

Escuela Superior de Ingeniería y Tecnología
Departamento de Ingeniería Química y Tecnología
Farmacéutica

**“Producción de biodiésel en continuo, a
partir de cultivos energéticos, empleando
un reactor tubular relleno de un
catalizador granular”**

Grado en Ingeniería Química Industrial

Trabajo de fin de grado realizado por

Yulia Kuzmina

Tutores:

Karina Elvira Rodríguez Espinoza

Douglas Jimmy Escalante Ayala

Julio 2024

INDICE

Resumen	1
Abstract	2
1 Introducción	3
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Biocombustibles.....	4
1.3 Biodiésel.....	7
1.4 Materias primas para la producción del biodiésel	9
1.4.1 Aceites vegetales convencionales.....	9
1.4.2 Aceites de freír usados.....	11
1.4.3 Grasas animales	12
1.4.4 Aceites de microalgas.....	12
1.4.5 Aceites vegetales alternativos	13
1.4.6 Cultivos energéticos. <i>Jatropha Curcas</i>	13
1.5 Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel	17
1.6 Catalizadores para la producción de biodiésel	17
1.6.1 Catalizadores homogéneos	18
1.6.2 Catalizadores heterogéneos	19
1.7 Uso de co-solvente en la producción de biodiésel	21
1.8 Reactores utilizados en la producción de biodiésel.....	24
1.8.1 Reactor tipo tanque agitado con catalizador homogéneo	25
1.8.2 Reactor tipo tanque agitado con catalizador heterogéneo	26
1.8.3 Reactor de lecho fijo	27
1.9 Objetivos.....	28
2 Materiales y métodos.....	28
2.1 Materias primas empleadas	29
2.2 Caracterización de materias primas y biodiésel	29
2.2.1 Determinación de la viscosidad	30
2.2.2 Determinación de la densidad	31
2.2.3 Determinación del índice de acidez	32
2.2.4 Determinación del contenido de <i>FAME</i>	33
2.3 Preparación del Catalizador.....	34
2.4 Caracterización del catalizador	34

Yulia Kuzmina

2.5	Sistema de reacción y procedimientos.....	35
2.6	Metodología de superficie de respuesta	37
2.7	Análisis Estadístico.....	38
3	Resultados y discusión.....	40
3.1	Caracterización del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	40
3.2	Caracterización del Catalizador	41
3.3	Diseño experimental y análisis estadístico	45
3.4	Proceso de optimización.....	49
3.5	Estabilidad del catalizador.....	51
4	Conclusiones.....	53
	<u>Conclusions</u>	54
5	Bibliografía.....	56

Resumen

Desafortunadamente, debemos reconocer que, tras una explotación masiva de los recursos naturales de la Tierra, muchos de ellos, como los combustibles derivados del petróleo, están actualmente escaseando. Como alternativa a estos combustibles, se propone el uso de biodiésel, un combustible alternativo de origen natural, compuesto por “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga”, derivados de lípidos renovables, como aceites vegetales o grasas de animales.

Esto es posible mediante una reacción de transesterificación, entre los triglicéridos de aceites vegetales con metanol, en presencia de un catalizador. En este trabajo de fin de grado, se desarrolla un sistema continuo de un reactor catalítico de lecho empacado con gránulos de *Li/Pumita* como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel. Se utiliza aceite de *Jatropha curcas* como materia prima en sustitución a los aceites vegetales comestibles y éter dietílico como cosolvente para facilitar la reacción de transesterificación.

Como resultado, se logra alcanzar rendimientos de ésteres metílicos de ácidos grasos (*FAME*) del 100% en condiciones de $1,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, relación molar metanol/aceite 20,0, relación molar co-solvente/metanol 0,57: 1 y una temperatura de reacción de 40°C . Finalmente, se demuestra que el catalizador *Li/Pumita* tiene una alta estabilidad para la producción continua de biodiésel.

Palabras claves: biodiésel, catalizador heterogéneo, co-solvente, reacción de transesterificación, *Pumita*, aceite de *Jatropha curcas*.

Abstract

Unfortunately, we must recognize that after massive exploitation of the Earth's natural resources, many of them, such as petroleum-derived fuels, are now becoming scarce. As an alternative to these fuels, we propose the use of biodiesel, an alternative fuel of natural origin, composed of "long-chain fatty acid monoalkyl esters" derived from renewable lipids, such as vegetable oils or animal fats.

This is possible through a transesterification reaction between vegetable oil triglycerides with methanol in the presence of a catalyst. In this work, a continuous system of a packed bed catalytic reactor with Li/Pumite granules as heterogeneous catalyst is developed to produce biodiesel. *Jatropha curcas* oil is used as feedstock to replace edible vegetable oils and diethyl ether as cosolvent to facilitate the transesterification reaction.

As a result, fatty acid methyl esters (*FAME*) yields of 100% are achieved at conditions of $1.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, molar ratio methanol/oil 20.0, molar ratio co-solvent/methanol 0.57: 1 and reaction temperature of 40°C . Finally, it's demonstrated that the Li/Pumice catalyst has high stability for continuous biodiesel production.

Key words: biodiesel, heterogeneous catalyst, co-solvent, transesterification reaction, pumice, *Jatropha curcas* oil.

1 Introducción

1.1 Antecedentes

El incremento en el consumo energético ha llevado a una mayor demanda de energía en todos los sectores, pero especialmente en el sector del transporte, que es uno de los mayores consumidores de combustibles fósiles. Esto ha creado preocupaciones tanto ambientales como económicas.

El consumo de recursos naturales de origen fósil, como el petróleo, el carbón y el gas natural, ha aumentado significativamente. Esta demanda es limitada y su extracción y utilización conllevan serias consecuencias para el medio ambiente. La quema de combustibles fósiles es la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero, contribuyendo al cambio climático y la contaminación atmosférica. Además, la extracción de estos recursos tiene un impacto considerable en los ecosistemas, causando daños irreparables en algunos casos (Siqueiros-Cendón et al., 2020).

Los productos derivados del petróleo tienen un gran impacto sobre el medioambiente. Se trata de una materia prima de gran demanda a nivel mundial, debido a la gran variedad de productos que se obtienen a partir de él, como: gasolinas, gasóleos, lubricantes, ceras, parafinas, cloruro de polivinilo, plásticos, azufre, asfalto. Sin embargo, este deja una huella difícil de arreglar, ya que altera el espacio natural que se nos proporciona, ocasionando un impacto negativo sobre el medioambiente. Esto ocurre desde los procesos de extracción, así como en el tratamiento, refino, transporte y comercialización final de los productos obtenidos, por derrames o fugas del petróleo o por las emisiones provocadas por sus subproductos como las gasolinas o gasóleos cuando son sometidos a combustión (Espacenet - Bibliographic Data, 2020).

Por este motivo, se plantea la utilización de biocombustibles para sustituir los elementos nocivos por otros más ecológicos. Estos biocombustibles o biocarburantes son derivados de materia orgánica o biomasa, definida como el material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización, y pueden utilizarse para la producción de

Yulia Kuzmina

energía. Los biocombustibles pueden sustituir a los combustibles fósiles y, así, reducir el impacto ambiental negativo que producen.

De igual forma, proporcionan mejores condiciones de vida, economía y confort social, tanto para la generación actual como para generaciones futuras a nivel mundial, sin poner en peligro el medio ambiente.

El interés en la utilización de biocombustibles surge cuando la sociedad toma conciencia sobre la importancia del medioambiente y al darse cuenta de que el petróleo no es una fuente de energía ilimitada. Una de las maneras de poder contribuir con el cuidado del planeta es la utilización de biocombustibles entre ellos el biodiésel (Jiménez González, 2017), debido a que es posible la reducción de emisiones de CO_2 y otros contaminantes tras la combustión, así como lograr una independencia energética.

Rudolf Diesel predijo en 1912 que “El uso de los aceites vegetales como combustible y fuente energética podrá ser insignificante hoy, pero con el curso del tiempo será tan importante como el petróleo y el carbón”.

1.2 Biocombustibles

Los biocombustibles son combustibles producidos a partir de la biomasa o por su transformación. Son derivados de fuentes renovables y sustitutos de los combustibles fósiles. Pueden ser producidos por combustibles sólidos, líquidos o gaseosos. La mayoría de ellos están elaborados a partir de plantas (Beta Analytic, 2019).

Puede haber distintos tipos de biomasa:

1. Primaria: materia orgánica formada directamente de los seres fotosintéticos (biomasa vegetal).
2. Secundaria: producida por los seres heterótrofos los cuales emplean la biomasa primaria para su alimentación.
3. Terciaria: producida por los seres que se alimentan de la secundaria.
4. Natural: producida por el ecosistema silvestre.
5. Residual: procedente de residuos agrícolas, forestales y de actividades humanas.

6. Cultivos energéticos: cultivo agrícola que proporciona su biomasa para la obtención de biocombustibles.

Los componentes de los biocombustibles actualmente son el azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas (Alejos y Calvo E., 2015). Esto se debe al intento de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que afectan a la temperatura de la superficie terrestre y, aceleran el cambio climático (Thiessen, 2017). La utilización de la biomasa mencionada anteriormente provoca un efecto positivo, ya que reduce las emisiones de CO_2 a la atmósfera. En otras palabras, el biocombustible es una fuente de energía alternativa, que puede sustituir a los hidrocarburos y, además, contribuyen a frenar el calentamiento global.

Los biocombustibles se pueden clasificar en varias generaciones: de primera, segunda y tercera generación:

- **Primera generación:**

Los biocombustibles de primera generación proceden de productos que se pueden emplear para el consumo humano o del ganado. Un ejemplo de estos biocombustibles son los siguientes: soja, caña de azúcar, maíz, aceites vegetales vírgenes, almidón o grasas animales.

Además, tienen la ventaja de que la materia prima se encuentra por todo el mundo y no hacen falta procesos desconocidos para su transformación. Por otro lado, su producción tiene que ser masiva para poder sustituir totalmente los combustibles fósiles, necesitan grandes cantidades de agua y fertilizantes y, además, disminuyen la biodiversidad.

- **Segunda generación:**

Los biocombustibles de segunda generación se diferencian de los anteriores en que provienen de biomasa lignocelulósica que representa la parte no comestible de los cultivos destinados a la alimentación, residuos forestales o de plantas no comestibles.

Las ventajas de dicho biocombustible es que son más eficientes y respetuosos con el medio ambiente, una misma cosecha se puede aprovechar para la obtención de

Yulia Kuzmina

alimentos y de materia prima para la fabricación de los biocombustibles. Uno de los inconvenientes es que necesitan tecnología o procesos con tecnología más compleja.

- **Tercera generación:**

Los biocombustibles de tercera generación se refieren a aquellos que se obtienen a partir de algas o microalgas. Se pueden denominar como oleoalgal o algaoleum. Poseen mayor rendimiento y emplean menos materia prima para su obtención. Dichas algas producen un aceite que mediante refinado se convierte en biodiésel. Además, son manipulables genéticamente para la producción de etanol, gasolinas o diésel puros.

Algunas de las ventajas que ofrecen este tipo de biocombustibles son las siguientes: neutrales en las emisiones de carbono en la combustión, su carácter renovable, mayor rendimiento, fabricación en laboratorios y generan gran cantidad de combustibles. Por otro lado, lo más destacado de las desventajas es que necesita de una temperatura muy controlada, mayores costes de producción y necesidad de fósforo (Alejos y Calvo E., 2015).

A continuación, se nombran los biocombustibles más utilizados, independientemente de su procedencia:

- I. Biodiésel: Se trata de mezclas de monoalquilésteres de ácidos grasos que se obtienen a partir de lípidos renovables como aceites y grasas de origen vegetal o animal. (Vicente, Martínez, y Aracil, 2001; Mittelbach y Renschmidt, 2004).
- II. Bioalcoholes: alcoholes producidos por la acción de microorganismos y enzimas por fermentación de almidones, azúcares o celulosa. Un sustituyente a la gasolina es el biobutanol ya que este se puede usar directamente.

Estos combustibles de alcohol se producen mediante fermentación de azúcares derivados por el trigo, maíz, caña, melaza o cualquier otro azúcar o almidón.

- III. Hidrobiodiésel: se obtiene mediante el hydrocracking de materias primas del aceite (aceites vegetales y grasas animales). Este proceso consiste en la

rotura de grandes moléculas en unas más pequeñas cadenas hidrocarbonadas.

- IV. Biogás: es un biocombustible gaseoso formado por metano y dióxido de carbono que se obtiene mediante un proceso de digestión anaeróbica de materia orgánica por acción de microorganismos anaerobios, de desechos biodegradables o cultivos energéticos.
- V. Syngas: también denominado gas de síntesis se trata de una mezcla de monóxido de carbono, hidrógeno y otros hidrocarburos que se producen por la combustión parcial de la biomasa. Dicha biomasa es, previamente, secada y pirolizada. Este se puede quemar directamente en motores alternativos de combustión interna que llevan acoplados alternador síncrono para la generación de electricidad.

1.3 Biodiésel

El biodiésel es un líquido obtenido a partir de lípidos naturales, como aceites vegetales o grasas animales. Este se puede obtener tanto por procesos industriales de esterificación o transesterificación. Se emplea para reemplazar el combustible diésel proveniente del petróleo.

Para poder producir el biodiésel, los triglicéridos de la materia prima (aceites vegetales o grasas animales) reaccionan con un alcohol (como metanol) en presencia de un catalizador, mediante la denominada reacción de transesterificación. Tras transcurrir la reacción se obtiene el biodiésel junto con glicerina como subproducto (Alejos y Calvo E., 2015).

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials, ASTM) define el biodiésel como “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales (Knothe, 2010). El término de biodiésel *B100* se refiere al biocombustible puro (100% Biodiésel).

El biodiésel puro (*B100*) es el combustible diésel de menor emisión. El biodiésel puro se puede utilizar directamente en un motor diésel. Esto se debe a que es un combustible oxigenado por lo que contiene poca cantidad de carbono y la mayor parte

Yulia Kuzmina

de su contenido es hidrógeno y oxígeno. De esta manera, se mejora la combustión y, a su vez, se reduce la emisión de partículas del carbono no quemadas.

Las ventajas del uso de los biocombustibles y, por tanto, del biodiésel es el cierre del ciclo del carbono. Esto es debido a que se emplea el dióxido de carbono (CO_2) y la luz como materia prima. Es el único combustible no contaminante alternativo a los motores de diésel convencional. El biodiesel, es el único combustible renovable alternativo en los motores diésel. Esto se debe a su composición vegetal, inocuo con el medio, es neutro con el efecto invernadero, y es totalmente compatible para ser usado en cualquier motor diésel.

Por lo tanto, el uso de biodiésel como combustible tiene un impacto positivo sobre el medioambiente. Esto se puede comprobar en los siguientes puntos:

- Reduce las emisiones contaminantes de los vehículos.
- Favorece la lucha contra el efecto invernadero.
- Protección de aguas fluviales y marinas.
- Reducción de los costes en las estaciones depuradoras de aguas residuales ya que la materia prima con la que se fabrica no se tira por el desagüe.
- Permite reciclar los aceites usados.
- Posee mejor lubricación que el diésel y, así, aumenta la vida útil de los motores (Biodiesel: *¿Oportunidad Para las Empresas? | Manos Verdes, 2020*).
- Su punto de inflamación es tres veces superior al gasóleo.
- La utilización del biodiésel reduce la dependencia del petróleo.

Lo que define los parámetros para poder comercializar el biodiésel obtenido lo marcan los parámetros de *UNE – EN 14214: 2013*.

1.4 Materias primas para la producción del biodiésel

La producción de biodiésel se basa en la utilización de diversas materias primas que incluyen aceites vegetales, grasas animales, aceites de algas y aceites y grasas residuales. Estas materias primas son fundamentales para la obtención de biodiésel a través de procesos de transesterificación, donde los triglicéridos presentes en los aceites y grasas se convierten en ésteres metílicos de ácidos grasos (*FAME*) y glicerol. La selección de la materia prima adecuada no solo determina la eficiencia y calidad del biodiésel producido, sino que también influye en su impacto ambiental y económico. En este contexto, el uso de aceites vegetales como el de soja, colza y palma, junto con grasas animales y aceites reciclados, ofrece una gama diversa de opciones que pueden ser adaptadas a las condiciones locales y a la disponibilidad de recursos. Esta diversidad en las materias primas permite una producción de biodiésel más flexible y accesible, promoviendo la transición hacia fuentes de energía más limpias y reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles (Díaz et al., 2022).

