

Trabajo de fin de grado

“Optimización de las condiciones de reacción en la obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha Curcas*. Reacción en una etapa”



Autor:

Imanol Quina García

Directoras:

Dra. Andrea Brito Alayón

Dra. Karina Rodríguez Espinoza

Septiembre de 2016

Indice

ÍNDICE.....	3
1. Resumen	7
1.2. Abstract.....	9
2. Introducción.....	11
2.1. <i>Jatropha Curcas</i> L.	13
2.1.1. Descripción de la planta	13
2.1.2. Distribución geográfica	15
2.1.4. Composición de la semilla.....	16
2.1.5. Usos de la planta de <i>Jatropha</i>	16
2.1.6. Análisis del cultivo y desarrollo de plantaciones de <i>Jatropha Curcas</i>	17
2.2. Extracción del aceite.....	19
2.2.1. Extracción mecánica.....	19
2.2.2. Extracción química.....	20
2.2.3. Composición y características del aceite de la <i>Jatropha</i>	22
2.2.4. Composición y usos de la torta de semillas.....	23
2.3. Obtención del biodiesel	24
2.3.1. Situación energética actual	24
2.3.2. Biodiesel como alternativa. Ventajas y desventajas.....	25
2.3.3. Normativa y propiedades del biodiesel	27
2.3.4. Métodos de obtención del biodiesel	32
2.3.5. Usos de los subproductos	43
3. Objetivos.....	45
4. Metodología de trabajo.....	49
4.1. Extracción del aceite.....	51
4.1.1. Materiales empleados	51
4.1.2. Instalación y desarrollo experimental.....	52
	5
Optimización de las condiciones de reacción en la obtención de biodiesel....	

4.2. Obtención de Biocombustible.....	58
4.1.1. Materiales empleados.....	58
4.1.2. Instalación y desarrollo experimental	59
4.3. Separación y purificación del biocombustible	61
4.1.1. Materiales empleados.....	61
4.1.2. Instalación y desarrollo experimental	61
4.4. Métodos de análisis	67
4.4.1. Contenido en FAME's. Cromatografía.....	67
4.4.2. Índice de acidez.....	69
4.4.3. Densidad.....	70
4.4.4. Viscosidad.....	71
5. Resultados y discusión	73
5.1. Extracción de aceite de <i>Jatropha Curcas</i>	75
5.2. Optimización de las condiciones de la reacción de transesterificación homogénea básica.....	79
5.2.1. Estudio de la influencia de la relación molar metanol/aceite.....	79
5.2.2. Estudio de la influencia de la concentración de catalizador	84
5.2.3. Estudio de la influencia de la temperatura de reacción.....	89
5.2.4. Estudio de la influencia del tiempo de reacción	93
5.3. Condiciones óptimas	96
6. Conclusiones	99
6.1. Conclusions.....	101
7. Bibliografía	103
8. Anexos	115
Anexo I.....	117
Anexo II	119

1. Resumen

En las últimas décadas se ha producido un continuo aumento de la población mundial y desarrollo tecnológico. Esto ha llevado a la explotación de los recursos naturales con el fin de satisfacer la creciente demanda energética, principalmente a partir de combustibles fósiles no renovables. Esta explotación de los recursos naturales y el procesamiento y consumo de los combustibles fósiles se lleva a cabo mediante técnicas y procesos con un gran impacto medioambiental, provocando una gran degradación en la naturaleza.

A raíz del empeoramiento del estado del medioambiente se ha creado una conciencia social respecto a la necesidad de emplear energías renovables con el objetivo de proteger nuestro planeta.

En este contexto, la obtención de energía a partir de biocombustibles, ya sean líquidos o sólidos, se propone como una buena opción para sustituir al petróleo y sus derivados. De esta forma, se ha estudiado la posibilidad de emplear aceites vegetales como biocombustible en motores, sin embargo, es necesario convertir el aceite en biodiesel antes de poder emplearlo en los motores diésel convencionales.

Durante los últimos años diversos grupos de investigación tratan de estudiar y desarrollar diferentes técnicas para convertir el aceite vegetal en biodiesel. También se ha buscado producir biodiesel a partir de plantas que no compitan con los cultivos destinados a la alimentación de la población. Una de las plantas que cumple todos estos requisitos y sobre la cual se ha realizado el presente trabajo de investigación es la *Jatropha Curcas*.

En el presente trabajo se aborda la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha* mediante una reacción de transesterificación homogénea catalizada por hidróxido de sodio en una sola etapa. Se han estudiado las condiciones óptimas de reacción determinando la influencia sobre el proceso de la concentración de catalizador, la relación molar metanol/aceite, la temperatura y el tiempo de reacción empleando como materia prima semillas de la variedad Brasil cultivada en Fuerteventura en condiciones de cultivo controladas.

1.2. Abstract

Para determinar la calidad del biodiesel obtenido se ha medido la densidad, viscosidad, índice de acidez y contenido en FAME's según la norma UNE 14214.

In recent decades there has been a continued increase in world population and technological development. This has led to the exploitation of natural resources in order to meet growing energy demand, mainly from non-renewable fossil fuels. This exploitation of natural resources and the processing and consumption of fossil fuels is carried out using techniques and processes with a major environmental impact, causing degradation in nature.

Following the worsening state of the environment it has created a social awareness of the need for renewable energy in order to protect our planet.

In this context, obtaining energy from biofuels, whether liquid or solid, it is proposed as a good choice to replace oil and its derivatives. Thus, we have studied the possibility of using vegetable oils as biofuel in engines, however, it is necessary to convert the oil into biodiesel before you can use it in conventional diesel engines.

In recent years several research groups have been trying to study and develop different techniques to convert vegetable oil into biodiesel. They have also been working to produce biodiesel from plants which do not compete with food crops for the population. One plant that meets all these requirements is the *Jatropha Curcas* and it is the object of this work.

In this work the production of biodiesel from Jatropa oil by homogeneous transesterification reaction, catalysed by sodium hydroxide in one step, have been approached.

The optimum reaction conditions have been studied and the influence on the process of catalyst concentration, methanol/oil molar ratio, temperature and reaction time have been determined when seeds of Brazil variety are used as raw material

To determine the quality of the biodiesel obtained, the density, viscosity, acid number and content FAME's according to UNE 14214 were measured.

2. Introducción

En la actualidad, la producción de biocombustibles se ha convertido en una prioridad debido a la necesidad de alcanzar un desarrollo global sostenible (Jingura R.M., 2011). Con este objetivo, se han investigado y desarrollado multitud de técnicas para producir biodiesel a partir de diferentes cultivos energéticos.

Varios estudios han demostrado que el biodiesel obtenido a partir del aceite de semillas de *Jatropha Curcas* tiene excelentes propiedades como biocombustible y puede ser empleado en los mismos motores que el diésel (Kumar P. et. al., 2016).

2.1. *Jatropha Curcas* L.

