



Universidad
de La Laguna

Escuela Técnica Superior de
Ingeniería y Tecnología

Grado en Ingeniería Química Industrial



TRABAJO FIN DE GRADO

“Influencia del origen y tipo de suelo en la calidad tanto del aceite extraído como del biodiesel producido a partir de cultivos de semillas de *Jatropha Curcas*”

Autora:

Carla Ylenia Trujillo Pulido

Septiembre 2016

Tutoras:

Dra. Andrea Brito Alayón

Dra. Karina Rodríguez Espinoza

Índice

I.	RESUMEN	7
II.	INTRODUCCIÓN	11
2.1.	Biocombustibles.....	13
2.1.1.	Antecedentes y contexto mundial de los biocombustibles	14
2.1.2.	Marco internacional	15
2.1.3.	Marco europeo	15
2.1.4.	Condicionantes del desarrollo de los biocombustibles.....	18
2.1.5.	Ventajas y desventajas.....	19
2.1.6.	Clasificación	19
2.2.	<i>Jatropha Curcas Linnaeus</i>	21
2.2.1.	Descripción	21
2.2.2.	Distribución geográfica	24
2.2.3.	Ecología	25
2.2.4.	Usos de la planta.....	26
2.2.5.	Composición fisicoquímica de las semillas.....	28
2.2.6.	Composición fisicoquímica del aceite de <i>Jatropha</i>	29
2.2.7.	Producción de las semillas.....	32
2.3.	Obtención del biodiesel a partir de <i>Jatropha</i>	34
2.3.1.	Métodos de extracción del aceite.....	34
2.3.1.1.	Extracción mecánica	35
2.3.1.2.	Extracción con solventes	36
2.3.2.	Síntesis del biodiesel	38
2.3.2.1.	Transesterificación	39
2.4.	Biodiesel	47
2.4.1.	Marco regulatorio	48

2.4.1.1.	Normativa Española	49
2.4.1.2.	Normativa Europea	49
2.4.1.3.	Especificaciones UNE EN 14214	51
2.4.2.	Ventajas y desventajas del biodiesel	54
III.	OBJETIVOS	59
IV.	TÉCNICA EXPERIMENTAL	63
4.1.	Materia prima.....	66
4.2.	Pre-tratamiento de la semilla	68
4.3.	Extracción del aceite.....	69
4.3.1.	Extracción.....	69
4.3.2.	Filtrado y recuperación del hexano	71
4.3.3.	Caracterización del aceite.....	73
4.3.3.1.	Índice de acidez.....	73
4.3.3.2.	Densidad a 40 °C.....	74
4.3.3.3.	Viscosidad dinámica a 40 °C.	75
4.3.3.4.	Viscosidad cinemática a 40 °C.....	75
4.4.	Obtención de Biodiesel.....	76
4.4.1.	Reacción de esterificación.....	76
4.4.2.	Reacción de transesterificación.....	78
4.4.3.	Separación y purificación.....	80
4.4.4.	Caracterización del biodiesel.....	82
4.4.4.1.	Índice de Acidez.....	82
4.4.4.2.	Densidad a 40 y 15°C.....	82
4.4.4.3.	Medida de la viscosidad	83
4.4.4.4.	Contenido en FAMES. Cromatografía de gases	83
4.4.4.5.	Estabilidad a la oxidación.....	84
4.4.4.6.	Índice de Yodo.....	87

4.4.4.7.	Número de peróxidos.....	88
V.	RESULTADOS	89
5.1.	Estudio de la influencia de las variables de cultivo en la extracción del aceite...	91
5.1.1.	Influencia de las variables de cultivo en el rendimiento de extracción y producción de aceite	91
5.1.2.	Influencia de las variables de cultivo sobre la calidad del aceite obtenido..	97
5.2.	Estudio de la influencia de las variables de cultivo en la obtención de biodiesel..	100
5.2.1.	Influencia de las variables de cultivo en el rendimiento y producción de biocombustible.	101
5.2.2.	Influencia de las variables de cultivo en la calidad del biocombustible obtenido.	108
VI.	CONCLUSIONES	115
VII.	BIBLIOGRAFÍA	123
VIII.	ANEXO I.....	133
IX.	ANEXO II.....	139



I. RESUMEN

El impacto ocasionado en el medio ambiente por el uso de hidrocarburos y combustibles fósiles, sumado a la disminución drástica de los recursos fósiles, ha contribuido al desarrollo de otro tipo de energías sostenibles. De ahí el surgimiento de los nuevos combustibles limpios, los biocombustibles.

Los aceites vegetales constituyen la materia prima principal para la producción de los biocombustibles, dichos aceites se obtienen de los cultivos energéticos. Los cultivos energéticos son plantaciones de crecimiento rápido con el propósito específico de producir energía, en este caso, mediante la transformación de su aceite en biocarburos por medio de la reacción de transesterificación.

Una de las fuentes más estudiadas de materia prima y con mejores salidas es la *Jatropha Curcas L.* Esta planta oleaginosa es de gran importancia ya que permite su cultivo bajo condiciones ambientales difíciles, su ciclo productivo sobrepasa los 40 años y no crea competencia con la industria alimentaria.

Para el desarrollo de este proyecto, se ha estudiado la extracción del aceite y la obtención del biocombustible a partir de las semillas de esta planta. Las semillas utilizadas son de origen Cabo Verde y Brasil, cultivadas en suelos de Gavia y Fondo de Barranco, con riego superficial y enterrado, tratadas con agua desalada y dosis de evotranspiración del 100%.

Tanto el aceite extraído como el biocombustible obtenido, se caracterizaron aplicando los procedimientos correspondientes a la norma europea UNE-EN 14214.

Finalmente se propone para ambos suelos estudiados, los parámetros de cultivo óptimos para las dos variedades de *Jatropha* regadas con agua desalada.

ABSTRACT

The impact on the environment caused by the use of hydrocarbons and fossil fuels, together with the drastic reduction in fossil resources, has contributed to the development of other sustainable energy. The later brought the appearance of new clean fuels, biofuels.

The vegetable oils are the main source of raw material for the production of biofuels, such oil could be obtained from energy crops. Energy crops are fast growing plantations with the specific purpose of producing energy, in this case, by transformation of its oil into fuel through the transesterification reaction.

One of the most studied sources of raw materials and with better outputs is the *Jatropha Curcas L.* This oleaginous plant is of great importance as it allows its cultivation under difficult environmental conditions; its production cycle exceeds 40 years and not creates competition with industry food.

For the development of this project the oil extraction and the biofuel production from the seeds of this plant it has been studied. The seeds used are of Cabo Verde and Brazil origin, grown in “Gavia” and “Fondo de Barranco” soils, with surface and buried irrigation, using desalinated water and treated with doses of 100% evapotranspiration.

Both, the extracted oil and biofuel obtained were characterized using the procedures corresponding to European Standard UNE-EN 14214.

Finally, for both soils studied, the optimal culture parameters for the two varieties of *Jatropha* irrigated with desalinated water is proposed.



II. INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial que crece exponencialmente, el agotamiento de las reservas petrolíferas y los problemas de contaminación derivados de la industria petrolífera que agravan el efecto invernadero, ponen en relieve la necesidad de un cambio en lo que concierne a la producción de energías limpias y renovables.

En la Figura 2.1 se puede observar cómo el consumo energético mundial se ha incrementado en los últimos años, además de las previsiones esperadas en el futuro.

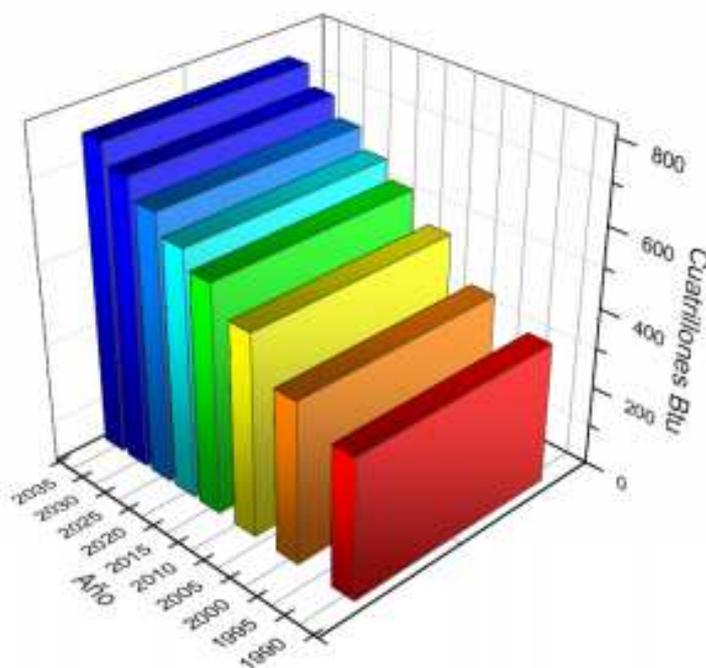


Figura 2.1.- Consumo energético mundial y previsiones (International Energy Agency)

Por estos motivos hay cada vez más países que se unen al desarrollo de los llamados biocombustibles.

2.1. Biocombustibles

Los biocombustibles son cualquier tipo de combustible que derive de la materia orgánica de origen vegetal o animal. Es por ello que representan en la actualidad una fuente potencial de energía renovable para reemplazar a los combustibles fósiles.

La directiva 2009/28/CE del parlamento europeo en su artículo 2 define al biocombustible o biocarburante como: un combustible líquido o gaseoso utilizado para el transporte, producido a partir de la biomasa.

Entendiendo por biomasa la materia orgánica biodegradable, que no se encuentra en estado fósil, y que genera energía mediante un proceso de transformación (fermentación alcohólica, ácidos grasos o descomposición anaeróbica) (Torres y Cabrera, 2010).

Un problema en la producción de estos biocombustibles ha sido la competitividad con el precio de los alimentos, la creciente competencia por la tierra y el agua, y la deforestación. Al utilizarse el suelo agrario para el cultivo directo de biocombustibles, se crea una guerra de terrenos con la producción de alimentos.

2.1.1. Antecedentes y contexto mundial de los biocombustibles

Las primeras producciones de biocombustibles se remontan a los primeros días del automóvil. Aunque estos últimos fueron reemplazados casi al momento por el petróleo barato, el cual se mantuvo sin grandes competidores hasta la crisis del petróleo de 1970.

Fue entonces cuando los biocombustibles comenzaron a ser una alternativa seria al petróleo. Sin embargo, el interés en los biocombustibles disminuyó cuando la crisis del petróleo llegó a su fin hacia finales de 1970, comienzos de 1980.

Actualmente existe un renovado interés en los biocombustibles, principalmente debido a la continua fluctuación del precio del petróleo, las oportunidades para lograr una mayor seguridad energética y el ahorro en los costes de las importaciones del petróleo. Cabe destacar también el gran problema del cambio climático y como afectan los derivados del petróleo a éste.

Otra razón principal es la inconsciencia de la población al malgastar los recursos. Hoy en día el sistema energético mundial es insostenible, se consumen los combustibles tradicionales a una velocidad superior a la regeneración natural, lo cual degrada la tierra. La población desconoce dicha situación y no es consciente de la problemática que resulta, esto ofrece una gran oportunidad para tomar conciencia sobre la importancia de incrementar el acceso sostenible a la energía, la eficiencia energética y la energía renovable en el ámbito local, nacional, regional e internacional, para asegurar el desarrollo sostenible y la protección del clima mundial.

En la actualidad se están realizando grandes y diversos proyectos alrededor del mundo para la producción de bioenergía. Uno de los biocombustibles más desarrollados es el biodiesel, el cual se produce actualmente a escala industrial por diferentes métodos.

Además de sus ventajas que se expondrán más adelante, en su producción se fomenta el empleo y el desarrollo económico en zonas rurales. Entre las diversas fuentes para su obtención, las semillas de *Jatropha Curcas*, debido a sus propiedades y características, se plantea como una materia prima en potencia para este tipo de biocombustible.

2.1.2. Marco internacional

Actualmente el 90% de los biocombustibles es para consumo interno y sólo el 10% se comercializa.

El tipo de biocombustible producido, en cada país, depende de la oferta de materia prima, de las tecnologías disponibles y de las políticas públicas de fomento.

Los principales países productores son EE. UU (etanol de maíz), Brasil (etanol de azúcar de caña) y la Unión Europea (biodiesel de colza). En la Figura 2.2 se observa el progreso mundial del mercado de biodiesel, desde el año 2005 hasta el 2009.

BIODIESEL-MERCADOS MUNDIALES
(en millones de galones)

	2005	2006	2007	2008	2009
I: PRODUCCION					
Unión Europea (canola, soja)	888	1.416	1.783	1.812	2.477
EEUU (soja)	107	259	499	676	578
Brasil (soja)	0	18	107	308	406
Argentina (soja)	5	5	54	222	326
Malasia (palma)			35	55	76
Indonesia (palma)	2	21	30	27	24
TOTAL MUNDIAL	1.003	1.720	2.508	3.101	3.886
II: EXPORTACIONES NETAS					
Argentina (soja)	0	0	49	206	321
EEUU (soja)	-2	18	158	307	157
Malasia (palma)			21	47	58
Indonesia (palma)	2	14	24	24	21
Brasil (soja)	-1	0	0	-1	-1
TOTAL	22	32	282	691	566
Precios de exportación (dólares por galón) *	3,19	3,34	3,77	5,34	3,89

Notas: * Precio FOB de Europa Central

El total de las exportaciones netas es la suma de todas las exportaciones netas positivas

Fuente: FAPRI (2010) US and World Agricultural Outlook

Figura 1.2.-Evolución del mercado mundial del biodiesel desde 2005 a 2009.

2.1.3. Marco europeo

En noviembre de 2013, la UE impuso derechos antidumping definitivos a las importaciones de biodiesel de origen argentino o de Indonesia ya que perjudicaban el desarrollo de los productores europeos.

Las medidas antidumping se aplicarán durante los siguientes 5 años y se espera que el mercado se reestablezca y siga en desarrollo. Otra de las medidas tomadas fue de España que aplicó una orden ministerial de asignación de cantidades para regular los requisitos del producto para cumplimiento de la obligación de consumo.

En 2013, la capacidad de producción de biodiesel en la UE se incrementa un 4% respecto al año anterior. En la Figura 2.3 se puede observar la progresión en la producción de biodiesel desde 2004 hasta 2013.

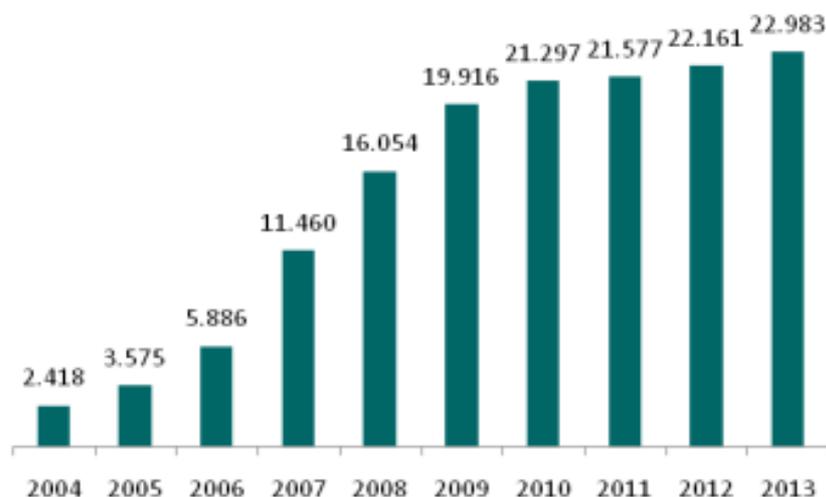


Figura 2.3.- Capacidad de producción de biodiesel en la UE (2004-2013) en miles de toneladas (Eurostat).

El país con mayor capacidad de producción de biodiesel dentro de la comunidad europea es España con 4,9 millones de toneladas en 2013, a la que le siguen Alemania, Francia, Italia y Holanda. Entre esos 5 países concentraron el 70% de la capacidad de producción de biodiesel.

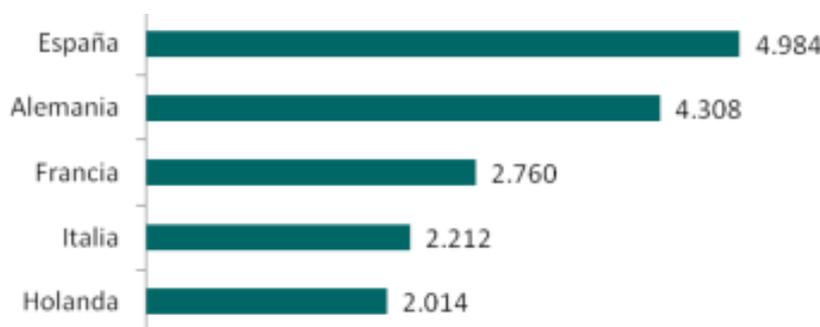


Figura 2.4.- Ranking de países capacidad producción biodiesel 2013, en miles de toneladas (Eurostat).

Si contabilizamos el total hasta el 2013, Alemania es el mayor productor de la UE, seguido de Francia, Holanda y España. En la Figura 2.5 se puede observar las diferencias en miles de toneladas (*Informe Biodiesel, 2015*).

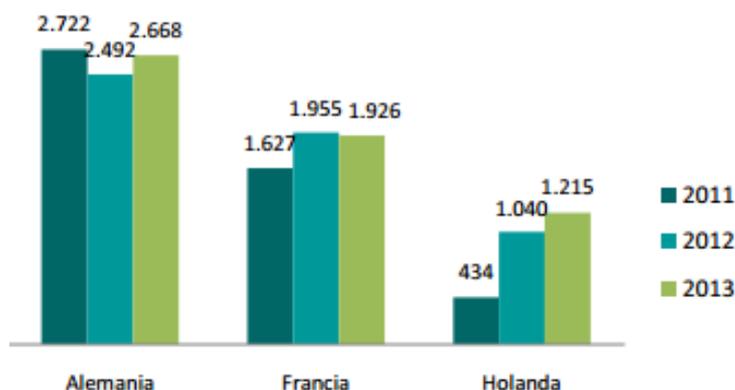


Figura 2.5.- Ranking de países productores de biodiesel en la UE (Eurostat).

Aunque la situación en España empieza a recuperarse como se ve en la Figura 2.6, en torno al 2009 ha incrementado la producción de biodiesel de manera considerable.

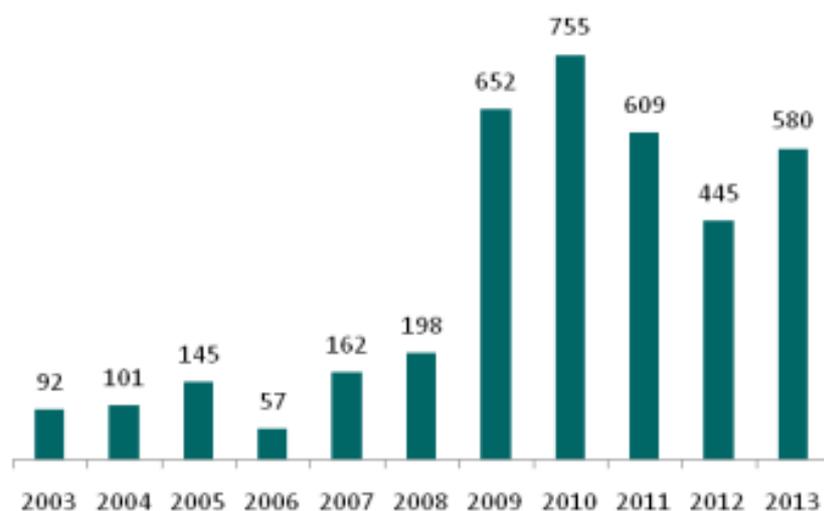


Figura 2.6.- Evolución de la producción de biodiesel en España (2003-2013) en miles de toneladas (Eurostat).

El consumo de éste biocombustible a nivel europeo fue de 10,7 millones de toneladas en 2013, un 8% menos que en el año anterior, siendo los países de mayor consumo, Francia, Alemania e Italia, como se muestra en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Consumo de biodiesel 2012-2013 en toneladas (Euroserver).

Ranking	País	2013	2012
1	Francia	2.293.324	2.268.977
2	Alemania	1.954.811	2.190.767
3	Italia	1.169.175	1.263.288
4	España	816.461	1.899.294
5	Reino Unido	603.755	497.349
	Total UE28	10.750.984	11.660.993

España es actualmente uno de los países europeos de menor consumo en biodiesel. Tiene como consecuencia la rebaja de los objetivos obligatorios decretada por el Gobierno español del 7% al 4,1%. Otra de las consecuencias de esta situación es el cierre de 15 de las 53 plantas de producción de biodiesel de España, al mismo tiempo que cerca del 85% de las 38 plantas restantes estuvieron paradas o funcionando en menor régimen (*Informe Biodiesel, 2015*).

2.1.4. Condicionantes del desarrollo de los biocombustibles

Las principales razones que han propulsado el desarrollo de los biocombustibles se explican brevemente a continuación.

- *Crecimiento del consumo energético en el sector de la automoción:*
El sector del transporte consume energía de manera constante y cada vez demanda más, en Europa el 35% del total de la energía consumida es destinada a la automoción (*Eurostat*).
- *Preocupación medioambiental:*
Hay una tendencia a reducir al máximo las emisiones, para atenuar con ello el efecto invernadero, aumentar la calidad del aire que respiramos, y así cumplir con los objetivos del protocolo de Kyoto. Las emisiones de azufre se verán drásticamente reducidas al usar biodiesel o etanol puesto que no contienen esta sustancia.
- *Fluctuación en los precios de los combustibles fósiles:*
El miedo a la desaparición de las reservas de petróleo ocasiona el incremento del precio de los carburantes y derivados, así como la sobreproducción del mismo ocasiona una disminución en su precio, es por esto que el uso de biocombustibles debe ser una opción viable, eliminando así la dependencia de los países con los combustibles fósiles.

2.1.5. Ventajas y desventajas

A continuación, se explican brevemente las principales ventajas y desventajas del uso de biocombustibles.

Ventajas

- Se pueden reducir las emisiones contaminantes de carbono, ya que las emisiones directas son menores que las de los combustibles fósiles, al no contener azufre, es por ello una de las ventajas medioambientales que poseen.
- En la producción de las materias primas es necesario el uso de mano de obra, por tanto, es una fuente de empleo en comparación con otras tecnologías.
- En cuanto a nivel energético, los países pueden reducir su dependencia energética con la producción de biocombustibles para su autoabastecimiento.
- La producción de los insumos puede contribuir a aumentar la demanda de productos agrícolas y con ello incrementar los ingresos de los agricultores.

Desventajas

- Los cultivos anuales son de temporada y no se cosechan a lo largo del año.
- La biomasa es relativamente voluminosa, por lo que hay que compactarla; ello incrementa los costes de almacenamiento y transporte
- El gasto de agua para mantener los cultivos energéticos es relativamente alto.

2.1.6. Clasificación

Los biocombustibles se pueden clasificar según la fuente y el tipo. Se derivan de productos forestales, agrícolas y pesqueros o desechos municipales, así como de subproductos y desechos de la agroindustria, la industria alimentaria y los servicios alimentarios.

Pueden ser sólidos, como la leña, el carbón vegetal y los gránulos de madera; líquidos, como el etanol, el biodiesel y el aceite de pirolisis; o gaseosos, como el biogás.

En la Figura 2.7 se muestra un esquema de los tipos de biocombustible y su origen.

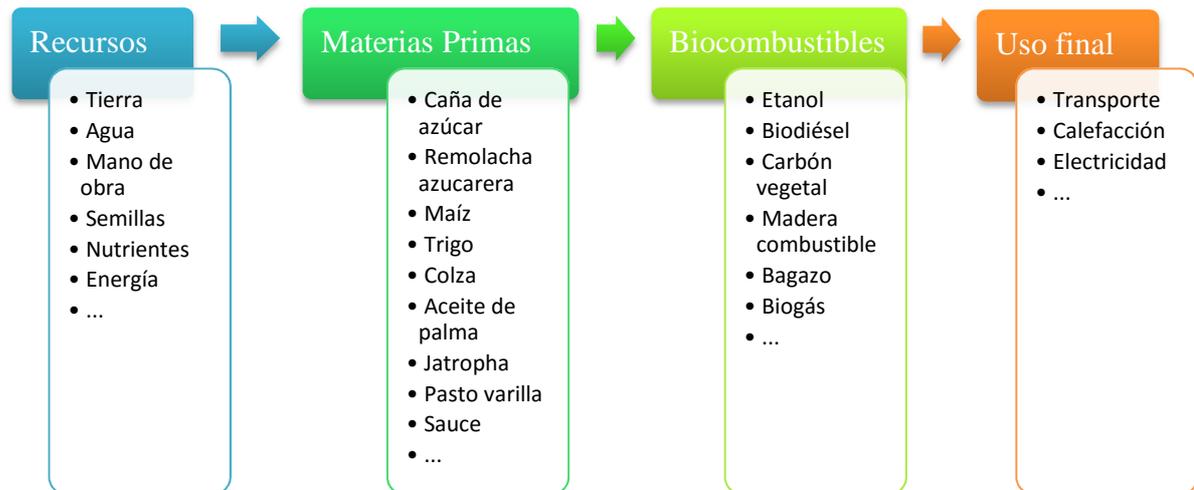


Figura 2.7.- Tipos de biocombustibles y su origen.

También se hace una distinción elemental entre biocombustibles primarios (sin elaborar) y secundarios (elaborados) (Wiebe K., et al., 2008).

Otra clasificación de biocombustibles es agruparlos por generaciones, es decir:

Los biocombustibles de primera generación son aquellos que son producidos comercialmente usando tecnologías convencionales

La segunda generación de biocombustibles es que se obtiene a partir de una variedad de materias primas no alimentarias que incluyen la biomasa de deshecho, rastrojos de maíz, madera, etc.

Y la tercera generación de biocombustibles parte de algas cultivadas para obtener biocombustibles.

En la Figura 2.8 se puede observar la producción máxima y mínima atendiendo a las diferentes materias primas para la producción de biocombustibles

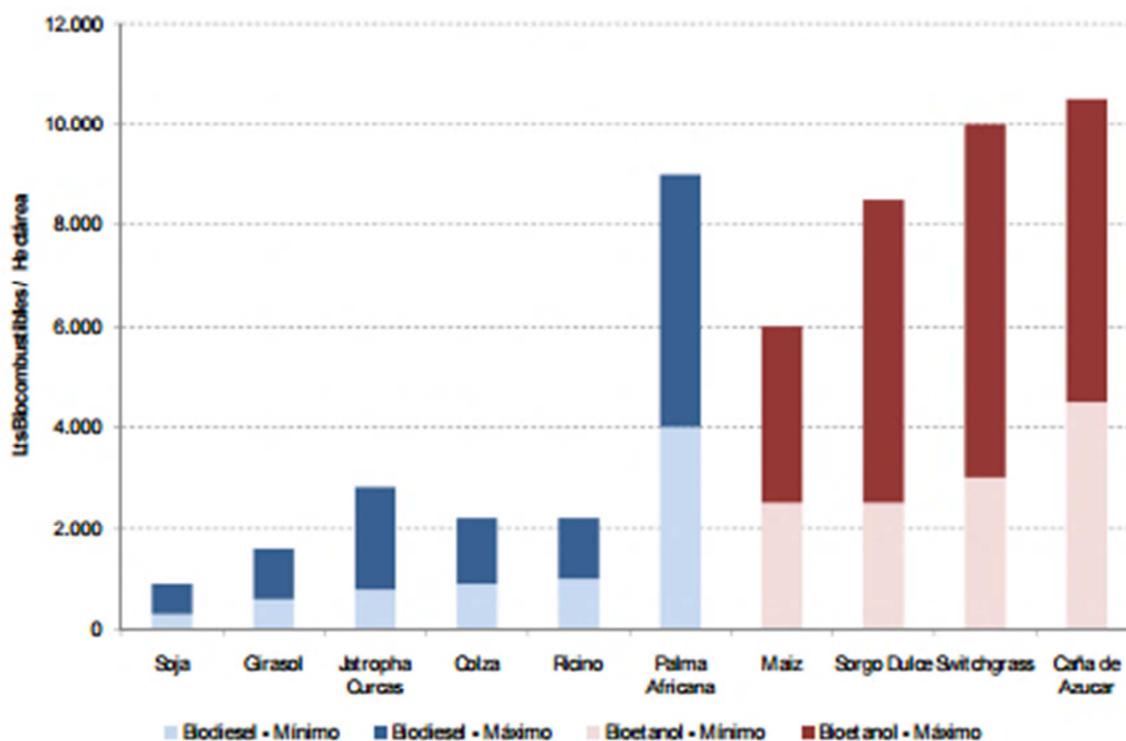


Figura 2.8.- Cantidad de biocombustibles que se obtiene de las diferentes materias primas, en litros/hectárea (IICA, 2007).