1.4.1 Aceites vegetales convencionales

Se trata de aceites vegetales como el del aceite de semillas oleaginosas o aceite de palma. Es una materia prima muy demandada por el mercado y, además, se producen a nivel mundial. Dentro de esta categoría se encuentran los siguientes aceites:

- Aceite de girasol: tiene un alto contenido de ácido linoleico. Gracias a las modificaciones se puede obtener este aceite con un alto contenido en ácido oleico y ácidos grasos aumentando la calidad del biodiésel obtenido (Rodríguez Castañeda, 2006).

La utilización de aceites vegetales es una ventaja ya que posee un alto poder lubricante y reduce el desgaste del motor. Sin embargo, a bajas temperaturas puede solidificar, formar cristales y, como consecuencia, obstruir los conductos del combustible.

Yulia Kuzmina

- Aceite de palma: tiene estabilidad química por el gran contenido en ácidos grasos saturados como el ácido palmítico y el oleico. Por otra parte, tiene gran impacto medioambiental ya que requiere la tala de bosques y selvas para poder sembrar dicha planta. Además, el biodiésel de aceite de palma es el biocombustible de mayor contaminación. Esto se debe a la cantidad de CO_2 que emite tras la combustión (Mancio da Mota et al., 2021).
- Aceite de colza: de la semilla de colza se extrae el aceite. Está compuesto por ácido linoleico, vitamina E, ácido erúxico y ácido linolénico (*Biodiesel A Partir de Aceite de Colza: BIODIESEL EN MEXICO*, 2014).
- Aceite de coco: posee características aptas para la producción de biodiesel ya que tiene un alto contenido de ácidos grasos insaturados y es resistente a la oxidación (Marquínez et al., 2020).

Según Sánchez Domínguez et al., (2016) el biodiésel a partir de aceite de coco tiene un rendimiento del 92% con una relación molar 6: 1 y, el biodiésel a condiciones favorables tiene estabilidad a la oxidación y alto número de cetanos, buena fluidez y quemado en el motor diésel. Esto último es porque la viscosidad del biodiésel de coco es semejante al del Diesel.

Como cualquier otra opción energética, el biodiésel tiene algunos inconvenientes que es necesario considerar para tener una visión completa de este biocombustible (Rodríguez Castañeda, 2006).

- Menor capacidad energética: Aunque el biodiésel produce menos partículas contaminantes, su capacidad energética es inferior a la del diésel convencional. Esto significa que los motores que utilizan biodiésel pueden tener una menor potencia.
- Alta dependencia del coste de las materias primas.
- Problemas de fluidez a bajas temperaturas (menores a 0°C).
- Poder solvente: Es incompatible con ciertos plásticos y derivados del caucho natural, lo que puede requerir la sustitución de algunos componentes del motor, como mangueras, juntas, sellos, diafragmas, partes de filtros y similares.

- Mayor degradación que el diésel: El biodiésel es más susceptible a la degradación y la absorción de humedad debido a sus propiedades hidrofílicas. Esto implica que su almacenamiento y manejo requieren una planificación cuidadosa para evitar problemas relacionados con la calidad del combustible.
- Frecuencia de problemas con los filtros: La combustión del biodiésel genera residuos que pueden disolverse en el motor y circular junto con el combustible, lo que incrementa la probabilidad de obstrucción de los filtros en comparación con otros combustibles. Esto puede resultar en una necesidad más frecuente de mantenimiento del sistema de filtrado.

Conociendo estos aspectos, es posible tomar decisiones informadas sobre el uso del biodiésel, equilibrando sus beneficios ambientales con los desafíos técnicos que presenta (*¿Qué Es el Biodiésel? Conoce las Ventajas y Desventajas de Este*, s. f.).

1.4.2 Aceites de freír usados

El aceite vegetal tiene un gran uso en los hogares, hostelería, restauración, etc. Este aceite se emplea para el proceso de fritura sufriendo alteraciones químicas por la acción de la temperatura. Este fenómeno imposibilita su uso de nuevo lo que obliga a su desecho. Existen empresas encargadas de la recolecta de los aceites usados, que trasladan dicho material a otras empresas, donde se aplican tratamientos al aceite usado, convirtiéndolo en materia prima para la producción de biodiesel.

CIEMAT (Lechón et al., 2006), dice que la producción de biodiesel (*BD100*) a partir de aceites usados arroja un ahorro de energía fósil del 21%, con relación al uso de aceites crudos y un ahorro de 96% de energía fósil respecto a la producción del diésel. Hay que destacar que cada kilogramo (kg) de aceite recogido se puede transformar en 0,92 – 0,97 kg de biodiésel.

1.4.3 Grasas animales

Dentro de las grasas animales entran el sebo de vaca, sebo de búfalo, grasa de pollo y grasa de pescado. Estos elementos se pueden utilizar como materia prima para una reacción de transesterificación para la obtención del biodiésel.

En la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de la UPM junto con la ETS de Ingenieros Industriales de la Universidad de Castilla-La Mancha han producido biodiésel procedente de grasas animales mezclado con el aceite de soja. El biodiésel obtenido entra dentro del rango de especificaciones aceptables. Las grasas animales son más baratas y no tiene otro uso en la industrial (*Universidad Politécnica de Madrid, s. f.*).

La mezcla de grasas animales de baja calidad con aceite de soja es muy buena alternativa para darle un uso en los climas más fríos. Tras la combustión en el motor, los humos de escape disminuyen su opacidad. Por otro lado, la emisión de óxidos de nitrógeno es más alto en comparación a gasóleo convencional (*Universidad Politécnica de Madrid, s. f.*).

1.4.4 Aceites de microalgas

Las algas como materia prima suponen una buena alternativa para la producción de biodiésel. Poseen alto contenido de aceite y alta tasa de crecimiento. Pueden crecer en cualquier ambiente que posea luz solar. Según Ladero y Calvo (2013), la microalga *Chlorella prototecoides* es capaz de producir hasta un 40 – 50% de su peso seco de un aceite con una composición muy rica en ácidos oleico, linoleico y esteárico, muy similar al del aceite de oliva de la variedad arbequina (Ladero Galán et al., 2013).

Por otra parte, se trata de materia prima de tercera generación donde se emplean las microalgas modificadas genéticamente. Estos son importantes debido a su captura del dióxido de carbono con hasta un 40% de efectividad respecto a otras materias primas. Las microalgas son capaces de captar el CO_2 de plantas de producción de energía. Además, la productividad es incomparable con las otras plantas oleaginosas (Sánchez-Borroto et al., 2019).

1.4.5 Aceites vegetales alternativos

Los aceites vegetales alternativos son los que sustituyen a los aceites vegetales convencionales para la producción de biodiésel. Estos se tienen que adaptar a la región según el clima, contenido en ácidos grasos libres y necesidades agrícolas. Existen distintos tipos:

- Aceite de *Jatropha Curcas*: no genera un aceite apto para el consumo humano.
- Aceite de *Brassica Carinata*: el cultivo de *Carinata* no produce un aceite comestible, por lo tanto, es una excelente opción para la producción de biocombustibles. Según Petri Kukkonen, se desarrolla el cultivo secuencial de *Carinata* ya que proporciona nuevas soluciones de materias primas para los biocombustibles bajos en carbono sin comprometer la actual producción de alimentos (Savio, 2018).
- Aceite de *Camelina sativa*: las semillas de camelina tienen un alto contenido de aceite lo que aumenta el potencial como fuente de biocombustible (Yao, 2010). Este aceite se encuentra compuesto por omega 3, omega 6, omega 9 y ácido gadoleico (*Cultivo de la Oleaginosa Camelina: Del Campo A Biocombustible Para Aviones, s. f.*).

1.4.6 Cultivos energéticos. *Jatropha Curcas*

Hoy en día, ya no interesan los biocarburantes de primera generación para la obtención de biodiesel como el maíz, la soja y otras plantas, por el inconveniente de que compiten con la industria alimentaria. Por este motivo, son necesarios los cultivos agroenergéticos (como la *Jatropha* y ricino entre otros), árboles modificados para su rápido crecimiento (por ejemplo, álamos y eucaliptos) y biomasa microbiana (algas). Entre los cultivos energéticos, la *Jatropha Curca* está siendo ampliamente estudiada para la producción de biodiésel (Mendoza Vera et al., 2013; Gómez-Delgado et al., 2022; Tobío-Pérez et al., 2018).

Yulia Kuzmina

Jatropha Curcas, es una planta que puede presentarse en forma de arbusto o árbol de gran expansión que puede llegar a medir entre 1 y 8 metros de alto. Pertenece a la familia *Euphorbiaceae*. Suele crecer en laderas y prados de manera silvestre y resistente a las sequías. Hay que destacar que, es muy buena para la regeneración de la tierra. En el caso de que el clima sea muy diferente, la planta puede mantenerse inactiva siendo un mecanismo de autodefensa. Es decir, se adapta a cualquier superficie.

Las semillas de *Jatropha Curcas* tienen un aceite que no es comestible y, por ello, se puede emplear como fuente generadora de biocombustible, que se puede emplear tanto en motores de combustión interna como en lámparas, además tiene la ventaja de que su cultivo no compite con los destinados a la alimentación. Es posible la obtención del biodiésel a partir de este aceite extraído mediante la reacción de transesterificación.

Esta planta tiene las siguientes características:

- Pueden llegar de altura hasta 8 *metros*.
- Tienen vida media de aproximadamente 50 *años*.
- Las flores aparecen a partir de los ocho meses.
- Los frutos tardan en florecer hasta 100 *días*.
- Las hojas desde 6 *cm* de largo y 15 *cm* de ancho.
- Las semillas tienen un color negro y pueden llegar a medir hasta 20 *mm*.
- El fruto tiene un color verde que cambia a amarillo y, tiene una forma ovalada.
- En temporada de sequía y en invierno pierde sus hojas por el cambio de temperatura.
- Se necesita gran cantidad de terreno para la cultivación de estos arbustos.

Las semillas de *Jatropha Curcas* llega a su madurez cuando el fruto se seca y acumula bastante materia sólida. Es decir, cuando el fruto cambia de un color verde a amarillo. Cuando el fruto se seca y oscurece quiere decir que el fruto tiene mayor peso y humedad. En la figura 1 se muestran las diferentes etapas de evolución del fruto de *Jatropha curcas*. Este cultivo es muy valorado para la obtención del biodiésel, ya que el aceite extraído es tóxico y no puede emplearse en la alimentación.



Figura 1: Las diferentes fases del fruto de *Jatropha Curcas*.

La *Jatropha curcas* es una planta que ofrece numerosos beneficios para el medio ambiente y para la economía (Pandey et al., 2012). La principal ventaja es su capacidad para prevenir la erosión del suelo. Debido a sus raíces largas y profundas, esta planta mejora la estructura del suelo, reduciendo la erosión y promoviendo la retención de agua. Además, la *Jatropha curcas* absorbe dióxido de carbono (CO_2) durante su crecimiento, lo que ayuda a combatir el cambio climático reduciendo la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera.

La *Jatropha curcas* se puede aprovechar de varias maneras. El uso de *Jatropha Curcas* se puede dar desde producción de aceites, prevención de la erosión en los suelos, jabones y pomadas. El aceite extraído de sus semillas es ideal para la producción de biodiésel, un combustible renovable que puede sustituir al diésel convencional en los motores (Alherbawi et al., 2021). Además, la torta que queda después de extraer el aceite de las semillas puede ser utilizada para producir biogás (fuente de energía limpia y renovable) a través de un proceso de digestión anaerobia (Ramírez et al., 2019). Dicho gas sirve para la generación de electricidad y de calor. Por último, las cáscaras y los frutos secos de la *Jatropha* pueden ser utilizados como materiales de combustión, proporcionando otra fuente de energía útil.

A continuación, la tabla 1 muestra una comparación de las propiedades físicas y de rendimiento de diferentes tipos de biodiésel producidos a partir de diferentes aceites: aceite de girasol (Arias Pérez et al., 2011), palma (Mancio da Mota et al., 2021), colza (Adanza Heredia, 2017) y *Jatropha curcas* (Calixto Rodríguez-Martínez et al., 2012). Vienen especificadas la densidad (medida que afecta a la eficiencia de la combustión), viscosidad a 40°C (la resistencia del flujo a una temperatura específica), punto de inflamación (temperatura a la cuál produce vapores que pueden encenderse con una llama), número de cetanos (medida de la calidad de ignición del biodiésel) y valor calorífico (cantidad de energía liberada durante la combustión).

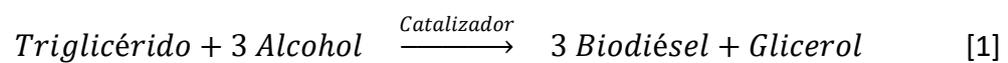
Tipo de biodiésel	Densidad (kg/m^3)	Viscosidad a 40°C, <i>cSt</i>	Punto de inflamación (°C)	Número de cetanos	Valor calorífico (<i>MJ/k</i>)
Aceite de girasol	880	4,3	148	54	40,76
Aceite de palma	870	-	-	56,50	38,84
Aceite de colza	886	6,18	-	59,3	40,8
Aceite de <i>Jatropha curcas</i>	874,3	4,34	130	52,7	42,67

Tabla 1: Las propiedades de aceites vegetales frente a *Jatropha Curcas*.

La tabla 1 compara biodiésel producido a partir de fuentes diversas como aceite de girasol, aceite de palma, aceite de colza, y aceite de *Jatropha curcas* (Riojas-González et al., 2023). Cada tipo de biodiésel tiene características únicas que influye en su aplicabilidad y desempeño en diferentes contextos de uso. Esta información es crucial para los investigadores y profesionales del sector energético que buscan maximizar la eficiencia del biodiésel como una alternativa sostenible frente a los combustibles fósiles.

1.5 Reacción de transesterificación para la producción de biodiésel

La transesterificación es el proceso químico para la producción de biodiésel. Consiste en la reacción de un triglicérido (aceite vegetal o grasa animal) con un alcohol, habitualmente metanol o etanol, en presencia de un catalizador (ácido, base o enzima) para producir ésteres alquílicos (biodiésel) y glicerol (glicerina) como subproducto (García-Muentes et al., 2018). Este proceso puede describirse mediante la siguiente ecuación [1], de la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel:



El triglicérido, proveniente de aceites vegetales, grasas animales o aceites residuales, se mezcla con un alcohol (debe ser de bajo peso molecular), comúnmente metanol o etanol. La reacción se lleva a cabo gracias a la presencia de catalizador básico (normalmente hidróxido de sodio ($NaOH$) o hidróxido de potasio (KOH)). Para completar esta reacción, generalmente se requiere una temperatura aproximada de $60^{\circ}C$. Esto es debido a que la reacción se acelera con el aumento de temperatura y debe controlarse para evitar la descomposición de los productos. Al final, el triglicérido se transforma en biodiésel (menos denso, se queda en la parte de arriba) y glicerol (más denso, se queda en el fondo) pudiendo separarlo fácilmente debido a sus diferentes densidades (Warren & Javier, 2012).

Hay que destacar que la elección del catalizador y su concentración afectan directamente a la reacción y al rendimiento del biodiésel. Por otra parte, la presencia de agua o ácidos grasos en el aceite llevará reacciones secundarias no deseadas, reduciendo el rendimiento del biodiésel.

1.6 Catalizadores para la producción de biodiésel

La catálisis es el proceso mediante el cual la velocidad de una reacción química es aumentada por la presencia de un catalizador. Un catalizador es una sustancia que puede acelerar o retrasar una reacción química sin consumirse durante la reacción. Los catalizadores pueden ser homogéneo o heterogéneo y se clasifican en ácidos, básicos y enzimáticos (Cabello et al., 2017). En la obtención de biodiésel mediante el proceso de

Yulia Kuzmina

transesterificación, la elección del catalizador tiene un papel fundamental para acelerar la reacción de los triglicéridos y alcoholes.