De entre todos los cultivos que producen aceite, el cultivo de *Jatropha curcas* tiene un gran potencial para la obtención del biodiésel y se están realizando grandes inversiones para su investigación y desarrollo (Rajagopal R., 2008). Esto se debe principalmente a sus características, su capacidad para sobrevivir en climas subtropicales llegando incluso a tolerar la sequía y por otro lado a que no compite con el sector alimentario, debido a su alto grado de toxicidad, ya que posee un alto contenido en esteres de forbol.

2.1.1. Descripción de la planta

La *Jatropha Curcas* L. es un árbol que puede crecer hasta los 6 metros de altura y tiene un tiempo de vida medio de unos 50 años (Manual de *Jatropha Curcas*, 2009). Pertenece a la familia de las *Euphorbiaceae* y hay alrededor de 175 especies conocidas (Kumar P. et. al., 2016). Las hojas de la planta son suaves, tienen entre 5 y 7 lóbulos y miden entre 10 y 15 cm de largo y ancho. Desarrollan cinco raíces, cuatro son superficiales y una quinta más profunda (Kumar P. et. al., 2016). En la Figura 2.1 se pueden observar una planta de *Jatropha*.



Figura 2.1. Planta de *Jatropha* (Manual de *Jatropha Curcas*,2009)

La planta de *Jatropha* florece en épocas cálidas, durando las flores hasta la temporada de lluvias. En la India, florece de septiembre a diciembre, y a veces en verano y otoño. La *Jatropha* es monoica, cuenta con flores masculinas y femeninas en la misma planta y ocasionalmente con flores hermafroditas. Las flores femeninas son ligeramente más largas que las masculinas (Kumar P. et. al., 2016). En la Figura 2.2 se observan varias flores de *Jatropha Curcas*.



Figura 2.2. Flores de *Jatropha* (Ensayo de *Jatropha Curcas* en Córdoba, 2009)

Cada inflorescencia se compone de un manojo que dará los frutos, que crecerán al final de la rama en racimos de 5 a 20 unidades. Los frutos son cápsulas ovoides de entre 1,5 y 3 cm, como se puede observar en la Figura 2.3. Están formados por una cáscara dura y leñosa que inicialmente es de color verde y cuando ha madurado pasa ser marrón oscuro. Cada fruto tiene tres semillas (Kurman A. y Sharma S., 2008).



Figura 2.3. Frutos de *Jatropha* (Riedacker A., 2009)

Las dimensiones de las semillas varían dentro de la propia planta y entre plantas de distinta procedencia. Sus pesos varían entre 0,5 y 0,8 gramos por semilla y miden de media 1,8 cm de largo, 1,2 cm de ancho y 1 centímetro de espesor (Manual de *Jatropha Curcas*, 2009). Las diferentes partes de la planta se pueden observar en la Figura 2.4.

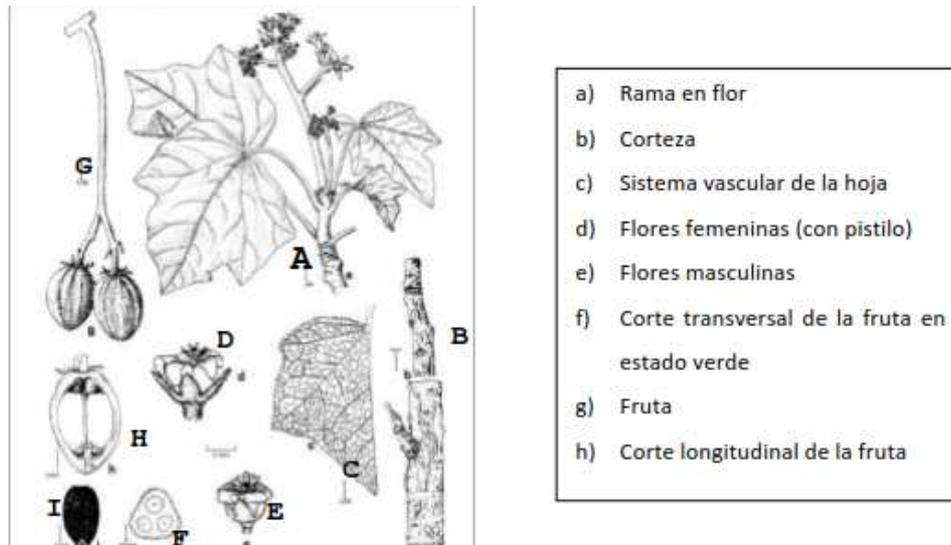


Figura 2.4. Partes de la planta de *Jatropha* (Manual de *Jatropha Curcas*,2009)

2.1.2. Distribución geográfica

La *Jatropha Curcas* es originaria de América Central y del norte de América del Sur. Sin embargo, en el siglo XVI navegantes y exploradores la exportaron a otras regiones tropicales del mundo, por lo que en la actualidad crece en zonas tropicales y subtropicales de todo el mundo, como se puede ver en la Figura 2.5 (Manual de *Jatropha Curcas*, 2009).



Figura 2.5. Zonas con las condiciones climáticas más favorables para el cultivo de *Jatropha* (Manual de *Jatropha Curcas*,2009)

Las condiciones climatológicas óptimas para el cultivo de *Jatropha* son climas tropicales o subtropicales con temperaturas medias anuales de 24°C, aunque la planta puede soportar heladas leves y de corta duración. Se desarrolla en altitudes de hasta 1200 metros sobre el nivel del mar y con una precipitación pluvial de entre 300 y 1200 mm de lluvia

anuales (López R.M., 2008). Sin embargo, la planta de *Jatropha* también puede cultivarse en zonas áridas y semiáridas con altos contenidos de aceite (Lu H. et. al., 2009).

2.1.4. Composición de la semilla

Las semillas contienen diferentes componentes tóxicos como ésteres de forbol, inhibidores de tripsina, fitatos, curcín o lecitinas, por lo que no son comestibles. La cáscara dura de las semillas representa alrededor del 37% del peso total, siendo el resto el grano, de color blanco. Las semillas secas tienen entre un 32 y un 42% de aceite. Este aceite se encuentra principalmente en el interior de la semilla (Manual de *Jatropha Curcas*, 2009).

Un estudio acerca de la composición de la semilla blanca proveniente de 18 tipos diferentes de *Jatropha* demostró que existe una gran variación en los contenidos de proteínas, lípidos, fibra y ceniza (Becker K. et. al., 1998). En la Tabla 2.1 se muestran las composiciones de la cáscara y de la semilla blanca en % en peso.