2.2. *Jatropha Curcas Linnaeus*

Los cultivos energéticos de *Jatropha Curcas* son de importante interés en la actualidad a la hora de producir biodiesel, puesto que puede considerarse una planta productivamente rápida y resistente, incluso en condiciones ambientales adversas. Otro de los principales motivos por el cual se centra la atención es ella es su toxicidad, ello supone que obtenemos un aceite y biocombustible que no compite con otros cultivos de la cadena alimentaria, como por ejemplo el aceite de girasol o soja.

2.2.1. Descripción

La *Jatropha* es una especie polimórfica, con mucha variabilidad genética y ecológica, y debido a ello hay más de 170 especies en casi todos los continentes tropicales. El taxónomo Carlos Linneo la clasificó primero con el epíteto específico *Jatropha Curcas L.* aunque su nombre común es jatropa, piñón, piloncillo o tempate. En la tabla 1 se muestra su taxonomía.

Tabla 2.2: Taxonomía de <i>Jatropha Curcas L.</i>, (Ficha técnica <i>Jatropha Curcas</i>, 2016)	
Taxonomía	
Reino	<i>Plantae</i>
Subreino	<i>Tracheobionta</i>
División	<i>Magnoliophyta</i>
Clase	<i>Magnoliopsida</i>
Subclase	<i>Rosidae</i>
Orden	<i>Euphorbiales</i>
Familia	<i>Euphorbiaceae</i>
Género	<i>Jatropha</i>
Especie	<i>Curcas</i>
Epíteto Espec.	<i>Jatropha Curcas L.</i>

La *Jatropha Curcas L.* es un arbusto o árbol pequeño que puede crecer de 2 a 6 metros de alto e incluso hasta los 8 metros de altura, su corteza lisa es de color blanca-grisácea del tipo caducifolio. Su fuste es ramificado a baja altura y exuda un látex traslúcido.

Su copa tiende a ser ancha, irregular y tupida en la cual las hojas normalmente se forman con 5 a 7 lóbulos acuminados, poco profundos y grandes con peciolo largos de 10 a 15 cm y de igual ancho, como puede verse en la Figura 2.9. Las hojas son caducas y mantienen su desarrollo constante al tiempo que la rama sigue creciendo, hasta que una de estas hojas reemplaza a la octava hoja en posición, punto en el cual empieza a emerger la yema floral. En invierno, todas las hojas se caen y el arbusto se queda sin ellas.



Figura 2.9.- Hojas de la planta Jatropha Curcas

En la Figura 2.10 se puede observar la forma y color del tallo, el cuál crece de manera simpodial con una discontinuidad morfológica en cada incremento, es un cilindro verde robusto que produce ramas con savia láctea o rojiza viscosa.



Figura 2.10.- Tallo de la planta Jatropha Curcas.

En cuanto a la raíz, son raíces cortas y poco ramificadas, normalmente se forma una central y 4 periféricas.

Las flores son pequeñas (6-8 mm) verdosas-amarillas como se muestran en la Figura 2.11. La floración es monoica, presentándose los órganos masculino y femenino en la misma planta. El desarrollo del fruto necesita 90 días desde la floración hasta que madura la semilla.



Figura 2.11.- Flores de la planta Jatropha Curcas.

El fruto se produce después del invierno. Cada inflorescencia produce aproximadamente 10 frutos ovoides de 2,5 cm de largo y 2 cm de ancho, elipsoidales y lisas que cuando maduran cambian de color y textura, de amarillo y carnosa a color café oscuro y seca. En la Figura 2.12 se muestran los frutos en proceso de maduración.



Figura 2.12.- Fruto de Jatropha Curcas.

Las semillas maduran cuando la cápsula cambia de verde a amarillo, después de dos a cuatro meses a partir de la fertilización (*Ficha técnica de Jatropha Curcas, 2016*).

Dichas semillas se pueden ver en la Figura 2.13.



Figura 2.13.- Semillas de la planta Jatropha Curcas.

Se pueden producir varias cosechas al año si la humedad del suelo es buena y las temperaturas son lo suficientemente altas (25-30 °C). La vida productiva de la planta suele ser de 45-50 años (*Ficha técnica de Jatropha Curcas, 2016*).

2.2.2. Distribución geográfica

La *Jatropha Curcas L.* se encuentra mayormente a bajas elevaciones, por debajo de los 1200 m, en acahuales de selva baja caducifolia, en planicies o colinas. Es una especie nativa de América tropical, pudiendo considerarse que México o Centro América es su origen nativo, aunque se ha distribuido a otras regiones tropicales por navegantes y exploradores europeos a partir del siglo 16. En la actualidad crece en áreas tropicales de todo el mundo (países subsaharianos de África, Sudeste Asiático, India, entre otros) (*Odalys, C. T., et al., 2008*).

En la Figura 2.14 se puede observar un mapa geográfico mundial en el que se encuentran varias zonas resaltadas en verde, en dichas zonas geográficas debido a sus

condiciones regionales y climáticas se dieron las condiciones idóneas para el origen del crecimiento de la *Jatropha Curcas*.

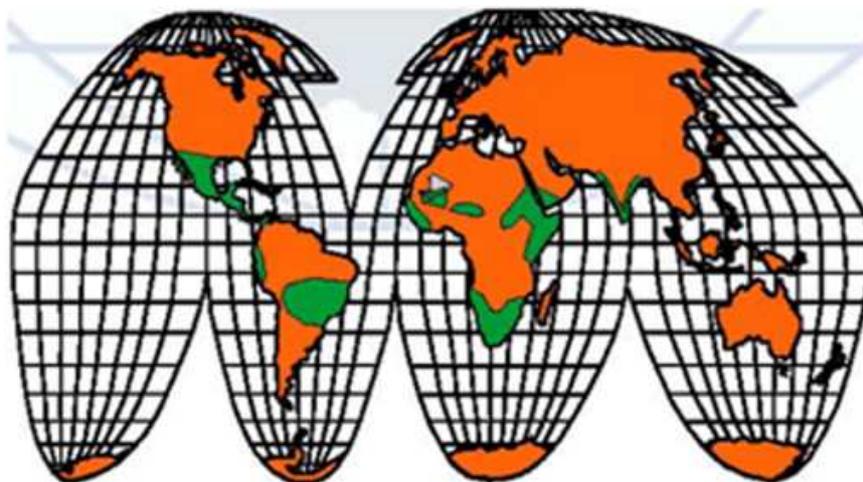


Figura 2.14.- Distribución geográfica Jatropha Curcas L.

2.2.3. Ecología

Algunos consideran la *Jatropha* como una maleza. No obstante, definitivamente no es una especie invasora, ya que la planta no se propaga por sí misma. Las semillas de las frutas que caen al suelo en los alrededores de la planta madre rara vez germinan y se desarrollan. Los frutos y las semillas son venenosas y por lo tanto no son ingeridas o transportadas por los animales, por lo tanto, la *Jatropha* no se propaga de manera natural (*Manual de Jatropha*, 2009).

La *Jatropha* es una planta de gran resistencia que puede adaptarse a diversas condiciones ecológicas. Su mecanismo de supervivencia le permite soportar períodos de estrés (frío/ sequía severa/ pobre sistema radicular). La planta es capaz de recuperar los nutrientes de las hojas y guardarlos en el tallo y la raíz; cuando esto ocurre las hojas se vuelven amarillas y caen, el tallo permanece verde y fotosintéticamente activo. En este estado de latencia, la planta puede sobrevivir por períodos de más de un año sin lluvia (*Manual de Jatropha*, 2009).

En algunos casos, de manera natural, la *Jatropha* forma una relación de simbiosis con las micorrizas del suelo (una especie de hongo) que aumenta la capacidad de absorción de nutrientes y agua del suelo de la planta. La presencia de micorrizas aumenta la tolerancia de las plantas a la sequía y a niveles de nutrientes bajos. Esta simbiosis se

produce en ocasiones en condiciones naturales, pero nunca se produce en plantaciones, a no ser que sea inducida de manera artificial (*Manual de Jatropha*, 2009).

La germinación tarda de 8 a 10 días con una buena humedad relativa en el ambiente y en el sustrato. Tiene un alto poder germinativo, mayor al 90 % durante los primeros tres meses, empezando a declinar, llegando al 50 % al año de haber sido cosechada. Se abre la testa de la semilla. Sale la radícula y se forman 4 raíces periféricas pequeñas. Poco después, la primera hoja desarrolla y los cotiledones se marchitan y se caen. Dependiendo de las condiciones climáticas, florece en los primeros seis meses, pero necesita un periodo marcado de sequía para estimular su floración y desarrollo (*Ficha técnica Jatropha Curcas*, 2016).

El cultivo de la *Jatropha* es recomendado realizarlo en un suelo con un rango de pH entre 6 y 8. Ya que en suelo ácidos con un pH inferior a 4,5, el piñón no se desarrolla siendo necesario el encalamamiento, la aplicación de calcio, yeso, macro y micro nutrientes para satisfacer las necesidades del cultivo (*Alfonso Bártoli, J. A., 2008*).

2.2.4. Usos de la planta

Cada parte de la planta *Jatropha Curcas* posee diversas propiedades y usos que pueden ser aprovechados como se muestra la Figura 2.15.

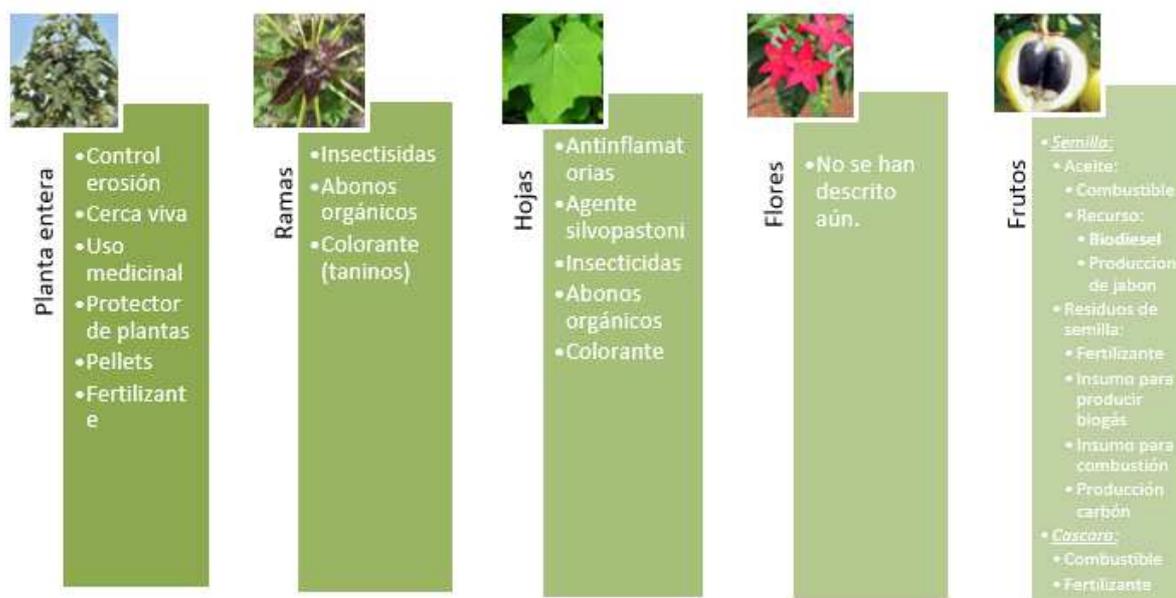


Figura 2.15.- Esquema general de las diferentes propiedades y usos de la Jatropha Curcas (Leiva Bautista, C., 2011).

Los usos más destacados de la *Jatropha Curcas* son los siguientes:

- Usos agrícolas:
 - *Cobertura o cerca viva*: debido a su toxicidad, es desagradable para los bovinos y caprinos, por tanto, la *Jatropha* se utiliza como cerco vivo en los campos agrícolas.
 - *Pesticida*: diversos estudios parasitológicos y bacteriológicos comprobaron que las hojas machacadas y la savia de *Jatropha* poseían actividades germicidas.
 - *Abono y fertilizantes*: La torta de semillas de *Jatropha* poseen un bajo contenido en nitrógeno, fósforo y potasio en comparación con el estiércol, por tanto, es una excelente fuente de nutrientes para las plantas
 - *Restauración de suelos*: la *Jatropha* es una planta que mejora el uso del suelo donde se plante. Reduce la presión y la erosión del viento y aumenta la retención de la humedad del suelo.
 - *Compost*: Las cáscaras de las semillas de *Jatropha* debido a su contenido fenólico y alto pH pueden ser usadas como biocompost ya que su pH alcalino puede ser aplicado a suelos ácidos como abono para neutralizar el pH del suelo y ayudar en la mejora de los ecosistemas agrícolas. Dicho proceso es ayudado por ciertos hongos para acelerar la descomposición de las cascaras.
- Producción de energía:
 - *Biodiesel*: Mediante la extracción del aceite de la torta de semillas y posterior reacción de esterificación y transesterificación se obtiene el biodiesel. En este proceso obtenemos glicerina como subproducto.
 - *Biogás y fermentaciones*: las cáscaras pueden convertirse mediante un proceso anaerobio en biogás o fertilizantes debido a su alto poder calorífico.
 - *Carbón*: la madera de las podas obligatorias puede ser utilizada como leña combustible o para producir carbón.
- Usos medicinales:
 - *Tallo*: se extrae látex, el cual posee propiedades antibióticas contra algunas bacterias, efectos coagulantes y antisépticos al aplicarlo en heridas y cortes.

- *Raíces*: se consideran diuréticas y antileucémicas
- *Hojas*: para combatir enfermedades de la piel, contra el reumatismo, y el tratamiento de la sífilis.
- Subproducto
 - *Glicerina*: es un subproducto de la reacción de transesterificación, no es tóxico ni irritantes, es biodegradable y reciclable lo cual le da salida como un disolvente alternativo a los disolventes orgánicos convencionales. Puede ser convertido en metanol, etanol, 1-propanol y propanodiol por medio de una reacción de hidrogenólisis, para posteriormente servir de materia prima para la preparación de otros disolventes. Otras de sus aplicaciones son: humectante, plastificante, emoliente, espesante, medio dispersor, lubricante, endulzante, anticongelante, así como ingrediente en artículos de cosmética y de aseo, medicamentos y productos alimenticios. (Leiva Bautista, C., 2011).

2.2.5. Composición fisicoquímica de las semillas

Las características físicas de las semillas se muestran en la Tabla 2.3 y su composición química general en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3: Características físicas aproximadas de la semilla de <i>Jatropha</i> <i>(Brossard González, C., et al., 2010)</i>	
<i>Propiedades físicas</i>	<i>Valores</i>
<i>Semillas enteras</i>	
Masa (g)	0,72 ± 0,02
Ancho (mm)	11,32 ± 0,05
Longitud (mm)	18,77 ± 0,14
<i>Almendras</i>	
Masa (g)	0,44 ± 0,02
% masa almendra respecto a semilla entera	59,72 ± 1,39
Ancho (mm)	8,71 ± 0,17
Longitud (mm)	14,70 ± 0,14
<i>Cáscaras</i>	
Masa (g)	0,28 ± 0,00

En la Tabla 2.4, se observa que hay un mayor porcentaje de aceite en las semillas (almendras) que, en las cáscaras, donde el porcentaje es menor. Los resultados

obtenidos en varios estudios indican que es mejor la extracción de las semillas sin cáscaras (*Giraldo, H., et al., 2010*).

Tabla 2.4: Composición química de la semilla de *Jatropha* (*Makkar H. P. S., et al., 1997*)

	<i>Semilla</i>	<i>cáscara</i>	<i>Masa de semilla</i>
Materia seca (%)	94,2 – 96,9	89,8 – 90,4	100
Constituyentes (% en DM)			
Proteína cruda	22,2 – 27,2	4,3 – 4,5	56,4 – 63,8
Lípidos	56,8 – 58,4	0,5 – 1,4	1,0 – 1,5
Cenizas	3,6 – 4,3	2,8 – 6,1	9,6 – 10,4
Neutral detergen fibre	3,5 – 3,8	83,9 – 89,4	8,1 – 9,1
Acid detergen fibre	2,4 – 3,0	74,6 – 78,3	5,7 – 7,0
Acid detergen lignin	0,0 – 0,2	45,1 – 47,5	0,1 – 0,4
Energía neta (MJ kg⁻¹)	30,5 – 31,1	19,3 – 19,5	18,0 – 18,3

2.2.6. Composición fisicoquímica del aceite de *Jatropha*

La composición fisicoquímica del aceite extraído de la semilla de *Jatropha* se muestra en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Propiedades fisicoquímicas del aceite de *Jatropha*

Tabla 2.5: Propiedades fisicoquímicas del aceite de <i>Jatropha</i>	
Parámetro	
Densidad a 15 °C	0,920 gr/cm ³
Viscosidad a 30 °C	52 cSt
Punto de inflamabilidad	240 °C
Punto de fuego	274 ± 3 °C
Punto de nube	9 ± 1 °C
Punto de fluidez	4 ± 1 °C
Numero de cetano	38
Valor calórico	38,20 MJ/kg
Residuo de carbón Conratson	0,8 ± 0,1 (% w/w)
Hidrógeno	10,52 (% w/w)
Azufre	0 (% w/w)
Oxígeno	11,06 (% w/w)
Nitrógeno	0
Carbón	76,11 (% w/w)
Contenido de cenizas	0,03 (% w/w)
Número de neutralización	0,92 mg KOH/gr
Valor de saponificación	198,00
Índice de yodo	94
Monoglicéridos	No detectado
Diglicéridos	2,7 % m/m
Triglicéridos	97,3 % m/m
Agua	0,07 % m/m
Fósforo	290 mg/kg
Calcio	56 mg/kg
Magnesio	103 mg/kg
Hierro	2,4 mg/kg

En la Tabla 2.6 se muestran las propiedades físicas más importantes del aceite de *Jatropha* junto con las de otros aceites vegetales comunes.

Tabla 2.6: Comparativa de las propiedades físicas de aceites vegetales (Rodríguez Martínez, C., et al., 2012)

<i>Aceite</i>	<i>Densidad 15°C (kg/m³)</i>	<i>Viscosidad 40°C (mm²/s)</i>	<i>Viscosidad 100°C (mm²/s)</i>	<i>Temperatura de inflamación (°C)</i>	<i>Temperatura de fluidez (°C)</i>
Ricino	950-975	252,00	19,90	295	-10
Girasol	920	28,00	7,30	202	-12
Colza	920	32,60	7,90	230	-4
Soya	914	32,40	8,08	254	-6
<i>Jatropha Curcas L.</i>	917	33,89	7,59	268	-5

Comparando las propiedades físicas del aceite de *Jatropha Curcas* con otros aceites vegetales como: girasol, colza y soya, se aprecia que todos poseen densidades y viscosidades similares, excepto el aceite de ricino que posee una densidad algo superior y una viscosidad, muy elevada en comparación con los demás.

Con respecto al punto de inflamación, el aceite de *Jatropha Curcas* posee un valor elevado para esta propiedad, pero a la vez idónea para ser un buen biocombustible, y el aceite de ricino posee el punto de inflamación más elevado (Rodríguez Martínez, C., et al., 2012).

En la Tabla 2.7 se observa el contenido en ácidos grasos que posee el aceite de *Jatropha Curcas*.

Tabla 2.7: Composición en ácidos grasos del aceite de *Jatropha* (Gübitz, G. M., et al., 1999)

<i>Composición en Ácidos grasos</i>	<i>Valores (%)</i>
Mirístico C14:0	0 – 0,1
Palmítico C16:0	14,1 – 15,3
Palmitoleico C16:1	0 – 1,3
Esteárico C18:0	3,7 – 9,8
Oleico C18:1	34,3 – 45,8
Linoleico C18:2	29,0 – 44,2
Linolénico C18:3	0 – 0,3
Behénico C22:0	0 – 0,2
Araquídico C20:0	0 – 0,3

Cuanto mayor contenido de ácidos grasos insaturados tenga el aceite, menor valor índice de cetano tendrá, por ello es deseable que los ácidos grasos insaturados (palmitoleico, oleico y linoleico) sean convertidos en ácidos grasos saturados para mejorar la calidad del biodiesel (Galaz Ávalos, R. M., et al 2012).

2.2.7. Producción de las semillas

Debido a la variabilidad del rendimiento del cultivo en el tiempo y en cada ambiente diferentes, además de que aún no hay métodos estandarizados del cultivo en el mundo, las estimaciones sobre los rendimientos son diversas. Según diversos estudios, la producción de semillas de una planta madura se sitúa en un rango en torno a 1,5 – 7,8 tn/ha (Jongschaap, R., et al, 2007). En áreas semiáridas podrían obtenerse al menos de 2 a 3 tn/ha (Heller, J., 1996) o menos de 1 t/ha en el caso de que el crecimiento y producción se realice con disponibilidad mínima de agua (500-600 mm/año) (Euler, H., y Gorriz, D., 2004).

En la Tabla 2.8 se observan los rendimientos de semillas al 5º año de cosecha obtenidos del Centro de Promoción de *Jatropha* y Biodiesel de la India (Manual de biocombustibles, IICA 2009).

Tabla 2.8: Rendimientos de la semilla de *Jatropha* (Ganduglia, F., 2009)

Rendimiento agrícola (tn semilla seca/ha)	Alto	Medio	Bajo
Sin irrigación	2,75	2	1,1
Con irrigación	12,5	8	5,25

Las condiciones óptimas agroclimáticas para el crecimiento de la planta *Jatropha Curcas* se describen en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9: Requerimientos agroclimáticos para la producción de semillas de *Jatropha* (Bioenergéticos.gob.mx)

Variable	Alto	Medio	Bajo
Altitud (m)	0-1000	1000-1500	>1500
Precipitación (mm)	600-1200	1200-1800	>1800 y <300
Temperatura (°C)	18-28	28-34	<18
Pendiente (%)	0-20	-	-
Uso de suelo	Área agrícola	-	-

La localización de las condiciones descritas anteriormente forma un cinturón denominado Cinturón de la *Jatropha Curcas*, que se muestra en el siguiente mapa geográfico (Figura 2.16).

Figura 2.16.- Zona óptima para el cultivo de *Jatropha Curcas* L.

2.3. Obtención del biodiesel a partir de *Jatropha*

Una vez cultivada la semilla de *Jatropha Curcas* y realizado su pretratamiento, se procede a la extracción del aceite de la semilla pelada. El proceso de extracción del aceite se realiza mediante diferentes tipos de tecnologías los cuales se detallarán a continuación. El uso de la tecnología adecuada repercutirá en la calidad del aceite extraído a la vez que la escala o el tamaño de la producción será un factor limitante para la selección de dicha tecnología (*Manual de Jatropha, 2009*).

2.3.1. Métodos de extracción del aceite

El fin de las técnicas de extracción es separar las grasas de las proteínas dado que son miscibles entre ellas, logrando la mayor pureza posible, al menor coste y evitando reacciones paralelas.

Hay diferentes maneras de extraer el aceite de las semillas oleaginosas de *Jatropha*. Una forma mecánica de extracción es mediante el uso de una máquina que ejerce presión sobre las semillas y así extraer el aceite que contienen. Un segundo método es el uso de solventes, los cuales son añadidos a las semillas trituradas previamente para disolver el aceite. Posteriormente el aceite debe ser recuperado del solvente con otras técnicas.

La tasa de extracción mediante el método mecánico es del 18-23 % del contenido de aceite que poseen las semillas de *Jatropha* mientras que para el método por solventes el rendimiento es mayor, aunque consume mucha energía debido al tiempo de extracción relativamente largo si lo comparamos con la extracción mecánica. Con la extracción por solventes se extrae el 99,3% del contenido de aceite de las semillas y mediante extracción mecánica el 75-85% (*ZH Yan., et al., 2005*).

A escala industrial ambos procesos se combinan para obtener mayores rendimientos. (*Manual Jatropha, 2009*).

Hay un surgimiento de nuevas tecnologías para la extracción de aceites vegetales, como pueden ser la aplicación de dióxido de carbono a alta presión y las extracciones enzimáticas (*Leiva Bautista, C., 2011*).

2.3.1.1. Extracción mecánica

Previamente al prensado se realiza una limpieza y control de las semillas para evitar deteriorar la prensa, mediante un tamizado manual o mecánico dependiendo de la capacidad de producción.

Cabe destacar que existen dos tipos de tecnologías de prensado para la extracción mecánica: las prensas manuales y las prensas mecánicas. Así como dos maneras de realizar cada tipo de extracción, en frío o en caliente.

En las prensas manuales la capacidad está limitada a 2-3 kg/h con una tasa de recuperación del aceite del 70-80% y una densidad de aceite de 0,918 kg/litro, lo que se traduce en menos de un litro por hora.

En las prensas mecánicas el aceite se separa de los sólidos a través del uso de presión, dispone de un tornillo sin fin que gira en un compartimento que amasa y va transportando la torta y las semillas a lo largo de su eje. El aceite extraído fluye a los lados del tornillo y se va depositando en un envase. Las semillas son introducidas en un extremo del tornillo por un embudo. Mediante dichas prensas se obtienen rendimientos en torno a un 75-80%.

Después de la extracción mecánica del aceite, éste necesita ser purificado ya que contiene aún sólidos e impurezas. Para ello existen diferentes técnicas dependiendo del tamaño de las partículas que se quieran remover, las cuales son filtración, sedimentación o centrifugación. La eliminación de impurezas es muy importante tanto para el cumplimiento de la normativa como para evitar el deterioro del aceite durante su almacenamiento. En la Figura 2.17 se muestra un esquema del mecanismo utilizado en la extracción mecánica.

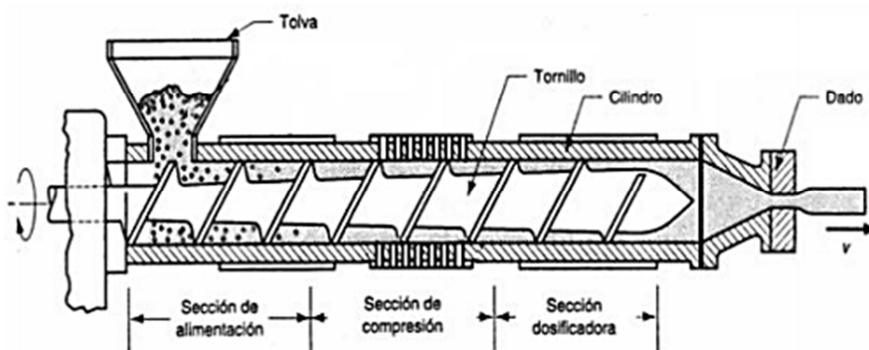


Figura 2.17.- Esquema de mecanismo de extracción mecánica.

La calidad del aceite extraído depende de varios factores como el contenido de humedad de las semillas, temperatura del proceso, contenido de cáscaras de semilla y la presión del proceso (*Manual de Jatropha Curcas, 2009*).

2.3.1.2. Extracción con solventes

La extracción con solventes es una operación de transferencia de masa, donde el solvente penetra en el sólido y el aceite contenido en él se hace miscible con el solvente.

Este proceso de extracción es más rápido mientras menos cantidad de aceite contenga el disolvente y la cantidad extraída será mayor cuanto más grande es la diferencia de concentraciones. Por ello es ventajoso no dejar el disolvente en contacto con el material hasta la completa extracción, sino reemplazarlo por disolvente fresco cada cierto tiempo. Después de la extracción se debe separar el disolvente del aceite, por destilación. El aceite obtenido es de calidad inferior y debe ser refinado (*Valderrama, J. O., et al., 1994*).