1.6.1 Catalizadores homogéneos

En la catálisis homogénea, el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase, normalmente en fase líquida. Algunas de sus características son la facilidad para controlar la reacción, alta selectividad y reacciones más rápidas.

Los catalizadores homogéneos alcalinos requieren un contenido bajo en ácidos grasos libres, menos impurezas y menos agua. De no ser así, requieren un tratamiento previo para llevar a cabo la transesterificación y un tratamiento posterior para eliminar restos del catalizador (Vela-Monroy et al., 2016).

- **Catalizadores ácidos homogéneos:**

La catálisis homogénea en la producción del biodiésel se ha desarrollado empleando ácido sulfúrico (H_2SO_4). La gran desventaja es la corrosión de los equipos durante las reacciones.

- **Catalizadores básicos homogéneos:**

Los catalizadores básicos homogéneos proporcionan velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos. El mayor inconveniente es que los procesos de separación tienen un coste elevado ya que tiende a formar emulsiones. Por otra parte, requieren del uso de 1 a 6% en peso de catalizador para obtener rendimientos hasta un 98 % (Cabello et al., 2017).

Cuando se emplean estos catalizadores es necesario controlar las condiciones de reacción, en especial la cantidad de catalizar básico y la temperatura, para reducir la saponificación.

Los ejemplos más comunes de estos catalizadores son hidróxido de sodio ($NaOH$) e hidróxido de potasio (KOH). La ventaja de emplear KOH es que la glicerina obtenida de la reacción es menos tóxica pudiendo emplearse en la producción de fertilizantes artificiales.

- **Catalizadores enzimáticos:**

La catálisis enzimática es prometedora para la producción de biodiésel. Los productos obtenidos pueden ser separados fácilmente y las enzimas requieren menor cantidad de alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación (reduciendo el uso de solventes).

La transesterificación enzimática empleando lipasas reacciona con el metanol (CH_3OH) de manera eficiente. Por lo tanto, la concentración de CH_3OH debe mantenerse baja para asegurar la actividad de la enzima. Un ejemplo de lipasa es *Cándida antártica* (Cabello et al., 2017).

A escala industrial la catálisis enzimática no suele emplearse debido al coste de los biocatalizadores y a los largos periodos de reacción.

1.6.2 Catalizadores heterogéneos

En la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en diferentes fases normalmente, el catalizador es sólido y los reactivos son líquidos o gases. Estos catalizadores juegan un papel crucial en una variedad de procesos industriales como en la producción de biodiésel ((Díaz et al., 2022), (Basaldella & Sotelo, 2019), (Hincapié et al., 2011)), la refinación del petróleo (Salinas-Palafox, 2021) y fabricación de productos químicos (Smith, 2023).

- **Catalizadores ácidos heterogéneos:**

En la catálisis heterogénea, varios parámetros de funcionamiento son fundamentales: la temperatura, la cantidad de catalizador, la agitación, la relación molar alcohol-aceite, la presencia de impurezas y el tiempo de reacción. Especialmente en la catálisis ácida heterogénea es crucial contar con un catalizador con superficie hidrofóbica, una alta concentración de sitios ácidos y sistema de poros interconectados.

En la producción de biodiésel utilizando catalizadores ácidos heterogéneos, los tiempos de reacción varían entre 0,5 y 5 horas, con presiones de 0,1 a 5 MPa y temperaturas oscilantes entre 30 y 200°C (Cabello et al., 2017).

Una desventaja de estos catalizadores es que pueden ofrecer bajos porcentajes de conversión, hasta un 26% debido a la limitada actividad catalítica. Esto se puede evitar aumentando la temperatura.

Las ventajas de los catalizadores ácidos heterogéneos son las siguientes:

- Reacciones simultáneas: las reacciones de esterificación y transesterificación ocurren al mismo tiempo.
- Eliminación de agua: facilitan la eliminación de agua durante la etapa de lavado de biodiésel.
- Fácil separación: es sencilla la separación entre el catalizador y el producto.
- Altos porcentajes de conversión: alcanzan a conversiones superiores al 95%.

○ **Catalizadores básicos heterogéneos:**

Las zeolitas básicas y los óxidos de metales alcalinotérreos son algunos de los catalizadores básicos que se emplean en la producción de biodiésel. El óxido de calcio (CaO) es importante debido a su alta basicidad, baja solubilidad en metanol y es posible obtenerlo mediante la calcinación de piedra caliza e hidróxido de calcio. Se han alcanzado rendimientos hasta el 93% de ésteres metílicos utilizando CaO , aceite de soja y metanol tras 1 hora de reacción a una temperatura de reflujo de $60^{\circ}C$ (Cabello et al., 2017).

A continuación, se nombran las ventajas de los catalizadores heterogéneos.

- Facilidad de separación y recuperación del catalizador tras la reacción mediante filtración o decantación. Esto reduce los costes operativos y minimiza los residuos.
- Son más estables, duraderos y son aptos para procesos continuos a largo plazo.
- Pueden operar bajo condiciones severas de temperatura y presión.
- Son altamente selectivos y promueven la formación de productos deseados, minimizando la formación de los subproductos.

- Permiten un control más preciso sobre las condiciones de reacción, mejorando la eficiencia y el rendimiento de la reacción.
- La capacidad de reutilización y la eficiencia de los catalizadores heterogéneos contribuyen a la reducción de residuos químicos y emisiones.
- Facilitan el uso de materias primas renovables en procesos como la producción de biodiésel.

Estos catalizadores pueden ser utilizados en un reactor flujo continuo para optimizar la obtención de biodiésel y, por ello, reduce los costes de separación y purificación de biocombustible. Se separan fácilmente del producto y pueden ser reutilizados.

1.7 Uso de co-solvente en la producción de biodiésel

El uso de co-solventes en la producción de biodiésel es una estrategia innovadora que mejora la eficiencia del proceso de transesterificación (Alonso Castro, 2014). Los co-solventes actúan para aumentar la miscibilidad entre el alcohol y el aceite. Esto acelera la reacción, mejora el rendimiento del biodiésel, mejora la eficiencia y sostenibilidad del biodiésel a escala industrial (Vicente Pardal, 2012).

Los solventes utilizados para la reacción de transesterificación son alcoholes de bajo peso molecular, como el metanol o etanol. La adición de estos alcoholes mejora el proceso aumentando la velocidad de reacción.

Según Schlumberger un co-solvente es una sustancia química utilizada en pequeñas cantidades que mejora la efectividad de un solvente primario en un proceso químico. Cuando hay presencia de un co-solvente ocurre lo siguiente: modificación de las propiedades físicas de la mezcla reaccionante, aumento del poder solvente del fluido supercrítico y aumento de la dependencia de la temperatura y de la presión sobre el poder del solvente.

Algunas ventajas del uso de co-solventes son las siguientes:

- Aumento de la velocidad de reacción: los co-solventes facilitan la mezcla homogénea de reactivos permitiendo una mayor superficie de contacto entre el alcohol y el aceite. Al mejorar la miscibilidad, reducen el tiempo para completar la transesterificación.
- Mayor rendimiento del biodiésel: la presencia de los co-solventes lleva a una mayor conversión de triglicéridos en ésteres metílicos aumentando el rendimiento final del biodiésel. Además, se reduce la formación de subproductos.
- Optimización de condiciones de proceso: los co-solventes permiten que la reacción ocurra bajo unas condiciones más suaves de temperatura y presión, siendo más económico y seguro. Por otra parte, permite el uso de aceites y grasas con mayor contenido en ácidos grasos libres (serán menos reactivos).

Hay varios tipos de co-solventes utilizados:

- Hexano (C_6H_{14}): se utiliza para mejorar la solubilidad del aceite en el alcohol (Berrío Sánchez, 2017).
- Acetona (C_3H_6O): mejora la mezcla de reactivos y reduce el tiempo de reacción (Camacho Morales, 2017).
- Tetrahydrofuran (C_4H_8O), (*THF*): aumenta la velocidad de reacción debido a su alta polaridad y capacidad para disolver tanto el alcohol como el aceite (Ridwan et al., 2023).

Alguna de las ventajas de utilizar *THF* son las siguientes:

1. Mejora la miscibilidad entre el alcohol y aceite, creando un medio más homogéneo para la reacción de transesterificación. Debido a mayor disolución de los reactivos, aumenta la superficie de contacto acelerando la reacción.
2. Reduce el tiempo de reacción y permite que la reacción de transesterificación ocurra a temperaturas y presiones más bajas.

3. El empleo de *THF* como co-solvente lleva a una conversión más completa de triglicéridos en ésteres metílicos lo que aumenta el rendimiento del biodiésel. Así mismo, se reduce la formación de subproductos no deseados.
 4. *THF* permite el uso de aceites y grasa con alto contenido de ácidos grasos libres, facilitando mayor variedad de materias primas.
 5. El *THF* se puede recuperar y reciclar fácilmente por el proceso de destilación reduciendo los costes operativos y el impacto ambiental. En consecuencia, se consigue separar de forma más sencilla los productos finales como el biodiésel y la glicerina.
- Dimetil éter (*DEE*), (C_2H_6O): se emplean como co-solventes ya que contienen el balance de las entidades polares y no polares disminuyendo la tensión de la superficie entre el metanol y el aceite vegetal.
 - 2-Propanol (C_3H_8O): genera mayor eficiencia de reacción, reduce el tiempo de reacción y aumenta la conversión eficiente.

En este trabajo se ha escogido como co-solvente el dietiléter (*DEE*). A continuación, en la tabla 2 se muestran las características de los co-solventes nombrados previamente para obtención del biodiésel (Ma & Hanna, 1999).

Propiedad	Hexano (C_6H_{14})	Acetona (C_3H_8O)	Tetrahydrofuran (<i>THF</i>), (C_4H_8O)	Dimetil éter (<i>DEE</i>), (C_2H_6O)	2-Propanol (C_3H_8O)
Punto de ebullición (°C)	69	56	66	-24,80	82,60
Solubilidad en agua	Muy baja	Alta	Alta	Moderada	Alta
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido	Gas	Líquido
Compatibilidad con reactivos	Alta	Alta	Alta	Moderada	Alta
Mejora de miscibilidad	Moderada	Alta	Alta	Moderada	Alta
Reducción del tiempo de reacción	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Condiciones de operación	Temperaturas y presiones muy bajas	Temperaturas y presiones muy bajas	Condiciones suaves	Temperaturas y presiones muy bajas	Temperaturas y presiones muy bajas
Recuperación del co-solvente	Fácil mediante destilación	Fácil mediante destilación	Fácil mediante destilación	Fácil mediante destilación	Fácil mediante destilación
Separación del producto final	Facilitada	Facilitada	Facilitada	Facilitada	Facilitada
Impacto ambiental	Moderado	Biodegradable y baja toxicidad	Baja toxicidad	Baja toxicidad	Biodegradable y baja toxicidad
Aplicaciones adicionales	Disolvente común	Disolvente industrial	Disolvente industrial	Combustible, refrigerante	Disolvente común, limpieza
Desventajas	Inflamabilidad, toxicidad	Inflamabilidad	Inflamabilidad	Alta volatilidad	Inflamabilidad
Flexibilidad en materias primas	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta
Uso en biodiésel	En investigación	En investigación	En investigación	En investigación	Amplia adopción

Tabla 2: Las propiedades de los co-solventes para la producción de biodiésel.

1.8 Reactores utilizados en la producción de biodiésel

Un reactor químico es una unidad de proceso diseñada para llevar a cabo una o varias reacciones químicas o procesos donde los reactivos se convierten en productos. Existen distintos tipos de reacciones que se pueden llevar a cabo dentro de un reactor. Por un lado, se encuentran las reacciones homogéneas donde los reactivos se encuentran en la misma fase. Por otro lado, están las reacciones heterogéneas donde puede haber más de una fase, es decir, líquido-sólido.

La producción de biodiésel se puede llevar a cabo en diferentes tipos de reactores. Uno de los más frecuentemente utilizado es el reactor tipo tanque agitado

(figura 2), conocido como slurry, dónde el catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo (Navarro Hurtado et al., 2019).

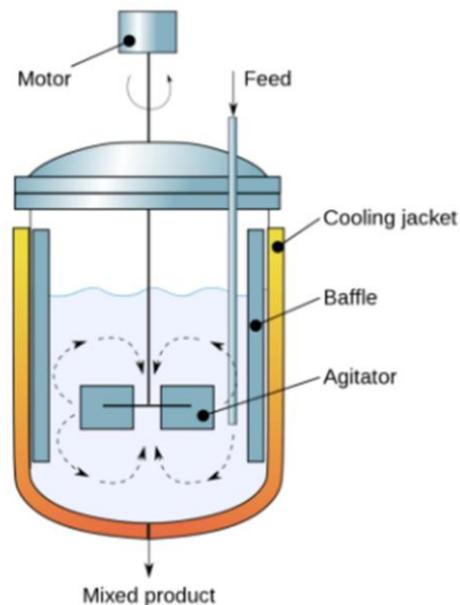


Figura 2: Reactor continuo de tanque agitado (Slurry).

1.8.1 Reactor tipo tanque agitado con catalizador homogéneo

Un reactor tipo tanque agitado (slurry) con catalizador homogéneo es un reactor dónde los aceites o grasas (triglicéridos) junto con el alcohol (metanol o etanol) se cargan en el reactor y mediante agitación continua se asegura una mezcla homogénea de los reactivos y el catalizador, aumentando la eficiencia y facilitando la reacción de transesterificación en todo el volumen del reactor.

La reacción debe hacerse en unas condiciones controladas de temperatura y presión. El catalizador homogéneo disuelto en el medio facilita la conversión de los triglicéridos en ésteres metílicos (biodiésel) y glicerol. Tras la reacción, el biodiésel se separa del glicerol y el catalizador mediante procesos de decantación, centrifugación o filtración.

Las ventajas de usar este tipo de catalizador es la distribución uniforme del catalizador que mejora la tasa de conversión de los triglicéridos a biodiésel, permite un

Yulia Kuzmina

control de las condiciones de reacción y es adecuado para diferentes tipos de aceites y alcoholes.

Las desventajas por destacar es que la recuperación y reciclaje del catalizador homogéneo es complicado y costoso, los catalizadores como $NaOH$ y KOH pueden ser corrosivos con el equipo y la eliminación de estos puede presentar problemas medioambientales si no se gestiona adecuadamente.

Los reactores de tanque agitado con catalizador homogéneo son utilizados en laboratorios y plantas piloto para el estudio de la reacción de transesterificación. Además, son ideales para las instalaciones de producción de biodiésel a pequeña y mediana escala.

Algunos ejemplos reales de la producción de biodiésel en España son empresas como Ecomotion Biodiesel SA. (Barcelona) y BioOils (Huelva).

1.8.2 Reactor tipo tanque agitado con catalizador heterogéneo

El reactor tipo tanque agitado (slurry) con catalizador heterogéneo es un sistema dónde los reactivos (aceite y alcohol) se mantienen en suspensión junto con un catalizador sólido.

Se introduce el aceite vegetal o grasa animal junto con el alcohol (metanol o etanol) en el reactor. El catalizador heterogéneo (como óxido de calcio o zeolitas básicas) se agrega en forma de partículas sólidas.

El sistema de agitación continuo asegura que los reactivos y el catalizador estén bien mezclados maximizando el contacto entre las dos fases. Por otra parte, la transesterificación ocurre bajo condiciones controladas de temperatura y presión facilitando la conversión de los triglicéridos en biodiésel y glicerol. Tras la reacción, el catalizador es recuperado mediante filtración o centrifugación.

Las ventajas de utilizar el catalizador heterogéneo es que pueden ser fácilmente separados del producto final, recuperados y reutilizados y, por ello, se reducen los costes operativos. Además, son menos corrosivos y prolongan la vida útil del equipo.