Tabla 2.1. Composición (%) de la cáscara y semillas de *Jatropha* (Kumar P. et. al., 2016)

Componente (%)	Semilla blanca	Cáscara
Lípidos	43-59	1,17-1,4
Proteínas	19-34,5	4,37-4,5
Ceniza	3,4-5	4,93-6,1
Fibra neutra	3,5-6,1	85,8- 86,64
Fibra ácida	2,4-3,9	75,59- 75,6
Lignina	0,18-0,3	47,5- 51,13
Energía	28,5-31,2	19,3-19,5

Debido a la toxicidad de la *Jatropha Curcas*, es necesario eliminar sus componentes tóxicos si se quiere utilizar en la industria o con fines médicos. Inicialmente se valoró el tratamiento térmico, pero dada la gran estabilidad de los ésteres de forbol a altas temperaturas se descartó este proceso (Kumar P. et. al., 2016). Un tratamiento con radiación ionizante podría ser efectivo para destruir o inhibir ésteres de forbol, lecitinas y fitatos entre otros (Siddhuraju P. et. al., 2002).

2.1.5. Usos de la planta de *Jatropha*

Los registros históricos muestran que la *Jatropha* era utilizada por los indios de Centroamérica en la medicina herbaria. En 1836, Cavo Verde producía *Jatropha* con fines

comerciales y Francia y Portugal exportaron las semillas para producir aceite y jabones. La *Jatropha* también se empleó como cercado vivo para el ganado debido a su resistencia y rápido crecimiento (Manual de *Jatropha Curcas*,2009).

Ya en la Segunda Guerra Mundial se empleaba el aceite de *Jatropha* para producir biodiesel en Madagascar, Cabo Verde y Benín (Gübitz G.M., 1999). Austria fue pionera en buscar y diseñar técnicas capaces de producir biodiesel a partir de aceite de *Jatropha* cumpliendo los estándares de calidad del combustible diésel (Pinzi S. et. al., 2009). Al final de la década de los noventa los países de Centroamérica comenzaron a cultivar *Jatropha* para producir biodiesel con el objetivo de cubrir sus propias demandas energéticas (González N.F.C., 2016). Tras haber estudiado los escenarios globales de cultivo de *Jatropha Curcas* para la producción de biodiesel, González N.F.C. (2016), determinó que la *Jatropha* tiene un gran potencial en este campo.

Por otro lado, en el campo de la bioingeniería genética se está trabajando para aumentar el contenido de aceite, mejorar la resistencia de la planta frente a pesticidas y enfermedades, eliminar la toxicidad de la planta y modificar genéticamente la floración de la misma (Kumar P. et. al., 2016).

Actualmente la *Jatropha* se emplea para producir biodiesel, biogás, jabones, pesticidas, aceite para lámparas y estufas entre otros (Manual de *Jatropha Curcas*,2009).

2.1.6. Análisis del cultivo y desarrollo de plantaciones de *Jatropha Curcas*.

El cultivo de *Jatropha Curcas* a gran escala con el objetivo de producir biodiesel en países con las condiciones climatológicas adecuadas tiene un gran potencial (González N.F.C., 2016). Sin embargo, el principal problema para el desarrollo de este tipo de proyectos es la falta de informes y los análisis de costes y beneficios se encuentran incompletos y son muy dispares entre ellos.

Van Eijck J. et. al. (2014) determinaron que es necesario tomar las siguientes medidas para que el cultivo de *Jatropha* sea económicamente viable para los pequeños productores:

- Es necesario disminuir los costes de operación de las plantaciones.
- Es necesario llevar a cabo un proceso de revalorización de los subproductos.

- Es necesario aumentar la producción de semillas por encima de las 2-2,5 t/ha/año.

De forma general, los proyectos realizados se han planificado a corto plazo, lo que provoca que las plantaciones no sean viables. Es necesario plantear una planificación a medio o largo plazo (González N.F.C., 2016).

Por otro lado, por norma general el precio de los combustibles fósiles en países en vías de desarrollo es más barato que en los países desarrollados, lo que hace que en muchos casos el biodiesel no sea competitivo en mercado (González N.F.C., 2016).

El impacto medioambiental que las plantaciones de *Jatropha* tienen sobre el medio varían mucho según sus diferentes localizaciones y característica. En el caso de los cultivos energéticos, el biodiesel producido a partir de *Jatropha* emite menos gases de efecto invernadero que los combustibles fósiles (Van Eijck J. et. al., 2014).

Sin embargo, la mayor parte de los análisis de impacto medioambiental solo valoran la producción y consumo de energía y los balances de emisiones de gases de efecto invernadero. Van Eijck J. et. al. (2014) expuso que las plantaciones de *Jatropha* pueden alterar el ciclo de nutrientes de los ecosistemas y disminuir la biodiversidad si se desforestan determinadas zonas con el objetivo de plantar *Jatropha*. Pero si las plantaciones se localizan en zonas en las que no es necesaria la deforestación, la *Jatropha* puede ayudar a recuperar las propiedades pérdidas del suelo y aumentar la biodiversidad. Por otro lado, aunque la *Jatropha Curcas* es una planta tóxica y por lo tanto la producción de biodiesel no compite directamente con la industria alimentaria, sus plantaciones pueden ocupar terrenos de cultivo destinados a producir alimentos.

Van Eijck J. et. al. (2014) defiende que las plantaciones de *Jatropha* pueden crear y mejorar el empleo y aumentar el desarrollo social de una zona, pero para esto es necesario que se aumente la viabilidad económica de los proyectos y que se disminuyan los riesgos a los pequeños productores.

Los proyectos desarrollados en América Central han demostrado que es necesario mejorar las técnicas de cultivo y recolección de *Jatropha* y formar adecuadamente a los trabajadores. Los países africanos han demostrado que tienen un gran potencial y unas condiciones climatológicas adecuadas para el cultivo de *Jatropha*, pero los gobiernos de estos países no tienen capacidad para llevar a cabo estos proyectos y producir biodiesel. En Asia, la

India está desarrollando el mayor proyecto del mundo de cultivo y producción de biodiesel a partir de *Jatropha*. (González N.F.C., 2016).

2.2. Extracción del aceite

Una de las principales razones por las cuales se han desarrollado y estudiado gran variedad de técnicas para extraer el aceite de las semillas es la necesidad de abaratar el proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Otra ventaja de estos avances es el desarrollo de técnicas de extracción más respetuosas con el medioambiente.

De forma general existen dos tipos de extracciones: química y mecánica. La extracción mecánica consta del prensado de las semillas. La extracción química consta de una extracción sólido líquido con un solvente. Actualmente se están investigando el uso de enzimas y ultrasonidos en las extracciones. También se están desarrollando técnicas de extracción química en condiciones supercríticas. A continuación, se describirán las más utilizadas.

2.2.1. Extracción mecánica

La extracción mecánica se basa en el prensado de las semillas para extraer el aceite. En la Figura 2.6 se puede observar el esquema de una prensa hidráulica. Este tipo de extracción está considerada como la técnica con mayor potencial en las zonas rurales debido a su bajo coste de operación inicial y fácil manipulación (Subroto E. et. al., 2015²).