El sistema de extracción Soxhlet se usa generalmente para la extracciones con solventes, este sistema, se compone de un balón donde se encuentra el solvente orgánico que es calentado hasta ebullición, un tubo o cuerpo de extracción Soxhlet, donde es colocada la muestra, la cual va contenida en un cartucho de celulosa, y un condensador, después de evaporarse, el solvente orgánico es condensado y cae al tubo Soxhlet, en el cual extrae el aceite contenido en la biomasa hasta que el tubo se llena, cuando el tubo está lleno de solvente, este es sifonado hasta el balón que contiene el resto de solvente y se repite el proceso, dicho proceso se puede apreciar en la Figura 2.18 (*González, A., D., et al, 2009*).

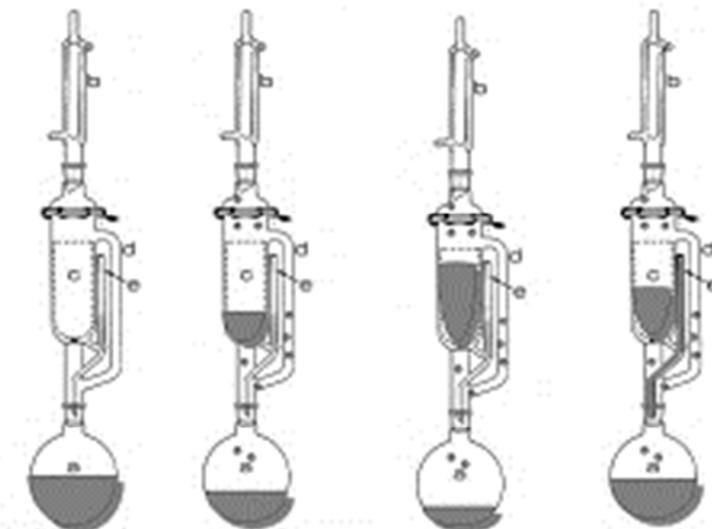


Figura 2.18.- Dispositivo Soxhlet, extracción con disolventes.

Existen ciertos factores que se deben tener en cuenta en la extracción por solventes, que son, el tiempo de extracción, la temperatura del solvente, la cantidad del solvente y el tipo de solvente.

Los solventes más comúnmente utilizados son el alcohol etílico, n-hexano, tricloro etileno, sulfuro de carbono y biodisolventes. El n-hexano es el más ventajoso por su disponibilidad, bajo precio y porque el aceite obtenido mediante este solvente posee una características fisicoquímicas mejores, baja turbidez y baja viscosidad, además de poseer un mayor rendimiento en comparación con los demás. Es un solvente no polar, miscible con el aceite de la semilla para su mejor penetración en ésta y obtener así una extracción más fácil del aceite.

La cantidad de aceite extraído de la semilla va en función del tiempo de extracción, obteniendo la mayor parte del aceite en los primeros treinta minutos de la extracción. También hay que considerar que para dejar un 1% de aceite residual en la torta de semillas es necesario un tiempo muy prolongado de extracción y que cada semilla se comporta de un modo diferente en dicho proceso.

La cantidad de solvente es otro factor a tener en cuenta, la relación semilla:solvente debe ser aproximadamente de 1:18, si se supera dicha relación el rendimiento apenas a aumentaría.

Otro factor relevante es la temperatura del solvente en la extracción, la extracción se ve favorecida a medida que aumentamos la temperatura hasta alcanzar los 50°C, pero si se

supera dicha temperatura se produciría una disminución del poder extractivo del solvente (*Aire Tarma, L., et al., 2009*).

2.3.2. Síntesis del biodiesel

Actualmente existen diferentes técnicas para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales o grasas animales, las más importantes son:

Dilución: En este proceso se toma el diésel convencional y se mezcla con aceite vegetal. Las mezclas más comunes son 1:10-1:20 (*Demirbas, A., 2008*).

Micro-emulsión: Se produce una dispersión coloidal del aceite en otro combustible líquido en el cual no es soluble consiguiendo reducir significativamente la viscosidad del aceite. Sin embargo, el combustible obtenido por esta técnica presenta problemas en los filtros, en las válvulas de admisión y en la parte superior de los cilindros de los motores diésel (*Demirbas, A., 2008*).

Pirolisis: Se aplica calor con el objeto de producir una ruptura de los enlaces químicos que formen moléculas más pequeñas en ausencia de oxígeno o en atmósfera inerte. Este proceso no consigue disminuir completamente la viscosidad y provoca problemas de depósitos en los inyectores por sustancias de alto peso molecular generadas en el proceso de pirolisis (*Demirbas, A., 2008*).

Transesterificación: Es una reacción química en la que un aceite vegetal o grasa animal reacciona con alcohol metílico en ambiente básico, una molécula de triglicéridos reacciona con un alcohol primario, bajo la acción de un catalizador, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina, dicha reacción consta de tres etapas consecutivas en las que el triglicérido es convertido en diglicéridos, monoglicéridos y glicerina.

La transesterificación es la vía más empleada para producir biodiesel, ya que es la más económica, ofreciendo ventajas como: elevada conversión (98%) con pocas reacciones secundarias y reducido tiempo de reacción y conversión directa a éster sin pasos intermedios (*Lin, L., et al., 2011*).

2.3.2.1. Transesterificación

La reacción de transesterificación con alcohol consiste en tres reacciones reversibles consecutivas como se muestra en la Figura 2.19. El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, luego la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y por último de monoglicéridos a glicerol, produciendo una molécula de metil éster (biodiesel) de cada glicérido por paso.

Para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador en el medio, generalmente una base fuerte. Pero existen dos tipos de catalizadores que se pueden considerar, los catalizadores homogéneos, como el hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y ácido sulfúrico, o catalizadores heterogéneos, como óxidos metálicos o carbonatos.

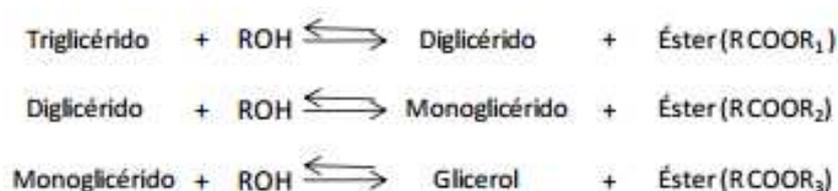


Figura 2.19.-Reacciones reversibles consecutivas.

Los triglicéridos reaccionan con un alcohol, generalmente metanol, etanol o isopropanol, produciendo los ésteres. El metanol es el alcohol de mayor uso por ser de menor coste en comparación con los demás alcoholes.

La reacción es reversible, por lo que se emplea el alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres. La relación estequiométrica es 1 mol de triglicérido y 3 moles de alcohol, no obstante, como hemos mencionado anteriormente se añade alcohol en exceso para aumentar la producción de ésteres alquílicos y permitir la separación de manera más fácil de la glicerina (*Freedman, B.P., et al., 1986; Demirbas, A., 2008*).

Los parámetros que afectan a la reacción de esterificación atienden a dos clases: las condiciones de reacción y las características del aceite.

Los parámetros relacionados con las condiciones de reacción son:

- Temperatura de reacción

La alcoholisis ocurre a varias temperaturas dependiendo del aceite y el alcohol empleado. Se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfaces alcohol/ aceite/biodiesel.

Al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce hasta alcanzar cierta temperatura límite en el que comienza a reducir el rendimiento y se producen mayores tasas de saponificación y reacciones secundarias. (*Liu X., et al., 2008*)

- Relación molar alcohol: aceite vegetal

La relación molar alcohol: aceite es una de las variables más importantes que afectan a la reacción. Según la relación estequiométrica mencionada anteriormente se puede conseguir un desplazamiento de la reacción hacia una mayor formación de ésteres utilizando relaciones molares de metanol:aceite superiores a la estequiométrica. Pero aumentar dicha relación excesivamente puede generar problemas de separación de fases (aumento de solubilidad del glicerol), disminuir el rendimiento y aumentar los costos de producción.

- Tipo y concentración de catalizador

Los catalizadores básicos como el hidróxido de potasio, han sido los más convenientes para aceites, ya que requieren menos temperatura y tiempo de reacción, aunque propicien la reacción de saponificación de forma simultánea con la transesterificación. También hay que tener en cuenta el uso de reactivos anhidros para minimizar la presencia de agua, permitiendo que el ataque del metóxido sea el determinante de la velocidad de reacción, y añadido al exceso de alcohol hace que desplace el equilibrio hacia la formación de ésteres metílicos, atenuando el efecto de la reacción de saponificación. (*Revista ANALES de la Real Sociedad Española de Química; Julio Septiembre. 2006*)

Para la *Jatropha Curcas* es suficiente trabajar con 0,6% p/p de catalizador. (*Agroenfoque Junio 2007. N° 155*)

- Agitación y tiempo de reacción

La agitación es importante al comienzo de la reacción, dado que al introducir los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases inmiscibles entre el aceite y la solución alcohol/catalizador (Barnwal, B. K., et al., 2005). Cuando se mezclan las dos fases es cuando comienza la reacción y no se requiere una agitación tan fuerte pero sí sostenida. Se han encontrado (Meher, L. C. et al., 2006) altos rendimientos con velocidades de agitación de 360 y 600 rpm, es debido a que a velocidades superiores a 360 rpm se supera el valor mínimo del número de Reynold de 10000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción (Albis, A., et al., 2005). La forma de realizar la agitación también afecta al rendimiento de la reacción, donde el rendimiento puede pasar de 85% a 89,5% cuando se cambia de agitación magnética de 1000 rpm a una agitación mecánica de 1100 rpm (Sharma, Y. C., et al., 2008).

Con respecto al tiempo de reacción, se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción (Wang, 2006). Y que el tiempo de reacción disminuye si se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento (Sharma, Y. C., et al., 2008).

- Calidad del aceite

Con la calidad del aceite nos referimos tanto a la acidez como a su contenido acuoso, que son los parámetros más importantes a tener en cuenta. Para minimizar la formación de jabones es recomendable partir de aceites de bajo índice de acidez, así como reactivos anhidros de alta pureza para evitar la saponificación, el consumo del catalizador y la reducción de la eficacia del catalizador. (*Revista ANALES de la Real Sociedad Española de Química; Julio Septiembre. 2006*)

En la Figura 2.20 se muestra la clasificación de las reacciones de transesterificación para la obtención de biodiesel.

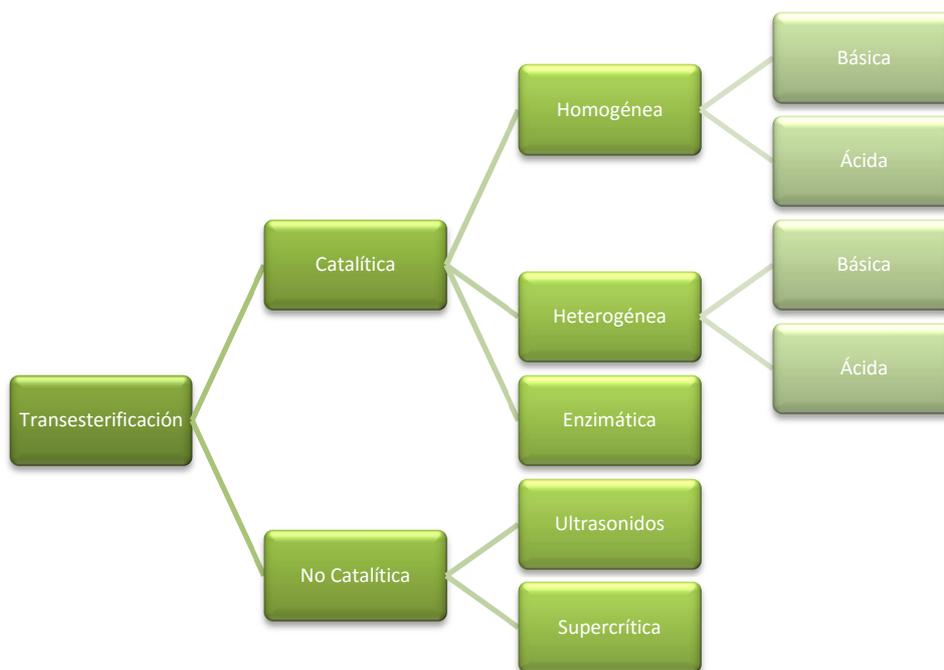


Figura 2.20.- Clasificación de las reacciones de transesterificación

Transesterificación catalítica homogénea

Es aquella en la que el catalizador y los sustratos se encuentran en la misma fase, puede ser ácida o básica.

- Transesterificación catalítica homogénea básica.

La transesterificación catalizada por una base se trata de una sustitución nucleofílica de un ácido mediante un mecanismo de adición-eliminación. El ion alcóxido es suficientemente nucleofílico para atacar al carbono del grupo carbonilo del éster. La expulsión del ion alcóxido que originalmente se encontraba en el éster, proporciona el producto de transesterificación. A continuación, se muestra el mecanismo global y detallado (Figuras 2.21-2.24)

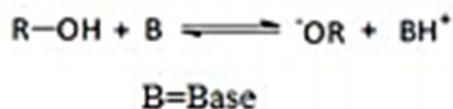


Figura 2.21.- Mecanismo global de la reacción de transesterificación catalítica homogénea.

Este tipo de transesterificación es la más utilizada en la industria ya que requieren temperaturas y relación molar alcohol: aceite bajas, tiempos cortos de reacción y corroe menos los equipos y tuberías (Chalita R., et al., 2007).

Es necesario purificar la materia prima antes de la reacción de transesterificación, de manera que no contenga ácidos grasos libres y el alcohol que se emplee sea anhidro, para evitar la hidrólisis de algunos ésteres producidos y la consecuente formación de jabones. La reacción de saponificación reduce el rendimiento del éster y dificulta la separación de la glicerina debido a la formación de emulsiones. Las reacciones de hidrólisis y de saponificación que se evita en la medida de lo posible se muestran en las Figuras 2.25 y 2.26.

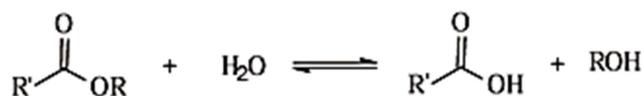


Figura 2.25.- Reacción de hidrólisis de triglicéridos.



Figura 2.26.- Reacción de saponificación de triglicéridos.

- Transesterificación catalítica homogénea ácida.

La transesterificación catalizada por ácidos Brönsted, preferentemente por ácido sulfónico o sulfúrico, son lentas en comparación con las catalizadas por bases, aunque éstos catalizadores dan una alta producción de ésteres alquílicos.

El mecanismo de reacción se muestra a continuación (Figuras 2.27-2.29);

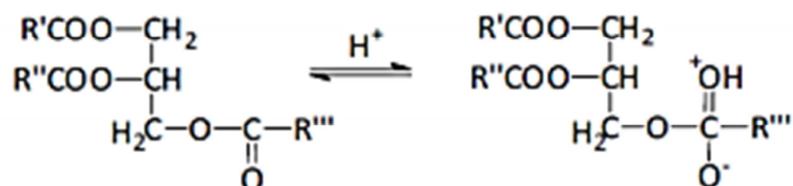


Figura 2.27.- Protonación del grupo carbonilo.

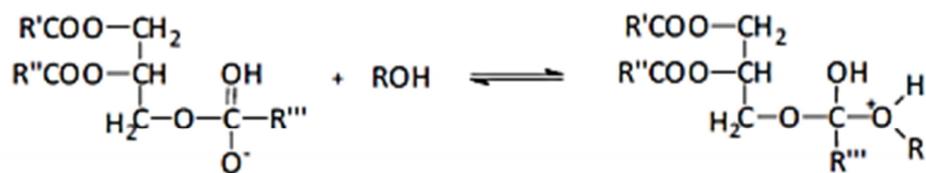


Figura 2.28.- Ataque nucleofílico del alcohol.

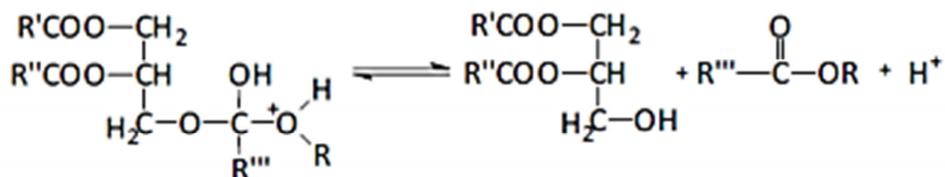


Figura 2.29.- Formación del éster alquílico.

En la primera de ellas, se observa la protonación del grupo carbonilo del éster. El carbocatión formado sufre un ataque nucleofílico del alcohol originando un intermediario tetraédrico, como vemos en la Figura 28, a partir de la cual se forma el éster alquílico, el diglicérido correspondiente y se regenera la especie activa (Figura 2.29). Diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres de alquilo y glicerina (Meher, L. C. et al., 2006).

El catalizador ácido puede catalizar las dos reacciones a la vez, la esterificación y la transesterificación, puesto que son insensibles a la presencia de ácidos grasos libres. Puede producir biodiesel directamente de los lípidos como materias primas de bajo coste, con concentraciones de ácidos grasos libres superiores al 1% para una catálisis más eficiente. A pesar de esto son menos utilizados debido a la lenta velocidad de la reacción, la necesidad de altas temperaturas, la relación molar alta de alcohol: aceite, y a que la separación del catalizador puede ser un problema ambiental ya que estos catalizadores son corrosivos (Lam, M. K., et al., 2010).

Transesterificación catalítica heterogénea

Es aquella en la que el catalizador y los sustratos se encuentran en diferentes fases, puede ser ácida o básica.

Los catalizadores pueden simplificar tanto la producción como la separación y purificación del biodiesel, en comparación con los tipos de transesterificación

mencionados anteriormente, este tipo de catalizadores puede recuperarse fácilmente con una filtración, regenerarlo y volver a usarlo en el proceso.

- Transesterificación catalítica heterogénea básica.

Los catalizadores básicos más usados son: óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, guanidinas soportadas, zeolitas, hidrocalcitas y resinas de intercambio iónico de aniones (*Dinis A. C., et al., 2012*).

Estos catalizadores muestran altas actividades catalíticas, no presentan carácter corrosivo, son ambientalmente benignos y presentan menos problemas de eliminación. Además, son más fácilmente separados de los productos líquidos, pudiéndose modificar para obtener una mayor actividad, selectividad y vida al catalizador (*Liu, X., et al., 2008*).

- Transesterificación catalítica heterogénea ácida.

Los catalizadores ácidos presentan una actividad menor, necesitando temperaturas más altas y tiempos de reacción mayores. Aunque esterifican ácidos grasos libres son usualmente usados cuando el aceite de partida tiene acidez alta.

Existe una gran variedad de catalizadores heterogéneos ácidos entre los que destacan: óxido de metal sulfatado, carbón amorfo sulfonatado y resinas ácidas de intercambio iónico (*Kawashima, A., et al., 2009*).

Transesterificación catalítica enzimática

Las enzimas son catalizadores biológicos y se caracterizan por una extrema especificidad y una increíble velocidad de reacción (*Beisson, F., et al., 2000*).

Las enzimas que se emplean en dicha reacción se denominan lipasas. Algunas de las lipasas más utilizadas son la *Candida*, *Penicillium* y las *Pseudomonas*.

La transesterificación enzimática es insensible al contenido de agua y ácidos grasos libres, requiere menos etapas, consume menos energía y genera menos agua de desecho (*Fjerbaek, L., 2009*). Debido a ello la eliminación de la glicerina se produce fácilmente.

Una de las desventajas es el coste de producción de un catalizador enzimático puesto que es mayor que uno alcalino, como también la susceptibilidad a la contaminación del producto con la enzima residual.

Transesterificación por ultrasonidos

Consiste en una onda sonora cuya frecuencia supera el límite perceptible por el oído humano. Se considera ultrasonido aquel que supera los 20 kHz. Una radiación de baja frecuencia puede usarse para producir emulsiones y también puede ser útil para aumentar la velocidad de reacción de transesterificación, ya que proporcionan energía mecánica para la mezcla y la energía de activación necesaria para comenzar la reacción (Kuramochi, H., et al., 2008).

Los tiempos de reacción son los más cortos y con menor consumo de energía que el método convencional de agitación mecánica (Dinis A. C., et al., 2012).

Transesterificación por supercrítica

La transesterificación no catalítica en condiciones supercríticas consiste en llevar las materias primas a las condiciones críticas de presión y temperatura si emplear catalizador.

La reacción dura minutos en comparación con la transesterificación convencional que dura horas. En condiciones supercríticas, la mezcla se convierte en una fase única y homogénea, lo que acelera la reacción, ya que no hay intercambio de masa en la interfase, que limita la velocidad de reacción. Asimismo, la presencia de agua en la reacción no afecta el rendimiento de los ésteres de metilo en la transesterificación supercrítica.

Una de las desventajas es el alto coste del aparato debido a la alta temperatura y presión, que hace que no sea viable a gran escala.

2.4. Biodiesel

Se denomina biodiesel a aquel biocombustible renovable derivado de aceites vegetales o grasas animales que puede ser utilizado como sustituto o aditivo del diésel convencional. Su uso representa una excelente opción desde el punto de vista ecológico al reducir las emisiones de dióxido de carbono y la dependencia de fuentes de energía no renovables.

El biodiesel fue el primer combustible en ser usado cuando Rudolf Diésel presentó en Augsburgo, Alemania el 10 de agosto de 1893. En la Exposición Mundial de París en

1900, Diésel presento un motor funcionando con aceite de maní. Siendo un visionario, él vaticinó que “el uso de los aceites vegetales puede parecer insignificante hoy, pero estos aceites se pueden volver, en el transcurso del tiempo, tan importantes como los productos del petróleo y la brea del presente”.

La era moderna del biodiesel se iniciaría con posterioridad a la crisis producida por el aumento del precio del petróleo en el año 1973, desde dicha época se ha venido intentando el uso de biodiesel a partir de diversas fuentes.

A partir de 1997 con la firma del Protocolo de Kioto de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático y su posterior ratificación en febrero de 2005, los esfuerzos para su desarrollo y su uso se han intensificado (*Calvo B. E., 2006*).

2.4.1. Marco regulatorio

El biodiesel para su comercialización debe cumplir ciertas especificaciones y propiedades en las que se pueda garantizar la calidad del producto.

Varios países alrededor del mundo han impuesto especificaciones en la comercialización del biodiesel para su correcto control, las más conocidas son las normas ASTM D 6751 en EE.UU y EN 14214 en Europa.

Las diferencias entre ellas no sólo incluyen los estándares de calidad considerados y los valores límites aplicados a cada uno de ellos, sino también los métodos de medida, que en algunos casos puede ser técnicas similares, emplean procedimientos distintos que implican una difícil comparación entre los valores límites estándares.

La norma europea EN 14214 presenta un mayor nivel de exigencia en calidad del biodiesel frente a la norma estadounidense ASTM D 6751, principalmente en los valores fijados para la acidez, estabilidad a la oxidación, número de cetano y contenido en ciertos subproductos de la reacción de transesterificación. Ello es debido a que la norma europea contempla el uso del biodiesel puro en ciertos motores acondicionados y la norma estadounidense solo admite el uso del biodiesel aditivado con el diésel convencional.

A continuación, se muestra en la Tabla 2.10 una comparativa de las distintas propiedades del biodiesel según el tipo de aceite utilizado.

Tabla 2.10: Propiedades de biodiesel de diferentes orígenes (Norma ASTM)					
Tipo de biodiesel	Viscosidad a 40°C mm²/s	Densidad a 21°C g/cm³	Número cetano	Punto Nube °C	Flash Point
Diesel	2,0-4,5	0,82-0,86	51	-18	-
Soja	3,05-4,08	0,884	45-54	-2 a 2	178
Colza	3,50-5,00	0,87-0,90	49-62	-2 a -1	155
Girasol	4,20-4,40	0,880	59,7	1	183
Palma	4,30-6,30	0,918	62	13	164
Jatropha	3,5-5,0	0,881	50-58	4	164
Sebo	4,57-4,73	0,877	58	12-15	150
UCO	4,25-4,63	0,873	50-52	9	110-166

2.4.1.1. Normativa Española

España, como país miembro de la Unión Europea, debe cumplir con los compromisos aprobados sobre las energías renovables, cuyo objetivo vinculante es alcanzar el 20% en el consumo de renovables para el año 2020. De éste porcentaje se extrae como objetivo para los biocombustibles un 12% (APPA, 2016).

La normativa que se exige cumplir para el uso de los biocombustibles en territorio español viene recogida en el Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, que asimismo exige el cumplimiento de la norma UNE EN 14214 a excepción del límite del índice de yodo que cambia de 120 a 140.

2.4.1.2. Normativa Europea

En la Tabla 2.11 se exponen las especificaciones fijadas por la norma EN 14214:

Tabla 2.11: Parámetros de calidad del biodiesel establecidos por la Norma UNE EN 14214 (Sitilonga A.S. et al.,2013)

Norma UNE EN 14214 que establece los parámetros de calidad del biodiesel				
Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo	Norma test
Contenido en Éster	%(w/w)	96,5	-	UNE EN 14103
Densidad a 15°C	Kg/m ³	860	900	UNE EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	UNE EN ISO 3104 ISO 3105
Punto de inflamación	°C	120	-	UNE EN ISO 3679 ISO 27140
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	UNE EN ISO 20846 UNE EN ISO 20884
Residuo Carbonoso	%(w/w)	-	0,3	UNE EN ISO 10370
Número de cetano	-	51	-	UNE EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	%(w/w)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	UNE EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	UNE EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	Grado de corrosión	-	1	UNE EN ISO 2160
Estabilidad de oxidación, 110°C	h	6	-	UNE EN 14112 UNE EN 15751
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	UNE EN 14104
Índice de yodo	g Yodo/100g	-	120	UNE EN 14111
Metil éster linoleico	%(w/w)	-	12	UNE EN 14103
Metiléster poliinsaturado	%(w/w)	-	1	UNE EN 14103
Contenido en metanol	%(w/w)	-	0,2	UNE EN 14110
Contenido en monoglicéridos	%(w/w)	-	0,8	UNE EN 14105
Contenido en diglicéridos	%(w/w)	-	0,2	UNE EN 14105
Contenido en triglicéridos	%(w/w)	-	0,2	UNE EN 14105
Glicerol libre	%(w/w)	-	0,02	UNE EN 14105 UNE EN 14106
Glicerol total	%(w/w)	-	0,25	UNE EN 14105
Metales del grupo I (Na + K)	mg/kg	-	5	UNE EN 14108 UNE EN 14109 UNE EN 14538
Metales del grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	-	5	UNE EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10	UNE EN 116

2.4.1.3. Especificaciones UNE EN 14214

A continuación, se describirán brevemente algunos de los parámetros especificados en la norma UNE EN 14214:

-Contenido en éster

Es uno de los parámetros más importantes a la hora de ver si la transesterificación de ha llevado a cabo de manera óptima, un valor bajo indica que la reacción ha sido incompleta.

-Densidad

Influye en la atomización del combustible en la cámara de combustión, ya que una densidad alta contribuye a una mala vaporización y a la combustión incompleta.

-Viscosidad

Se define como la resistencia del líquido a fluir y es una medida de la fricción interna entre las moléculas, afecta a la atomización del combustible en la cámara de combustión y tienen como consecuencia la formación de depósitos en el motor. Valores muy bajos provocan fugas en la bomba de inyección y valores altos generan problemas de atomización del combustible.

-Punto de inflamación

Es una medida de la tendencia de una muestra para formar mezclas inflamables con aire en condiciones controladas de laboratorio. Dicho parámetro se debe considerar para asegurar la seguridad en el transporte, manipulación y almacenamiento del biocombustible. Un biodiesel con alto punto de inflamación puede causar depósitos de carbón en la cámara de combustión.

-Contenido en azufre

Su presencia contribuye al desgaste del motor y a la aparición de depósitos, además de contaminar el medioambiente.

-Residuo carbonoso

Indica la tendencia a la coquización del biodiesel, cuanto mayor sea este valor mayor repercutirá en la vida del motor.