La desventaja que habría que destacar es que algunos de los catalizadores heterogéneos tienen una menor actividad catalítica, requiriendo mayores temperaturas o tiempos de reacción. Además de que la agitación continua causa desgaste del catalizador.

Los reactores tipo tanque agitado con catalizador heterogéneo son adecuados en operaciones industriales donde la economía y la sostenibilidad del proceso son importantes. Además, se puede emplear en plantas de producción donde la recuperación y reutilización del catalizador son beneficiosas.

1.8.3 Reactor de lecho fijo

Un reactor de lecho fijo es un tipo de reactor químico en el que el catalizador está dispuesto en un lecho estacionario a través del cual fluye la mezcla de reactivos. Este diseño de reactor es utilizado en procesos industriales como la producción de biodiésel debido a sus numerosas ventajas. La estructura del lecho fijo asegura que todos los reactivos pasen a través del catalizador aumentando la conversión y la selectividad.

El catalizador se encuentra inmovilizado en una cama fija dentro del reactor y los reactivos fluyen a través del lecho interactuando con él mientras se desplazan. El flujo continuo asegura un contacto constante con el catalizador haciendo la reacción uniforme. El catalizador en un reactor de lecho fijo suele ser sólido con alta superficie específica para maximizar su actividad.

Por otra parte, el diseño facilita la eliminación de productos y adición de reactivos sin necesidad de interrumpir el proceso. Los productos de la reacción pueden separarse fácilmente del catalizador reduciendo la necesidad de la purificación. En la producción de biodiésel es beneficioso que el glicerol pueda separarse del biodiésel obtenido.

1.9 Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de investigación es determinar las condiciones óptimas para obtener biodiésel mediante un proceso continuo, utilizando un reactor tubular operado a baja temperatura, empleando aceite procedente de un cultivo energético, metanol, un co-solvente y un catalizador heterogéneo.

Dentro de los objetivos específicos destacan:

- Caracterizar el aceite de partida y seleccionar el co-solvente adecuado para lograr un mayor contacto entre las fases durante la etapa de reacción en continuo.
- Síntesis y caracterización del catalizador Li/Pumita.
- Diseñar los experimentos utilizando el método Box-Behnken para maximizar el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (*FAME*).
- Estudiar el efecto de los parámetros de operación (caudal, relación molar *metanol/aceite*, relación molar *metanol/co – solvente*)
- Optimización del proceso de producción de biodiésel mediante la metodología superficie respuesta (*RSM*).
- Producir biodiésel de forma continua a partir de *Jatropha curcas* para contribuir a la reducción de los gases de efecto invernadero (*GEI*).
- Caracterización del Biodiésel producido para comprobar si cumple con los parámetros de calidad según la norma *UNE – EN 14214: 2013*.
- Estudio de la estabilidad del catalizador Li/Pumita en la producción continua de biodiésel.

2 Materiales y métodos

En este apartado, se detallan las diversas materias primas, reactivos, materiales y equipos empleados a lo largo del desarrollo de este trabajo, junto con los procedimientos utilizados para obtener los resultados necesarios y cumplir con los objetivos planteados.

2.1 Materias primas empleadas

Como materia prima para la producción de biodiesel fue empleado el aceite de *Jatropha curcas*, no apto para el consumo humano y algunos de sus componentes son tóxicos.

El aceite fue extraído de sus semillas con n-hexano como solvente utilizando un extractor soxhlet. El aceite se esterificó reduciendo el contenido de ácidos grasos libres.

Las propiedades físicas del aceite de *Jatropha curcas* son las siguientes: $\nu_{40^{\circ}C} = 17,5 \text{ cSt}$, $\rho_{15^{\circ}C} = kg * m^{-3}$ e índice de acidez $IA = 0,1 \text{ mg KOH } g^{-1}$. Sigma-Aldrich (Alemania) suministró metanol de una pureza del 99,8% y éter dietílico con una pureza de 99,7%.

El nitrato de litio anhidro ($\geq 98\%$) se adquirió de Fisher Scientific (Bélgica) y las partículas de Pumita se adquirieron de Panreac (España). Fluka Analytical (Alemania) suministró heptadecanoato de metilo de una pureza del 99,9% como estándar interno para la cromatografía de gases.

2.2 Caracterización de materias primas y biodiésel

La caracterización de las materias primas y del biodiésel es un proceso fundamental para garantizar la calidad, eficiencia y sostenibilidad de los biocombustibles. La variabilidad inherente en las propiedades de las materias primas y los métodos de producción, pueden influir en la calidad y desempeño del biodiésel producido (Castillo Fernández, 2018).

La caracterización de las materias primas implica una evaluación de propiedades fisicoquímicas tales como la composición de ácidos grasos, contenido de humedad, contenido de impurezas y estabilidad oxidativa. Las propiedades nombradas son fundamentales ya que afectan a la eficiencia del proceso de transesterificación y la calidad del biodiésel.

Yulia Kuzmina

El biodiésel producido tiene que pasar una serie de pruebas de caracterización para asegurar que cumple con las especificaciones de las normativas establecidas. Se deben estudiar las propiedades tales como: la viscosidad, densidad, índice de acidez y contenido en *FAME*.

Dicha caracterización, garantiza la calidad del biodiésel, asegurando así, su compatibilidad con los motores diésel y un rendimiento óptimo bajo diversas condiciones de operación. Conociendo estas propiedades es posible optimizar los procesos de producción, reducir costes y minimizar el impacto ambiental.

2.2.1 Determinación de la viscosidad

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que explica la relación entre la fuerza aplicada para moverlos y la velocidad a la que se mueven (Pedros Esteban, 2014). La viscosidad tiene un papel fundamental en el movimiento de los fluidos, ya que su transporte genera fuerzas tangenciales muy grandes haciendo que el movimiento se lleve a cabo con gran dificultad (por ejemplo, aceites). En cambio, puede suceder que esta fuerza sea tan pequeña, que el líquido fluya fácilmente (agua o alcohol). El grado de fluidez se caracteriza por un coeficiente llamado coeficiente de viscosidad o viscosidad dinámica (García-Muentes et al., 2018).

Hay diferentes métodos para determinar la viscosidad del biodiésel. Es muy importante ya que afecta al rendimiento del motor y la eficiencia de la combustión. Por otra parte, la viscosidad del biodiésel disminuye con el aumento de la temperatura.

En este trabajo la viscosidad se ha determinado utilizando un viscosímetro Brookfield modelo DV-II+ a una temperatura controlada de 40 °C. Fue medida la resistencia al flujo de biodiésel a 40 °C y velocidad del husillo.

2.2.2 Determinación de la densidad

La densidad es otro parámetro importante en la calidad del biodiésel. Esto se debe a que los sistemas de inyección utilizan un sistema de medición volumétrico. Por lo que el aumento de la densidad del combustible significa incremento de la masa de combustible suministrada al motor (García-Díaz et al., 2013). Es decir, la densidad influye en la eficiencia de la combustión y en las características de flujo del combustible. Normalmente se mide a una temperatura estándar (15°C o 20°C) y se expresa en kg/m^3 o g/cm^3 .

En este trabajo para determinar la densidad del biodiésel se ha utilizado un picnómetro. Lo primero de todo es lavar el picnómetro con agua destilada y pesar el picnómetro vacío y limpio en una balanza analítica y registrar su masa $m_{vacío}$. Llenar el picnómetro con agua destilada hasta el borde evitando burbujas, colocar el tapón y registrar su masa m_{agua} . Por otra parte, se debe medir la temperatura del agua para conocer su densidad.

Se debe calcular la masa de agua contenida en el picnómetro con la ecuación [2]:

$$m_{agua\ contenido} = m_{agua} - m_{vacío} \quad [2]$$

Se debe usar la densidad del agua a la temperatura medida para calcular el volumen del picnómetro con la ecuación [3]:

$$V_{picnómetro} = \frac{m_{agua\ contenido}}{\rho_{agua}} \quad [3]$$

A continuación, se debe lavar el picnómetro, dejarlo secar y llenar el picnómetro con el líquido de la muestra de biodiésel y pesarlo para obtener $m_{líquido}$. Además, se debe medir la temperatura de la muestra para controlarla. Se calcula la masa del líquido de la muestra de biodiésel con la ecuación [4].

$$m_{muestra\ biodiésel} = m_{agua} - m_{vacío} \quad [4]$$

Por último, se usa el volumen del picnómetro para determinar la densidad de la muestra de biodiésel con la ecuación [5]

$$\rho_{muestra\ biodiésel} = \frac{m_{muestra\ biodiésel}}{V_{picnómetro}} \quad [5]$$

2.2.3 Determinación del índice de acidez

El índice de acidez o número de neutralización se expresa como la cantidad de alcohol en mg es requerido para neutralizar 1 g de ácidos grasos de metil éteres. Este refleja la presencia de ácidos grasos libres o ácidos usados en la confección de biodiesel y también la degradación del biodiesel debido a efectos térmicos. Los ácidos libres son ácidos monocarboxílicos saturados o no saturados que están presentes en grasas, aceites o cebos, pero no están ligados a la cadena del glicerol. Mayor cantidad de ácidos libres encamina a mayor índice de acidez y este puede proveer una indicación del nivel de degradación del lubricante mientras el combustible está en servicio. El índice de acidez se expresa como mg de alcohol requeridos para neutralizar 1 g de biodiesel. Alto índice de acidez causa corrosión en los sistemas que alimentan el combustible en un motor (García-Muentes et al., 2018).

Lo primero de todo es la preparación de la muestra. Se debe pesar 1-2 gramos de biodiésel con precisión de un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Se añade al matraz aproximadamente 50 mL de etanol anhidro al matraz que contiene la muestra de biodiésel. El etanol actúa como disolvente para los ácidos grasos libres presentes en el biodiésel.

Posteriormente se añaden 2- gotas de fenolftaleína a la mezcla. Se trata de un indicador que cambia de color en el punto de equivalencia durante la titulación. Hay que llenar una bureta con la solución de KOH 0,1 N en etanol y colocar el matraz Erlenmeyer en un agitador magnético para agitar la mezcla. Se titula la muestra con la solución de KOH, añadiendo lentamente la base y agitando constantemente hasta que la solución mantenga un color rosa pálido durante al menos 30 segundos. Este color significa que se ha alcanzado el punto de equivalencia. Es necesario registrar el volumen de la solución de KOH 0,1 N que fue utilizado para alcanzar el punto de equivalencia (Rodríguez Arzave et al., 2016).

El índice de acidez se calcula con la ecuación [6] dónde V es el volumen de KOH 0,1 N utilizado, N es la normalidad de la solución de KOH, 56,1 es la masa molar de KOH (g/mol) y m es la masa de la muestra de biodiésel (g).

$$\text{Índice de acidez} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{V * N * 56,1}{m} \quad [6]$$

2.2.4 Determinación del contenido de *FAME*

La determinación del contenido de *FAME* (Fatty Acid Methyl Esters) en el biodiésel es fundamental para evaluar su calidad y conformidad con las normativas como *EN 14214*. El contenido de *FAME* indica la proporción de ésteres metílicos de ácidos grasos en el biodiésel. Se trata de un indicador de su pureza y capacidad de rendimiento como combustible.

En este trabajo el contenido de ésteres metílicos de ácidos grasos (*FAME*) fue analizado mediante cromatografía de gases (GC) de acuerdo con la norma *UNE-EN 14103*. Se utilizó un cromatógrafo de gases *Varian 3900* equipado con un detector de ionización de llama (FID). La separación se realizó en una columna capilar *CP-SIL 88* a condiciones específicas de temperatura y flujo de gas.

Una muestra se volatiliza y se inyecta en un flujo de gas portador que la transporta a través de una columna capilar revestida con una fase estacionaria. Los diferentes componentes de la muestra interactúan con la fase estacionaria y se eluyen de la columna en distintos tiempos llamados tiempos de retención (*¿Cómo Funciona la Cromatografía de Gases? | Air Liquide España - Gases Industriales, s. f.*).

La muestra debe estar en estado líquido o gaseoso y se deben filtrar o centrifugar para eliminar las partículas que pueden obstruir la columna. Una pequeña cantidad de la muestra se inyecta en el inyector con una microjeringa y se mantiene una temperatura adecuada para volatilizar la muestra. El gas portador fluye a través del inyector y arrastra la muestra volatilizada hacia la columna. La columna se encuentra en un horno en el cuál la temperatura se programa para mejorar la separación.

A medida que los componentes pasan por la columna, se separan según la fase estacionaria y los compuestos más volátiles interactúan menos con la fase estacionaria ya que eluye primero. Los compuestos separados salen de la columna y pasan al detector generando una señal proporcional a la cantidad de cada compuesto.

La señal del detector se envía a un registrador de datos que genera un cromatograma y los picos de este corresponden a los compuestos de la muestra. La identificación se basa en los tiempos de retención y la comparación con estándares de referencia. La cuantificación se realiza midiendo el área bajo los picos y comparándola con curvas de calibración obtenidas de estándares conocidos.

2.3 Preparación del Catalizador

Se utiliza *Li/Pumita* (5% en pesos de *Li*) como catalizador sólido para la reacción de transesterificación. Se someten partículas de Pumita de 1,4 a 3,0 mm a impregnación con nitrato de litio anhidro ($LiNO_3$). El catalizador de Pumita impregnada con litio se preparó mediante un método de impregnación húmeda. Primero, el precursor de *Li* se disuelve completamente en agua desionizada y la solución precursora se añadió a 10 g de soporte Pumita previamente pesados. Luego, las partículas de Pumita impregnadas se secan durante la noche a 100°C en la estufa y finalmente se calcinan a 650°C durante 5 horas bajo flujo de aire en un horno mufla (Díaz et al., 2022).

2.4 Caracterización del catalizador

La morfología de la superficie de la Pumita y de la Pumita impregnada con litio (*Li/Pumita*) se determina utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (Jeol LTD, mod. KSM-6300, Tokio, Japón). Debido a la naturaleza no conductora de los materiales pumíticos, todas las muestras se recubrieron con una fina capa de plata pulverizada.

El área de superficie BET y las propiedades físicas de los materiales pumíticos se determinan mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno registradas en un analizador de tamaño de poro de superficie (Gemini V, Micromeritics) y una porosimetría de mercurio (porosímetro de mercurio Autopode IV, Micromeritics). A

partir de estos resultados, se obtienen las distribuciones de tamaño de poro de los materiales.

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los materiales se realizan con un difractor PANalytical X'Pert, equipado con un monocromador primario y un detector X'Celerator, utilizando radiación $Cu K\alpha_{1,2}$ (45 kV y 40 mA) como X-fuente de rayos. Los patrones se registran en el rango de 4 a $80^\circ 2\theta$.

Los materiales de Pumita y *Li/Pumita* se analizan mediante espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR se miden dentro de las regiones de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} , utilizando un espectrómetro Agilent Cary 630 acoplado con el módulo de reflectancia total atenuada (ATR) (ZnSe). La unidad ATR fue controlada por el software MicroLab y el programa Resoluciones Pro se utilizó para el procesamiento de datos.

2.5 Sistema de reacción y procedimientos

La producción continua de biodiésel se realiza utilizando un reactor catalítico de lecho empacado, empleando *Li/Pumita* como catalizador heterogéneo.

Primero, el reactor catalítico (con camisa de vidrio) se carga con 10 g de *Li/Pumita*. Luego, se coloca aceite de *Jatropha curcas* en el tanque calentado de 1000 ml, equipado con un condensador de reflujo y un agitador mecánico.

Al alcanzar la temperatura de reacción deseada (40°C) se añade metanol :: (MeOH) y DEE (7:1) al tanque, manteniendo una agitación continua (400 rpm). La mezcla fue calentada hasta la temperatura de reacción y, posteriormente, alimentada al reactor catalítico de lecho empacado mediante una bomba peristáltica a un flujo constante (0,7 – 1,4 ml/min).

La solución de alimentación se introduce en la parte inferior del reactor cilíndrico (20 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno) lleno de partículas de catalizador de *Li/Pumita*.