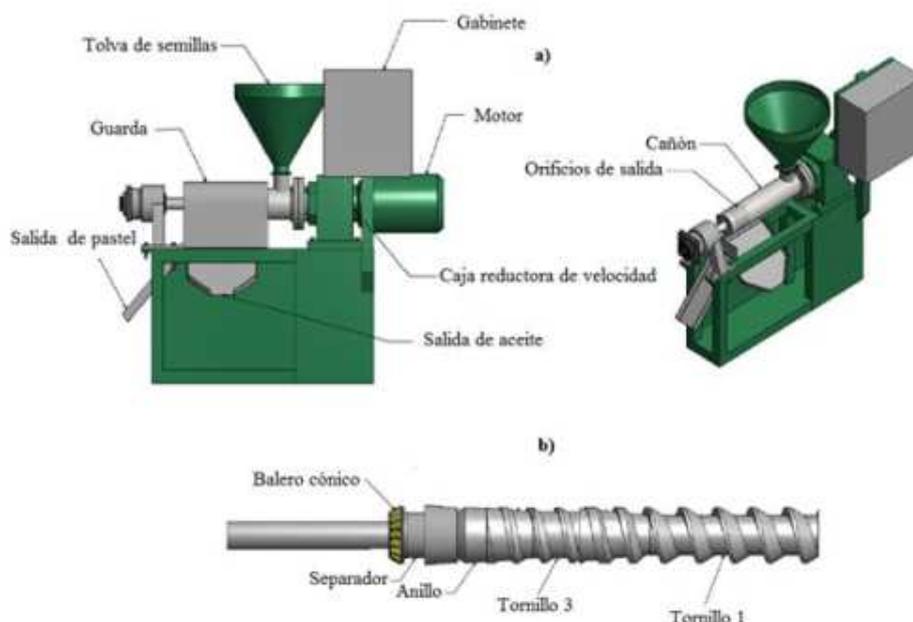


Figura 2.6. Esquema de una máquina extrusora (Colunga G., 2014)

El aceite extraído mediante esta técnica tiene una calidad relativamente buena comparado con el extraído químicamente (Olajide J.O. et. al., 2007). Sin embargo, la principal desventaja de la extracción mecánica es la baja cantidad de aceite extraído, un 60-80%, frente a la extracción química, que extrae entre el 70 y el 99% del aceite (Subroto E. et. al., 2015²).

Para extraer mecánicamente el aceite de *Jatropha* es necesario separar la semilla blanca de la cáscara, ya que cuanto mayor sea la cantidad de cáscara menor será la cantidad de aceite recuperado. Para eliminar este problema es necesario quitar como mínimo el 80% de la cáscara de las semillas (Subroto E. et. al., 2015¹). Según Willems P. et. al. (2008), la presencia de cantidades significativas de cáscara durante el proceso de extracción provoca que parte del aceite extraído sea absorbido por las fibras de la cáscara, reduciendo la recuperación de aceite.

Otro parámetro importante es el contenido en humedad de las semillas. Subroto E. et. al. (2015¹) determinó experimentalmente que las semillas deben recibir un tratamiento térmico de cinco minutos antes de comenzar la extracción con el objetivo de que la humedad se encuentre entre el 4 – 5% en peso, ya que es con este contenido en agua con el que se obtienen los mayores rendimientos. Este autor también demostró que para semillas con altos porcentajes de humedad es preferible usar velocidades de compresión bajas.

La reducción del tamaño de las partículas de las semillas que se van a prensar tiene un efecto negativo sobre la cantidad de aceite extraído y su calidad (Subroto E. et. al., 2015¹).

Subroto E. et. al., 2015¹ comprobó de forma experimental que se produce un aumento de la cantidad del aceite extraído cuando se aumenta la presión aplicada de 5MPa a 25MPa durante la extracción. Para presiones superiores a 25MPa se observa una disminución de la cantidad de aceite extraído, este efecto se ve agravado para altos contenidos de humedad.

Por último, un aumento en la temperatura y en el tiempo de prensado aumenta la cantidad de aceite extraído, pero disminuyen su calidad (Subroto E. et. al., 2015¹).

2.2.2. Extracción química

De forma general, el método de extracción química se basa en una extracción sólido-líquido en la que el aceite de las semillas pasa mediante difusión a un solvente.

La extracción química constituye una de las técnicas de separación de compuestos más utilizada en laboratorios químicos. El objetivo principal es separar selectivamente un compuesto

desde una mezcla sólida o líquida con otros compuestos hacia una fase líquida (normalmente un disolvente orgánico). El éxito de la técnica depende básicamente de la diferencia de solubilidad en el disolvente de extracción entre el compuesto deseado y los otros compuestos presentes en la mezcla inicial. Comúnmente, la extracción se lleva a cabo empleando un equipo denominado Soxhlet.

Antes de comenzar una extracción química es necesario pelar las semillas (Kumar P. et. al., 2016). Las semillas también deben ser sometidas a un proceso de secado para eliminar la mayor cantidad de humedad posible antes de llevar a cabo la extracción (Kumar M. et. al., 2015).

Los solventes empleados de forma tradicional en este tipo de extracciones son los solventes orgánicos como el hexano, el ciclohexano, el benceno o la acetona. Sin embargo, este tipo de compuestos son perjudiciales para la salud y muy contaminantes (Li X.J. et. al., 2016). Por esta razón en los últimos años se han desarrollado diversas técnicas de extracción con solventes más respetuosas con el medioambiente y que no generan compuestos orgánicos volátiles, como la extracción en condiciones supercríticas, extracciones acuosas (AOE), extracciones acuosas con enzimas (AEOE) o el empleo de ultrasonidos.

La AEOE emplea enzimas para extraer el aceite de las semillas. La principal ventaja de esta técnica es la disminución de los costes económicos y sus bajos niveles de contaminación. A pesar de esto, esta técnica está limitada porque las enzimas tardan mucho tiempo en liberar el aceite de las semillas (Kumar P. et. al., 2016).

Con la idea de reducir el tiempo necesario para realizar una AEOE se han desarrollado diferentes pretratamientos con microondas, ultrasonidos, aplicación de altas presiones, descargas eléctricas o la aplicación de presiones negativas para generar cavitación.

Shah S. et. al. (2004) estudió la aplicación de un pretratamiento de ultrasonidos antes de la extracción acuosa con enzimas y comprobó que este pretratamiento es efectivo para reducir el tiempo de extracción de 18 a 6 horas.

La extracción supercrítica se basa en la gran capacidad de solubilidad del solvente cuando se encuentra en condiciones críticas. Gracias a esto se consigue extraer un aceite con una alta pureza. Además, no necesita emplear solventes tóxicos o inflamables y la operación de este tipo de sistemas es muy fácil (Kumar M. et. al., 2015). La extracción supercrítica con

CO₂ elimina el uso de solventes orgánicos, pero es muy complicado extrapolar la instalación experimental a gran escala y tiene un elevado consumo energético (Rui H. et. al., 2009).

2.2.3. Composición y características del aceite de la *Jatropha*

Según Salvi B.L. et. al. (2012), el constituyente principal de los aceites vegetales son los triglicéridos. Una molécula de triglicérido está compuesta por una molécula de glicerol enlazada a tres ácidos grasos. En la Figura 2.7 se puede observar la fórmula de los triglicéridos.