-Número de cetano

El número de cetano guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de la ignición. Se considera un buen número de cetano cuando se logra una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Dicho número depende principalmente del aceite vegetal de origen, a medida que las cadenas de los ácidos grasos son más largas, es decir, contienen mayor número de carbonos y contenido de esteres saturados, mayor será el número de cetano.

-Contenido en cenizas sulfatadas

Parámetro que mide la cantidad de residuos que quedan después de someter a un calentamiento y tratamiento con ácido sulfúrico al combustible. Estos residuos generan obstrucciones en los filtros de los motores, por sustancias presentes en el biodiesel (jabones metálicos solubles, catalizadores no eliminados...)

-Contenido en agua

En el proceso de obtención del biodiesel, se emplea agua que al final de la etapa de purificación puede quedar residual. Debido a que los ésteres son más higroscópicos que los combustibles derivados del petróleo, durante su almacenamiento puede absorber más agua. La presencia de agua libre promueve el crecimiento de microorganismos que degradan el biodiesel, pueden producir corrosión en el motor o reaccionar con glicéridos para producir jabones y glicerina.

-Contaminación total

Informa del contenido en impurezas del biodiesel, las cuales proceden de la materia prima de partida.

-Corrosión en lámina de cobre

Consiste en un ensayo que indica el efecto corrosivo del biocombustible en piezas de cobre o aleaciones de cobre. Ello es debido a la presencia de compuestos corrosivos o ácidos en el biodiesel.

-Estabilidad a la oxidación a 110°C

Parámetro que aporta información de la degradación del biocombustible mediante una oxidación acelerada. Depende de la materia prima de partida y del proceso de producción del biodiesel (si quedan restos de aire, trazas de metales, peróxidos y ácidos grasos). Se mide por el periodo de inducción y un valor inferior a 6 no aseguraría la estabilidad del biodiesel para su correcto almacenamiento y distribución.

-Índice de acidez

Es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. El índice de acidez depende de la materia prima de partida y del proceso de producción. Un valor elevado provoca corrosión en partes del motor y aumento en la velocidad de degradación del biodiesel.

-Índice de yodo

Cuantifica el grado de insaturación. Cuanto mayor sea este parámetro mayor será el contenido en insaturaciones presentes en el biodiesel.

-Metil éster linoleico

Está relacionado con el valor del índice de yodo. Cuanto mayor sea este parámetro menor estabilidad tendrá el biodiesel.

-Metil éster poliinsaturado

Un valor elevado de este parámetro, da lugar a polímeros que crean depósitos a altas temperaturas.

-Contenido en metanol

Este parámetro depende del proceso de obtención del biodiesel. Los restos de metanol provocan una disminución del punto de inflamación y corrosión metálica.

-Contenido en Monoglicéridos y Diglicéridos

Están relacionados con el proceso de transesterificación, un alto contenido de estas sustancias indica una reacción incompleta y puede provocar depósitos en los inyectores y la colmatación de los filtros.

-Contenido en Triglicéridos

Un alto contenido en estas sustancias indica una reacción de transesterificación incompleta y pueden provocar un aumento de la viscosidad del biodiesel y la formación de depósitos en las válvulas y cilindros.

-Glicerol libre

Está relacionado con el mal lavado del biodiesel. Su presencia genera depósitos en el inyector y colmatación de filtros.

-Glicerol total

Valor obtenido de la suma de glicerol libre, mono-, di-, y triglicéridos presentes en el biodiesel. Cuanto más bajo sea dicho valor, más alta ha sido la conversión de la reacción.

-Contenido en metales del grupo I y II

La presencia de metales depende del proceso de producción. El contenido en sodio y potasio indica que el biodiesel contiene restos de catalizador. Los metales calcio y magnesio indican la presencia de jabones insolubles. Los metales en el biodiesel producen un aumento de los residuos carbonosos y las cenizas, generando depósitos.

-Contenido en fósforo

Este elemento viene de la materia prima o de los lavados con agua acidulada. Valores muy altos generan residuos carbonosos y cenizas provocando problemas en el motor.

2.4.2. Ventajas y desventajas del biodiesel

La obtención y el uso del biodiesel trae ventajas innumerables, así como desventajas, entre las que destacan:

Ventajas

- Disminución en emisiones contaminantes

La utilización de este biocombustible presenta ventajas medioambientales, ya que usándolo puro se logra la reducción del 90% de hidrocarburos (HC) y una reducción del 75-90% en hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Reduce las emisiones de CO₂

y SO₂, de material particulado, metales pesados, CO y compuestos orgánicos volátiles (*Kumar, D., et al., 2010*).

-Compatibilidad y seguridad

Además de provenir de una fuente renovable, puede ser almacenado en los mismos lugares donde se almacena el diésel derivado del petróleo, sin necesidad de realizar cambios en las infraestructuras. Es un combustible más seguro y fácil de manipular debido a su alto punto de ignición si lo comparamos con el diésel convencional (*Van Gerpen, J., 2005*).

-Lubricidad

El contenido de oxígeno del biodiesel mejora el proceso de combustión y disminuye su potencial de oxidación. La eficiencia de combustión es mayor que en el diésel debido al aumento de homogeneidad de la mezcla oxígeno-combustible durante la combustión. El biodiesel al no contener azufre y ser mejor lubricante puede extender la vida útil de los motores (*Agarwal, A.K., 2007*).

-Biodegradabilidad y toxicidad

El biodiesel es no tóxico y se degrada 4 veces más rápido que el diésel convencional. Su contenido de oxígeno mejora el proceso de degradación (*Demirbas, A., 2007*).

Desventajas

-Mayor viscosidad

El biodiesel tiene una viscosidad mayor que el diésel, por tanto, pueden existir problemas de pérdidas de flujo por los filtros e inyectores (*Demirbas, A., 2007*).

-Desempeño mecánico

El poder calorífico del biodiesel es menor. El calor de combustión se reduce un 12% debido a la presencia de oxígeno dentro de la molécula, lo que disminuye el par y la potencia en un 10%. Tal disminución repercute en un mayor consumo de combustible para lograr el mismo desempeño que al utilizar el diésel convencional (*Agarwal, A.K., 2007*).

-Emisiones NO_x

El biodiesel puede aumentar o disminuir los NO_x dependiendo del origen del aceite utilizado para obtener el biodiesel. Un mayor grado de insaturaciones en el aceite de origen producen mayores emisiones de NO_x (*Castro, P., et al., 2007*).

-Comportamiento a bajas temperaturas

El comportamiento del biodiesel a bajas temperaturas es errático, ello es debido a que los glicéridos saturados producen cristalizaciones a temperaturas relativamente bajas y aumentan el punto de nube y el punto de obstrucción por filtros fríos (*Benjumea P., et al., 2008*).

-Dilución del lubricante

El biodiesel tiende a disolver más fácilmente el lubricante (aceite del motor) que el diésel convencional. La dilución que se produce hace que la viscosidad disminuya en las primeras etapas y en las etapas posteriores se produce la oxidación del lubricante, por la presencia de dobles enlaces en su estructura. (*The biodiesel Handbook, 2005*).

Es recomendable utilizar un lubricante con capacidad dispersante superior a la utilizada con el diésel, o cambiar el aceite en periodos más cortos de tiempo.

-Problemas de corrosión

El biodiesel puro deteriora algunos materiales como pueden ser las pinturas, plásticos, gomas, etc. Es por eso que las juntas de nitrilo en contacto con el biodiesel se disuelven, y deben ser sustituidas por las de vitón, teflón u otros materiales más resistentes. Al igual que las pinturas en los depósitos deben ser sustituidas por acrílicas (*Diaz, M.A.L., 2005*).

-Estabilidad a la oxidación

Si el aceite de origen del biodiesel tenía alta concentración de ácido linolenico o ácidos insaturados, presentará problemas de estabilidad a la oxidación debido a los dobles enlaces y oxígeno en su molécula. Esto es importante cuando se va a almacenar el biodiesel, ya que la presencia de cobre, cinc, plomo o alguna combinación de estos afectaría de manera significativa a la estabilidad y formaría una gran cantidad de

sedimentos, depósitos en los inyectores y colmatación de filtros (*Mittelbach, M., et al., 2003*).

-Precio

El coste del biodiesel supera el del diésel convencional es 1,5 o 3 veces mayor en los países desarrollados. La competitividad del biodiesel depende de las políticas de cada gobierno, ayudas al desarrollo y exención de impuestos, ya que sin ellas no sería factible económicamente. (*Biodiesel, perspectivas de futuro en España, 2006*).



III. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente proyecto de investigación es estudiar la influencia de los diferentes parámetros de un cultivo energético de *Jatropha Curcas* regado con agua desalada y con dosis de riego del 100%, como el origen, tipo de suelo y riego, y conocer cómo afectan tanto a la calidad como a la producción de aceite y biodiesel obtenidos.

Para cumplir con este objetivo principal se desarrollarán los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de las variables de cultivo seleccionadas sobre el rendimiento y producción tanto del aceite extraído como del biocombustible obtenido a partir de este aceite.
- Estudiar la influencia de las variables de cultivo sobre la calidad tanto del aceite extraído como del biocombustible obtenido a partir de este aceite, tomando en cuenta para el caso del biocombustible los requisitos establecidos por la norma UNE-EN 14214, en cuanto a las propiedades como viscosidad, densidad, índice de acidez y contenido en FAME's.
- En base a los resultados obtenidos de los apartados anteriores, determinar el cultivo óptimo para unas condiciones de extracción y reacción fijas.



IV. TÉCNICA EXPERIMENTAL

A continuación, se describe la técnica experimental que se ha empleado en el desarrollo de la investigación, así como los equipos utilizados, el material de laboratorio y reactivos implicados, y las técnicas de análisis aplicadas en la caracterización de los productos obtenidos. En la Figura 4.1, se muestra un diagrama general de toda la técnica experimental que se ha llevado a cabo, desde la materia prima hasta el producto final.

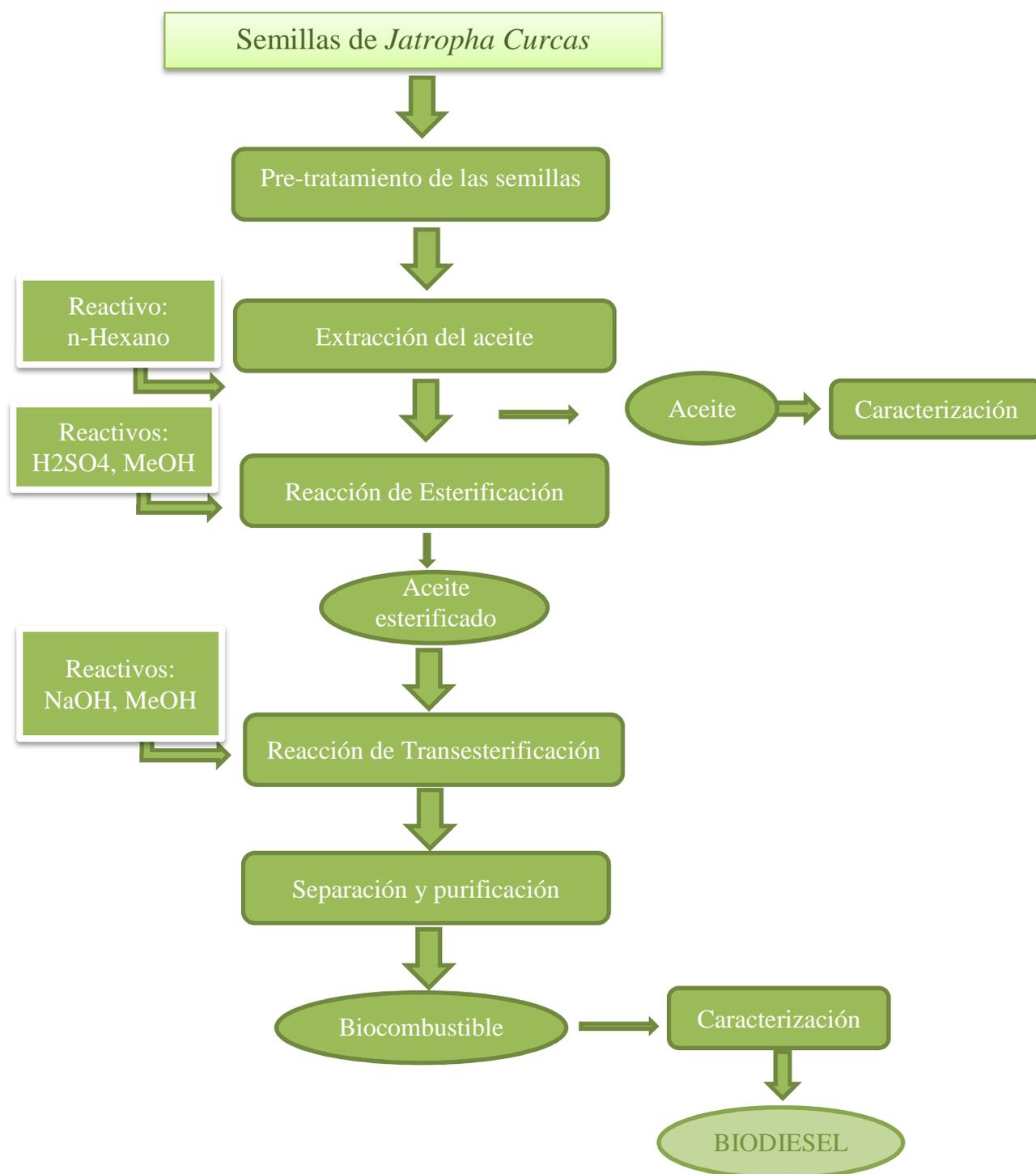


Figura 4.1.- Diagrama del proceso para la obtención de biodiesel a partir de *Jatropha*.

Todas las condiciones y procedimientos experimentales para la obtención tanto del aceite como del biocombustible, se han tomado de los estudios y ensayos previos del grupo de investigación de Catálisis Heterogénea (CaHe) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología farmacéutica de la Universidad de La Laguna. Para la caracterización del aceite y del biocombustible, se realizan los procedimientos experimentales según los métodos de ensayo de la norma UNE-EN-14214.

4.1. Materia prima

La materia prima de la cual se va a obtener el biodiesel son semillas de *Jatropha Curcas*, dichas semillas proceden de un cultivo energético experimental ubicado en la isla de Fuerteventura. Existe una variedad de 32 especies en cuyo cultivo influyen diferentes variables. Las variables de cultivo son: tipo de suelo, origen, agua, riego y dosis de riego. En la Figura 4.2 se muestra el esquema de las variables.



Figura 4.2.- Variables de cultivo de las semillas

*ETP: Evapotranspiración, es decir, se riega con una dosis correspondiente al 75% o 100% de la máxima cantidad de agua que puede evaporarse, desde un suelo completamente cubierto de vegetación, que se desarrolla sin limitaciones en disponibilidad de agua.

Para el presente estudio se han escogido las variables que se muestran en la Tabla 4.1 con su respectiva nomenclatura.

Tabla 4.1: Variables de cultivo		
Origen	Cabo verde (CV)	Brasil (B)
Suelo	Gavia (G)	Fondo de barranco (P)
Agua	Desalada	
Riego	Enterrado	Superficial
Dosis	100% de ETP	
Periodo de cosecha	2014/2015	

Como podemos observar en la tabla anterior para este estudio se han utilizado semillas de origen Cabo Verde (CV) y Brasil (B), cultivadas en dos tipos de suelo: Fondo de Barranco (P) y Gavia (G), regadas con agua desalada, con dos tipos de riego: superficial (S) y enterrado (E), y con una dosis del 100% de ETP. En la Tabla 4.2 se muestran las semillas escogidas para este estudio, así como sus condiciones de cultivo y la nomenclatura empleada en cada caso.

Tabla 4.2: Variables de cultivo y denominación			
Origen	Suelo	Riego y dosis	Nomenclatura
Cabo Verde	Suelo G	Superficial 100%	CVGS
		Enterrado 100%	CVGE
	Suelo P	Superficial 100%	CVPS
		Enterrado 100%	CVPE
Brasil	Suelo G	Superficial 100%	BGS
		Enterrado 100%	BGE
	Suelo P	Superficial 100%	BPS
		Enterrado 100%	BPE

4.2. Pre-tratamiento de la semilla

A la materia prima que se va a utilizar se le realiza un tratamiento previo que consiste en el pelado, triturado y secado de las semillas, para posteriormente preparar el cartucho con las semillas pre-tratadas dentro, con este pre-tratamiento se logra aumentar el rendimiento de la siguiente etapa, la extracción del aceite de las semillas, debido a que, si la extracción se realiza con la semilla pelada (sin cáscara) se favorece la extracción del aceite un 20%.

Para comenzar se pesan aproximadamente 300 gramos de semillas con su cáscara en un vaso de precipitado de vidrio tarado previamente. En la Figura 4.3 se muestra una fotografía de las semillas con su cáscara.



Figura 4.3.- Semillas de Jatropha sin pelar.

Posteriormente se pelan con la ayuda de un mazo, obteniéndose la semilla blanca que es la que se tritura. Se pesan las semillas blancas y las cáscaras, éstas últimas se conservan para estudios en paralelo a la presente investigación.

Las semillas blancas se trituran en una “Molinex”, desde la cual se trasvasará la semilla triturada a un vaso de precipitado de vidrio de 2000 ml, con mucho cuidado para evitar al máximo posible pérdidas de la semilla.

En la Figura 4.4 se pueden observar las semillas con cáscara y sin cáscaras, y el tipo de mazo utilizado para el pelado de las mismas, también se muestra la semilla triturada dentro de la “Molinex” antes de su trasvase al vaso de precipitado.

Después del triturado, las semillas se colocan en la estufa durante 24 horas a 40°C para eliminar la mayor cantidad de agua, evitando así que pase a la etapa de extracción.



Figura 4.4.- Semillas pelada/ Semillas trituradas.

Pasadas las 24 horas la semilla triturada se pasa a un cartucho. El cartucho es preparado previamente con papel de filtro con el fin de que en la etapa de extracción la semilla no pase al hexano. En la Figura 4.5 se muestra la estufa utilizada para el secado de las semillas trituradas y el cartucho en el que se vierten las semillas posteriormente.



Figura 4.5.- Estufa/ Semillas en la estufa a 40 °C/ Cartucho.

En el caso de que la extracción no se realice de forma inmediata a la preparación del cartucho, éste es colocado en un desecador para que no absorba la humedad del ambiente.

4.3. Extracción del aceite.

4.3.1. Extracción

El método de extracción que se utiliza es el de extracción con solvente mediante un equipo Soxhlet, el cual consiste en, un balón en contacto con una manta calefactora conectado a su extremo inferior y un serpentín de condensación conectado a una toma de agua fría acoplado a su extremo superior (Figura 4.6).



Figura 4.6.-Dispositivo de extracción de aceite.

Para comenzar con la extracción se introduce el cartucho en el interior del cuerpo Soxhlet. El cartucho debe estar cerrado para impedir que la semilla pase a la mezcla que se producirá de aceite y hexano en el balón.

Seguidamente se introducen por la parte superior del cuerpo extractor 1500 ml del solvente, en este caso hexano, y al acabar de añadir el solvente se conecta el serpentín, se debe asegurar que la toma de agua fría este abierta y tenga un caudal constante, así como que todas las uniones tengan una ligera película de grasa para evitar pérdidas o que las partes se queden pegadas y se rompa el vidrio. Finalmente se enciende la manta calefactora para que vaya aumentando su temperatura poco a poco hasta la temperatura de reflujo del hexano.

El proceso de extracción dura aproximadamente 7 horas, que es el tiempo necesario para que el hexano arrastre la mayor cantidad del aceite que contienen las semillas. En la Figura 4.7 se muestra la mezcla de aceite y hexano obtenida en la extracción.

Al finalizar el proceso de extracción el cartucho se retira y se vuelve a meter en la estufa durante 24 horas, pero esta vez a 60 °C.



Figura 4.7.- Balón con mezcla de aceite y hexano.

4.3.2. Filtrado y recuperación del hexano

Una vez finalizado el proceso de extracción, se filtra al vacío la mezcla de aceite y hexano que queda en el balón. Para ello se hace uso de un matraz Kitasato de 500 ml, conectado a un embudo Buschner con un papel de filtro de vidrio. El filtrado tiene como objeto la eliminación de partículas de semilla que hayan podido escapar del cartucho al solvente. La mezcla filtrada se trasvasa a otro balón previamente pesado (Figura 4.8).



Figura 4.8.- Dispositivo de filtración a vacío/ Balón con mezcla de aceite y hexano filtrado.

Finalmente se procede a separar el aceite del Hexano, mediante la recuperación de éste último. Para ello se vuelve a montar el sistema de extracción nuevamente, ahora sin el cartucho, pero en este caso no dejamos que el hexano vuelva a bajar al balón.

El hexano de la mezcla es evaporado debido al calor que desprende la manta calefactora, de este modo asciende por el cuerpo extractor hasta entrar en contacto con el serpentín, produciéndose la condensación del hexano en el cuerpo extractor. Se retira

el hexano del Soxhlet antes de que se produzca el sifón y vuelva a bajar el hexano al balón. De esta forma se va procediendo hasta que no se pueda recuperar más solvente.

Cuando termina la recuperación del hexano, se desmonta el sistema de extracción y se introduce en el balón, con el aceite y los restos que puedan quedar de solvente, una corriente de nitrógeno a 65 °C que elimina los restos del solvente. Para asegurar que el balón solo contiene aceite, se determina el peso de éste en intervalos de 15 min, hasta que el peso sea constante lo que asegura que el aceite esté libre de hexano.

En la Figura 4.9 se muestra el dispositivo para la recuperación del hexano que contiene la mezcla obtenida en la extracción, así como también el aceite obtenido finalmente tras la recuperación del hexano.



Figura 4.9.- Dispositivo de recuperación de hexano/ Balón con aceite de Jatropha extraído.

Finalmente se trasvasa el aceite del balón a una botella de cristal de topacio (Figura 4.10), debidamente identificada, y se almacena en la nevera. A todas las semillas a estudiar se le extrajo el aceite bajo las mismas condiciones.



Figura 4.10.-Aceite extraído envasado y etiquetado.

4.3.3. Caracterización del aceite

Una vez extraído el aceite se procede a caracterizarlo, para lo cual se siguen los métodos de ensayo de la norma UNE-EN 14214, para la medida del índice de acidez, la densidad a 40 °C, la viscosidad dinámica a 40 °C y la viscosidad cinemática a 40 °C.

4.3.3.1. Índice de acidez.

Para medir el índice de acidez se usa un valorador automático, el “Metrohm modelo Tritino 794”, el cual se puede observar en la Figura 4.11. Dicho valorador automático da directamente el valor en miligramos de KOH por gramo de muestra (mg KOH/g) como se especifica en la norma UNE EN 14104.



Figura 4.11.- Valorador automático para el índice de acidez (Metrohm modelo Titrino 794)..

La valoración se realiza pesando 1,25 gramos de aceite en un vaso de precipitado de vidrio de 50 ml. A la muestra de aceite se le adicionan 25 ml de una disolución 1:1 de éter dietílico y etanol al 95%. Se introduce un agitador magnético al vaso de precipitado, para favorecer la mezcla, luego se coloca el vaso en el instrumento de medida para colocar en su interior el electrodo y el dosificador del valorante.

Para comenzar a medir se selecciona el método, en nuestro caso “medida de acidez”, se introduce el nombre de la muestra y su peso, y a continuación el instrumento realiza la

medida de manera automática imprimiendo los resultados de la misma forma cuando termina.

Tanto al finalizar la medida como al inicio de ésta, el instrumental se tiene que limpiar con etanol y secar con una servilleta, teniendo cuidado siempre al limpiar el electrodo de que no se desplace el émbolo y salga la disolución de su interior.

4.3.3.2. Densidad a 40 °C.

La densidad se mide mediante un densímetro digital portátil, “Mettler Toledo” modelo Densito 30 PX (Figura 4.12). El instrumento da valores en unidades de gramos por centímetro cúbico (g/cm^3).



Figura 4.12.- Densímetro digital portátil.

Al comenzar y terminar con cada medida se debe limpiar el densímetro con etanol, para ello se usan dos vasos de precipitado, uno para el etanol y el otro para expulsar el etanol y los restos de muestra que puedan haber quedado dentro del densímetro.

Primero se succiona, accionando el gatillo interior del medidor, el etanol puro del vaso de precipitado y luego se expulsa, accionando el gatillo superior, en el vaso para desechos. Dicho procedimiento se realiza al menos 3 veces hasta que se visualiza que el líquido que se expulsa del densímetro esté limpio.

Para medir la densidad, se introduce la muestra en un baño termostático, en el cuál el agua se encuentre aproximadamente a 45 °C. A continuación, se succiona la muestra y se espera a que el valor de densidad corresponda con la temperatura a la que se quiere medir la misma, anotando luego el valor. Este procedimiento se hace como mínimo 3 veces para cada muestra.

4.3.3.3. Viscosidad dinámica a 40 °C.

La viscosidad se mide mediante un viscosímetro rotacional, Visco Star plus L, de forma automática.

En la Figura 4.13 se muestra el viscosímetro utilizado en la medida de la viscosidad dinámica, así como el husillo y la camisa calefactora empleada para ello.

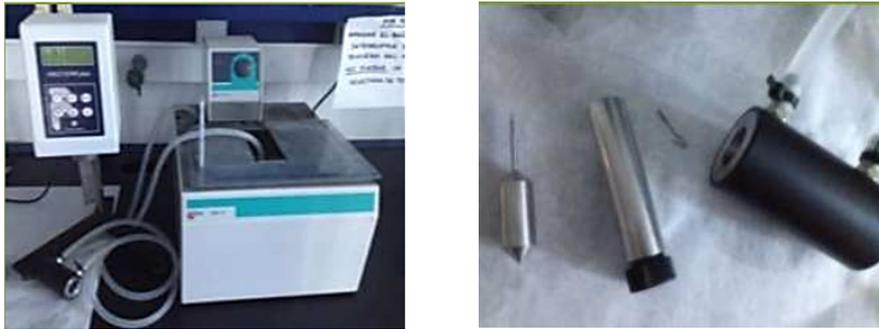


Figura 4.13.- Viscosímetro Visco Star y baño termostático/ Husillo y camisa calefactora.

Antes de comenzar la medida se debe encender el baño para que la temperatura del agua de recirculación esté a 40 °C y así caliente a dicha temperatura el aceite.

A continuación, se introduce el aceite en la celda hasta aproximadamente llenar la mitad de éste, luego se hace pasar la celda por el interior de la camisa calefactora, se introduce el husillo TL5 y se sujeta la camisa calefactora al instrumento de medida mediante un tornillo.

Se enciende el equipo, se selecciona en el programa específico de medida para el usillo TL5, la velocidad de giro y se espera aproximadamente 15 minutos hasta que el valor final de la medida se estabilice para tomar el dato, en cP.

4.3.3.4. Viscosidad cinemática a 40 °C.

La viscosidad cinemática se obtiene de la ecuación:

$$v(cSt) = \frac{\eta}{\rho} \quad [4.1]$$

Donde η es la viscosidad dinámica en cP y ρ es la densidad en g/cm^3 , ambos datos a 40 °C y medidos experimentalmente.

4.4. Obtención de Biodiesel.

Una vez extraído y caracterizado el aceite de *Jatropha Curcas*, se procede a la obtención de biodiesel a partir de cada aceite extraído bajo las mismas condiciones de reacción. El biodiesel se obtiene mediante una reacción de transesterificación catalítica homogénea básica con metanol, pero debido a que el aceite de *Jatropha Curcas* tiene una gran cantidad de ácidos grasos libres (FFA), este se somete a un tratamiento previo. Este tratamiento es una reacción de esterificación que se describirá a continuación.

4.4.1. Reacción de esterificación.

La reacción de esterificación tiene como fin la disminución del contenido de ácidos grasos libres (FFA) a un límite inferior del 1%. Se trata de una reacción catalítica ácida con metanol, para convertir la mayor parte de los FFA en ésteres.

