</sup>H NMR-based technique to determine epoxide concentrations in oxidized oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(24), 5780-5786. doi: 10.1021/acs.jafc.5b01719
- Yunus, R., Fakhrol-Razi, A., Iyuke, S., y Ooi, T. (2003). Development of optimum synthesis method for transesterification of palm oil methyl esters and trimethylolpropane to environmentally acceptable palm oil-based lubricant. *Journal of Oil Palm Research*,

15(2), 35-41. Recuperado: 15/04/18 de <https://catalogo.fedepalma.org/cgi-bin/koha/opac-detail.pl?biblionumber=25283>

- Yunus, R., Fakhru'l-Razi, A., Ooi, T. L., Iyuke, S. E., y Perez, J. M. (2004). Lubrication properties of trimethylolpropane esters based on palm oil and palm kernel oils. *European journal of lipid science and technology*, 106(1), 52-60. doi: 10.1002/ejlt.200300862
- Yunus, R., Fakhru'l-Razi, A., Ooi, T. L., Omar, R., y Idris, A. (2005). Synthesis of palm oil based trimethylolpropane esters with improved pour points. *Industrial y Engineering Chemistry Research*, 44(22), 8178-8183. doi: 10.1021/ie050530+
- Zhao, X., Zhang, T., Zhou, Y., y Liu, D. (2007). Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271(1), 246-252. doi: 10.1016/j.molcata.2007.03.012