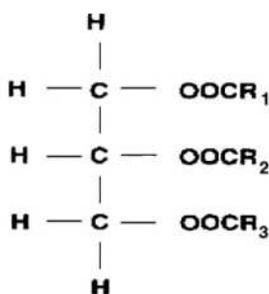


Figura 2.7. Fórmula desarrollada de un triglicerido (Singh S.P. et. al.,2010)

En el aceite extraído de semillas de *Jatropha Curcas* se encuentran presentes diferentes ácidos grasos saturados e insaturados. La composición del aceite de *Jatropha* se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composición del aceite de Jatropha Curcas (Kumar P. et. al., 2016)

Ácidos grasos	Composición (%)
Ácido palmítico	14,2 - 15,2
Ácido esteárico	6,3 - 6,9
Ácido oleico	41,5 - 48,8
Ácido linoleico	34,3 - 44,4
Ácido palmitoleico	1,2 - 1,4
Ácido araquídico	<0,2
Ácido linolenico	<0,8
Ácido cáprico y ácido mirístico	residuos <1

Como se puede observar en la Tabla 2.2, determinados ácidos grasos como el ácido linoleico y el ácido oleico tienen un rango de valores amplio, eso se debe a que la composición y la calidad del aceite de *Jatropha* depende de las interacciones con el medioambiente y de la genética (Achten W.M.J. et. al., 2008).

Sarin R. (2007), estimó experimentalmente que la cantidad de ácidos grasos insaturados que contiene el aceite de *Jatropha* es del 79,8%. Posteriormente Achten W.M.J. et. al. (2008), determinaron que el 22.5% del aceite de *Jatropha Curcas* son ácidos grasos saturados, y el resto, el 77,5%, ácidos grasos insaturados.

Como se puede ver en la Tabla 2.2, el aceite de *Jatropha* está compuesto principalmente por ácido oleico y ácido linoleico. Los biodiesel obtenidos a partir de este tipo de aceites tienen un número de cetanos bajo (Kumar P. et. al., 2016). Kumar P. et. al. (2016), también determinaron que la calidad del biodiesel aumenta cuanto menor es la cantidad de ácidos grasos poliinsaturados y saturados y cuanto mayor es la cantidad de ácidos grasos monoinsaturados. Por último, la presencia de ácidos grasos libres en el aceite reduce la producción y la calidad del biodiesel, debido a que pueden producir jabones durante la reacción de transesterificación homogénea básica (Sahoo P.K. et. al., 2007).

A continuación, en la Tabla 2.3, se muestran las características y propiedades del aceite de *Jatropha*.

Tabla 2.3. Composición del aceite de *Jatropha Curcas* (de Oliveira J.S. et. al., 2009)

Cantidad de aceite por semilla (% en masa)	31,6
Valor calorífico (MJ/kg)	40,31
Índice de acidez (mg KOH/g)	8,45
Cantidad de agua (% en peso)	0,052
Densidad a 15°C g/cm ³)	0,9215
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	30,686

2.2.4. Composición y usos de la torta de semillas.

La composición y posible uso como alimento de animales de la torta de semillas obtenida tras el proceso de extracción depende de la técnica empleada en la extracción, del tipo de cultivo empleado, las características y composición. Por ejemplo, Achten W.M.J. et. al. (2008), determinaron que, en caso de emplear la extracción de aceite mecánica, el contenido en aceite de la torta será mayor que si se emplea una extracción química, lo que influye en la capacidad energética de la torta.

En el caso de la *Jatropha*, el 58,1% en peso de la torta de semillas corresponde a proteínas y tiene un contenido energético de 18,2MJ/kg (Achten W.M.J. et. al., 2008). A pesar de este alto contenido en proteínas, dado que la torta contiene toxinas, es necesario llevar a

cabo un proceso de desintoxicación de la torta antes de emplearla como alimento para los animales (Martín C. et. al., 2010).

Dado que la torta de semillas procedente de la *Jatropha* contiene varios elementos tóxicos, como ésteres de forbol, puede emplearse como pesticida e insecticida (Francis G., et. al., 2005). También se puede emplear como materia prima para producir biogás compuesto por un 60% de metano y un 40% de CO₂ y con un valor calorífico neto de 20MJ/m³ (Manual de *Jatropha Curcas*,2009).

Teniendo en cuenta el contenido energético de la torta de semillas de *Jatropha*, también se usa como combustible en forma de briquetas presadas (Figura 2.8). El problema que presenta esta aplicación es la emisión de grandes cantidades de humo cuando se queman, pero su valor energético es muy alto. Otra opción es convertir la torta de semillas en carbón vegetal, lo que disminuye su peso, aumenta su contenido energético y disminuye notablemente las emisiones de humo. Para ello se quema la torta en oxígeno (Manual de *Jatropha Curcas*,2009).



Figura 2.8. Briquetas presadas de torta de semillas de Jatropha

2.3. Obtención del biodiesel

Como se ha mencionado, el uso del aceite de *Jatropha Curcas* para la obtención de biodiesel tiene un gran potencial, debido las características ya descritas de la planta de *Jatropha*, por lo que a continuación se define y describen las propiedades principales del biodiesel y las formas de obtenerlo a partir de aceite.

2.3.1. Situación energética actual

El aumento de la población mundial, el establecimiento de altos estándares de vida y el continuo desarrollo tecnológico, han provocado un continuo aumento de la demanda de energía. Como resultado de esto, en los últimos años se ha producido una gran degradación del medioambiente y de las reservas mundiales de combustibles fósiles.

Como consecuencia, actualmente se ha desarrollado una gran preocupación respecto a la conservación del planeta, por lo que se han investigado multitud de nuevas fuentes de energía, todas ellas renovables.

Una de estas alternativas con más proyección en el futuro es la fabricación de biocombustibles, y entre ellos el biodiesel, para cuya fabricación se han desarrollado multitud de técnicas en los últimos años.

2.3.2. Biodiesel como alternativa. Ventajas y desventajas

El biodiesel es un biocombustible producido a partir de recursos naturales y renovables, como grasas animales o aceites vegetales. Debido a esto, y a que es una fuente de energía sostenible y respetuosa con el medioambiente, ha despertado un gran interés en los últimos años.

Como se puede ver en la Tabla 2.4, el empleo de biodiesel, ya sea mezclado con diésel o al 100%, produce menos emisiones contaminantes que el diésel puro, a excepción de una pequeña subida en las emisiones de NO_x.

Tabla 2.4. Comparación de emisiones entre el biodiesel y el diésel (Labeckas G. y Salvinskos Stasys M., 2005)

S. No.	Emission type	B ₁₀₀	B ₂₀
1	Hydrocarbon (HC)	-67%	-20%
2	CO	-48%	-12%
3	Particulate matter (PM)	-47%	-2%
4	NO _x	+10%	+2%
5	SO ₂	-100%	-20%
6	PAH	-80%	-13%

Este aumento en las emisiones de NO_x puede solucionarse si se modifica el tiempo de inyección del combustible en el motor o si se usa algún catalizador (Jain S. y Sharma M.P., 2010).