Las condiciones de reacción para la esterificación se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Condiciones de Reacción para la Esterificación		
Relación molar Metanol/Aceite		7/1
Catalizador		1% H ₂ SO ₄
Temperatura		60 °C
Tiempo duración de la reacción		90 min

Antes de comenzar se enciende el baño para que el agua alcance la temperatura deseada en este caso 60 °C. A continuación, se introducen aproximadamente 40 g de aceite en la base del reactor, se pone la junta para evitar fugas y se coloca la varilla de agitación por la boca central de la tapa del reactor. Se cierra el reactor con su acople de seguridad y se colocan las tapas de las boquillas del reactor a excepción de una en la cual irá el condensador de serpentín.

Una vez montado el reactor, se introduce en el baño a 60 °C y se conecta la varilla al agitador mecánico con un valor de agitación de 300-400 rpm (Figura 4.14).

Cuando el sistema alcanza la temperatura de reacción se introduce la mezcla de H_2SO_4 y metanol preparada previamente. Dicha mezcla se prepara en relación estequiométrica respecto a las condiciones de reacción. Al introducirla al reactor se comienza a contar el tiempo de reacción.



Figura 4.14.- Sistema de reacción para la esterificación.

Cuando finaliza el tiempo de reacción se desmonta la instalación y se trasvasa la mezcla de reacción a un embudo de decantación. En el embudo de decantación la mezcla se separa al pasar de 24 a 48 horas aproximadamente, quedando el aceite esterificado en la parte inferior y una mezcla de reactivos y otras sustancias en la parte superior, ello sucede debido a la diferencia de densidades y acción de la gravedad.

En la Figura 4.14 se muestra un ejemplo de cómo debe montarse el reactor y el sistema de reacción para la esterificación, así como todo el instrumental colocado para comenzar la reacción.

Antes de comenzar con la siguiente etapa, (reacción de transesterificación), se separan las fases y se mide el índice de acidez del aceite esterificado (fase inferior), con el fin de comprobar que el número de FFA haya disminuido. El decantador con las fases en proceso de separación se muestra en la Figura 4.15.



Figura 4.15.- Decantación del aceite esterificado.

Antes de tomar la muestra para medir el índice de acidez se deben dejar escapar 2 o 3 gotas que pueden contener restos de la otra capa con ácido sulfúrico, evitando así su influencia en la medida de la acidez.

4.4.2. Reacción de transesterificación.

Tras haber comprobado que el número de FFA ha disminuido se procede a realizar la reacción de transesterificación a todos los aceites esterificados bajo las mismas condiciones de reacción.

El aceite esterificado se vierte en la base del reactor, se monta nuevamente la instalación de manera análoga a la reacción de esterificación, pero para este caso utilizamos diferentes condiciones de reacción, que se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Condiciones de Reacción para la Transesterificación	
Relación molar Metanol/Aceite	6/1
Catalizador	0,5% NaOH
Temperatura	65 °C
Tiempo duración de la reacción	120 min

En la Figura 4.16 se puede observar un ejemplo de cómo debe montarse el reactor y el sistema de reacción para la transesterificación con todo su instrumental colocado para comenzar la reacción.



Figura 4.16.- Sistema de reacción para la transesterificación.

Los reactivos se preparan a la vez que el aceite va alcanzando la temperatura de reacción. Para esto, se introduce en un vaso de precipitado la cantidad de NaOH necesaria y a continuación el metanol, para facilitar la formación de metóxido de sodio CH_3ONa , se calienta y remueve la mezcla para ayudar a disolver el NaOH completamente. Una vez preparados los reactivos se procede de igual manera que en la reacción de esterificación.

Cuando finaliza la reacción se trasvasa la mezcla de productos de reacción a un embudo de decantación, en el cual habrá nuevamente una diferenciación de fases debido a la acción de la gravedad y las densidades, en la capa superior quedará el biocombustible y en la parte inferior el subproducto de la reacción, la glicerina. Las capas quedarán claramente separadas una vez transcurridos 24-48 horas aproximadamente (Figura 4.17).



Figura 4.17.- Productos de la reacción de transesterificación transcurridas 24 horas, la capa inferior es glicerina y la capa superior es biocombustible.

4.4.3. Separación y purificación.

Una vez que las dos capas queden bien diferenciadas se procede a separar la glicerina, que se almacena en un bote de cristal de topacio y puede servir para proyectos paralelos a éste u otras utilidades, del biodiesel que es el objeto de estudio de este proyecto.

Después de separar la glicerina del embudo, queda solamente biocombustible en el interior de éste y se procede a su purificación. En primer lugar se realiza un lavado para eliminar excesos de metanol, residuos de catalizador, posibles formaciones de jabón y ácidos grasos libres que no hayan sido esterificados.

Los lavados consisten en añadir 25 ml de disolución acidulada de H_3PO_4 al 3%, para neutralizar el posible NaOH residual, que haya quedado tras la reacción, y disminuir la posibilidad de formación de emulsiones en los siguientes lavados con agua destilada caliente. Para los lavados con agua destilada caliente se usará el mismo volumen y tienen como fin eliminar las sales de sodio y los jabones residuales. Primero se realizan 5 lavados con la disolución acidulada y después otros 5 lavados con el agua destilada caliente.

En la Figura 4.18 se muestra el decantador con la fase de biocombustible y la fase del lavado cuando se le realiza uno de los lavados con H_3PO_4 y agua caliente.



Figura 4.18.- Lavados con H₃PO₄ al 3% y agua caliente.

Después de realizar los lavados es necesario someter el biocombustible a centrifugación, primero una hora con vacío y a temperatura ambiente y posteriormente dos horas consecutivas con vacío y a 70 °C.

La primera centrifugación es necesaria para eliminar los compuestos parafinicos que se depositan en las paredes del envase o burbujas de agua que hayan quedado de los lavados. La segunda centrifugación tiene como objeto eliminar los restos de metanol.

El dispositivo de centrifugado como el biocombustible ya purificado se pueden observar en la Figura 4.19.



Figura 4.19.- Dispositivo de centrifugado/ Biocombustible purificado.

Finalmente, el biocombustible obtenido tras la purificación es almacenado en envases de cristal de topacio en la nevera a 5 °C debidamente identificado (Figura 4.20).



Figura 4.20.- Biocombustible envasado y etiquetado.

4.4.4. Caracterización del biodiesel.

Una vez obtenido y purificado el biocombustible este es caracterizado midiendo parámetros tales como: índice de acidez, contenido en FAME's, viscosidad a 40 °C y densidad a 15 °C, según los procedimientos experimentales basados en la norma UNE-EN 14214, aquellos biocombustibles que cumplan con la norma UNE-EN-14214, en estas cuatro propiedades, serán caracterizados además midiendo propiedades tales como: Estabilidad, Índice de Iodo y Número de peróxido.

4.4.4.1. Índice de Acidez

Para medir el índice de acidez se procede de la misma forma que para la caracterización del aceite extraído, y descrito en el apartado 4.3.3.1, pero en este caso se toman 5 gramos de muestra de biodiesel debido a que el índice de acidez será menor.

4.4.4.2. Densidad a 40 y 15°C

La densidad se mide del mismo modo que con la caracterización del aceite extraído. En este caso a tratarse de un biocombustible la norma UNE EN 14214, especifica que la densidad ha de ser medida a 15 °C. La medida de la densidad a 40 °C se realiza únicamente para el cálculo posterior de la viscosidad cinemática a 40°C, y se ha descrito su procedimiento anteriormente (Apartado 4.3.3.2). Para la medida de la densidad a 15°C, se procede de manera análoga pero la muestra se introduce en la nevera o en el congelador previamente durante unos minutos hasta que alcance la temperatura deseada de 15°C y posteriormente se procederá a medir la densidad con el densímetro.

4.4.4.3. Medida de la viscosidad

La viscosidad se medirá del mismo modo en el que se midió para la caracterización del aceite extraído, aunque para el biocombustible se ha de ajustar la velocidad de giro a 200 rpm ya que posee una menor viscosidad (apartados 4.3.3.3 y 4.3.3.4).

4.4.4.4. Contenido en FAMES. Cromatografía de gases

Para analizar el contenido en FAMES que posee el biocombustible final se ha usado un cromatógrafo de gases “VARIAN 3900 GC” (Figura 4.21), equipado con un inyector Split-splitless modelo CP-7488, una columna capilar CP-SIL88 para FAMES de 50 cm de longitud y 0.25 mm de diámetro interno y 0.2 μm de espesor de película, un detector de ionización de llama (Flame Ionization Detector, FID). Este ensayo viene normalizado por la norma UNE EN 14103.

Primero se debe preparar el patrón interno, para ello se pesan 100 mg de heptadecanoato metílico en un matraz aforado de 10 ml y se disuelven en heptano hasta alcanzar el aforo.

Las muestras se preparan, añadiendo 50 mg de biocombustible en un vial de cromatografía de 2 ml y se disuelven en 1 ml de patrón interno. Una vez añadido se agita la muestra para homogeneizar la mezcla.

Las muestras se colocan en el carrusel del cromatógrafo y se selecciona el método cromatográfico para comenzar con el análisis. Las condiciones de trabajo del cromatógrafo son las mostradas en la Tabla 4.5.

TABLA 4.5: Condiciones del ensayo de cromatografía de gases. (Manual Cromatógrafo VARIAN 3900 GC)	
Flujo de Helio	1 ml/min
Volumen de inyección	1 μl -inyección en modo Split (20 ml/min)
Temperatura del inyector	250 °C
Condiciones del detector	250 °C
	300 ml de aire/min
	30 ml de Hidrógeno/min
	30 ml de Nitrógeno/min

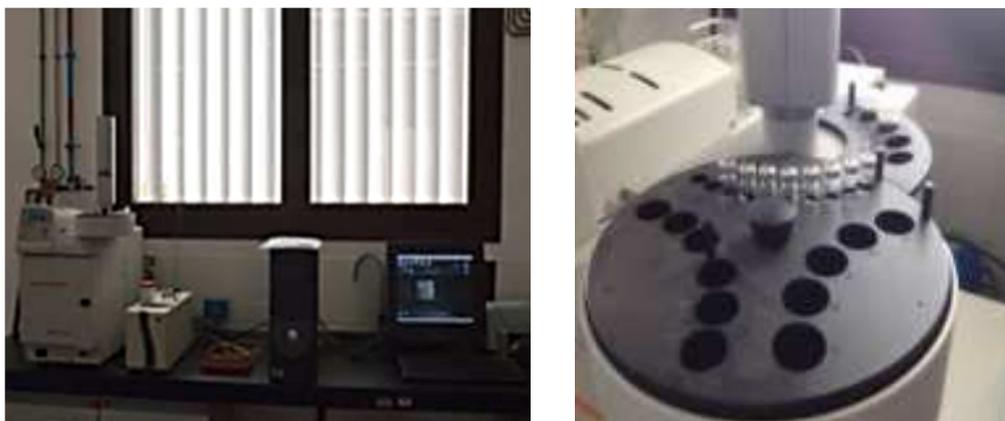


Figura 4.21.- Cromatógrafo de gases/ Inyector.

El programa de temperaturas del horno de la columna se especifica a continuación.

- o Temperatura inicial de 160°C durante 5 minutos.
- o A 4°C/min hasta 180°C.
- o Mantenido en 180°C durante 2 minutos.
- o A 15°C/min hasta 225°C.
- o Mantenido en 225°C durante 12 minutos.
- o A 15°C/min hasta los 240°C.
- o Mantenido en 240°C durante 5 minutos.

El software Star Workstation 6.0 nos muestra los datos en forma de cromatograma mediante el cual se realiza la cuantificación total de los metilésteres por relación de áreas. Se toma como partida el pico del miristato metílico (C₁₄) hasta el éster metílico del ácido nervónico (C_{24:1}), teniendo en cuenta todos los picos entre medio.

4.4.4.5. Estabilidad a la oxidación.

La estabilidad a la oxidación es un análisis al cual se somete la muestra de biocombustible para conocer la estabilidad a la oxidación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos a partir del periodo de inducción.

El análisis consiste en hacer pasar un flujo de aire purificado y seco a través de la muestra, la cual atraviesa previamente un lecho de partículas de gel de sílice. La muestra estará en un vial de reacción sumergido en un baño termostático a 110 °C. El flujo de aire que sale del vial arrastrando compuestos volátiles, formados por la reacción de oxidación, se circula hasta un balón de vidrio con agua destilada con un electrodo que monitorea la conductividad. El electrodo estará conectado a un dispositivo de medida y registro, que determinará el tiempo en el que finaliza el análisis, obteniendo los resultados del tiempo de inducción que representa la estabilidad de la muestra.

La instalación para la medida de la estabilidad, así como el instrumental utilizado se muestran en la Figura 4.22.



Figura 4.22.- Dispositivo de medición de la estabilidad/ Instrumental.

Preparación del material e instalación:

El material debe estar esterilizado y seco para realizar el análisis, para ello el vial de reacción, el balón de vidrio y los tubos de salida y entrada de gases se lavarán al menos tres veces con acetona para eliminar los residuos orgánicos, con agua corriente y con una disolución alcalina diluida de NaOH. Posteriormente se colocará el material en la estufa a una temperatura de 70 °C durante aproximadamente dos horas para su secado.

Cuando transcurra el tiempo, se realizarán tres lavados con agua corriente y a continuación otros tres lavados con agua destilada. Se vuelve a introducir el material en la estufa, pero en este caso a 110 °C y durante una hora.

Para preparar la instalación, previamente se enciende el baño termostático a una temperatura de 110 °C. A continuación, mientras se calienta se procede a la elaboración

de las muestras. Se pesan 3 gramos de biocombustible en el vial de reacción y se miden 50 ml de agua destilada en el balón.

Cuando el baño está a la temperatura indicada anteriormente, se introducen el electrodo y el tubo de salida de gases en el balón, se enciende y conecta el ordenador, ejecutando el programa (GLP-31) para la recepción de los datos y se enciende el electrodo. Por último, se coloca el vial con el combustible dentro del baño y se conecta al tubo de entrada de aire con un flujo de 8,77 l/h a una presión de 1 bar.

El ensayo comienza cuando se enciende el conductímetro, el cual registra los datos automáticamente y finaliza el ensayo cuando la señal alcanza 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que es el valor máximo de conductividad dado por la Norma UNE.

La estabilidad de la muestra se determina gráficamente al representar los datos recogidos de la conductividad y el tiempo, obteniéndose una curva que muestra la oxidación que va sufriendo la muestra con el paso del tiempo. La variable que se determina es el tiempo de inducción.

En la Figura 4.23 se pueden diferenciar dos tramos: el inicial, que contiene cambios de conductividad relativamente pequeños, y el tramo final, en el cual hay un aumento considerable de la conductividad, ello es debido a la rápida reacción de oxidación.

La variable a calcular es el periodo de inducción, que se obtiene de trazar las tangentes de los dos tramos y su intersección delimita el periodo de inducción, el cual es el periodo de tiempo (en horas) transcurrido desde el momento inicial hasta el momento en el que ocurre el incremento exponencial de la conductividad.

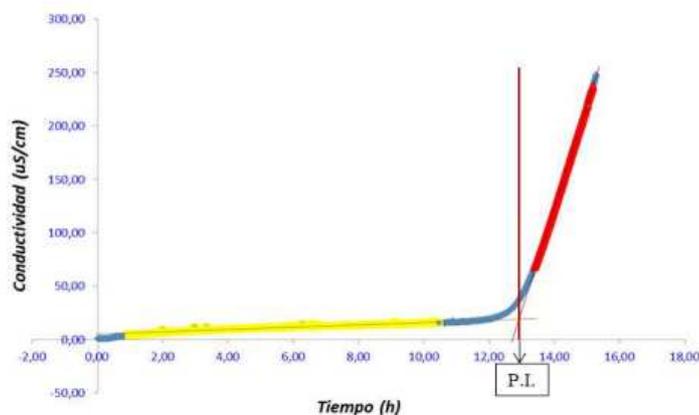


Figura 4.23.- Ejemplo de curva de estabilidad.

4.4.4.6. Índice de Yodo.

El índice de yodo se relaciona con el nivel de insaturación del aceite, es decir cuanto mayor sea el índice de yodo mayor será el contenido en insaturaciones. Viene dado por el yodo absorbido en gramos por cada 100 gramos de muestra.

El índice de yodo se mide mediante valoración manual con un valor máximo de 120 g/100g.

Primero se preparan los reactivos, se vierten 250 ml de agua destilada en un vaso de precipitado y se calienta hasta que llegar a ebullición, se pesan 1,25 g de almidón y se disuelven en 7,5 ml de agua destilada. La disolución de almidón se añade al agua en ebullición y se deja hervir durante 3 minutos, y luego se deja enfriar. Este reactivo se debe preparar el mismo día que vaya a utilizarse para el análisis.

El disolvente se prepara mezclando ciclohexano y ácido acético glacial en la misma proporción de volumen, 1:1 (v/v).

El análisis se hará con la muestra y los reactivos y por separado los reactivos únicamente, es decir, un blanco.

El blanco se prepara en un matraz de 500 ml en el que se vierten 20 ml de disolvente y 25 ml de reactivo de Wijs, se agita y se guarda cerrado en un lugar oscuro durante una hora.

Cuando se preparan la muestra y los reactivos, se deberá poner una cantidad de biocombustible entre 0,13 y 0,15 g, apuntando la masa exacta para luego sacar el resultado. Y se procede de igual manera, se agita y se guarda durante una hora.

Después de la hora se le añade a cada muestra, 20 ml de una disolución de yoduro potásico (10 g de yoduro de potasio en 100 ml de agua destilada), 150 ml de agua destilada y unas gotas de almidón. Inmediatamente después de añadir los reactivos anteriores se procede a su valoración, enrasando la bureta con tiosulfato sódico 0,1 M como valorante. Se observa un cambio de color en la valoración, en el que la muestra va de un color oscuro a blanco, lo que indica el final de la valoración. Se debe anotar el volumen total de tiosulfato gastado.

Mediante la Ecuación 4.2 se obtiene el cálculo del índice de yodo:

$$\text{Índice de Yodo} = \frac{12,69 \cdot C \cdot (V_1 \cdot V_2)}{m} \left(\frac{g \text{ Yodo}}{100 g \text{ muestra}} \right) \quad [4.2]$$

Donde:

C = concentración de la disolución patrón de tiosulfato sódico (M).

V₁ = Volumen de la disolución de tiosulfato sódico utilizado para el ensayo en blanco (ml).

V₂ = Volumen de la disolución de tiosulfato sódico usado para la determinación del índice de yodo de la muestra (ml).

m = masa de la muestra (g).

4.4.4.7. Número de peróxidos.

El ensayo en el que se mide el número de peróxidos se realiza como análisis adicional a los que se establecen en la norma Europea, puesto que indica la tendencia al enranciamiento de la muestra y su pérdida de calidad con el paso del tiempo.

Se preparan dos disoluciones previamente, una disolución de yoduro de potasio saturado en agua y una disolución de ácido acético glacial mezclado con 1-decanol en proporción 3:2 (v/v). Posteriormente se pesan 5 gramos de biocombustible en un vaso de precipitado de 100 ml, se anota el peso y se le añaden 10 ml de la disolución de ácido acético glacial y 1-decanol y 200 µl de la disolución saturada de yoduro de potasio. Se agita durante 5 segundos y se deja almacenado un minuto en la oscuridad. Cuando termine el tiempo de reposo, se le agregan 50 ml de agua destilada, se coloca un agitador magnético, un electrodo y el adicionador del valorador. Se enciende el valorador, se activa la agitación y se selecciona el método de valoración del yodo liberado por la muestra, titulando con tiosulfato sódico 0,01 N, el valorador al terminar la medida imprime el resultado.



V. RESULTADOS

Este trabajo de Fin de Grado analizará cómo afectan las variables del cultivo de *Jatropha Curcas*, tipo de variedad utilizada: Brasil o Cabo Verde, tipo de suelo: Gavia o Fondo de Barranco y tipo de riego: superficial o enterrado, en la producción y calidad del aceite extraído de sus semillas, así como en la cantidad y calidad del biocombustible obtenido a partir de dicho aceite. El resto de las variables de cultivo se han mantenido constantes, agua desalada y un 100% de Evotranspiración.

Se comenzará por el estudio de la extracción de aceite para pasar a continuación al del biocombustible.

5.1. Estudio de la influencia de las variables de cultivo en la extracción del aceite

La extracción del aceite de las semillas de *Jatropha Curcas* es la segunda etapa del proceso de obtención de biodiesel a partir del aceite extraído de las semillas, previo a esta etapa se le realiza un pretratamiento a la semilla, considerándolo la etapa inicial del proceso. Este pretratamiento consistió en el pelado de las semillas antes de su trituración, obteniéndose lo que se denomina “semilla blanca”.

La extracción del aceite se lleva a cabo mediante las condiciones comentadas en el apartado 4.7 del Capítulo 4 de esta Memoria, las cuales son un pretratamiento de la semilla, pelada y molida, en la estufa a 40°C durante 24 horas y un tiempo de extracción de aproximadamente 7 horas en la que se empleará una relación de (gramos de hexano)/(gramos de semillas) de 5:1.

5.1.1. Influencia de las variables de cultivo en el rendimiento de extracción y producción de aceite

En el primer proceso, pelado de la semilla, se obtiene el material que se ha de llevar al extractor, pudiéndose determinar el rendimiento en semillas blancas (η_{SB} , %), que se define como la relación de la masa de las semillas sin cáscara (peladas) con la masa de las semillas con cáscara, según:

$$\eta_{SB}(\%) = \frac{m_{SB}}{m_{SCC}} \times 100 \quad [5.1]$$

donde;

m_{SB} = masa semillas blancas (g), es decir, cuando las semillas han sido peladas

m_{SCC} = masa de semillas con cáscaras (g)

Después del pretratamiento de las semillas, se emplean las semillas ya peladas para realizar la extracción del aceite de las mismas. El rendimiento del proceso de extracción de aceite puede definirse en función, tanto de las semillas blancas (η_{ACSB}) como de las semillas con cáscara (η_{ACSCC}).

El rendimiento en función de la semilla blanca, (η_{ACSB}), se define como la relación de masa del aceite extraído y la cantidad de masa de las semillas blancas utilizada, según:

$$\eta_{ACSB}(\%) = \frac{m_{AC}}{m_{SB}} \times 100 \quad [5.2]$$

donde;

m_{AC} = masa del aceite extraído (g)

El rendimiento en aceite en función de la semilla con cáscara, (η_{ACSCC}), se define del mismo modo, pero respecto a la masa de la semilla con cáscara en lugar de la semilla blanca.

$$\eta_{ACSCC}(\%) = \frac{m_{AC}}{m_{SCC}} \times 100 \quad [5.3]$$

Éste último rendimiento se puede calcular a partir del rendimiento en aceite en función de la semilla blanca y el rendimiento en semilla blanca, ambos definidos anteriormente, quedando definido de la manera siguiente:

$$\eta_{ACSCC}(\%) = \frac{\eta_{SB} \cdot \eta_{ACSB}}{100} \quad [5.4]$$

La producción de aceite (P_A) se puede obtener relacionando el rendimiento del aceite extraído en función de la semilla con cáscara y la producción de semillas de cada cultivo (P , t/ha), mediante la siguiente ecuación:

$$P_A = \frac{\eta_{ACSCC} \cdot P}{100} \left(\frac{t}{ha} \right) \quad [5.5]$$

En la Tabla AI.1 del anexo I se presentan los valores de los rendimientos definidos anteriormente para cada tipo de semilla atendiendo a las variables de cultivo que se van a estudiar, así como los datos de producción de cada tipo de semilla para la cosecha a la que pertenecen (2014/2015).

En lo que respecta al **rendimiento en semilla blanca**, en la figura 5.1, se presentan sus valores para las diferentes semillas estudiadas, diferenciándolas principalmente por origen de semilla y dentro de cada origen, separadas por tipo de suelo y riego.

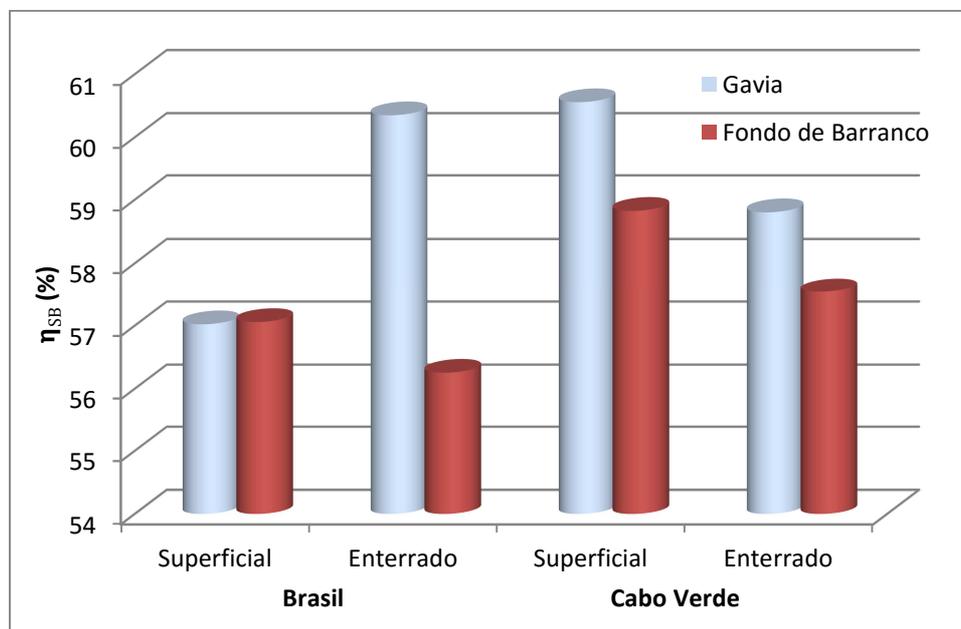


Figura 5.1. Rendimiento en semilla blanca.

En ella, se puede observar que para los dos orígenes el suelo de Gavia presenta mejores rendimientos, excepto para el caso de la variedad Brasil regada con riego superficial, que da prácticamente el mismo rendimiento en los dos suelos estudiados. Los rendimientos en semilla blanca para la variedad Brasil para el riego tipo superficial son mejores que para el enterrado, con la salvedad de que para el suelo de gavia con riego enterrado el rendimiento se incrementa de manera significativa.

Si se observan las semillas de origen Cabo Verde, se presentan mejores rendimientos para las semillas cultivadas con riego superficial frente a las cultivadas con riego enterrado, independientemente del tipo de suelo.

Los mejores rendimientos se obtienen para la variedad Brasil y Cabo Verde en suelo de Gavia, en el primer caso para riego enterrado, 60,3%, y en el segundo para riego superficial, 60,5%. Para el suelo de fondo de Barranco el mejor rendimiento, 58,8%, se obtiene para la variedad Cabo Verde, regada con riego superficial.

En la Figura 5.2, se muestran los **rendimientos del aceite extraído en función de la semilla blanca**, agrupando las variables de la misma manera que en la anterior gráfica.

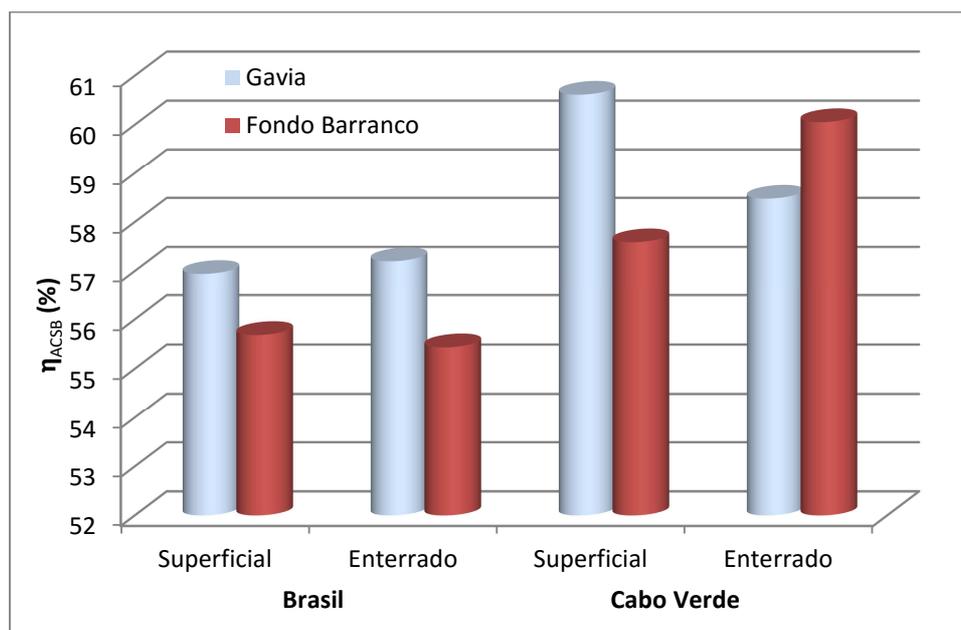


Figura 5.2. Rendimiento del aceite extraído respecto a semilla blanca.