Yulia Kuzmina

Los productos de la reacción se recogen en la salida del reactor durante 90 *min* y luego se evaporan para eliminar el exceso de metanol y *DEE*. Posteriormente, el producto líquido se deja sedimentar en un embudo para separar el biodiésel del glicerol. El biodiésel obtenido (fase superior) se analiza mediante cromatografía de gases (*GC*) para determinar el contenido en *FAME* en el biodiésel producido en cada experimento.

A continuación, en la Figura 3 se muestra el diagrama del reactor catalítico de lecho empacitado (Díaz et al., 2022), dónde (1) es el tanque de mezcla de la reacción, (2) la bomba peristáltica y (3) representa el reactor de lecho empacitado.

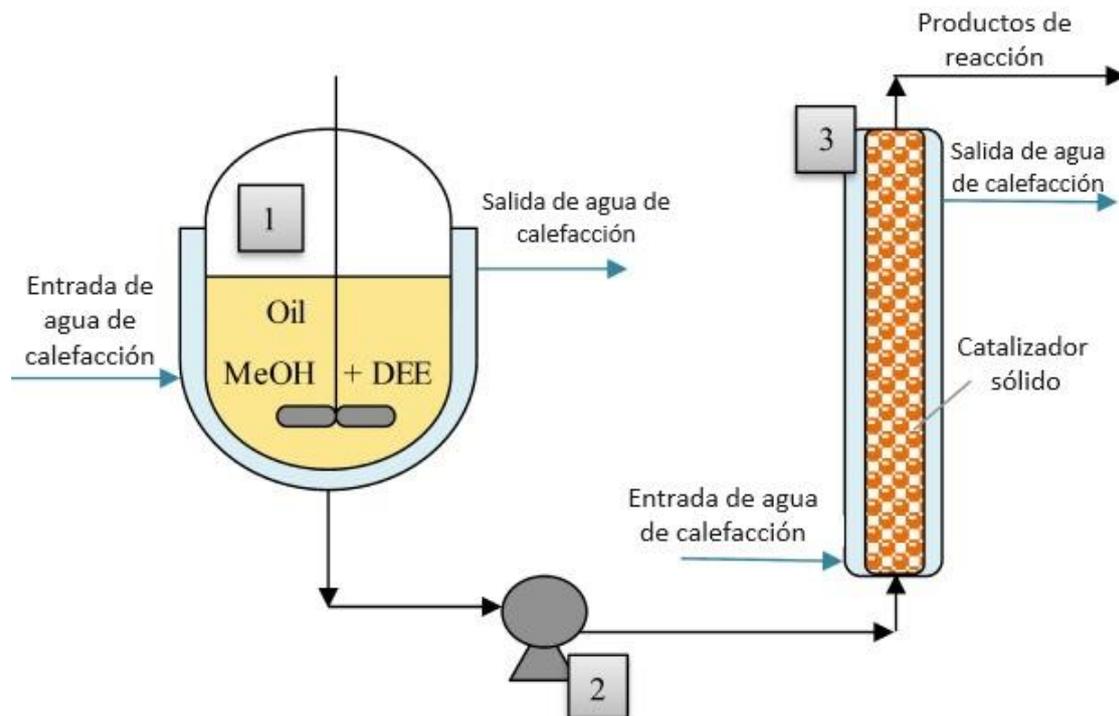


Figura 3: Diagrama del reactor catalítico de lecho empacitado

La porosidad del lecho del catalizador sólido se ha determinado utilizando la ecuación [7]. Dónde W_c es el peso del catalizador sólido, ρ_c es la densidad del catalizador sólido y d es el diámetro interior del reactor. Se obtuvo un resultado de $\epsilon_b = 0,71$.

$$\epsilon_b = \frac{W_c}{\rho_c \pi * h * \left(\frac{d}{2}\right)^2} \quad [7]$$

2.6 Metodología de superficie de respuesta

Se utiliza una metodología de superficie de respuesta (*RSM*) basada en *BBD* de tres niveles y tres factores para estudiar los efectos de los principales factores independientes y los efectos interactivos entre los parámetros en la variable de respuesta dependiente.

Se desarrollaron los tres pasos del *RSM*: diseño de experimentos, modelado de superficies de respuesta y optimización. Particularmente se utilizó el *BBD* para encontrar las condiciones óptimas para maximizar el contenido de *FAME* y, además, es el diseño más efectivo e implica un conjunto de datos experimentales para el caso de tres variables independientes.

En este experimento, el caudal es X_1 , la relación molar metanol/aceite es X_2 y la relación molar cosolvente/metanol es X_3 considerando que son variables independientes que afectan a la reacción de transesterificación. Se han aplicado tres niveles para cada variable: bajo (-1), medio (0) y alto ($+1$). Se ha seleccionado el contenido de *FAME* (Y) como variable dependiente (respuesta). En la tabla 3 se resumen las variables independientes y dependientes empleadas en el diseño de experimentos (rango y niveles de las tres variables de reacción independientes). El resto de los parámetros son: cantidad de catalizador $10 \pm 0,01$ g, temperatura de reacción $40 \pm 1,0^\circ\text{C}$ velocidad de agitación de 400 rpm y tiempo de reacción de $90 \pm 0,017$ min.

		Símbolo	Nivel de factores		
			-1	0	1
Valores independientes (factores)	Caudal ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	X_1	0,7	1,05	1,4
	Relación molar <i>MeOH/aceite</i>	X_2	6	13	20
	Relación molar <i>DEE/MeOH</i>	X_3	0,5	1	1,5
Variable dependiente	<i>FAME</i> (%)	Y	Optimizar		

Tabla 3: Variables independientes y dependientes empleadas en el diseño del reactor para fabricación de biodiésel

2.7 Análisis Estadístico

En este trabajo, se utilizó la metodología de superficie de respuesta (RSM) para optimizar las condiciones de la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas*. La RSM es una técnica estadística empleada para modelar y analizar problemas en los que varias variables influyen en la respuesta de interés y su objetivo es optimizar esta respuesta (Gil Martínez, 2019).

El diseño experimental implicó la variación sistemática de varias condiciones de reacción, como la temperatura, la relación molar de metanol a aceite, la concentración del catalizador y el tiempo de reacción. Se emplea un diseño factorial para evaluar los efectos individuales y las interacciones entre estas variables.

Los datos obtenidos de los experimentos se analizan utilizando regresión múltiple para ajustar un modelo polinómico que describe la relación entre las variables independientes (temperatura, relación molar, concentración del catalizador y tiempo de reacción) y la variable dependiente (rendimiento de biodiésel).

Se generan gráficos de superficie de respuesta que representan visualmente como varía el rendimiento del biodiésel con cambio en dos variables, mientras que las otras se mantienen constantes. Estos gráficos ayudan a identificar las condiciones óptimas para maximizar el rendimiento de biodiésel.

Utilizando los modelos ajustados y los gráficos de superficie de respuesta, se determinaron las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación, logrando así un rendimiento máximo de biodiésel.

Esta metodología facilita la comprensión de como las diferentes variables afectan al rendimiento del biodiésel y permite la identificación de las condiciones más eficientes para la producción continua de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha curcas* utilizando un reactor de lecho empacado con catalizador heterogéneo Li/Pumita.

Los resultados fueron analizados estadísticamente gracias a Statgraphics Centurion XVI, versión 16.1.18 (StatPonit Technologies, INC.). La relación entre las tres variables independientes (X_1 , X_2 y X_3) y la respuesta (contenido de *FAME*) se expresa

utilizando un modelo de regresión polinómico como se encuentra en la siguiente ecuación [8] donde Y es la variable respuesta (%*FAME*), X_i y X_j son las diferentes variables independientes ($i \neq j$), β_0 es el parámetro de intersección, β_i son los coeficientes lineales, β_{ii} son los coeficientes al cuadrado y β_{ij} son los coeficientes de interacción.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i * X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} * X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} * X_i X_j \quad [8]$$

Se aplica un análisis de varianza (*ANOVA*) para evaluar la importancia y la idoneidad del modelo de regresión, así como el efecto de los términos individuales significativos y su interacción en la variable respuesta. Se generaron perfiles de superficie de respuesta 3D y gráficos de contorno de la ecuación de regresión polinómica ajustada para mostrar las relaciones entre la respuesta y las variables independientes.

En este trabajo de fin de grado se han evaluado los efectos de diferentes variables experimentales sobre la conversión de aceite de *Jatropha curcas* a biodiésel (Gallach, et al., 2020), mediante el diagrama de Pareto. El diagrama de Pareto es una herramienta gráfica utilizada para priorizar las variables que tienen mayor impacto en la respuesta de un proceso.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización del aceite de *Jatropha curcas*

El aceite de *Jatropha curcas* es una materia prima prometedora para la producción de biodiésel debido a sus características favorables y su capacidad para crecer en terrenos marginados. Para asegurar su viabilidad como fuente para la obtención de biodiésel, es crucial realizar una caracterización detallada de sus propiedades fisicoquímicas. Esta caracterización permite optimizar el proceso de producción de biodiésel y asegurar la calidad del combustible producido (Lafargue-Pérez et al., 2012).

Las propiedades físicas del aceite de *Jatropha curcas* incluyen su viscosidad, densidad y valor de acidez. La viscosidad es un factor crucial para evaluar el comportamiento del aceite en procesos de transesterificación y su posterior uso como biodiésel. La densidad proporciona información sobre la calidad y pureza del aceite, mientras que el valor de acidez es un indicador del contenido de ácidos grasos libres, los cuales deben ser minimizados para evitar problemas de saponificación durante la producción de biodiésel.

El aceite de *Jatropha curcas* se extrajo de sus semillas utilizando el método de extracción con soxhlet, empleando n-hexano como co-solvente. El aceite obtenido fue posteriormente sometido a una reacción de esterificación con el fin de reducir su contenido en ácidos grasos libres. Las propiedades del aceite de *Jatropha curcas* evaluadas se muestran en la tabla 4.

Propiedades	Valor	Unidades
Viscosidad a 40 °C (μ 40°C)	17,5	cSt
Densidad a 15 °C (ρ 15°C)	931,4	$\frac{kg}{m^3}$
Valor de acidez	0,1	$mg \frac{KOH}{g}$

Tabla 4: Propiedades del aceite de *Jatropha curcas*

3.2 Caracterización del Catalizador

La topografía de la superficie de la Pumita (ver figura 4: a, b y c) y de la Pumita impregnada con litio (ver figura 4: d, e y f) fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido (*SEM*). Las imágenes muestran la alta porosidad de ambos materiales pumíticos. La estructura porosa del material de soporte varía después del proceso de impregnación; cuando la Pumita se impregna con el precursor de litio, la porosidad de la materia prima parece que disminuye. Esta disminución de la porosidad se confirma con los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio que se muestra en la tabla 5. La porosidad disminuyó del 44,43% (*Pumita*) al 37,10% (*Li/Pumita*) tras el proceso de impregnación.

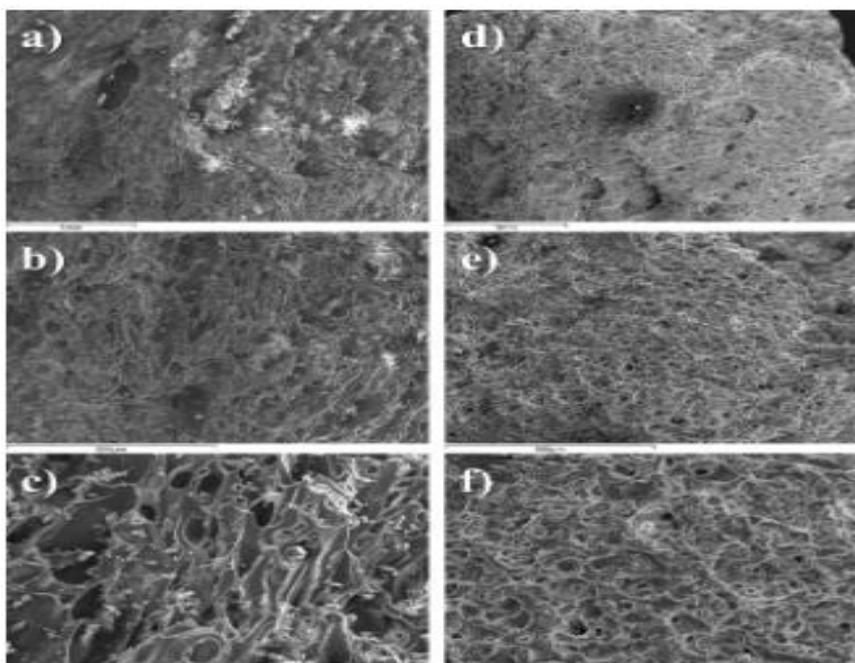


Figura 4: Topografía de la superficie de la Pumita (a, b y c) y de la Pumita impregnada con litio (es d, e y f).

Material	Adsorción de N_2		Porosimetría de mercurio			
	APUESTA $S (m^2 g^{-1})$	En nm	Una ($m^2 g^{-1}$)	ϵ (%)	$re(V)(nm)$	$D(4V/A)(nm)$
<i>Pumita</i>	0,71	4,19	16,30	44,43	1534,1	91,9
<i>Li/Pumita</i>	0,39	3,71	6,90	37,10	1782,4	118,3

Tabla 5: Propiedades texturales del sólido catalítico.

Yulia Kuzmina

Las principales características de la Pumita y *Li/Pumita* presentadas en la tabla 4, dónde se aprecia el área superficial específica *BET* (S_{BET}) y el ancho medio de microporo (D) para ambos materiales. Hay una disminución de S_{BET} y del ancho medio de microporo cuando el material de soporte (Pumita) se impregna con precursor de litio debido al bloqueo de los poros. El diámetro medio de poro de los materiales está entre 2 y 50 *nm*, por lo que se considera que ninguno de los materiales es microporoso. Además, en la tabla 4 se muestran también los valores de superficie específica (A), porosidad (ϵ) y diámetro medio de poro (D). El área específica también disminuye después del proceso de impregnación y el diámetro medio de poro, en el rango de meso-macroporos, aumenta.

En la figura 8 se comparan las distribuciones de tamaño de poro de las isothermas de adsorción de N_2 y la porosimetría de mercurio para los materiales estudiados, mostrando una estructura de poro irregular en ambos materiales, en el rango de micro-mesoporos (figura 5a) y en el rango de meso-macroporos (figura 5b).

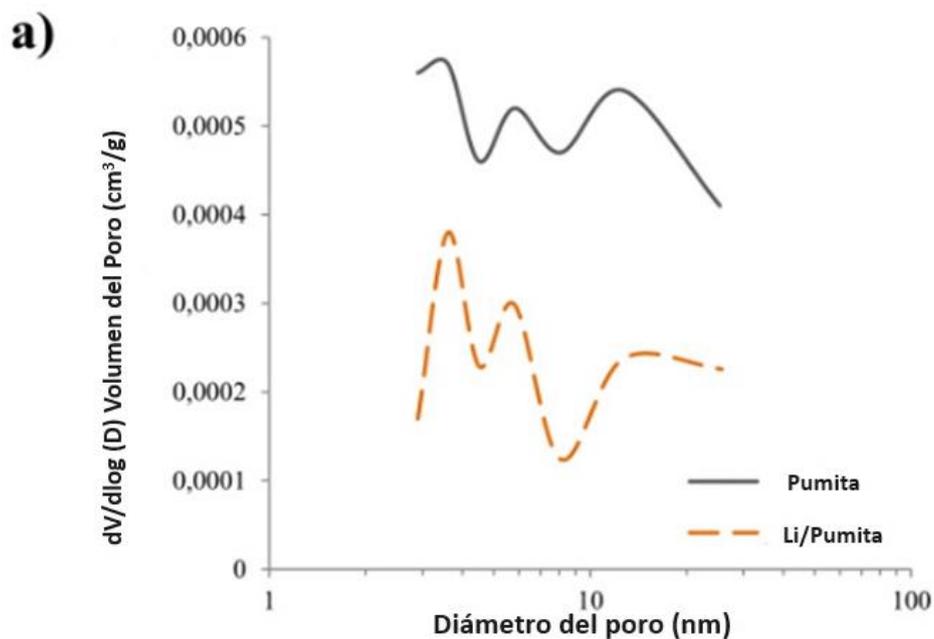


Figura 5a: Distribución del tamaño de poro de adsorción de N_2 .