Las principales ventajas del uso de biodiesel según Jain S. y Sharma M.P. (2010) son las siguientes:

- El biodiesel es un combustible líquido con bajas emisiones contaminantes y respetuoso con el medio ambiente.

- Si se emplea mezclado con diésel no es necesario realizar modificaciones en los motores. En caso de emplear biodiesel al 100% se deben hacer unas pequeñas modificaciones en los motores convencionales.
- El biodiesel es más barato que el diésel y puede ser usado para autoabastecimiento por parte de granjeros.
- Tiene un número de cetano mayor que el diésel, por lo que es más eficiente.
- Debido a sus propiedades, si se emplea biodiesel no es necesario emplear lubricantes en el motor.
- De forma general, el biodiesel es más fácil de producir y más eficiente que el diésel convencional.
- El biodiesel se puede producir de forma local aprovechando los recursos o cultivos locales.

Este mismo autor, así como Singh S.P. y Singh D. (2010), también enumeran una serie de inconvenientes relacionados con el uso de biodiesel que se citan a continuación:

- El biodiesel tiene menor poder calorífico, volatilidad y estabilidad a la oxidación que el diésel.
- El biodiesel tiene mayor viscosidad cinemática, punto de fluidez, punto de turbidez y emisiones de NO_x.
- Tiene una naturaleza corrosiva frente al cobre y al latón.

Respecto a la evaluación del coste de la producción de biodiesel, según Singh S.P. y Singh D. (2010), los principales aspectos son el coste de las materias primas que se van a procesar y el coste de dicho procesado. El coste aproximado de las materias primas está entre el 60-75% del coste total de producción (Singh S.P. y Singh D., 2010).

Durante el proceso de producción del biodiesel hay dos aspectos principales que influyen en el coste final, el proceso de transesterificación y la recuperación del subproducto, glicerina. Un proceso de transesterificación en continuo o recuperar la glicerina de alta pureza para comercializarla, son dos formas de reducir los costes de producción (Singh S.P. y Singh D., 2010).

El último factor a tener en cuenta, es el coste del suelo en el cual se van a situar los cultivos energéticos para producir biodiesel. Dado que la población mundial aumenta constantemente y que por lo tanto cada vez es necesaria mayor superficie de cultivo dedicada

a la alimentación, los cultivos energéticos y de alimentación podrían competir por los mismos terrenos en un futuro, lo que elevaría los precios de ambos. Para evitar esto, la mejor opción es emplear cultivos energéticos, ya que no son comestibles y crezcan en terrenos marginales (Singh S.P. y Singh D., 2010). Un ejemplo de este tipo de cultivos sería el de *Jatropha Curcas*.

2.3.3. Normativa y propiedades del biodiesel

La calidad del biodiesel obtenido depende de las características del aceite empleado como materia prima y del proceso llevado a cabo para producirlo. Cabe destacar que una vez obtenido el biocombustible, es necesario caracterizarlo para comprobar que cumple la normativa vigente y es apto para emplearlo en motores diésel.

Con el objetivo de proteger a los consumidores y a los productores se han estandarizado las características y parámetros de calidad que debe cumplir un biocombustible para poder ser llamado biodiesel y poder ser comercializado. Este proceso de estandarización ha sido realizado por la ASTM (American Society for Testing and Materials) y el CEN (European Committee for Standardization) con las normas ASTM D6751 y EN 14214 respectivamente. A nivel europeo la norma que se aplica es la establecida por el CEN.

Los parámetros de calidad del biodiesel y su normativa respecto a cómo deben ser medidos según la normativa UNE 14214 se encuentran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Parámetros de calidad del biodiesel según la norma UNE 14214.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LÍMITES (1)	MÉTODOS DE ENSAYO (2)	
			EN 14214 (3)	NORMAS UNE (3)
Contenido de éster metílico (4)	% m/m	mínimo 96,5	EN 14103	UNE-EN 14103
Densidad a 15°C (5)	kg/m ³	860 a 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185	UNE-EN ISO 3675 UNE-EN ISO 12185
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,50 a 5,00	EN ISO 3104	UNE-EN ISO 3104
Punto de inflamación (6)	°C	mínimo 101	EN ISO 2719 EN ISO 3679	UNE-EN ISO 2719 UNE-EN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	máximo 10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884	UNE-EN ISO 20846 UNE-EN ISO 20884 UNE-EN ISO 13032
Número de cetano		mínimo 51,0	EN ISO 5165	UNE-EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% m/m	máximo 0,02	ISO 3987	
Contenido de agua	mg/kg	máximo 500	EN ISO 12937	UNE-EN ISO 12937
Contaminación total (partículas sólidas)	mg/kg	máximo 24	EN 12662	UNE-EN 12662
Corrosión al cobre (3 h a 50°C)	escala ASTM	máximo 1b	EN ISO 2160	UNE-EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110° C	horas	mínimo 8,0	EN 15751 EN 14112	UNE-EN 15751 UNE-EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	máximo 0,50	EN 14104	UNE-EN 14104
Índice de yodo	g I ₂ /100 g	máximo 120	EN 14111	UNE-EN 14111 UNE-EN 16300
Éster metílico del ácido linoléico	% m/m	máximo 12,0	EN 14103	UNE-EN 14103
Esteres metílicos de ácidos poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% m/m	máximo 1	EN 15779	UNE-EN 15779
Contenido de metanol	% m/m	máximo 0,20	EN 14110	UNE-EN 14110
Contenido de monoglicéridos	% m/m	máximo 0,70	EN 14105	UNE-EN 14105
Contenido de diglicéridos	% m/m	máximo 0,20	EN 14105	UNE-EN 14105
Contenido de triglicéridos	% m/m	máximo 0,20	EN 14105	UNE-EN 14105
Glicerol libre	% m/m	máximo 0,02	EN 14105 EN 14106	UNE-EN 14105 UNE-EN 14106
Glicerol total	% m/m	máximo 0,25	EN 14105	UNE-EN 14105
Metales del grupo I (sodio + potasio)	mg/kg	máximo 5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538	UNE-EN 14108 UNE-EN 14109 UNE-EN 14538
Metales del grupo II (calcio + magnesio)	mg/kg	máximo 5,0	EN 14538	UNE-EN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg	máximo 4,0	EN 14107	UNE-EN 14107 FprEN16294

A continuación, se describen cada uno de los parámetros indicados en la Tabla 2.5 (Atabani A.E. et. al., 2013, Silitonga A.S. et. al., 2013 y González C.D., 2013).