Si se comparan los rendimientos del aceite extraído atendiendo al origen de la semilla, se ve claramente que las semillas de origen Cabo Verde muestran rendimientos mayores en todos los casos. El cultivo en suelo de Gavia da semillas con mayores rendimientos en aceite, referido a semilla blanca, excepto para la variedad Cabo Verde cuando se utiliza riego enterrado. Esto quiere decir que la cantidad de aceite extraído de las semillas cultivadas en suelo de gavia, en general será mayor.

Respecto al tipo de riego no existe un patrón determinado, no presentando gran influencia para la variedad Brasil, pero con tendencias opuestas en la variedad Cabo Verde según el tipo de suelo. Así, el rendimiento es mayor si el cultivo de las semillas se hace en suelo de gavia y con riego superficial, o con suelo de fondo de barranco y riego enterrado.

El máximo rendimiento, 60,6%, se obtiene para el suelo de Gavia con la variedad Cabo Verde y riego superficial. El suelo de fondo de Barranco presenta un máximo, 60%, para la misma variedad y riego enterrado.

Con objeto de poder relacionar la cantidad de aceite extraído con la producción de semillas del cultivo se ha obtenido el **rendimiento en aceite referido a la semilla con cáscara**, según la ecuación [5.4] y en la Figura 5.3, se exponen dichos rendimientos organizados por origen y tipo de suelo utilizado.

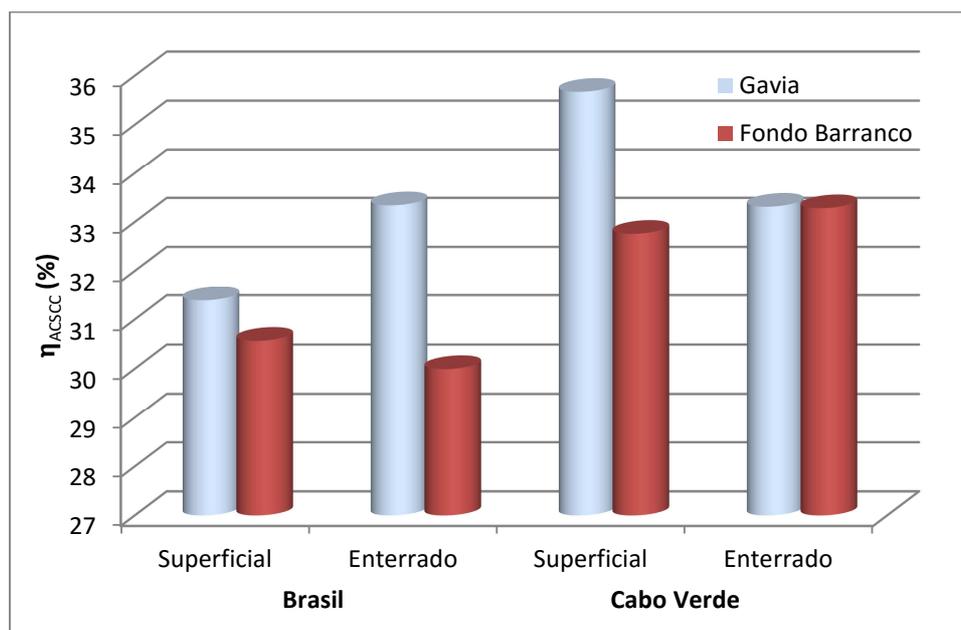


Figura 5.3. Rendimiento del aceite extraído respecto de la semilla con cáscara.

Se puede apreciar el mismo comportamiento comentado en el rendimiento en función de la semilla blanca, aunque con diferencias más acusadas excepto para la variedad cabo verde con riego enterrado donde se obtiene el mismo rendimiento. Los valores ahora están comprendidos entre 30% y 35,7%, dentro de los encontrados en la bibliografía.

Por tanto, las condiciones para un rendimiento máximo son las ya comentadas, para suelo de Gavia, 35,7%, la variedad Cabo Verde regada con riego superficial y para el suelo de fondo de barranco, 33,8%, la misma variedad, pero con riego enterrado.

Para obtener la producción de aceite en t/ha para las diferentes semillas en función de las variables de cultivo, las cuales se recuerda que son: origen (Cabo Verde o Brasil), tipo de suelo (Gavia o fondo de barranco) y tipo de riego (enterrado o superficial), será necesario disponer de los datos de producción de semillas de estos cultivos, que se encuentran en la Tabla AI.1 del Anexo I de esta Memoria. Con esos datos y el rendimiento en extracción de aceite en función de la semilla con cáscara, mediante la ecuación [5.5] se puede obtener la **producción de aceite** que se encuentra en la Tabla AI.1 del Anexo I y se presenta en la Figura 5.4 organizada por origen de la semilla y tipo de suelo utilizado.

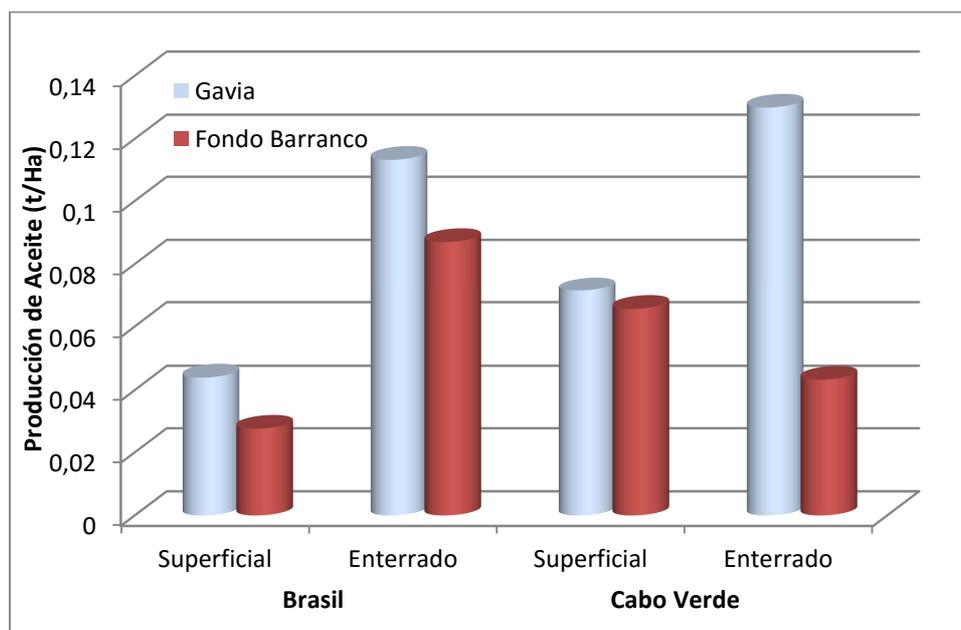


Figura 5.4. Producción de Aceite.

La producción de aceite no viene ligada necesariamente al rendimiento del proceso de extracción, es decir, mayores rendimientos de aceite en la extracción no significan que den lugar a producciones de aceites mayores, ya que la producción de semillas puede variar significativamente las tendencias.

Se puede observar siempre mayores producciones para el suelo de Gavia, independiente del resto de las variables de cultivo. La variedad Cabo Verde da lugar a mayores rendimientos excepto cuando se utiliza riego enterrado en suelo de fondo de barranco. En lo que respecta al tipo de riego, el enterrado da lugar a mayores rendimientos excepto para el mismo cultivo anterior, Cabo Verde en suelo de fondo de barranco, donde es el enterrado el que da lugar a un mayor rendimiento.

La máxima producción cuando se utiliza suelo de Gavia, 0,13 t/ha, se obtiene para la variedad Cabo Verde regada con riego enterrado, aunque la variedad Brasil con el mismo tipo de riego también da lugar a una buena producción, 0,11 t/ha. Para el suelo de Fondo de Barranco las mejores condiciones de cultivos son: variedad Brasil utilizando riego enterrado, que da lugar a un rendimiento de 0,087 t/ha.

5.1.2. Influencia de las variables de cultivo sobre la calidad del aceite obtenido.

Será necesario caracterizar el aceite ya que sus propiedades indicarán si el aceite necesitará un proceso más simple u otro más complejo para la obtención de biodiesel, es decir, si será una reacción en una o dos etapas. Los parámetros determinados son: el índice de acidez, la densidad y la viscosidad a 40°C. Los valores obtenidos para los diferentes aceites extraídos se presentan en la Tabla AI.1 del Anexo I.

- *Índice de Acidez*

El índice de acidez es el parámetro más importante de la caracterización del aceite extraído, puesto que nos indica el contenido en ácidos grasos, FFA, que hay en el aceite. Un contenido superior al 1% en FFA será indicativo de una propensión a formar jabones durante la transesterificación básica, ya que los ácidos grasos reaccionarían con el catalizador y disminuirían el rendimiento del proceso.

Para estos casos es más conveniente realizar primero una reacción de esterificación de los ácidos grasos catalizada por un ácido (como el H₂SO₄) para luego llevar a cabo la transesterificación catalítica básica con KOH.

Los valores de los índices de acidez para los aceites de *Jatropha Curcas* suelen oscilar entre 0,92-6,16 mg KOH/g según la bibliografía (Atchen, W. M. J., et. al., 2008).

En la Figura 5.5, se presentan los índices de acidez para los diferentes aceites extraídos a partir de las semillas cultivadas bajo las variables que se estudian en el presente trabajo, organizadas por origen de la planta, tipo de suelo y riego utilizado.

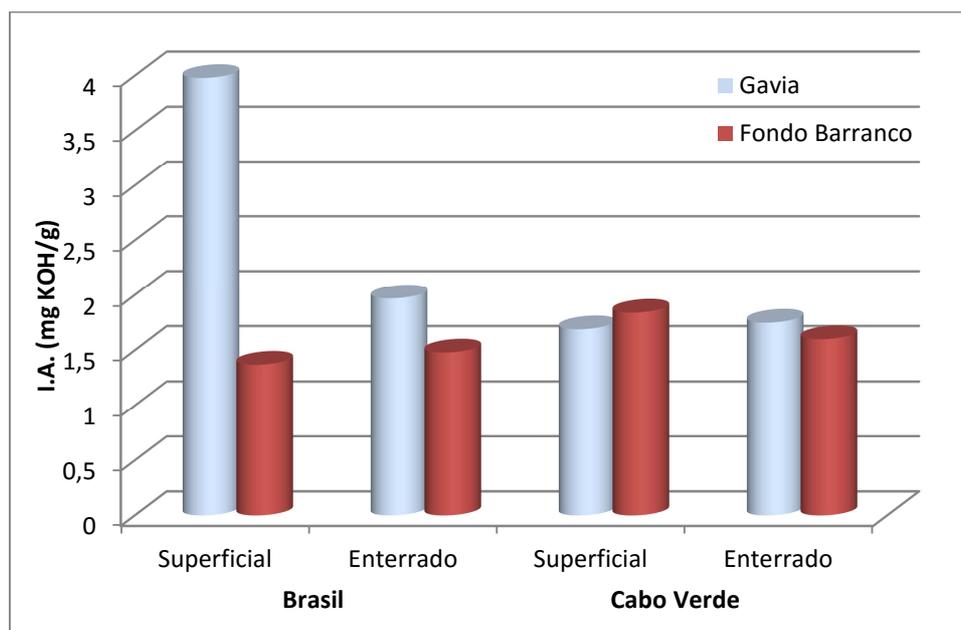


Figura 5.5. Índices de acidez del aceite.

Se puede observar que todos los índices de acidez obtenidos son superiores a 1 (mgKOH/g aceite), por tanto, la obtención del biodiesel se realizará en dos etapas como se ha comentado anteriormente.

Las semillas de origen Brasil cultivadas en suelo de gavia son las que presentan mayor diferencia con el resto y entre ellas, dando mayores valores para el índice de acidez si las comparamos con las cultivadas en fondo de barranco y la mayor acidez absoluta 3,98 (mg KOH)/(g aceite) cuando se utiliza riego superficial. Cuando se utiliza riego enterrado la acidez del aceite resultante disminuye, pero sigue siendo superior a la del resto de los aceites. Cuando se cultivan en suelo de Fondo de Barranco la acidez del aceite es prácticamente independiente del tipo de riego, con un valor medio de $1,43 \pm 0,07$ (mg KOH)/(g aceite).

Por el contrario, si las semillas poseen origen de Cabo Verde, los índices de acidez se mantienen prácticamente constantes con un valor medio de $1,72 \pm 0,10$ (mgKOH)/g aceite).

En cualquier caso, como ya ha comentado todas presentan valores que indican una reacción en dos etapas en el proceso de obtención de biodiesel a partir de este aceite.

- *Densidad*

La densidad es un parámetro que, según la bibliografía (Atchen W.M.J., et al 2008), presenta valores en torno a 0,860-0,933 g/cm³. Los resultados obtenidos para la densidad en los diferentes aceites obtenidos en este estudio y medida según el procedimiento experimental que se encuentra en el apartado 4.3.3.2, se muestran en la Tabla AI.1 del Anexo I.

En este caso, la densidad puede considerarse constante para todos los aceites extraídos de las distintas semillas puesto que no presenta variaciones significativas unos respecto de otros. El promedio con su desviación estándar fue $0,8958 \pm 0,0054$ g/cm³, el cual se encuentra dentro del intervalo dado por la bibliografía y por tanto las variables de cultivo no influyen apreciablemente en este parámetro.

- *Viscosidad*

La viscosidad cinemática medida a 40°C del aceite de *Jatropha Curcas* presenta valores entre 34,6-37,2 cSt, según la bibliografía (Atchen W.M.J., et al 2008).

Los valores de viscosidad del aceite se recomiendan que sean los más bajos posibles para que la reacción de transesterificación transcurra más fácilmente, y se disminuya así el valor de dicho parámetro hasta llegar al intervalo aceptado por la Norma UNE EN 14214 para Biodiesel. Los resultados obtenidos para la viscosidad de los aceites, según el procedimiento comentado en el apartado 4.3.3.3 se encuentran en la Tabla AI.1 del Anexo I.

En la Figura 5.6, se muestran esos valores de la viscosidad agrupados por origen de la *Jatropha* y dentro de cada origen, diferenciados por tipo de riego y suelo.

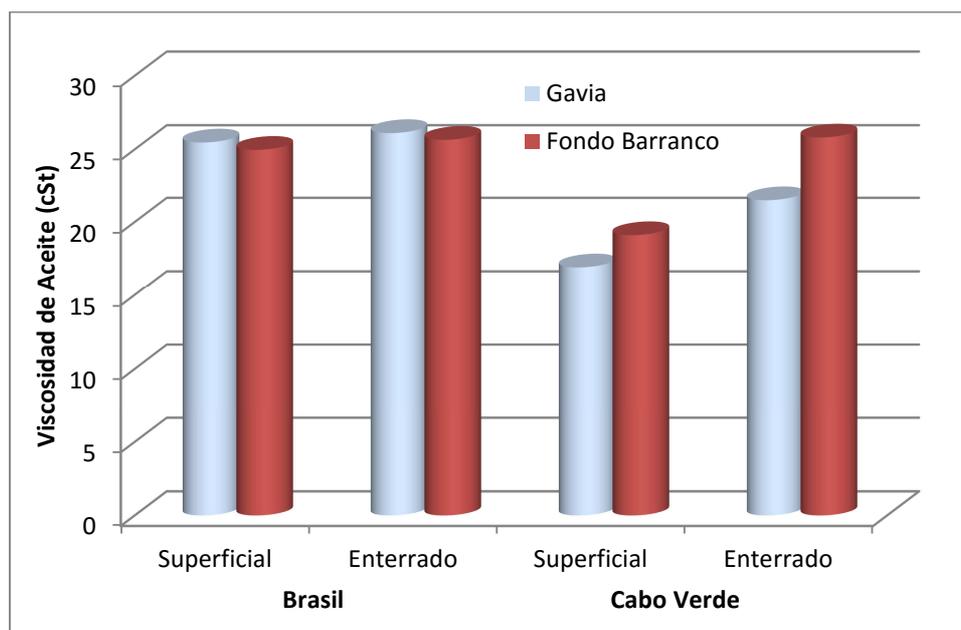


Figura 5.6. Viscosidad a 40°C del aceite

Se puede observar que los valores de viscosidad para las semillas de origen Brasil presentan pocas variaciones con las variables de cultivo estudiadas, situándose su valor medio en torno a los $23,00 \pm 0,42$ cSt.

En cuanto a las semillas de origen Cabo Verde, las diferencias más apreciables se observan en el tipo de riego, siendo el riego enterrado el que da lugar a aceites de mayor viscosidad. También se puede observar que las semillas que se cultiven en fondo de barranco presentarán aceites con viscosidad superior a las cultivadas en suelo de gavia.

Como lo que interesa es que los valores de viscosidad sean menores, las semillas que se ajustan más al perfil necesario son las de origen Cabo Verde, cultivadas en suelo de gavia con riego superficial. En cualquier caso, todos los valores son inferiores a los encontrados en la bibliografía para el aceite de *Jatropha Curcas*, y por tanto todas ellas son idóneas, desde el punto de vista de su viscosidad, para ser utilizadas en una reacción de transesterificación para obtener biodiesel.

5.2. Estudio de la influencia de las variables de cultivo en la obtención de biodiesel.

A partir del aceite extraído de las semillas de *Jatropha Curcas* se procede a la obtención del biodiesel sometiendo al aceite a un proceso de dos etapas, una reacción de esterificación y otra de transesterificación, las cuáles se llevan a cabo a condiciones

constantes y según los procedimientos comentados en los apartados 4.4 y 4.5 del Capítulo 4 de esta Memoria.

En la primera de ellas se esterifican los ácidos grasos libres del aceite y en la segunda éste aceite esterificado se hace reaccionar con metanol en presencia de un catalizador básicos obteniéndose dos fases que deben ser separadas, biodiesel como producto principal y glicerina como subproducto, para posteriormente purificar el biodiesel obtenido. La purificación del biocombustible se consigue sometiendo a éste a una serie de lavados y centrifugación.

5.2.1. Influencia de las variables de cultivo en el rendimiento y producción de biocombustible.

Como ya se ha comentado la primera reacción que tiene lugar es la esterificación del aceite extraído con metanol en presencia de H_2SO_4 y se puede determinar su rendimiento como la relación entre la masa del aceite esterificado obtenido y la masa del aceite esterificado utilizada, según:

$$\eta_{AE}(\%) = \frac{m_{AE}}{m_{AC}} \cdot 100 \quad [5.6]$$

donde:

$\eta_{AE}(\%)$ = rendimiento en aceite esterificado

m_{AC} = masa de aceite extraído (g)

m_{AE} = masa de aceite esterificado (g)

Con el aceite esterificado se procede a realizar la reacción de transesterificación, a partir de la cual se obtendrán dos fases y en la superior se encuentra el biodiesel (FAME's), que es necesario purificar para eliminar los restos de catalizador y metanol que pueda contener. El rendimiento de la reacción de transesterificación alcalina (η_{BIOL}), se define como la relación de la masa del biocombustible obtenido después de ser lavado y la cantidad de aceite esterificado utilizado, según la siguiente ecuación:

$$\eta_{BIOL}(\%) = \frac{m_{BIOL}}{m_{AE}} \cdot 100 \quad [5.7]$$

donde:

m_{BIOL} = masa del biocombustible lavado (g)

El rendimiento global del proceso de reacción será el que tiene en cuenta las dos etapas de reacción (η_{BIOLGP}) y relaciona la cantidad de biocombustible obtenido con la cantidad de aceite utilizado para realizar las dos reacciones, definido como:

$$\eta_{BIOLGP}(\%) = \frac{\eta_{BIOL}}{m_{AE}} \cdot 100 \quad [5.8]$$

O bien en función de los rendimientos específicos de cada reacción como:

$$\eta_{BIOLGP}(\%) = \frac{\eta_{BIOL} \cdot \eta_{AE}}{100} \quad [5.9]$$

Los rendimientos definidos anteriormente corresponden a los procesos de reacción, sin embargo, para relacionarlo con la producción de la semilla y su consiguiente gasto económico para la obtención del biocombustible a partir de éstas, es necesario relacionar el biocombustible obtenido con la cantidad de semilla necesaria para obtenerlo, para lo que se necesita conocer el rendimiento de extracción de aceite en función de las semillas con cáscara.

De esta manera, se puede definir el rendimiento del proceso completo, η_{BSCC} , como la relación entre la masa de biocombustible obtenido, según:

$$\eta_{BSCC}(\%) = \frac{m_{BIOL}}{m_{SCC}} \cdot 100 \quad [5.10]$$

Este rendimiento también se puede obtener a partir del rendimiento global de las reacciones y el rendimiento de extracción de aceite en función de la semilla con cáscara, según la siguiente ecuación:

$$\eta_{BSCC}(\%) = \frac{\eta_{BIOLGP} \cdot \eta_{ASCC}}{100} \quad [5.11]$$

De la misma forma que para el aceite extraído, se puede obtener la producción de biodiesel (P_B) relacionando el rendimiento del proceso completo en función de la semilla con cáscara con la producción de semillas de cada cultivo (P , t/ha), mediante la siguiente ecuación:

$$P_B = \frac{\eta_{BSCC} \cdot P}{100} \left(\frac{t}{ha} \right) \quad [5.12]$$

Los rendimientos y las producciones obtenidos para las semillas procedentes de los cultivos objeto de este estudio se pueden consultar en la Tabla AI.2 del Anexo II.

En lo que respecta al rendimiento de esterificación, todos los aceites utilizados dan rendimientos de prácticamente 100%, excepto para semillas de la variedad Cabo Verde plantadas en suelo de Fondo de Barranco y utilizando riego enterrado, para las que el rendimiento de esterificación es del 96,5%. Por tanto, se puede aceptar que el tipo de cultivo no afecta al rendimiento de esterificación.

Ahora bien, esta reacción se ha realizado para disminuir la acidez del aceite, por lo que habrá que comprobar que todos los aceites esterificados presentan un valor de índice de acidez por debajo de 1(mg KOH)/(g aceite). Los valores obtenidos para los diferentes aceites esterificados se encuentran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Índice de acidez del aceite esterificada		
Cultivo	(I.A.)_{AC} (mgKOH/g)	(I.A.)_{AE} (mgKOH/g)
BGS100	3,98	0,05
BGE100	1,97	0,15
BPS100	1,37	0,17
BPE100	1,48	0,13
CVGS100	1,69	0,12
CVGE100	1,75	0,06
CVPS100	1,84	0,06
CVPE100	1,6	0,08

Cuando se comparan los valores de acidez antes de la reacción de esterificación, (I.A.)_{AC}, y los de después de dicha reacción, (I.A.)_{AE}, se observa una disminución clara para todos los aceites siendo el valor más alto 0,17 (mg KOH)/(g aceite), muy alejado del valor máximo de 1 (mg KOH)/(g aceite) a partir del cual se producirían jabones durante la transesterificación alcalina. Por tanto, el aceite esterificado es apto para llevar a cabo la segunda etapa del proceso.

En lo que respecta a los rendimientos de la reacción de transesterificación, ecuación [5.7] se presentan en la Figura 5.7, en función de las diferentes variables de cultivo de las semillas utilizadas. Los valores están organizados principalmente por origen de la semilla, y agrupados según el tipo de suelo y riego.

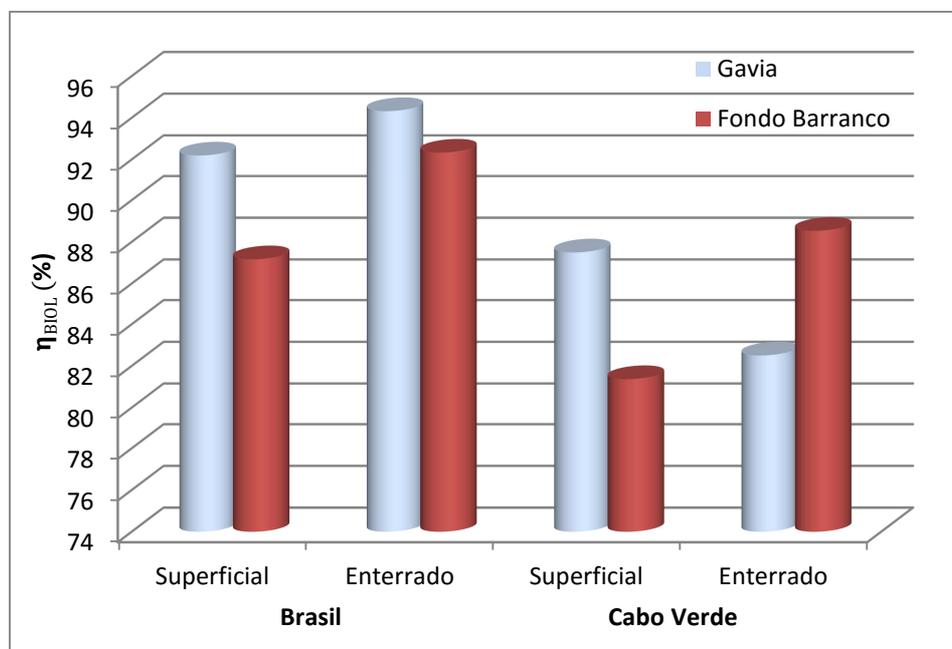


Figura 5.7. Rendimiento de la reacción de transesterificación en función del aceite esterificado.

De forma general, la gráfica muestra que para el aceite procedente de semillas de los suelos de Gavia se consiguen mejores rendimientos que cuando se utiliza el suelo de Fondo de Barranco, con la excepción de las semillas de origen Cabo Verde cuando se utiliza riego enterrado.

Otra de las diferencias relevantes es la influencia del origen de la semilla, en todos los casos, las semillas de origen Brasil dan lugar a rendimientos de transesterificación más altos que las semillas de origen Cabo Verde.

En lo que respecta al tipo de riego utilizado el enterrado da lugar a mejores rendimientos excepto para la Variedad Cabo Verde cultivada en Fondo de Barranco.

Por tanto, los mejores rendimientos para la reacción de transesterificación se obtienen, tanto para el suelo Fondo de Barranco como el de Gavia, para la variedad Brasil regado con riego enterrado, con valores de 94,32% y 92,32%, respectivamente.

En la Figura 5.8, se presenta el rendimiento global de las reacciones para los biocombustibles obtenidos de cada tipo de semilla se han obtenido mediante la ecuación [5.9]. De nuevo se han organizado primero por orígenes y después por tipo de suelo y riego.