El mayor volumen de intrusión de mercurio versus nitrógeno, indica que los materiales son principalmente meso-macroporosos. Es decir, es una ventaja debido a que el diámetro promedio de poro es mayor que el diámetro de la molécula de triglicérido (5 nm). Es por ello por lo que, se espera que las moléculas de triglicéridos se difundan fácilmente a través de los poros del catalizador y exista un contacto eficiente entre los reactantes y los sitios activos de la superficie del catalizador para que ocurra la reacción de transesterificación.

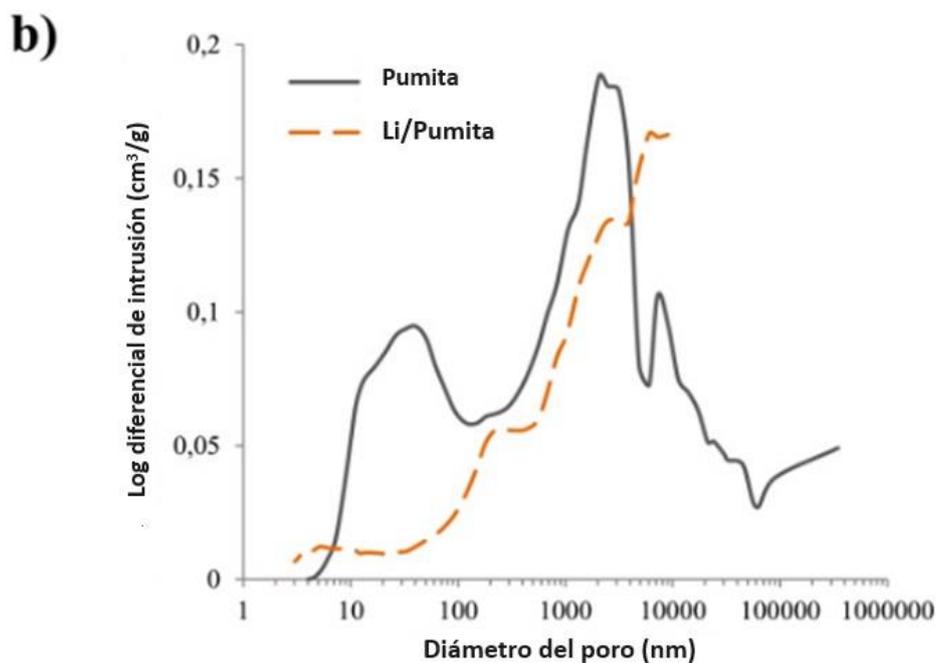


Figura 5b: Porosimetría de mercurio de los materiales pumíticos.

Los patrones de difracción de materiales pumíticos se muestran en la figura 6. En el patrón XRD de la Pumita no aparecen fases cristalinas, se observa un pico amplio y difuso en el rango de $2\theta = 20-30^\circ$, típico de los aluminosilicatos amorfos. Además, refleja la estructura amorfa de la sílice (SiO_2). Esto se debe a que es el óxido mayoritario presente en los materiales pumíticos. Sin embargo, después del proceso de impregnación, el patrón XRD de *Li/Pumita* presenta fases cristalinas, lo que puede atribuirse a la formación de las fases $LiAl(Si_2O_6)$, $Li(AlSi_4O_{10})$ y $LiAl(SiO_3)_2$ obtenidas a través del software QualX, utilizando la base de datos POW_COD_2007 (Díaz et al., 2022).

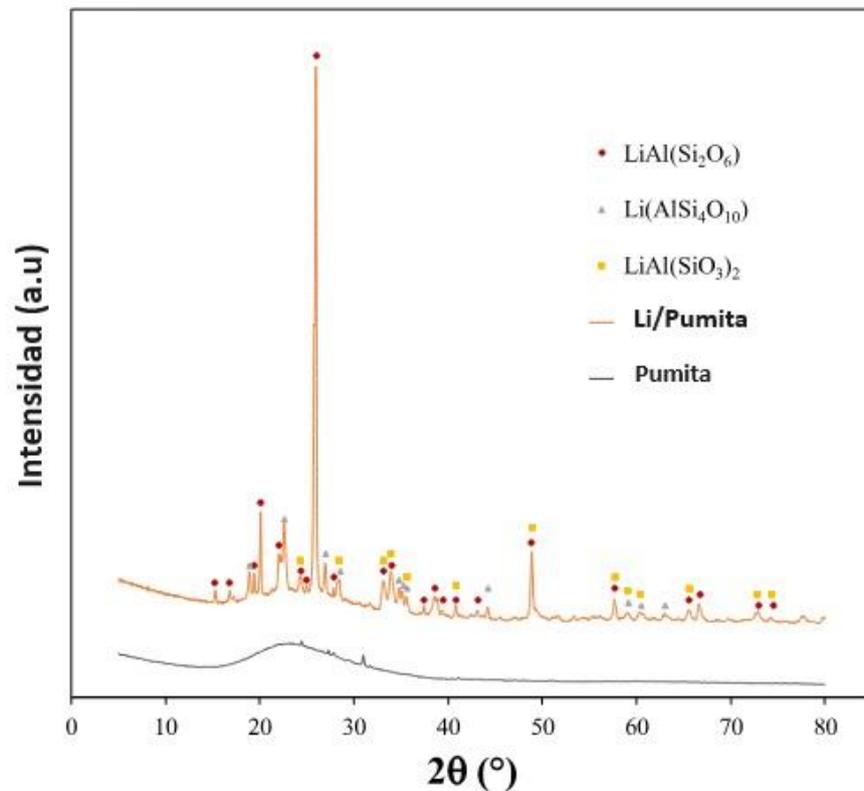


Figura 6: Patrones de difracción de materiales pumíticos.

Si se comparan los espectros de *FTIR* de los materiales pumíticos (figura 7), no se observan diferencias significativas en la interpretación e identificación de los picos. Por otro lado, la señal más intensa localizada en el espectro *FTIR* de la Pumita (situada en 1009 cm^{-1}) sufre un desplazamiento hacia valores de número de onda inferior tras la impregnación del material con el precursor de litio ($976 - 994\text{ cm}^{-1}$). La banda ancha entre $600 - 1200\text{ cm}^{-1}$ es característica de los aluminosilicatos y se atribuye a la vibración interna del tetraedro TO_4 ($T = Al$ o Si). El amplio rango de esta banda se atribuye principalmente a la naturaleza amorfa de los materiales como el corto alcance de los tetraedros de *Si* y *Al* (Neri et al., 2008).

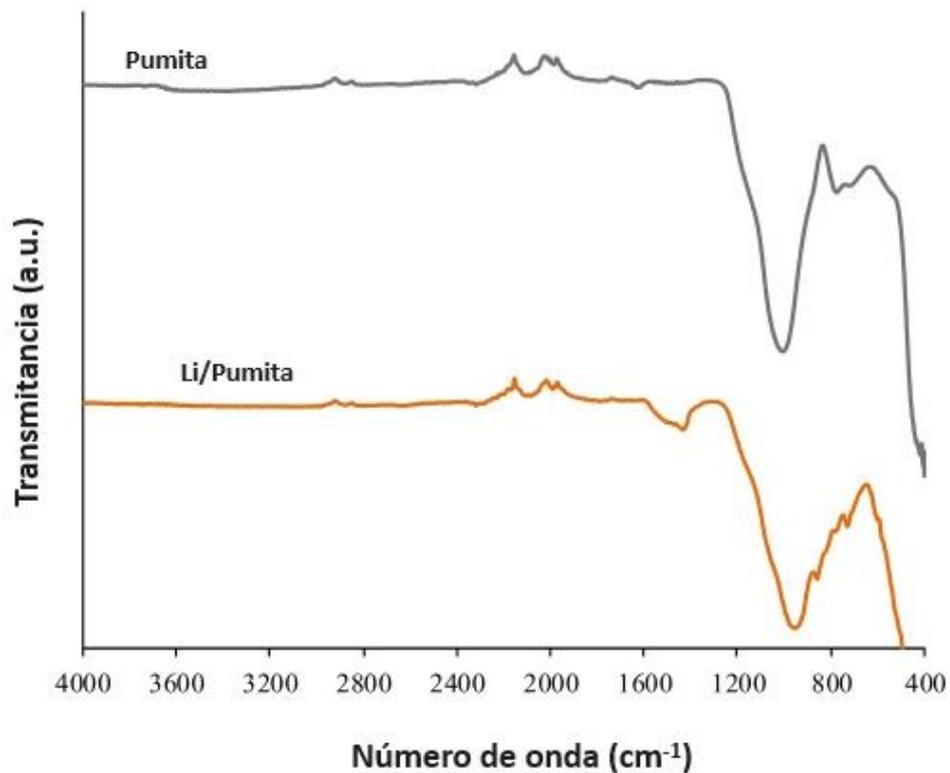


Figura 7: Comparación de espectros FTIR de Pumita con Li/Pumita.

3.3 Diseño experimental y análisis estadístico

Se lleva a cabo un estudio con *BBD*, con tres niveles y tres factores para optimizar el efecto simultáneo de tres variables independientes (caudal, relación molar *MeOH/aceite* y relación molar *DEE/MeOH*), sobre el contenido de *FAME* del producto biodiésel del proceso de transesterificación continua. Fueron realizados 15 experimentos (pruebas) en orden aleatorio con tres réplicas del punto central. A continuación, se muestran la tabla 6 los resultados obtenidos de estos experimentos.

Variables independientes				FAME (%)		Residual	MSE
Pruebas	Caudal $\pm 0,05$ (mL * min ⁻¹)	Rel. molar MeOH/ aceite \pm 0,01	Rel. molar DEE/ MeOH \pm 0,5	Experimental* $\pm 0,1$	Predicho		
1	1,4	6	1	52,6	53,4	-0,8	0,64
2	1,4	20	1	97,6	98,5	-0,9	0,81
3	0,7	20	1	98,7	97,9	0,8	0,64
4	1,4	13	0,5	87,3	85,1	2,2	4,84
5	0,7	13	0,5	85,2	84,6	0,6	0,36
6	1,4	13	1,5	71,8	72,5	-0,7	0,49
7	0,7	6	1	63,2	62,3	0,9	0,81
8	1,05	20	0,5	96,9	98,3	-1,4	1,96
9	0,7	13	1,5	79,0	81,2	-2,2	4,84
10	1,05	20	1,5	92,4	91	1,4	1,96
11	1,05	6	0,5	57,2	58,7	-1,5	2,25
12	1,05	6	1,5	51,3	49,9	1,4	1,96
13	1,05	13	1	83,6	84,3	-0,7	0,49
14	1,05	13	1	85,1	84,3	0,8	0,64
15	1,05	13	1	84,2	84,3	-0,1	0,01

*Promedio de tres réplicas.

Tabla 6: Matriz de diseño experimental Box-Behnken y la respuesta de la variable dependiente

El ajuste entre la variable de respuesta y las variables independientes corresponde a un polinomio de segundo orden, como se muestra en la siguiente ecuación 9:

$$Y = 26,30 - 6,17X_1 + 5,12X_2 + 32,83X_3 + 0,97X_1X_2 - (-13,29)X_1X_3 + 0,10X_2X_3 + 0,41X_1^2 - 0,13X_2^2 - 14,1X_3^2 \quad [9]$$

Esta ecuación permite visualizar los efectos de cada parámetro y sus interacciones en la respuesta, ya que un signo positivo delante de los términos indica un efecto sinérgico, mientras que un signo negativo indica un efecto antagónico.

La calidad de la ecuación del modelo se evaluó mediante análisis de varianza (ANOVA) en la tabla 7 (dónde $R^2 = 0,99385$ y $R_{adj}^2 = 0,98278$). La importancia de cada coeficiente se evaluó utilizando el valor p (el coeficiente es más significativo, cuanto menor sea su valor p). La importancia de la ecuación del modelo se evaluó estadísticamente calculando el valor p con el nivel de significancia del 95% ($p < 0,05$).

El valor de p por falta de ajuste se utilizó para comprobar la adecuación de la ecuación del modelo. El coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2), se utilizaron para evaluar la bondad del ajuste del modelo, además, se determinó el error puro para conocer la buena reproducibilidad de los datos experimentales.

El valor de p de la falta de ajuste fue 0,07498 ($p > 0,05$), lo que demuestra que era estadísticamente insignificante, lo que confirmó la bondad del ajuste y la idoneidad del modelo de regresión. Por lo tanto, el modelo fue adecuado para describir la relación entre las variables y la respuesta. Esto se puede apreciar en la figura 8, comparando los valores experimentales (reales) en el eje x , con las respuestas predichas en el eje y , debido a que los puntos de datos están cerca de la línea ajustada.

Fuentes de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor P	Comentario
X_1	35,28	1	35,28	61,89	0,0158	Significativo
X_2	3252,51	1	3252,21	5705,63	0,0002	Significativo
X_3	128,80	1	128,80	225,97	0,0044	Significativo
X_1^2	$9,23 \cdot 10^{-3}$	1	$9,23 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,9104	Insignificante
X_{1*2}	22,56	1	22,56	39,58	0,0243	Significativo
X_{1*3}	21,62	1	21,62	37,93	0,0254	Significativo
X_2^2	147,71	1	147,71	259,15	0,0038	Significativo
X_{2*3}	0,49	1	0,49	0,86	0,4517	Insignificante
X_3^2	45,88	1	45,88	80,49	0,0122	Significativo
Falta de ajuste	21,42	3	7,14	12,52	0,0748	Insignificante
Puro error	1,14	2	0,57			
Total	3667,65	14				

$$R^2 = 0,99385, R_{adj}^2 = 0,98278$$

Tabla 7: Análisis de varianza (ANOVA) para la ecuación del modelo de regresión

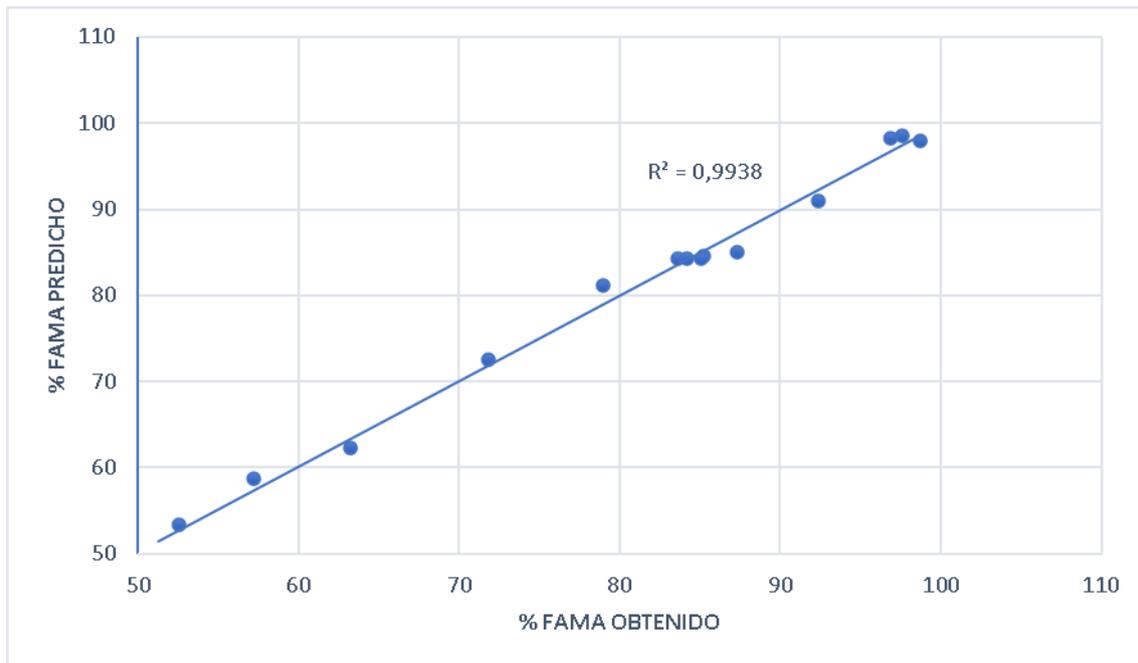


Figura 8: Comparación de los valores experimentales de FAMA con los valores predichos.