- *Contenido en éster.* Mide el contenido en ésteres metílicos del biodiesel en % en peso. Es uno de los parámetros más importantes del biodiesel ya que un valor bajo implica que la reacción de transesterificación fue incompleta.
- *Densidad.* Es la relación entre la masa y el volumen de un líquido o un sólido, y se expresa en g/cm³. La densidad del biodiesel es un parámetro muy importante porque da una indicación del retraso entre la inyección del

biocombustible y su combustión. Esto influye en la eficiencia de la atomización del biocombustible al entrar en el motor, lo que se traduce en que cuanto mayor sea la densidad más biocombustible se inyectará dentro del motor.

- *Viscosidad cinemática.* Se define como la resistencia que presenta un líquido a fluir y es el parámetro del biodiesel más importante debido a que afecta a la inyección de biocombustible, al proceso de combustión y a la formación de la mezcla aire-biodiesel. El sistema de inyección se ve particularmente afectado por la viscosidad a bajas temperaturas, cuando la viscosidad del biocombustible aumenta, lo que dificulta su atomización. Esto puede provocar la formación de depósitos de hollín en el motor.
- *Punto de inflamación.* Es la temperatura mínima a la que un líquido comienza a emitir vapores que en contacto con una fuente de ignición se inflaman. Es un parámetro muy importante desde el punto de vista de la seguridad a la hora de manipular o transportar el biodiesel. Normalmente, el biodiesel tiene un punto de inflamación superior al del diésel, pero un biodiesel con un punto de inflamación demasiado alto puede provocar depósitos de carbón en el motor. El punto de inflamación varía inversamente con la viscosidad.
- *Contenido en azufre.* La combustión de combustibles que contengan azufre genera emisiones de óxidos de azufre, que son muy contaminantes. La presencia de azufre, además, contribuye a desgaste del motor y a la formación de depósitos.
- *Número de cetano.* Es una medida de la calidad de la ignición del biodiesel, además da información acerca del tiempo que pasa desde que se inyecta el biocombustible hasta que se produce la ignición. Un número de cetano alto implica un tiempo de ignición corto. Un combustible con bajo número de cetano implica problemas para arrancar el motor diésel en frío, reacciones de combustión incompletas, formación de depósitos en el motor y un aumento de la cantidad de partículas sólidas en las emisiones del motor.
- *Contenido en cenizas sulfatadas.* Describe la cantidad de contaminantes inorgánicos que tiene el biodiesel. Estos contaminantes pueden ser sólidos corrosivos, residuos de catalizadores y jabones metálicos solubles. Este

parámetro está relacionado con problemas de obstrucciones en los filtros, desgaste y corrosión de los componentes del motor y formación de depósitos en el motor.

- *Contenido en agua.* La presencia de agua en un biodiesel puede deberse a pequeñas cantidades disueltas en el biocombustible o a pequeñas gotas en suspensión. Si un biodiesel contiene demasiada agua reduce el calor de combustión y puede causar problemas de corrosión en las bombas, inyectores y otros elementos del motor.
- *Contaminación total.* Expresa la cantidad de impurezas propias o procedentes de los jabones formados durante la reacción de transesterificación que contiene el biodiesel.
- *Corrosión en lámina de cobre.* Se trata de un ensayo que se realiza con el objetivo de determinar si el biodiesel contiene compuestos corrosivos que puedan atacar el cobre o sus aleaciones, como el bronce, ya que estos compuestos forman parte del sistema de inyección.
- *Estabilidad a la oxidación 110°C.* Este parámetro ayuda a evaluar la calidad del biodiesel y mide el grado de degradación de los ésteres metílicos de ácidos grasos. La estabilidad a la oxidación depende de la presencia de aire, trazas de metales, peróxidos, ácidos grasos, al calor y a la luz. Es un parámetro muy importante a la hora de transportar y almacenar el biodiesel.
- *Índice de acidez.* Mide la cantidad de ácidos grasos libres que contiene el biodiesel. También da una idea de la degradación de las propiedades de lubricación del biodiesel cuando se está usando. También es una medida de la degradación del biocombustible debido a reacciones de hidrólisis durante su almacenamiento. El índice de acidez se expresa en miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar un gramo de ésteres metílicos. Un índice de acidez alto provoca problemas de corrosión en los componentes del motor.
- *Índice de yodo.* Es la cantidad de dobles enlaces que hay en biodiesel, lo que determina su grado de insaturación. Esta característica puede influir sobre la estabilidad a la oxidación, la polimerización de las glicerinas y las emisiones de NO_x. Además, puede provocar la formación de depósitos en

los inyectores del motor. El índice de yodo está directamente relacionado con la viscosidad y el número de cetano del biodiesel.

- *Metiléster linilénico*. Este parámetro está relacionado con el valor del índice de yodo. Los aceites que presentan grandes cantidades de este ácido producen biocombustibles con altos índices de yodo.
- *Metiléster poliinsaturado*. Un valor elevado de este parámetro da lugar a polímeros que forman depósitos a altas temperaturas.
- *Contenido en metanol*. El metanol es un contaminante del biodiesel que produce problemas de corrosión metálica y disminuye el punto de inflamación.
- *Contenido en monoglicérido, diglicéridos y triglicéridos*. El valor de estos tres parámetros da una idea de la cantidad de triglicéridos que se han convertido en ésteres metílicos. Si los valores de estos parámetros son altos, la reacción de transesterificación no ha sido completa, lo que puede provocar la colmatación de filtros y la aparición de depósitos carbonosos en los inyectores del motor. Si el contenido en triglicéridos de un biodiesel es alto su viscosidad también lo será y se pueden formar depósitos en los cilindros y en las válvulas.
- *Glicerol libre*. Es un indicador de que el biodiesel no ha sido correctamente purificado. Un alto valor de este parámetro puede generar depósitos en los inyectores y colmatación en los filtros. Además, si su valor es superior a 0,5 % puede afectar al contenido de residuo carbonoso.
- *Glicerol total*. Este parámetro se calcula sumando los contenidos en monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y glicerol libre de un biodiesel. Valores altos de este parámetro implican que la conversión de aceite ha sido baja.
- *Metales del grupo I (Na y K)*. Un valor alto de este parámetro implica presencia de restos de catalizadores, lo que puede provocar un aumento de los residuos carbonosos y cenizas.
- *Metales del grupo II (Ca y Mg)*. El calcio y el magnesio son elementos asociados a los fosfolípidos y a las gomas que pueden provocar emulsiones y sedimentos, lo que disminuye la producción de biodiesel durante la reacción de transesterificación.

- *Contenido en fósforo.* El fósforo puede generar un aumento de los residuos carbonosos y cenizas en el motor.

2.3.4. Métodos de obtención del biodiesel

El uso de aceites vegetales como alternativa a los combustibles convencionales para competir con el petróleo fue propuesto en los años 80 (Demirbas A., 2003). Sin embargo, el uso directo de aceites en un motor diésel puede generar problemas debido a su alta viscosidad, a su baja volatilidad y a las características de los poliinsaturados que contiene (Singh S.P. et. al., 2010).