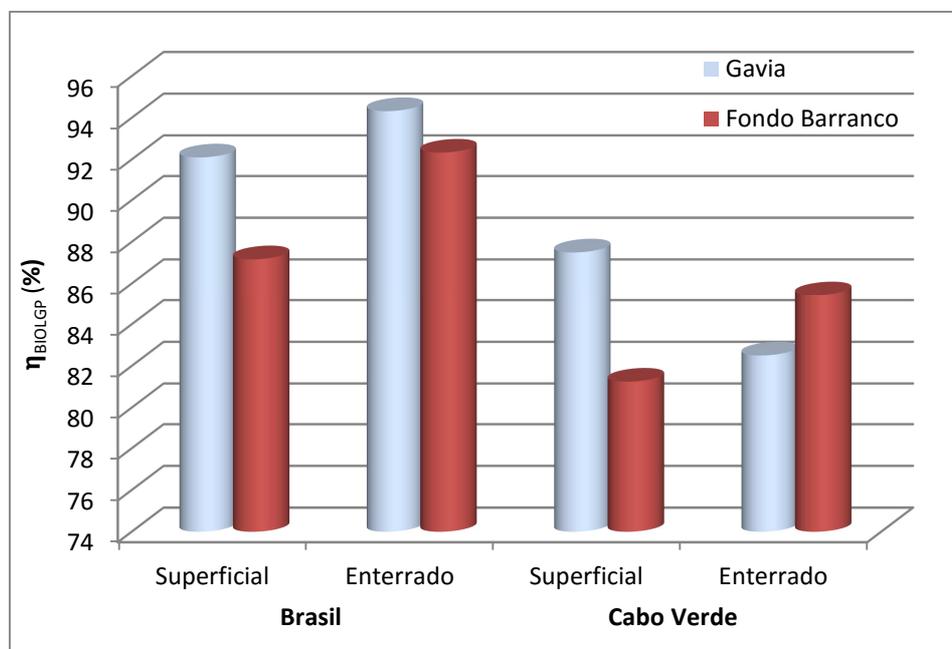


Figura 5.8. Rendimiento global de las reacciones en función del aceite extraído.

La Figura muestra un comportamiento del rendimiento global de reacción análogo al rendimiento comentado anteriormente, lo que era de esperar al ser los rendimientos de esterificación muy altos.

La tendencia a mayores rendimientos es para las semillas cultivadas en suelo de gavia, salvo para la variedad de Cabo Verde que se ha cultivado con riego enterrado.

Las semillas de la variedad Brasil poseen rendimientos superiores que las de Cabo Verde independientemente del tipo de suelo y riego en el que se ha cultivado la semilla. El máximo rendimiento es de 94.32% para las semillas de Brasil cultivadas en suelo de gavia y con riego enterrado. Para el suelo de Fondo de Barranco, el máximo rendimiento, 92,3% se obtiene para el mismo cultivo.

Una vez se ha analizado el rendimiento de las reacciones, en la Figura 5.9, se muestra el rendimiento del proceso de obtención de biocombustible calculado a través de la ecuación [5.11].

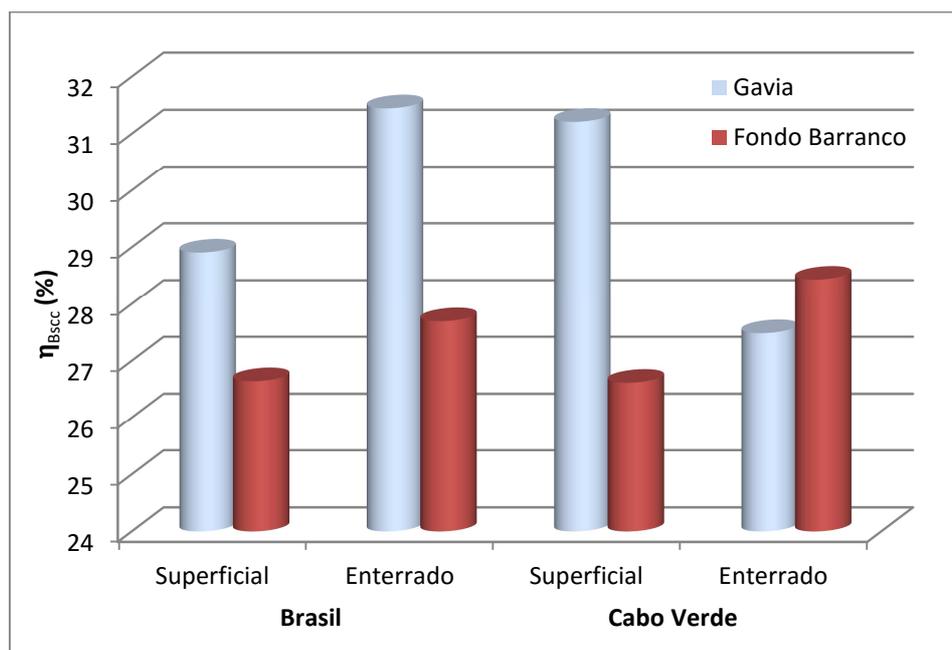


Figura 5.9. Rendimiento del proceso completo en función de las semillas con cáscara.

Los rendimientos obtenidos oscilan entre 26% y 31,4%, dentro de los valores encontrados en la bibliografía para este cultivo energético. De nuevo se observa que las semillas cultivadas en Fondo de Barranco presentan menores rendimientos que las cultivadas en suelo de gavia, excepto para la variedad Cabo Verde cultivada con riego enterrado. Es decir, se necesitarán mayores cantidades de semillas cultivadas en fondo de barranco que las cultivadas en suelo de gavia, para obtener la misma cantidad de biocombustible.

Para la variedad de Brasil, se dan mayores rendimientos si la semilla de *Jatropha* es cultivada en suelo de gavia y regada con riego enterrado, con un valor del 31,45%. En cambio, para la variedad de Cabo Verde, los rendimientos más elevados corresponden a las semillas cultivadas en suelo de Gavia pero con riego superficial, con un valor parecido del 31,21%.

Las condiciones óptimas para el suelo de Gavia no han cambiado respecto al rendimiento anterior, Variedad Brasil con riego enterrado, mientras si que lo han hecho para el suelo de Fondo de Barranco, donde ahora el óptimo es para la variedad Cabo Verde también con riego enterrado.

Para obtener la producción de biocombustible en $t_{biocombustible}/ha$ a partir de las diferentes semillas, según las variables de cultivo empleadas, se necesitarán nuevamente los datos

de producción de semillas de estos cultivos, análogamente a lo que ocurría en la producción de aceite. Con estos datos de producción de semillas de *Jatropha* y mediante la ecuación [5.12] se obtiene la producción de biocombustible que se encuentra en la Tabla AI.2 del Anexo II y se presentan en la Figura 5.10 organizada por origen de semilla, tipo de suelo y riego empleado en su cultivo.

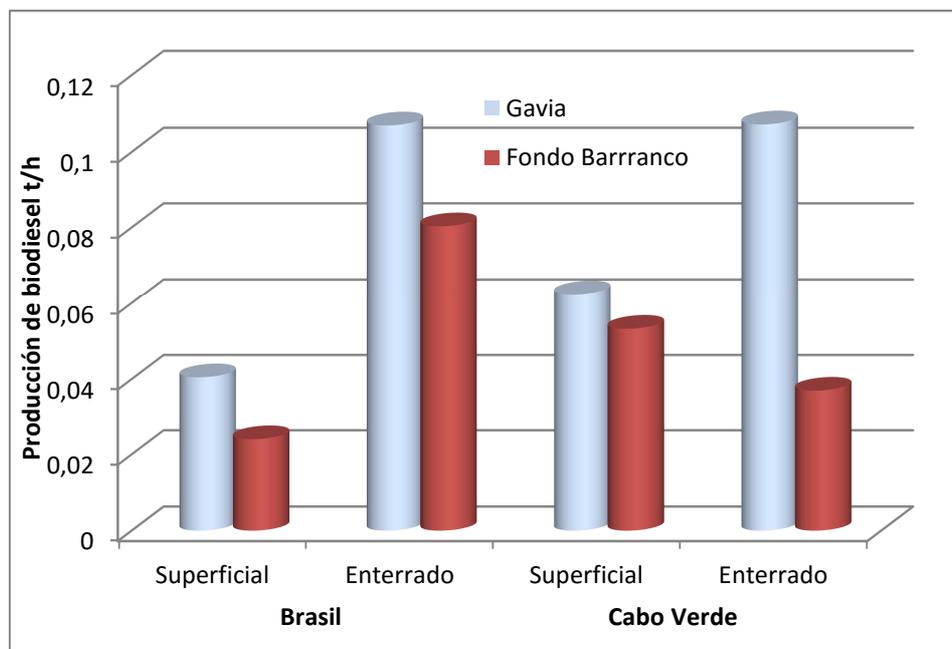


Figura 5.10. Producción de biocombustible en t/h

Se puede observar la misma influencia de las variables de cultivo sobre la producción de biocombustibles que sobre la producción de aceite, Figura 5.4, aunque lógicamente los valores de las producciones para los biocombustibles son menores. Es decir, se observa la influencia de la producción de semillas sobre la producción de biocombustible.

Las mayores producciones se presentan para el suelo de Gavia, independiente del resto de variables de cultivo. En la influencia del tipo de riego se observa que ambas variedades de origen presentan sus mayores producciones cuando el riego es enterrado, siendo éstas las máximas producciones. Los valores de las mayores producciones en biocombustibles son, para la variedad de Brasil y Cabo Verde cultivadas en suelo de Gavia y riego enterrado de 0,107 t/ha. Para el suelo de Fondo de Barranco las mejores condiciones de cultivos, desde el punto de vista de la producción de biocombustible son: variedad Brasil utilizando riego enterrado, que da lugar a un rendimiento de 0,08 t/ha.

Una vez obtenida la producción será necesario conocer la calidad de los biocombustibles obtenidos para determinar si cumplen o no con los requerimientos comerciales del biodiesel.

5.2.2. Influencia de las variables de cultivo en la calidad del biocombustible obtenido.

Los valores de los parámetros que determinan si el biocombustible obtenido pueda considerarse como biodiesel, desde el punto de vista comercial, vienen fijados en la norma UNE-EN 14214. Por tanto, será necesario comprobar que el biocombustible obtenido cumple los requerimientos de dicha norma y para ello será necesaria su caracterización.

En la caracterización realizada en este trabajo se han evaluado los parámetros siguientes: el índice de acidez, la viscosidad a 40°C, la densidad a 15°C y el contenido en FAME's, al ser los más determinantes en la definición de un biodiesel.

Posteriormente para aquellos biocombustibles que cumplen la Norma para estos parámetros, se procede a determinar además la estabilidad a la oxidación, el índice de yodo y el número de peróxidos.

Los datos obtenidos en los parámetros comentados para los diferentes biocombustibles se presentan en la Tabla AI.3 del Anexo II de esta Memoria y se analizarán por separado a continuación.

- *Índice de Acidez*

El valor máximo que establece la norma europea para la calidad del biodiesel en lo que respecta al índice de acidez es de 0,5 mg KOH/g muestra. Los valores obtenidos para este parámetro de los diferentes biocombustibles analizados se encuentran entre 0,4 y 0,67 mg KOH/g muestra y se presentan en la Figura 5.11, organizados por variedad del cultivo de procedencia, tipo de suelo y riego.

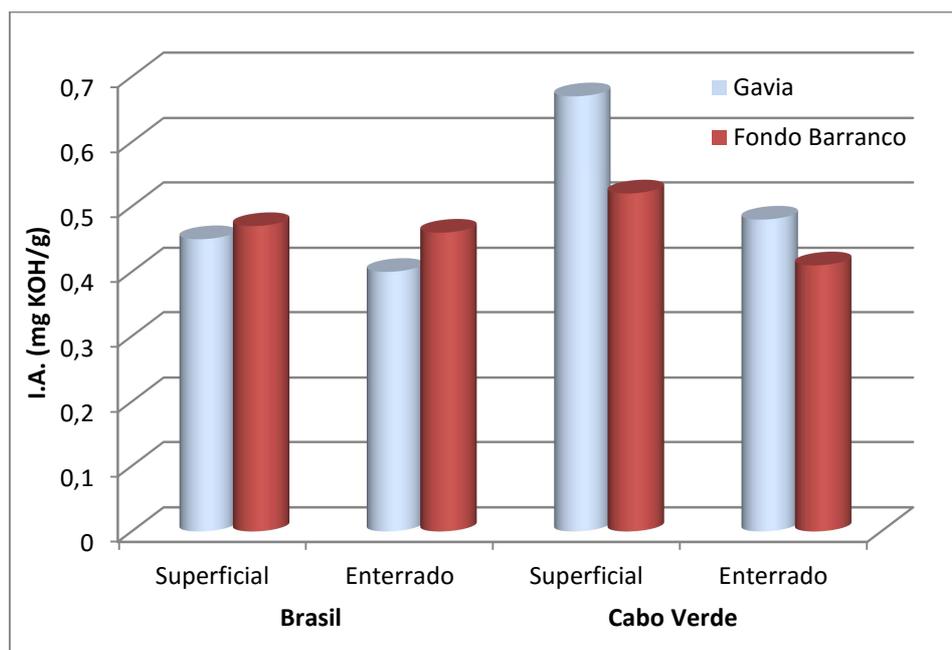


Figura 5.11. Índice de acidez del biocombustible.

Se puede observar que dependiendo del origen de la semilla el biocombustible presenta tendencia a elevados valores del índice de acidez dependiendo del tipo de suelo en el que se cultive la semilla de *Jatropha*. Es decir, para la variedad de Brasil, los mayores valores del parámetro evaluado son para las semillas cultivadas en fondo de barranco, mientras que, para la variedad de Cabo Verde los valores más elevados corresponden a las semillas cultivadas en suelo de gavia.

En ambos casos, el tipo de riego influye de la misma manera, siendo el riego superficial el que de valores más elevados de índice de acidez en el biocombustible y en general la variedad Cabo Verde da biocombustibles con valores de acidez más alto exceptuando cuando se utiliza riego enterrado en suelo de Fondo de Barranco.

De entre todos los biocombustibles analizados, sólo dos no cumplen con la normativa europea para comercializarlos como biodiesel, éstos son, el biocombustible de la variedad de Cabo Verde cultivada en suelo de Gavia con riego superficial con un valor de 0,67 mg KOH/g muestra, y el biocombustible obtenido de semillas del mismo origen cultivadas en suelo de Fondo de Barranco con mismo riego con un valor de 0,52 mg KOH/g muestra. Éste último biocombustible podría entrar en norma si se sometiese a un procedo más de lavado.

- *Densidad*

Otro parámetro analizado es la densidad, la cual se mide a 15°C. La norma UNE-EN 14214 establece un intervalo para este parámetro de 860 a 900 kg/m³. Los valores obtenidos para todos los biocombustibles preparados se presentan en la Figura 5.12 y todas las densidades se encuentran dentro del intervalo establecido por la norma para comercializarlos como biodiesel.

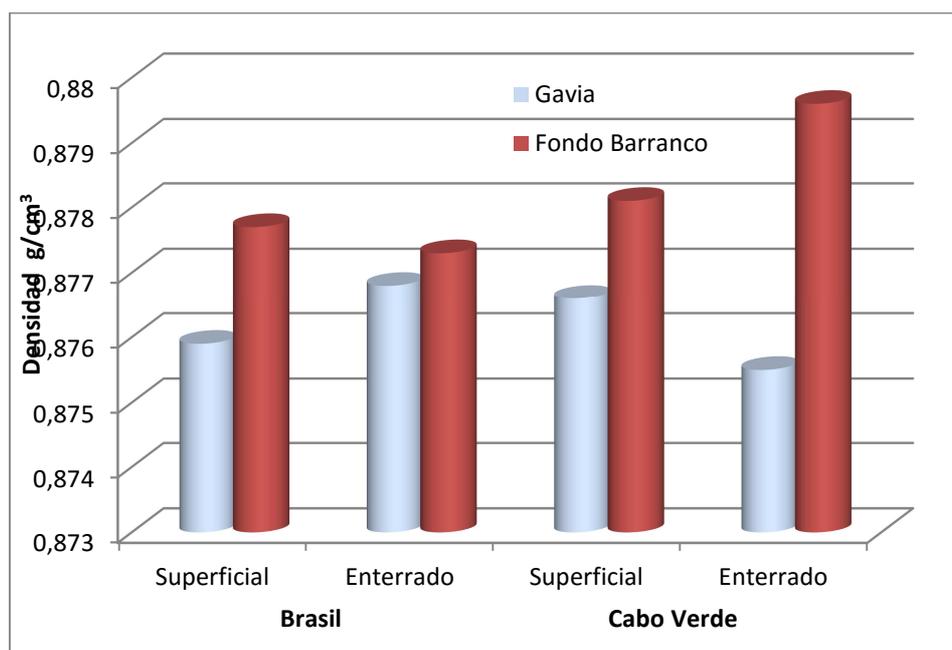


Figura 5.12. Densidad a 15°C del biocombustible.

A simple vista la variable más influyente en la densidad del biocombustible es el tipo de suelo, siendo el suelo de Fondo de Barranco el que da biocombustibles con mayores valores de densidad. Por otro lado, las semillas de la variedad Cabo Verde darán biocombustibles más densos que Brasil excepto para suelo de Gavia con riego superficial.

Por tanto, la densidad no es un parámetro que va a determinar el cultivo óptimo, ya que todos ellos producen un biocombustible dentro de la Norma UNE para este parámetro.

- *Viscosidad cinemática*

La viscosidad cinemática del biocombustible analizada a 40°C es otro de los parámetros incluidos en la norma UNE-EN 14214 para mantener la calidad del biodiesel, los

valores para este parámetro deben estar entre 3,5 y 5 mm²/s. El valor final de viscosidad en el biocombustible da una idea de la efectividad del proceso de transesterificación.

Los resultados de la viscosidad para todos los biocombustibles obtenidos, según el procedimiento comentado en el apartado 4.1.6, se encuentran en la Tabla AI.2 del Anexo I y en la Figura 5.13, se presentan organizados primero por origen de la semilla y después por tipo de suelo y riego.

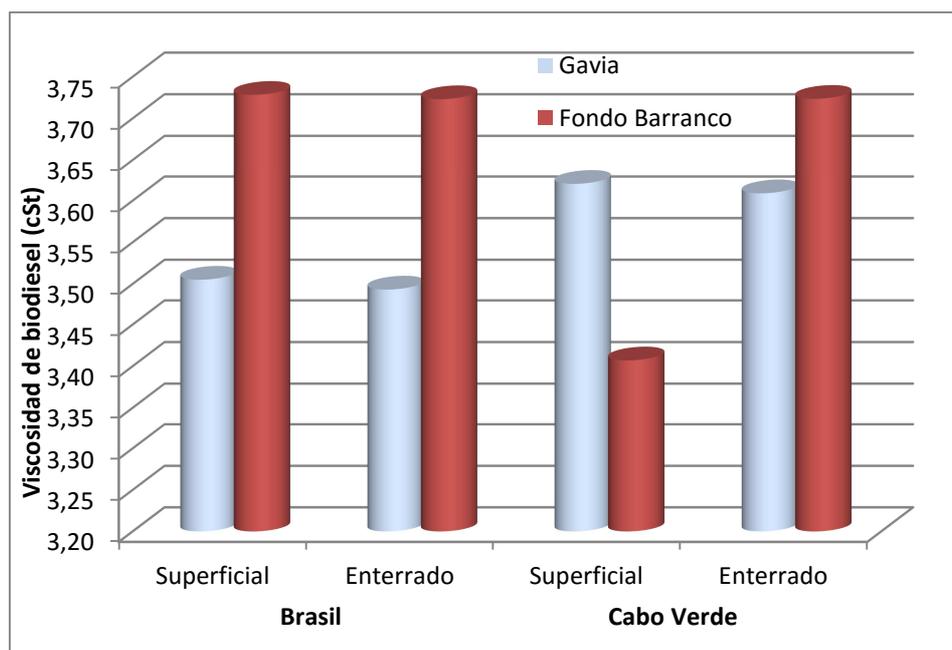


Figura 5.13. Viscosidad a 40°C del biocombustible

Todos los valores de viscosidad cinemática obtenidos entran dentro de la Norma UNE excepto el correspondiente al biocombustible procedente de semilla de la variedad Cabo Verde cultivada en suelo de Fondo de Barranco con riego superficial, que muestra un valor de 3,41 cSt, que en cualquier caso está muy cercano al límite inferior. Independientemente del origen, los valores más elevados corresponden a las semillas cultivadas en Fondo de Barranco, excepto el comentado anteriormente.

El tipo de riego no influye en la viscosidad de los biocombustibles procedentes de la variedad Brasil, pero si lo hace en la Cabo Verde cuando se utiliza Fondo de Barranco, con viscosidades más altas cuando se utiliza riego enterrado.

De nuevo, como ocurría para la densidad, la viscosidad cinemática no es un parámetro que va a determinar el cultivo óptimo, ya que todos ellos producen un biocombustible dentro de la Norma UNE para este parámetro.

- *Contenido en FAME's*

El contenido en metilésteres es el parámetro más importante para considerar un biocombustible como biodiesel. Según la Norma EN 14214, el valor mínimo se establece en 96,5%, por consiguiente, los biocombustibles que presenten valores inferiores a éste no podrán ser considerados biodiesel. Los valores obtenidos por cromatografía de gases según se describió en el apartado 4.1.7 de esta Memoria se presentan en la Tabla AI.3 del Anexo I y en la Figura 5.14, se muestran los porcentajes en FAME's de cada muestra organizados por variedad y a continuación por tipo de suelo y riego utilizado.

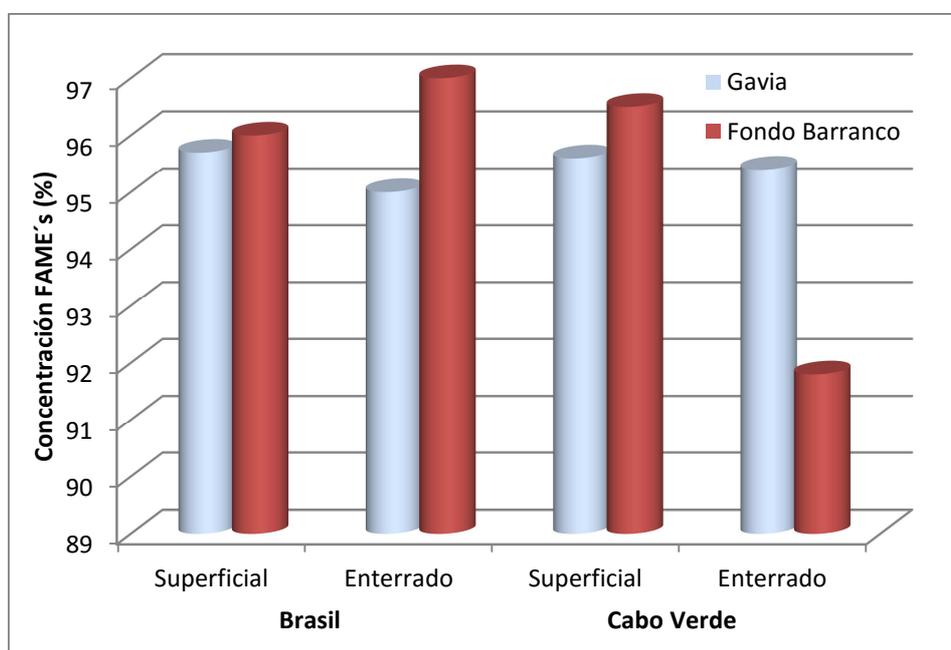


Figura 5.14. Concentración de FAME's en el biocombustible.

Como se puede observar en el gráfico, solo dos de los biocombustibles dan valores dentro de la Norma UNE 14214, aunque en general los contenidos en metilésteres oscilan en el intervalo 95-97% excepto el procedente de semillas de la variedad de Cabo Verde cultivada en Fondo de Barranco con riego enterrado que muestra un valor muy inferior a los demás con un 91,8%. Los productos que pueden ser considerados Biodiesel desde el punto de vista de los FAME's son los procedentes de cultivos en Fondo de Barranco de la variedad de Brasil con riego enterrado, con un contenido en FAME's de 97%, y la variedad de Cabo Verde con riego superficial, con un valor de 96,5% en FAME's.

De los cultivos en suelo de Gavia todos los cultivos excepto el de la Variedad Brasil utilizando riego enterrado dan contenido en metilésteres aproximadamente igual a 95,6%, lo que indica que es posible que una etapa extra de purificación aumente su concentración de FAME's a valores dentro de la Norma de comercialización de biodiesel.

Una vez determinados todos los parámetros en la Tabla 5.2 se presentan un resumen de los parámetros de aquellos biocombustibles donde la acidez y la viscosidad entren en Norma o están muy cercanos a hacerlo y que el resto de los parámetros, densidad y viscosidad están dentro de la Norma.

Tabla 5.2: Condiciones óptimas			
Cultivos	I.A.	FAME's	P t/ha
BPE100	0,45	97	0,080
CVPS100	0,52	96,5	0,053
CVGE100	0,48	95,4	0,107
BGS100	0,45	95,7	0,04

Por tanto, las condiciones óptimas cuando se cultiva en Fondo de Barranco con agua desalada y un 100% de evotranspiración es la variedad Brasil con riego enterrado que producirá 0,08 t/ha de biodiesel. Para los cultivos en suelo de Gavia con la misma evotranspiración ninguno de los cultivos cumple con el contenido mínimo en FAME's estando dos próximos a cumplirlo, y aunque el de la variedad Cabo Verde con riego enterrado tiene un contenido ligeramente inferior se seleccionará como óptimo al tener la máxima producción, 0107 t/ha. A este último biocombustible se sugiere realizarle una etapa extra de lavado o un tiempo de reacción superior para aumentar el porcentaje.

Para las muestras que han entrado en Norma en los anteriores parámetros, se les procede a medir otros parámetros como el índice de yodo, número de peróxido y periodo de inducción.

Estos parámetros se midieron según la técnica experimental comentada en el Capítulo 4 y en la Tabla 5.3 se muestran los valores obtenidos para los dos biocombustibles que cumplen la Norma en los parámetros anteriores.

Tabla 5.3: PARÁMETROS: ÍNDICE DE YODO, ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN Y N° DE PERÓXIDOS

Muestra	I.Y (g de yodo/100g FAME´s)	N.P. (mE/kg)	P.I. (h)
BPE	91,3	1,05	8,71
CVPS	101,7	2,04	7,99
NORMA	<140	-	>6

Se observa que para el Biodiesel seleccionado también se cumplen estos parámetros y una vez obtenido el biodiesel en mayor cantidad se podrá proceder a medir el resto de los parámetros.



VI. CONCLUSIONES

De los resultados de este trabajo se han llegado a las siguientes **conclusiones**:

1. Se ha comprobado la viabilidad de obtención de biocombustible a partir de semillas de *Jatropha Curcas* de origen Cabo Verde y Brasil, cultivadas en suelo de Barranco y Gavia, regadas con agua desalada.

2. Extracción de aceite:

2.1. Para el suelo de Gavia, los mejores rendimientos en semilla blanca se obtienen para la variedad Brasil y Cabo verde, en el primer caso para riego enterrado, 60,3%, y en el segundo para riego superficial, 60,5%. Para el Fondo de Barranco el máximo rendimiento, 58,8%, se obtiene para la variedad Cabo Verde regada con riego superficial.

2.2. El rendimiento máximo en aceite referido a semilla con cáscara, es para el suelo de Gavia, 35,7%, con la variedad Cabo Verde regada con riego superficial y para el suelo de fondo de barranco, 33,8%, para la misma variedad, pero con riego enterrado.

2.3. La máxima producción cuando se utiliza suelo de Gavia, 0,13 t/ha, se obtiene para la variedad Cabo Verde regada con riego enterrado. Para el suelo de Fondo de Barranco las mejores condiciones de cultivos son: variedad Brasil utilizando riego enterrado, que da lugar a un rendimiento de 0,087 t/ha.

2.4. Los índices de acidez obtenidos están en el rango de 1,3-3,98 (mgKOH/g aceite) superiores a 1 (mgKOH/g aceite), por tanto, la obtención del biodiesel se realiza en dos etapas.

2.5. la densidad y la viscosidad cinemática pueden considerarse prácticamente constantes para todos los aceites extraídos.

3. Obtención de biocombustible:

3.1. Los mejores rendimientos en la reacción de transesterificación para los dos suelos, Gavia, 94,32%, y Fondo de Barranco, 92,32%, se obtienen para la variedad Brasil, ambos regados con riego enterrado.

3.2. Las condiciones óptimas respecto al rendimiento del proceso completo son: para suelo de Gavia, variedad Brasil regadas con riego enterrado, con un valor del 31,45% y para suelo de Fondo de Barranco, variedad Cabo Verde, con riego enterrado, con un valor similar del 31,21%.