El coeficiente de determinación ($R^2 = 0,99385$) revela que el modelo así ajustado explica el 99,385% de la variabilidad en *FAME*, sólo el 0,61 % de la variación total no fue explicada por el modelo. El coeficiente de determinación ajustado ($R^2_{ajd} = 0,98278$), demostró la diferencia mínima entre los valores experimentales y predichos. Según Hashemzadeh y Sadramelo (Hashemzadeh et al., 2018), para que el modelo pueda predecir significativamente la respuesta y explicar el 95% de la variabilidad, la diferencia de estos dos coeficientes (R^2 y R^2_{ajd}) debe ser inferior a 0,2. Esa condición se cumple en este caso. Por otro lado, el elevado valor de R^2_{ajd} implica la importancia de los parámetros del modelo. El error puro de este modelo expresa la buena reproducibilidad.

La Tabla 7 demuestra que los coeficientes lineales (X_1, X_2, X_3), los coeficientes de términos cuadráticos X_2^2 y X_3^2 , y los coeficientes de productos cruzados $X_{1 \times 2}$ y $X_{1 \times 3}$ fueron términos significativos del modelo ($p < 0,05$), mientras que el coeficiente del término cuadrático X_1^2 y el coeficiente del producto cruzado $X_{2 \times 3}$ fueron insignificantes para la respuesta ($p > 0,05$).

En la Figura 9 (Díaz et al., 2022) muestra el diagrama de Pareto, que permite discutir los efectos individuales de las variables, así como sus interacciones y efectos cuadráticos. La longitud de los bloques horizontales es proporcional al valor absoluto de su coeficiente de regresión asociado o efecto estimado. El orden de los bloques va por orden de tamaño del efecto. Por otro lado, la línea vertical indica la significancia estadística (límite del 95%). Es decir, tiene un efecto significativo si su bloque horizontal cruza la línea. Se puede apreciar en la figura 12 que la relación molar $MeOH/aceite$ (X_2) tiene la mayor influencia en el contenido de $FAME$.

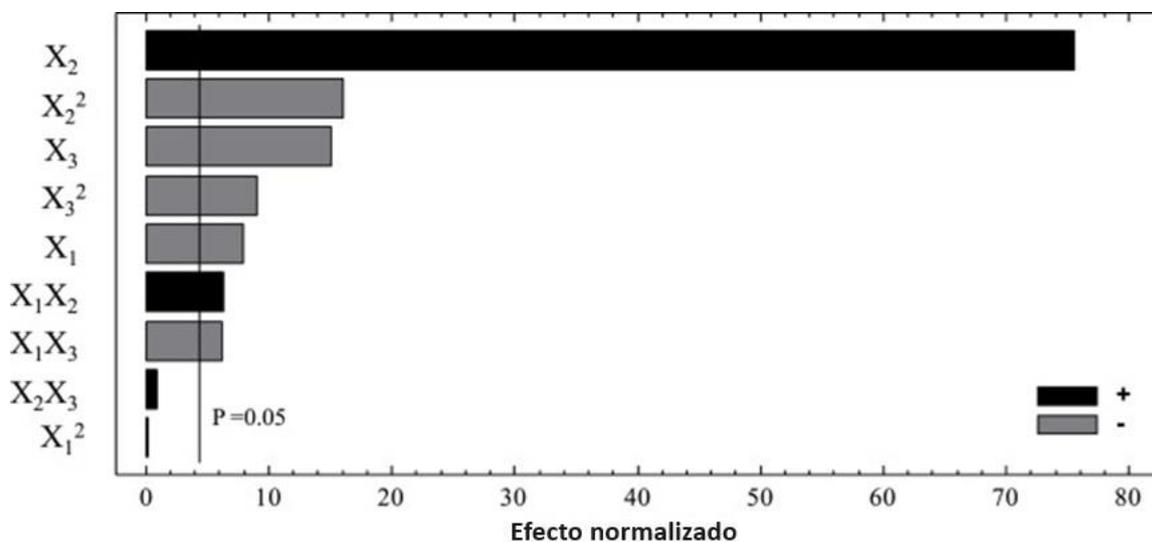


Figura 9: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para contenido $FAME$

3.4 Proceso de optimización

La optimización se realizó mediante análisis estadístico, utilizando BBD para lograr el rendimiento máximo de $FAME$ según el modelo ajustado (Ecuación 5). Los criterios de optimización y las condiciones óptimas para la producción continua de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* utilizando *Li/Pumita* como catalizador sólido en un reactor de lecho empacado asistido con *DEE* como co-solvente se dan en la Tabla 8. El modelo de optimización del proceso sugirió los valores óptimos de las diferentes variables independientes del proceso, como caudal de $1,4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, relación molar de $MeOH/aceite$ de 20:1 y relación molar de $DEE/MeOH$ de 0,57:1, para lograr el máximo rendimiento de $FAME$ (100%). Una vez obtenidas las condiciones óptimas, se realizan tres experimentos bajo esas condiciones y se observa

Yulia Kuzmina

que los valores experimentales correspondientes de rendimiento de *FAME* son del 100%, valores iguales al valor optimizado.

		Límite inferior	Límite superior	Optimo
Variables independientes (factores)	Caudal ($ml \cdot min^{-1}$)	0,7	1,4	1,4
	Rel molar <i>MeOH/aceite</i>	6,0	20,0	20,0
	Rel. Molar <i>DEE/MeOH</i>	0,5	1,5	0,57
Variable dependiente	% <i>FAME</i>	Maximizar		100%

Tabla 8: Criterios de optimización para el máximo rendimiento de *FAME* y condiciones óptimas.

Algunos autores encontraron resultados similares cuando se evalúa el efecto de varios parámetros de reacción sobre la pureza del biodiesel, mediante la metodología de superficie de respuesta. Gouran et al. (2021), investigaron la transesterificación de aceite de cocina usado utilizando cenizas de salvado de trigo modificado y *CaO* como catalizador. Se obtuvo una pureza de biodiesel de 93,6% bajo las siguientes condiciones óptimas: relación de volumen de metanol a aceite de 1,46: 1, contenido de catalizador de 11,66% en peso y temperatura de 54,6°C durante 114,21 *min*). Aghel et al., (2022), estudiaron la transesterificación de aceite de cocina usado como materia prima y *clinoptilolita/CaO* como catalizador. En condiciones optimizadas (relación de volumen de aceite a metanol de 1,47, cantidad de catalizador de 8,08% en peso, temperatura de 54,72°C y duración de 119 *min*), la pureza más alta del biodiesel para aceite de cocina usado fue de 84,76%. Mohadesi et al. (2022) investigaron el uso de un catalizador heterogéneo de *arcilla/CaO* para producir biodiesel a partir de aceite de cocina usado. En condiciones óptimas (temperatura de 54,97°C, concentración de catalizador de 9,6% en peso, relación de volumen de aceite a metanol de 1,94 *v/v*, concentración de tolueno de 16,13% en peso y tiempo de reacción de 74,32 *min*), la tasa de conversión fue de 97,16%. El uso de una pequeña cantidad de *DEE* como cosolvente mejora la transferencia de masa entre las fases presentes en el proceso de transesterificación en lecho empacado y se logra un alto rendimiento de *FAME* incluso a baja temperatura (40°C). Estos son resultados muy alentadores en

comparación con la alta temperatura necesaria cuando no se utiliza codisolvente. Por lo tanto, la adición de *DEE* es beneficiosa para el ahorro de energía y costos operativos. Además, el catalizador *Li/Pumita* demostró ser un catalizador heterogéneo prometedor para la producción continua de biodiesel a baja temperatura.

3.5 Estabilidad del catalizador.

La reutilización es una de las características más importantes de un catalizador sólido. La capacidad de reutilizar el catalizador *Li/Pumita* en la transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* se investigó durante 8 h de reacción en las condiciones óptimas y los resultados se muestran en la figura 10. El catalizador sólido se usa directamente durante 8 h sin ningún tipo de tratamiento. Se observa que a tiempos de reacción cortos (menos de 90 min) no se logra la estabilidad del sistema, ya que los %*FAME* obtenidos fueron ligeramente inferiores a los obtenidos en las condiciones óptimas. A los 90 min se alcanzó un 100% *FAME*, que se mantiene prácticamente constante durante 8 h, con porcentajes superiores al mínimo establecido normativamente (96,5%). Estos resultados muestran la alta estabilidad del catalizador heterogéneo *Li/Pumita* para la producción continua de biodiesel en comparación con otros catalizadores heterogéneos encontrados en la literatura. Borah et al. (2019) y Goli y Sahu (2018), estudiaron la reutilización del catalizador de *Zn/CaO* y del catalizador de *CaO* derivado de residuos de cáscara de huevo, respectivamente. En ambos estudios, se logró un alto rendimiento de *FAME* en el primer ciclo, pero se observó una caída gradual de la actividad catalítica después de cada ejecución. Según los autores, la causa de la disminución de la actividad de los catalizadores se debe a la lixiviación del sitio activo a la fase alcohólica o al bloqueo de los sitios activos del catalizador por productos formados durante la reacción de transesterificación (Borah et al. 2019 y Goli y Sahu 2018).

Yulia Kuzmina

En este trabajo, el método de síntesis parece ser apropiado ya que parece que no hay lixiviación durante el tiempo de prueba. Sin embargo, para futuras investigaciones se pueden investigar tiempos de producción más largos, analizando cómo afectan a la actividad del catalizador. Además, se puede realizar una caracterización física y química del catalizador utilizado durante largos tiempos de reacción para comprender su comportamiento.

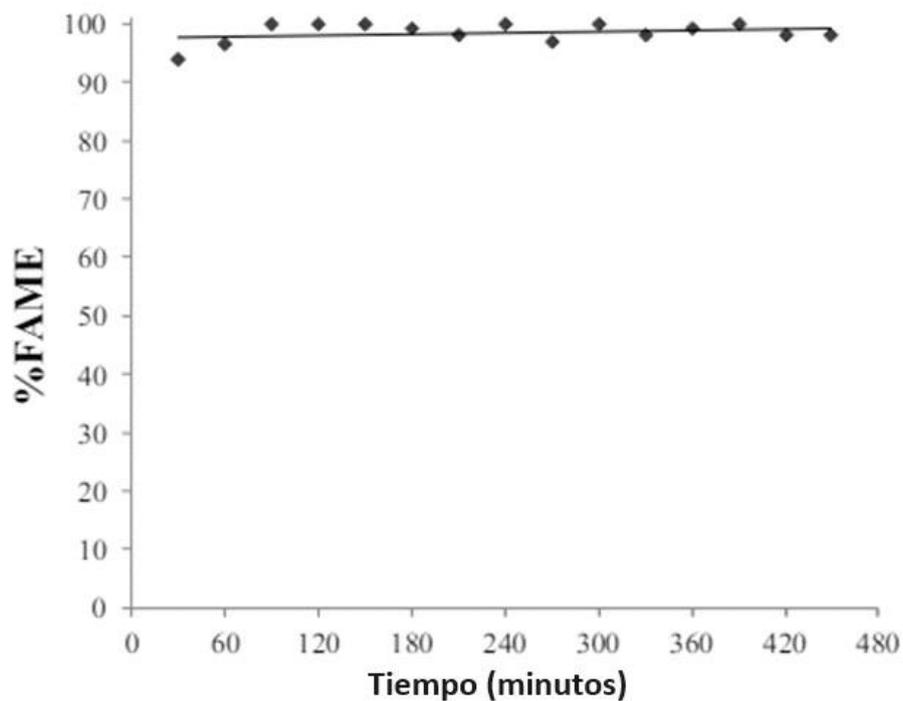


Figura 10: Estabilidad del catalizador Li/Pumita.

4 Conclusiones

El aceite obtenido del cultivo energético de *Jatropha curcas* es una materia prima prometedora para la producción de biodiésel, con la ventaja adicional de no ser apto para el consumo humano y, por lo tanto, no competir con la industria alimentaria.

Se logra la producción de biodiésel de forma continua y a baja temperatura (40°C), mediante la reacción de transesterificación del aceite de *Jatropha curcas* asistida con *DEE* como cosolvente, utilizando un reactor de lecho fijo empaquetado con un catalizador sólido de *Li/Pumita*.

Se utiliza el método de superficie de respuesta *RSM* basado en tres variables *BBD* para establecer la relación entre los factores y el contenido de *FAME*. Para determinar el contenido de *FAME* se estudiaron tres factores: caudal ($0,7 - 1,4 \text{ mL/min}$), relación molar *MeOH/aceite* ($6:1 - 20:1$) y relación molar *DEE/MeOH* ($0,5:1 - 1,5:1$).

Los valores de las variables de respuesta predicha por el modelo concuerdan con los determinados experimentalmente ($R^2 = 0,99385$, $R_{adj}^2 = 0,98278$). Se evaluaron las condiciones de reacción óptimas para la producción continua de biodiesel (caudal de $1,4 \text{ ml} * \text{min} - 1$, relación molar *MeOH/aceite* $20:1$ y la relación molar *DEE/MeOH* $0,57:1$). En estas condiciones óptimas, el contenido máximo de *FAME* fue del 100%, cumpliendo con los estándares establecidos reglamentariamente ($\geq 96,5\% \text{ FAME}$).

El catalizador *Li/Pumita* mostró una alta estabilidad ya que no se observó ninguna disminución en la actividad durante tiempos de reacción prolongados.

Finalmente, se demuestra que el sistema *Li/Pumita* y *DEE*, utilizado como catalizador y cosolvente, respectivamente, es un sistema adecuado para la obtención de biodiesel de forma continua a partir de materias primas renovables como la *Jatropha curcas*.

Conclusions

The oil obtained from the energy crop *Jatropha curcas* is a promising feedstock for biodiesel production, with the additional advantage of not being suitable for human consumption and therefore not competing with the food industry.

Continuous low-temperature (40°C) biodiesel production is achieved by the DEE-assisted transesterification reaction of *Jatropha curcas* oil as cosolvent using a fixed-bed reactor packed with a solid Li/Pumite catalyst.

The RSM response surface method based on three BBD variables is used to establish the relationship between factors and FAME content. Three factors were studied to determine the FAME content: flow rate (0.7-1.4 mL/min), MeOH/oil molar ratio (6:1-20:1) and DEE/MeOH molar ratio (0.5:1-1.5:1).

The values of the response variables predicted by the model agree with the experimentally determined ($R^2 = 0,99385, R_{adj}^2 = 0,98278$). Optimal reaction conditions for continuous biodiesel production were evaluated (flow rate of $1,4 \text{ ml} * \text{min}^{-1}$, $\frac{\text{MeOH}}{\text{molar oil}}$ ratio 20:1 and DEE/MeOH molar ratio 0,57:1. Under these optimum conditions, the maximum FAME content was 100%, complying with regulatory standards ($\geq 96,5\% \text{ FAME}$).

The Li/Pumite catalyst showed high stability as no decrease in activity was observed during prolonged reaction times.

Finally, it is demonstrated that the *Li/Pumita* and *DEE* system, used as catalyst and co-solvent, respectively, is a suitable system for the continuous production of biodiesel from renewable raw materials such as *Jatropha curcas*.

Este trabajo de fin de grado dio lugar a una publicación científica titulada “Response surface methodology for continuous biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using Li/pumice as catalyst in a packed-bed reactor assisted with diethyl ether as cosolvent” en la revista Chemical Engineering and Processing - Process Intensification.

5 Bibliografía

- ❖ Adanza Heredia, A. (2017). *Diseño de una planta de refinado para la eliminación de ácidos grasos y fosfolípidos en el aceite de colza* (Proyecto fin de carrera, Universidad de Cádiz).
<https://rodin.uca.es/bitstream/handle/10498/19489/924269.pdf;jsessionid=0C2F37C8E6DC8E9CB9036A2F02F9F787?sequence=1>.
- ❖ Aghel, B., Gouran, A., Nasirmanes, F. (2022). Transesterification of waste cooking oil using clinoptilolite/industrial phosphoric waste as green and environmental catalysts, *Energy*, 244, 123138. Part B.
- ❖ Alejos C., Calvo E. (2015). Biocombustibles de primera generación. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* Vol. 18, N.º 2, 2015, págs. 19-30.
- ❖ Alherbawi, M., McKay, G., Mackey, H. R., & Al-Ansari, T. (2021). *Jatropha curcas* for jet biofuel production: Current status and future prospects. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 135, 110396.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110396>.
- ❖ Alonso Castro, E., (2014). *Biodiésel de ésteres etílicos de ácidos grasos: correlación composición-propiedades* (Proyecto fin de carrera, Universidad Politécnica de Madrid). [https://oa.upm.es/23459/2/PFC Elena Alonso Castro 3.pdf](https://oa.upm.es/23459/2/PFC_Elena_Alonso_Castro_3.pdf).
- ❖ Arias Pérez, D. E., Teuta Ramírez, C. A., & Parra Plazas, J. (2011). Caracterización de las propiedades del biodiesel de girasol bajo la norma NTC de 100/04 y medición de poder calorífico. *Avances (Universidad Libre)*, 8(2), 73–80.
- ❖ Basaldella, E. I., & Sotelo, R. M. (2019, 22 marzo). *Producción de biodiesel por catálisis heterogénea: diseño y aplicación de catalizadores, orientados a su aplicación industrial en plantas modulares*.
<https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/81184>.
- ❖ Berrío Sánchez, J. M. (2017). Efecto del Hexano y la concentración de metanol sobre la transesterificación de aceite crudo de palma utilizando Na₂CO₃ como catalizador. *CITECSA*, 8(13), 15–23. Recuperado a partir de:
<https://revistas.unipaz.edu.co/index.php/revcitecsa/article/view/135>.

- ❖ Beta Analytic. (2019, 7 octubre). ¿Qué son los biocombustibles? Beta Analytic - ASTM D6866 Lab, Nitrates In Water Testing.
<https://www.betalabservices.com/espanol/biocombustibles/sobre-los-biocombustibles.html>.
- ❖ *Biodiésel – BioOils*. (s. f.). <https://bio-oils.com/biodiesel/>.
- ❖ *Biodiesel a partir de Aceite de Colza: BODIESEL EN MEXICO*. (2014).
<https://biodiesel-en-mexico.webnode.mx/contenido/procesos-de-elaboracion-/biodiesel-a-partir-de-aceite-de-colza/>.
- ❖ Biodiesel: ¿oportunidad para las empresas? | Manos Verdes. (2020, 29 septiembre). Manos Verdes. <https://www.manosverdes.co/biodiesel-ventajas-y-desventajas-del-uso/>.
- ❖ Borah, J., Dasa, A., Dasa, V., Bhuyanb, N., Dekaa, D. (2019). *Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalysed by Zn substituted waste eggshell derived CaO nanocatalyst*, *Fuel*, 242, 345–354.
- ❖ Cabello, C., Rincón, S., & Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel. *Afinidad*, 74(577).
- ❖ Calixto Rodríguez-Martínez, Francisco Lafargue-Pérez, José Ángel Sotolongo-Pérez, Annarella Rodríguez-Poveda, & Juliano Chitue de Assuncao-Nascimento. (2012). Determinación de las propiedades físicas y carga crítica del aceite vegetal *Jatropha curcas* L // Determination of physical properties and critical load of *Jatropha curcas* L vegetable oil. *Ingeniería Mecánica*, 15(3), 170–175.
- ❖ Camacho Morales, P.E. (2017). *Estudio de la obtención de biodiésel a partir de aceite de piñón (Jatropha curcas) con acetona como co-solvente a condiciones subcríticas* (Trabajo fin de grado, Escuela Politécnica Nacional de Quito).
<https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/17039/1/CD-7621.pdf>.
- ❖ Castillo Fernández, Kevin. (2018). *Caracterización teórica de parámetros del biodiésel y estudio de algunas de sus emisiones* (Trabajo fin de grado, Universidad Politécnica de Madrid).
https://oa.upm.es/53357/1/TFG_KEVIN_CASTILLO_FERNANDEZ.pdf.

Yulia Kuzmina

- ❖ ¿Cómo funciona la cromatografía de gases? | Air Liquide España - Gases industriales. (s. f.). <https://es.airliquide.com/soluciones/calibracion/gases-para-cromatografia/como-funciona-la-cromatografia-de-gases>.
- ❖ Díaz, L., Escalante, D., Rodríguez, K., Kuzmina, Y., & González, L. (2022). Response surface methodology for continuous biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using Li/Pumice as catalyst in a packed-bed reactor assisted with diethyl ether as cosolvent. *Chemical Engineering and Processing*, 179, 109065. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109065>.
- ❖ Gallach, F. S., Soler, V. G., Molina, A. I. P., & Bernabeu, E. P. (2020). Diagrama de pareto y lean manufacturing. *APLICADA 2020*, 19.
- ❖ García-Muentes, S. A., Lafargue-Pérez, F., Labrada-Vázquez, B., Díaz-Velázquez, M., & Del Campo-Lafita, A. E. S. (2018). *Propiedades fisicoquímicas del aceite y biodiesel producidos de la Jatropha curcas L. en la provincia de Manabí, Ecuador*. <https://www.redalyc.org/journal/4435/443557751012/html/>.
- ❖ Gil Martínez, C. (2019). RPubs - Metodología de superficie de respuesta (RSM). https://rpubs.com/Cristina_Gil/RSM#:~:text=La%20metodolog%C3%ADa%20de%20superficie%20de,dise%C3%B1os%20de%20productos%20ya%20implantados.
- ❖ Goli, J., Sahu, O. (2018). Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production, *Renew. Energy*, 128, 142–154.
- ❖ Gómez-Delgado, E. E., Nabarlatz, D., & Avellaneda-Vargas, F. A. (2022). Obtención de biodiésel por transesterificación in situ a partir de semillas de *Jatropha curcas* L. *Revista UIS Ingenierías (En Línea)*, 21(2), 21–38. <https://doi.org/10.18273/revuin.v21n2-2022003>.
- ❖ Gouran, A.n., Aghel, B., Nasirmanesh, F. (2021). Biodiesel production from waste cooking oil using wheat bran ash as a sustainable biomass, *Fuel*, 295, 120542.
- ❖ Hashemzadeh, G., Sadrameli, S.M., Taherkhani, M, (2021). Investigating continuous biodiesel production from linseed oil in the presence of a Co-solvent and a heterogeneous based catalyst in a packed bed reactor. *ScienceDirect*, 148, 888-895. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544218301233>.

- ❖ Hincapié, G., Moreno, A., & López, D. (2011). Transesterificación de aceite de higuera crudo utilizando catalizadores heterogéneos - estudio preliminar. *Dyna (Medellín, Colombia)*, 78 (169), 176–181.
- ❖ Jiménez González, M. Á. *Aprovechamiento de residuos agrícolas e industriales para la obtención de biocombustibles*; 2017.
- ❖ Knothe, G. (2010). Calidad del combustible Biodiesel y la norma ASTM. *Palmas*, 31(especial), 162–171. Recuperado a partir de:
<https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/1563>.
- ❖ Ladero Galán, M.; Calvo Garrido, L. (2013) *Obtención de biodiésel a partir de aceite de microalgas*. Seguridad y medioambiente. Universidad Complutense de Madrid.
- ❖ Lafargue-Pérez, F., Díaz-Velázquez, M., Barrera-Vaillant, N., Rodríguez-Martínez, C., & De Assuncao-Nascimento Juliano, C. (s. f.-b). *Caracterización físico-química del aceite vegetal de Jatropha curcas L.*
http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852012000200007.
- ❖ Lechón, Y., Cabal, H., De la Rúa, C., Lago, C., Izquierdo, L., M^a Sáez, R. & San Miguel, M.F. (2006). *Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte*. Centro de Publicaciones Secretaría General Técnica Ministerio de Medio Ambiente.
- ❖ Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15.
[https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(99)00025-5).
- ❖ Mancio da Mota, A. de A., Pereira da Mota, S. A., & Teixeira Machado, N. (2021). Influencia de la destilación fraccionada en el rendimiento y la calidad de los biocombustibles obtenidos mediante el craqueo térmico catalítico del aceite de palma crudo. *Dyna (Medellín, Colombia)*, 88(218), 62–71.
- ❖ Marquínez, A. N. M., Molina, N. S. L., Marquínez, C. W. G., Vélez, J. A. V., Párraga, K. M. S., Cobeña, J. K. R., & Riera, M. A. (2020). Obtención de biodiesel a partir de aceite de coco (*Cocos nucifera L.*). *Revista de Iniciación Científica*, 6(1), 9-14.
<https://doi.org/10.33412/rev-ric.v6.1.2605>.

Yulia Kuzmina

- ❖ Mendoza Vera, J. P., Brito Alayón, A., & Díaz García, M. C. (2013). *Biodiesel a partir de Jatrofa: estudio de la estabilidad del biocombustible /*.
- ❖ Mohadesi, M., Aghel, B., Gouran, A., Hamed Razmehgir, M. (2022). Transesterification of waste cooking oil using Clay/CaO as a solid base catalyst, *Energy*, 242, 122536.
- ❖ Navarro Hurtado, A., Paniagua Buelnas, N.A. (2019) RESUMEN ANÁLISIS DE INTELIGENCIA TECNOLÓGICA SOBRE REACTORES - BIODIÉSEL.
<https://bdavanzado.org/resumen-analisis-de-inteligencia-tecnologica-sobre-reactores-biodiesel/>.
- ❖ Neri, G., Rizzo, G., De Luca, L., Corigliano, F., Arrigo, I., & Donato, A. (2008). Zeolitized-pumice as a new support for hydrogenation catalysts. *Catalysis Communications*, 9(11-12), 2085-2089.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.03.044>.
- ❖ Pandey, V. C., Singh, K., Singh, J. S., Kumar, A., Singh, B., & Singh, R. P. (2012). *Jatropha curcas*: A potential biofuel plant for sustainable environmental development. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2870-2883.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.004>.
- ❖ Pedros Esteban, R., (2014). *Viscosidad. Ley de Newton*.
<https://www.uv.es/uvweb/fisica/es/catalogo-demos/fluidos/viscosidad-ley-newton-1286053998293/DemoExp.html?id=1286110799374#:~:text=La%20viscosidad%20es%20una%20propiedad,fluido%20que%20est%C3%A1%20en%20movimiento>.
- ❖ Ramírez, V., Martí-Herrero, J., Romero, M., & Rivadeneira, D. (2019). Energy use of *Jatropha* oil extraction wastes: Pellets from biochar and *Jatropha* shell blends. *Journal Of Cleaner Production*, 215, 1095-1102.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.132>.
- ❖ Ridwan, I., Budiastuti, H., Indarti, R., Wahyuni, N. L. E., Safitri, H. M., & Ramadhan, R. L. (2023). The optimization of tetrahydrofuran as a co-solvent on biodiesel production from rubber seeds using response surface methodology. *Materials Science For Energy Technologies*, 6, 15-20.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2022.11.002>.

- ❖ Riojas-González, H., Bortoni-Anzures, L., Martínez-Torres, J., & Ruiz, H. A. (2023). Avances y estrategias para mejorar el desempeño del biodiésel en motor diésel. *INGENIUS*, 30, 90-105. <https://doi.org/10.17163/ings.n30.2023.08>.
- ❖ Rodríguez Arzave, J. A., Ruiz Loaiza, L., Santoyo Stephano, M. A., Miranda Velásquez, L.G. (2016). *Determinación del índice de acidez y acidez total de cinco mayonesas*. *Universidad Autónoma de Nuevo León*, 2 (2016) 843-849. <http://eprints.uanl.mx/23853/1/92.pdf>.
- ❖ Rodríguez Castañeda, J.R (2006). *Producción y evaluación de biodiesel a partir de aceite de girasol (Heliantus annuus) de desecho del comedor estudiantil de Zamorano* (Proyecto fin de carrera, Universidad Zamorano). <https://bdigital.zamorano.edu/server/api/core/bitstreams/017559f8-430d-4596-bbef-ac1326ae1bbb/content>.
- ❖ Rusbel, C. L., Leonardo, G. A., Alberto, P. S. L., & Esteban, T. E. A. (2015). VISCOSÍMETRO ÓPTICO POR CAÍDA DE BOLA CONTROLADO POR TEMPERATURA AUTOMATIZADO. <http://repositoriodigital.tuxtla.tecnm.mx/xmlui/handle/123456789/2660>.
- ❖ Salinas-Palafox, L. (2021). Importancia del estudio de catalizadores para la reducción de compuestos orgánicos de azufre en gasolinas y diésel. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas E Ingenierías del ICBI*, 8 (16), 48-53.
- ❖ Sánchez Domínguez, Sandra M., Laredo Herrera, Génesis C., Torres Aldaco, A., Lugo Leyte, R., Cervantes Ruiz, J. (2016) *Producción y caracterización de biodiesel a partir de aceite de coco orgánico*. Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana, San Rafael Atlixco No. 186.
- ❖ Sánchez-Borroto, Y., Tobío-Pérez, I., Romero-López, T. de J., Díaz-Domínguez, Y., Melo-Espinosa, E. A., & Piloto-Rodríguez, R. (2019). *Evaluación de las condiciones experimentales básicas para la producción de biomasa a partir de la microalga Chlorella vulgaris*. *Afinidad*, 76(585).
- ❖ Savio, J. B. (2018). *No olvidemos la carinata y los biocombustibles*. - *Servicio de Prensa Forestal*. <https://iciforestal.com.uy/uruguay/16625-no-olvidemos-la-carinata-y-los-biocombustibles>.

Yulia Kuzmina

- ❖ Siqueiros-Cendón, T., Castillo-Vázquez, N. P., & Rascón-Cruz, Q. (2020, 1 noviembre). Biocombustibles: estrategias limpias para combatir la crisis energética. <https://doaj.org/article/ca3fa2161fc549b8b6eba32d0079a07a>.
- ❖ Smith, J. O. (2023). *Revalorización de mezclas de aceite de fusel sobre catalizadores heterogéneos para dar productos químicos renovables de mayor valor*. (Patent N.º ES2948301 (T3)). European Patent Office.
<https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20230908&DB=EPODOC&CC=ES&NR=2948301T3>.
- ❖ Thiessen, M. (2017). Los combustibles alternativos, prometedores, pero a veces controvertidos, ofrecen una vía para distanciarse de sus homólogos fósiles. National Geographic. <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-son-los-biocombustibles>.
- ❖ Tobío-Pérez, I., Melo-Espinosa, E. A., Suárez-Hernández, J., Sotolongo-Pérez, J. Á., & Piloto-Rodríguez, R. (2018). Evaluación de mezclas de biodiésel de *Jatropha curcas* (L.) en bancos de motores diésel. *Pastos y forrajes*, 41(4), 300–309.
- ❖ Vela-Monroy, C. A., Saavedra-Alemán, M. J., & Carriazo-Baños, J. G. (2016). Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe³⁺, Co²⁺ y Cu²⁺ para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido. *Tecno - Lógicas (Instituto Tecnológico Metropolitano)*, 19(37), 13–28. <https://doi.org/10.22430/22565337.43>.
- ❖ Vicente Pardal, A.C.D. (2012). *Obtención del biodiésel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis*. [Tesis doctoral]. Universidad de Extremadura.
- ❖ Warren, R. R., & Javier, S. B. F. (2012). *Estudio del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir del aceite de palma en un reactor por lotes*. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1909-04552013000100009.
- ❖ Yao, S. (2010). *Camelina, un nuevo cultivo energético para biodiesel*. Biodiesel Argentina. Noticias sobre biodiesel y energías renovables.
- ❖ ZOELIOSRÍOS GRUPO, *¿Qué es el biodiésel? Conoce las ventajas y desventajas de este*. (s. f.). <https://www.zoilorios.com/noticias/que-es-el-biodiesel-ventajas-y-desventajas>.