- 3.3. Las mayores producciones de biocombustible se dan para semillas procedentes de suelo de Gavia con valores máximos de 0,107 t/ha para las dos variedades cultivadas con riego enterrado. Para el suelo de Fondo de Barranco el cultivo que da lugar a mayor producción de biocombustible, 0,08 t/h, es el de la variedad Brasil utilizando riego enterrado.
- 3.4. Solo dos de los biocombustibles analizados, presentan valores del índice de acidez por encima del máximo permitido por la Norma UNE-EN 14214, de 0,5 mg KOH/g muestra.
- 3.5. Todos los valores de densidad y viscosidad cinemática obtenidos para los biocombustibles entran dentro de la Norma UNE-EN 14214 y por ello no son parámetros que determinan las condiciones de cultivo óptimas.
- 3.6. Solo los cultivos en Fondo de Barranco de la variedad de Brasil con riego enterrado y de la variedad Cabo Verde con riego superficial presentan valores de contenido en FAME's dentro de la Norma UNE-EN 14214, 97%, y 96,5% respectivamente.
- 3.7. Para los biocombustibles de los cultivos óptimos, los valores de índice de yodo, número de peróxidos y el periodo de inducción, también se encuentran dentro de la Norma UNE-EN 14214.

4. Variables de cultivo óptimas:

- 4.1. Las condiciones óptimas cuando se cultiva en Fondo de Barranco con agua desalada y un 100% de Evotranspiración son: variedad Brasil con riego enterrado. Todos los parámetros entran dentro de la Norma UNE-EN14214 estudiados y la producción es de 0,08 t/ha.
- 4.2. Las condiciones óptimas cuando se cultiva en suelo de Gavia con agua desalada y un 100% de Evotranspiración podría ser: variedad Cabo Verde con riego enterrado. Todos los parámetros excepto el contenido en FAME`s entran dentro de la Norma UNE-EN14214 estudiados y la producción es de 0,107 t/ha. El contenido en FAME's es de 95,4% < 96,5% mínimo de la Norma, por lo que se sugiere una etapa extra de lavado para aumentar su concentración.

De los resultados de este trabajo se han llegado a las siguientes **recomendaciones**:

1. Sería deseable poder repetir la experiencia con otra cosecha, para poder comprobar los resultados con el tiempo.
2. Podría realizarse un lavado extra para comprobar si la concentración en FAME's aumenta y el índice de acidez disminuye.
3. En el caso de que no se consiguiese, se podrían aumentar el tiempo de reacción o variar la temperatura de los experimentos.

ENGLISH VERSION:

From the results of this work the following **conclusions** have been reached:

1. The viability of obtaining biofuel from *Jatropha Curcas* seeds, using two different origin "Cabo Verde" and "Brasil" it has been proven, They were grown in "Gavia" and "Fondo de Barranco" soils, irrigated with desalinated water.
2. **Oil Extraction:**
 - 2.1. For "Gavia" soil, the best yields in white seed is obtained for the variety "Brasil" and "Cabo Verde". In the first case for buried irrigation, 60,3%, and the second for surface irrigation, 60,5%. For "Fondo de Barranco" the maximum performance, 58,8%, is obtained for the variety "Cabo Verde" with surface irrigation.
 - 2.2. The maximum yield of oil referred to seed with shell is for "Gavia", 35,7%, for "Cabo Verde" variety with surface irrigation and for "Fondo de Barranco", 33,8%, for the same variety, but with buried irrigation.
 - 2.3. The maximum production when Gavia soil is used, 0,13 t/ha, is obtained for "Cabo Verde" variety with buried irrigation. For "Fondo de Barranco" soil the best cultivation conditions are: "Brasil" variety using buried irrigation, leading to a yield of 0,087 t/ha.
 - 2.4. Acid values obtained are in the range of 1,3-3,98 (mg KOH/g oil), above 1 (mg KOH/g oil), therefore the production of biodiesel should be done in two stages.
 - 2.5. The density and kinematic viscosity can be considered almost constant for all the extracted oils.

3. Obtaining biofuel:

- 3.1. The best yields in the transesterification reaction for the two soils, “Gavia”, 94,32%, and “Fondo de Barranco”, 92,32%, are obtained for “Brasil” variety, both with buried irrigation.
- 3.2. Optimal conditions regarding the yield of the complete process are: for “Gavia” soils, “Brasil” variety with buried irrigation, with a value of 31,45% and for “Fondo de Barranco”, “Cabo Verde variety and buried irrigation, with a similar value 31,21%.
- 3.3. The largest production of biofuel is given for seeds from “Gavia” soil, with maximum values of 0,107 t/ha for the two varieties, cultivated with buried irrigation. For “Fondo de Barranco”, the cultivation leading the highest production of biofuel, 0,08 t/ha, is for “Brasil” variety using buried irrigation.
- 3.4. Only two biofuels, presented acidity index values above the maximum allowed by the UNE-EN 14214, 0,5 mg KOH/ (g biodiesel) sample.
- 3.5. All values of density and kinematic viscosity obtained are within the standard UNE-EN 14214 and therefore those parameters are not determine for the optimal cultivate conditions.
- 3.6. Only crops in “Fondo de Barranco” for “Brazil” variety with buried irrigation, and “Cabo Verde “ variety with surface irrigation have values FAME’s content within the UNE-EN 14214, 97% and 96,5% respectively.
- 3.7. Biofuels obtained from the optimum crops, the iodine index values, peroxides number and the induction period, are also within the UNE-EN 14214.

4. Optimal culture variables:

- 4.1. Optimal conditions for crops in “Fondo de Barranco”, with desalinated water and 100% of evapotranspiration are: “Brasil” variety with buried irrigation. All parameters are within the UNE-EN 14214 studied and the production is 0,08 t/ha.
- 4.2. Optimal conditions for crops in “Gavia”, with desalinated water and 100% evapotranspiration are: “Cabo Verde” variety with buried irrigation. All parameters except FAME’s content fall within the UNE-EN 14214 and production is 0,107 t/ha. The FAME’s content is 95,4% < 96,5 minimum of the Standard, so an extra washing step is suggested to increase its concentration.

From the results of this paper we have reached the following **recommendations**:

1. It would be desirable to repeat the experience with another harvest, to check the results with time.
2. Extra washing could be performed to check if the FAME's concentration increases and the acid index decreases.
3. If the latter could not be achieved, the reaction time could be increased or temperature of the experiments could vary.



VII. BIBLIOGRAFÍA

Aire Tarma, L., Pardo Aiquipa, J., Taípe Chacaltana, K., Yapias Echevarría, K., (2009). Extracción de aceite por solvente.

Albis, A., Parra, J., Sánchez, F., (2005). Transesterificación de aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea., *Ingeniería e Investigación*, Vol. 25, (2), p. 71-77.

Alfonso Bártoli, J. A., (2008). Manual para el cultivo de piñon (*Jatropha Curcas*) en Honduras.

Agarwal, A.K., (2007) Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* Vol.33 (3): p. 233-271.

Alton E. Bailey, (2001). Aceites y grasas industriales. Reverté.

Arévalo, P.; Ulloa, J. y Astudillo, S., (2008). Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina. *La granja*, Vol.8 (2), p. 9-16.

Atchen W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathjis E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., (2008). *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 32, (12), p 1063-1084.

Barnwal, B. K., Sharma, M. P., (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, p. 363–378.

Beisson F., Arondel V., Verger R., (2000). Assaying Arabidopsis lipase activity. *Biochem. Soc. Trans*, Vol. 28, (6), p. 773-775.

Benjumea P, Agudelo J, Agudelo A., (2008). Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. *Fuel*. Vol. 87, (10–11), p. 2069-75.

Benjumea P, Agudelo J, Agudelo A., (2009). Effect of altitude and palm oil biodiesel fuelling on the performance and combustion characteristics of a HSDI diesel engine. *Fuel*. Vol. 88, (4), p. 725-31.

Brossard González, C., Ferrari, R. A., Pighinelli, A. L., Park Jin, K., (2010). Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de aceite de semillas de *Jatropha*. *Grasas y aceites*. Vol. 61, (3), p. 295-302.

Calvo B. E., (2006). Biocombustibles de plantas para producción de biodiesel. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. Vol. 72, (1), p. 44-8.

Castro-Martínez, C., Beltrán-Arredondo, L. I., Ortiz-Ojeda, J. C., (2012). Producción de biodiesel y bioetanol: ¿Una alternativa sustentable a la crisis energética?. Ra Ximbai Universidad Autónoma Indígena de México Mochicahui, El Fuerte, Sinaloa; Vol. 8, (3), p. 93-100.

Castro, P., Coello, J., Castillo, L., (2007). Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú. Perú: Soluciones Prácticas -ITDG. p. 173.

Chalita R., C.O., Harold M., Jiménez M., (2007). Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de Ricino. Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe.

Dagmar R., (2007). PIÑÓN (*Jatropha curcas*). Agroenfoque, Junio, (155), p. 24-25.

De Oliveira J.S., Leite P.M., de Souza L.B., Mello V.M., Silva E.C., Rubim J.C., et al. (2009). Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production. Biomass Bioenergy. Vol. 33, (3), p. 449-53.

Demirbas, A., (2008). Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines. Springer, Cap. 5.

Demirbas, A., (2007) Importance of biodiesel as transportation fuel. Energy Policy, Vol. 35, (9), p. 4661-4670.

Diaz, M.A.L., (2005) El biodiesel una alternativa al transporte. 1ª Edición ed. España: Ediciones MADU S.A.

Dinis A. C., Vicente Pardal A. C., (2012). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

Dufey A., (2006). Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas. Mercados sustentables. Vol. 2.

Eguiluz Piedra T., (2016). Ficha técnica de *Jatropha Curcas*. Genética Forestal, S. De R.L. De C.V.

Euler H. & Gorriz D., (2004). Case study “*Jatropha Curcas*”. Global Facilitation Unit for Underutilized Species (GFU) and Deutsche Gessellschaft Für Technische Zusammenarbeit (GTZ), Frankfurt, Germany, p. 63.

Fjerbaek, L., (2009). A Review of the Current State of Biodiesel Production Using Enzymatic Transesterification. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 102, p. 1298-1315.

Freedman, B.P., E.H.; Mounts, T. L., (1989). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 61, p. 1638-1643.

Fukuda H., K.A., Noda H., (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J Biosci Bioeng*, Vol. 92 p. 405-416.

Galaz Ávalos, R. M., Avilez Montalvo, R. N., Ucan Uc, C. M., Chan López, J. A., Loyola Vargas, V. M., (2012). *Jatropha Curcas* una alternativa para la obtención de biodiesel sin afectar al sector alimentario. *BioTecnología*, Vol. 16, (2), p. 94-114.

Ganduglia, F., (2009). Manual de biocombustibles. IICA.

Goldstein, E., Gutman, G. E., (2010). Biocombustibles y biotecnología. Contexto internacional, situación en Argentina. Ceur Conicet.

Gomez Mercado, R., Hernández Martínez, M., Morales Díaz, P., Martínez Cruz, E., Zarazúa Delgadillo, M. A., (2013). Tecnología para la producción de *Jatropha* en el Estado de Hidalgo.

González, A. D., Viatcheslav Kafarov., Guzmán Monsalve, A., (2009). Desarrollo de métodos de extracción de aceite en la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas. *Prospect*. Vol. 7, (2), p. 53-60.

Gübitz GM, Mittelbach M, Trabi M., (1999). Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas L.* *Bioresour Technol*. January 1999, Vol. 67, (1), p. 73-82.

Heller Joachim, (1996). Physic nut. *Jatropha Curcas L.* Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute, Rome.

Hermógenes Giraldo Y.†, Jorge Velásquez J., Paola Cuartas A., (2010). Extracción con solventes y purificación de aceite a partir de semillas de *Jatropha Curcas*. *Información tecnológica*, Vol. 5, (3).

Informe biodiesel 2015, Infinita renovables.

Jada Tovar, C.; Tejeda Benitez, L.; Villabona Ortiz, A.l y Monroy Rodriguez, L. (2013). Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. *Luna Azul [online]*, Vol. 36, p.10-25.

Jongschaap R.E.E., Corré W. J., Brindaban P. S., Brandenburg W. A., (2007). Claims and facts on *Jatropha Curcas L.*: Global *Jatropha* evaluation, breeding and propagation programme. Plant Research International B. V., Wageningen UR.

Karaj S, Müller J., (2011). Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas L.* seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. Industrial Crops and Products. Vol. 34, (1), p. 1010-6.

Kawashima A., Matsubara K., Honda K., (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. Bioresource Technology, Vol. 100, (2), p. 696-700.

Keera, S. T.; El Sabagh, S. M. y Taman, A. R., (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. Fuel, Vol. 90, p. 42-47.

Khalil HPSA, Aprilia NAS, Bhat AH, Jawaid M, Paridah MT, Rudi D. A., (2013). *Jatropha* biomass as renewable materials for biocomposites and its applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 6, (22), p. 667-85.

Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J., (2005) The biodiesel handbook. USA: AOCS Press.

Kumar P, Srivastava VC, Jha MK., (2016). *Jatropha Curcas* phytotomy and applications: Development as a potential biofuel plant through biotechnological advancements. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 6, (59), p. 818-38.

Kumar, D., Kumar, G., Poonam, Singh, C.P., (2010). Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 17, (3), p. 555 - 559.

Kuramochi H., Maeda K., Osako M., Nakamura K., Sakai S-i., (2008). Superfast Transesterification of Triolein Using Dimethyl Ether and a Method for High-Yield Transesterification. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 47, (24), p. 10076-10079.

Lam M. K., Lee K. T., Mohamed A. R., (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Biotechnol Adv., Vol. 28, (4), p. 500-18.

Leiva Bautista, C., (2011). Subproductos generados en el proceso de producción de biodiesel a partir del aceite de tempate.

Lim S, Lee K., (2013). Influences of different co-solvents in simultaneous supercritical extraction and transesterification of *Jatropha Curcas L.* seeds for the production of biodiesel. Chem Eng J. Vol. 221, (1), p. 436-45.

Lin, L.; Cunshan, Z.; Vittayapadung, S.; Xiangqian, S. y Mingdong D., (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. Applied Energy, Vol. 88, (4), p. 1020-1031.

Liu X., P.X., Wang Y., Zhu S., He H., (2008). Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. Vol. 87, p. 1076-1082

Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using Cao as a solid base catalyst. Fuel, Vol. 87, (2), p. 216-221.

Makkar, H.P.S., Aderibigbe, A.O., Becker, K., (1998). Comparative evaluation of non-toxic and toxic varieties of *Jatropha Curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors, Food Chemistry, Vol. 62, (2), p. 207-215.

Manual de *Jatropha*, versión septiembre 2009.

Martínez-Herrera J, Siddhuraju P, Francis G, Dávila-Ortíz G, Becker K., (2006). Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas L.* from Mexico. Food Chemistry, Vol. 96, (1), p. 80-89.

Math, M. C.; Kumar, S. P. y Chetty, S.V., (2010). Technologies for biodiesel production from used cooking oil. A review. Energy for Sustainable Development, Vol. 14, p. 339-345.

Medina Juárez, L. A., Hayano Kanashiro, A. C., Lovio Fragoso, J. P., Valenzuela Reyna, O. A., Gámez Meza, N., Estudios químicos y moleculares de *Jatrophas* de sonora como fuente potencial de aceites.

Meher, L.C. Dharmagadda V.S.S. y Naik S.N., (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongania pinnata oil for production of biodiesel. Biores. Tech., Vol. 97, p. 1392-1397.

Meher, L. C., Vidya, S., Naik, S. N., (2006). Technical aspects of biodiesel production by Transesterification a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 10, p. 248–268.

Mittelbach, M., Schober, S., (2003). The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*. Vol. 80, (8), p. 817- 823.

Odalys, C. T., Iglesias, J. M., Montes de Oca, S., Sotolongo, J. A., García, S., Torsti, M., (2008). *Jatropha Curcas L.*, una especie arbórea con potencial energético en Cuba. *Pastos y Forrajes*. Vol. 31, (3).

Ofori-Boateng C, Keat Teong L, JitKang L., (2012). Comparative exergy analyses of *Jatropha curcas* oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes. *Energy Conversion and Management.*, Vol. 55, p. 164-171.

Real decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo.

Rodríguez Martínez, C., Lafargue Pérez, F., Sotolongo Pérez, J. A., Rodríguez Poveda, A., (2012). Determinación de las propiedades físicas y carga crítica del aceite vegetal *Jatropha curcas L.* *Ingeniería Mecánica*. Vol. 15, (3), p. 171-175.

Russo, D., Dassisti, M., Lawlor, V. y Olabi, A.G., (2012). State of the art of biofuels from pure plant oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, (6), p. 4056-4070

Sharma, Y. C., Singh, B., Upadhyay, S. N., (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review., *Fuel*, Vol. 87, (12), p. 2355-2373.

Schuchardt U., Sercheli R. and Vargas R. M., (1998). Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc*, Vol. 9, (1), p. 199-210.

Sotolongo Pérez, J. A., Beatón Delgado, P. A., Díaz García, A., Montes de Oca López, S., del Valle Atala, Y., García Pavón, S., (2007). Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *Jatropha Curcas L.* en las condiciones edafoclimáticas de la región semiárida de la provincia de Guantánamo. *Tecnología Química*, Vol. 27, (2).

Torossi F., (2006). *Revista ANALES de la Real Sociedad Española de Química*, Julio Septiembre, p. 43-49.

Torres y Cabrera, Informe biocombustibles 2010.

Valderrama J. O., Mery A., Aravena F., (1994). Industrialización de la higuera o planta de ricino parte II: Extracción de aceite. Información Tecnológica. Vol. 5, (3), p. 91-96.

Van Gerpen, J., (2005) Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology Vol. 86, (10), p. 1097-1107.

Wiebe K., Croppenstedt A., Raney T., (2008). El estado mundial de la agricultura y la alimentación: biocombustibles: perspectivas, riesgos y oportunidades. Informe de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.

ZH Yan, F. Fang, SJ largo, LC Zhu, JL Juan., (2005). Técnica de extracción de aceites a partir de *Jatropha Curcas*. Jiangsu J Agric Sci, Vol. 21, p. 69-70.

Páginas Web:

<http://www.agricultura-ecologica.com/index.php/Agroecologia/jatropha-curcas-una-planta-muy-ecologica.html>

<http://www.appa.es/>

http://www.svlele.com/jatropha_plant.htm

<https://aguayambiente.com/2015/08/10/jatropha-curcas-ii/>

<http://www.bioenergeticos.gob.mx/bio/index.php/biodiesel/produccion-a-partir-de-jatropha.html>

<https://www.boe.es/boe/dias/2010/09/04/pdfs/BOE-A-2010-13704.pdf>

<http://www.astm.org>



VIII. ANEXO I

ANEXO I

En este anexo se presentan los datos de masas y rendimientos de semilla blanca, de extracción de aceite referido a semilla blanca con cáscara, así como los datos de producción del aceite y sus propiedades. Además, se muestran los datos de las reacciones de esterificación y transesterificación, de biodiesel referido a la semilla con cáscara, así como su producción y parámetros de calidad.

En la Tabla AI.1 se presentan los datos obtenidos en rendimiento, producción y calidad del aceite extraído, identificando las muestras según se presenta en la Tabla 4.2 del Capítulo de Técnica Experimental.

Tabla AI.1: EXTRACCIÓN DE ACEITE DE *JATROPHA*

Muestra	m _{SB} (g)	m _{SCC} (g)	m _A (g)	η_{SB} (%)	η_{ACSB} (%)	η_{ACSCC} (%)	P _A (t/ha)	I.A (mg _{KOH} /g)	μ a 40°C (cp)	ν a 40°C (cSt)	ρ a 40°C (g/cm ³)
BGS	171,42	300,62	94,36	57,02	56,94	31,39	0,04	3,98	22,8	25,5	0,8952
BGE	181,1	300,08	100,05	60,35	57,20	33,34	0,11	1,97	23,5	26,1	0,9001
BPS	171,27	300,17	91,75	57,06	55,68	30,57	0,03	1,37	22,5	25,0	0,9011
BPE	168,91	300,26	90,06	56,25	55,44	29,99	0,09	1,48	23,1	25,6	0,9006
CVGS	181,71	300,06	107,04	60,56	60,61	35,67	0,07	1,69	15	16,9	0,8868
CVGE	176,43	300,04	99,95	58,80	58,48	33,31	0,13	1,75	19,2	21,5	0,8938
CVPS	176,48	300,01	98,28	58,82	57,59	32,76	0,07	1,84	17	19,1	0,8897
CVPE	143,33	249,09	82,90	57,54	60,06	33,28	0,04	1,6	23,2	25,8	0,8989

En la tabla AI.2 se presentan los datos obtenidos en rendimiento y producción de biocombustible, para las diferentes semillas utilizadas.

Tabla AI.2: OBTENCIÓN DE BIODIESEL								
Muestra	m _{AE} (g)	m _{ACEST} (g)	m _{BIOL} (g)	η_{AE} (%)	η_{BIOL} (%)	η_{BIOLGP} (%)	η_{BSCC} (%)	P _B (t/ha)
BGS	34,96	39,96	32,23	99,90	92,19	92,10	28,91	0,0405
BGE	35,74	40,74	33,71	100,00	94,32	94,32	31,45	0,1069
BPS	36,07	41,07	31,44	100,00	87,16	87,16	26,64	0,0240
BPE	36,11	41,11	33,34	100,00	92,33	92,33	27,69	0,0803
CVGS	35,58	40,58	31,13	100,00	87,49	87,49	31,21	0,0624
CVGE	35,61	40,61	29,38	100,00	82,50	82,50	27,48	0,1072
CVPS	34,94	39,94	28,43	99,85	81,37	81,25	26,62	0,0532
CVPE	25,63	30,63	22,69	96,50	88,53	85,43	28,43	0,0370

En la Tabla AI.3 se muestran los datos que muestran la calidad de los diferentes biocombustibles obtenidos.

Tabla AI.3: CALIDAD DEL BIOCOMBUSTIBLE OBTENIDO						
Muestra	IA (mg _{KOH} /g)	μ a 40°C (cp)	ν a 40°C (cSt)	ρ a 15°C (g/cm ³)	ρ a 40°C (g/cm ³)	FAME's (%)
BGS	0,45	3	3,5	0,8759	0,8559	95,7
BGE	0,4	3	3,5	0,8768	0,8588	95
BPS	0,47	3,2	3,7	0,8777	0,8583	96
BPE	0,46	3,2	3,7	0,8773	0,8595	97
CVGS	0,67	3,1	3,6	0,8766	0,8563	95,6
CVGE	0,48	3,1	3,6	0,8755	0,859	95,4
CVPS	0,52	2,9	3,4	0,8781	0,8512	96,5
CVPE	0,41	3,2	3,7	0,8796	0,8594	91,8



IX. ANEXO II

ANEXO II

En este Anexo se presentan los diferentes gráficos obtenidos en la medida del periodo de inducción de los biocombustibles que cumplan la Norma UNE 14214 para el resto de los parámetros estudiados dando así una medida de su estabilidad a la oxidación.

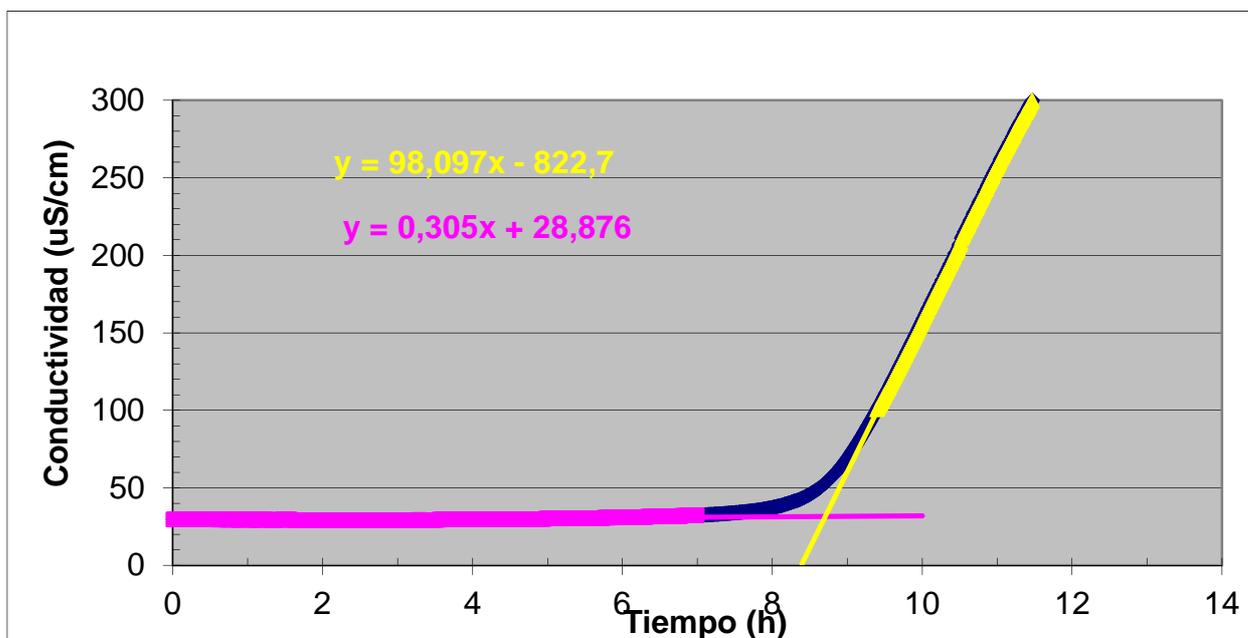


Figura AII.1: Muestra BPE

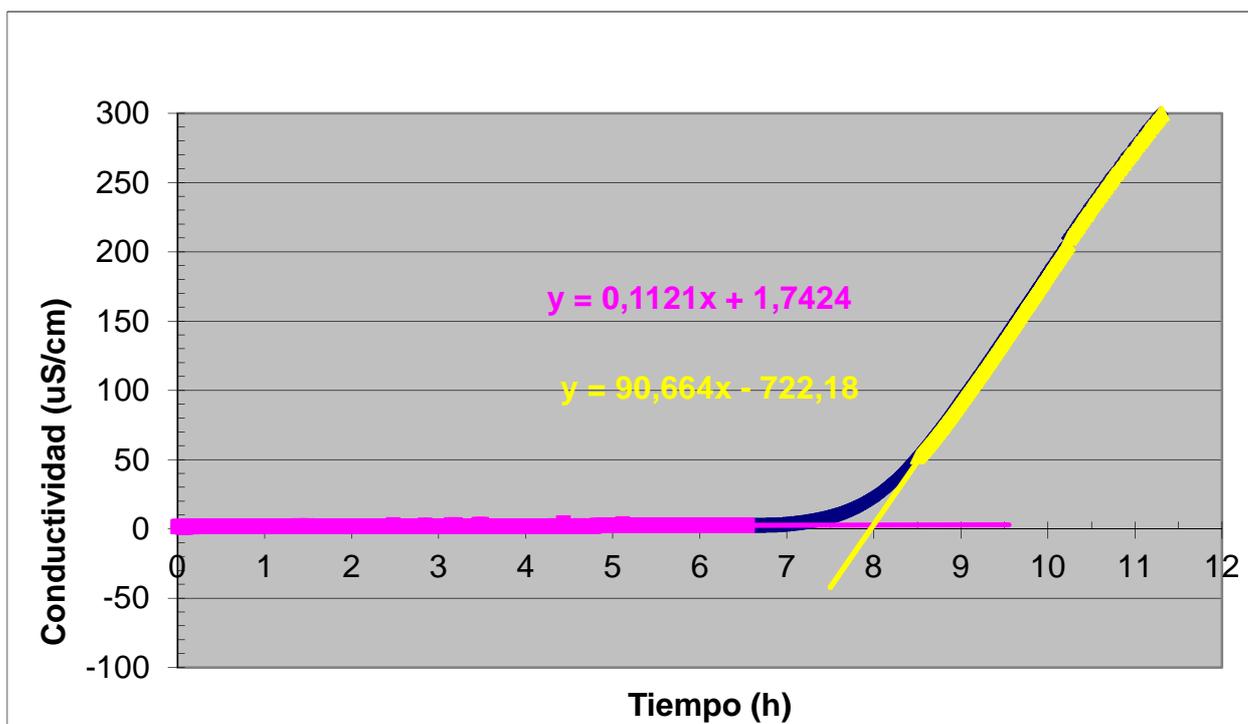


Figura AII.2: Muestra CVPS