En los últimos años se han desarrollado multitud de técnicas para producir derivados de los aceites vegetales que tengan unas propiedades parecidas a las de los hidrocarburos derivados de los combustibles fósiles (Atabani A.E. et. al., 2013). Gracias a estas técnicas el aceite vegetal puede ser empleado como base para un biocombustible líquido de diferentes maneras: dilución, pirolisis, micro-emulsión, ultrasonidos y transesterificación.

2.3.4.1. Blending o dilución

El blending se basa en mezclar aceite vegetal con combustible diésel con el objetivo de disminuir su densidad y mejorar sus propiedades y funcionamiento en un motor diésel (Atabani A.E. et. al., 2013). Se ha comprobado experimentalmente que el aceite vegetal puede ser mezclado con combustible diésel y usado en motores diésel convencionales (Jain S. et. al., 2010).

Se ha comprobado que mezclas al 20 – 25% de aceite vegetal con diésel dan buenos resultados y rendimientos (Koh M.Y. et. al., 2011). En caso que emplear una mezcla con alto porcentaje de aceite o con un 100% de aceite es necesario realizar modificaciones en los motores diésel (Ramadhas A.S. et. al., 2004).

Sin embargo, aun mezclando el aceite con el diésel, se pueden producir problemas con la viscosidad y la formación de gomas (Agarwal A.K., 2007). Para solucionar este tipo de problemas se emplean técnicas como la pirolisis, las micro-emulsiones y la transesterificación (Jain S. et. al., 2010).

2.3.4.2. Micro-emulsión

Las micro-emulsiones tienen como objetivo reducir la viscosidad de los aceites vegetales. Para crear una emulsión se han de mezclar dos líquidos inmiscibles. La mezcla

puede realizarse con aceite, diésel y un dispersante como los alcoholes, normalmente etanol, metanol, butanol o hexanol, o solo con aceite y un agente dispersante (Verma P. et. al., 2016).

Sin embargo, aunque soluciona el problema de la viscosidad, el uso de micro-emulsiones puede generar depósitos de carbón en el motor y reacciones de combustión incompleta (Agarwal A.K., 2007).

2.3.4.3. Pirólisis o cracking

El cracking es un proceso de conversión térmica de una sustancia en otra en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador (Atabani A.E. et. al., 2013). Aceites vegetales, grasas animales, ácidos grasos naturales y ésteres metílicos de ácidos grasos (Jain S. et. al., 2010).

Según Atabani A.E. et.al. (2013), la descomposición térmica de los triglicéridos produce alcanos, alquenos, alcadienos, compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos. El mecanismo de descomposición térmica de los triglicéridos en el cracking se puede observar en la Figura 2.9. También expuso que la fracción líquida que se produce durante la pirólisis tiene una menor viscosidad, número de cetano, punto de inflamabilidad y punto de fluidez que el diésel. Sin embargo, tiene un numero de cetano bajo comparado con el diésel.

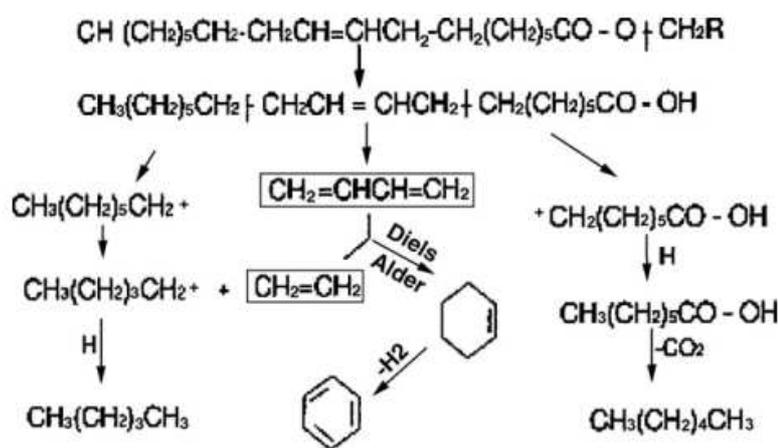


Figura 2.9. Mecanismo de descomposición térmica del cracking de triglicéridos (Schwab A.W. et. al., 1988)

El aceite vegetal pirolizado contiene aceptables cantidades de azufre, agua, buenos valores de corrosión del cobre y sedimentos, pero inaceptables cantidades de ceniza, carbón residual y punto de fluidez (No S.Y., 2011).

2.3.4.4. Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación o alcoholisis es actualmente el método más usado para producir biodiesel a partir de aceites vegetales. Además, el biodiesel producido con esta técnica posee mejores propiedades que el diésel derivado de los combustibles fósiles en cuanto a densidad, poder calorífico, punto flash, punto de enturbiamiento y punto de fluidez (Koh M. et. al., 2011).

La transesterificación es una reacción de los triglicéridos que contienen las grasas o aceites con un alcohol para formar ésteres y glicerina, como se puede ver en la Figura 2.10. La transesterificación consiste en tres reacciones reversibles consecutivas en las que los triglicéridos se convierten en diglicéridos, posteriormente en monoglicéridos y finalmente en glicerina (Singh S.P. et. al., 2010), este proceso de descomposición se puede observar en la Figura 2.11.

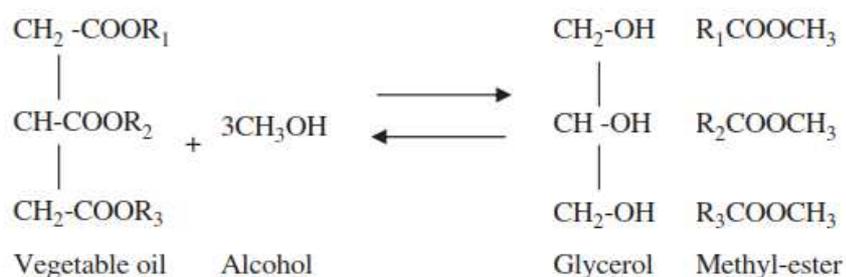


Figura 2.10. Reacción de transesterificación de triglicéridos (Atabani A.E. et. al., 2013)

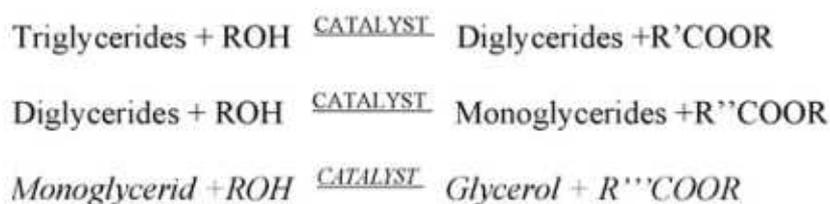


Figura 2.11. Descomposición de los triglicéridos (Singh S.P. et. al., 2010)

Según la estequiometría de la reacción de transesterificación, un mol de triglicéridos debe reaccionar con tres moles de alcohol para producir un mol de ésteres y un mol de glicerina. Sin embargo, en la práctica, como la reacción es reversible es necesario añadir alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos (Singh S.P. et. al., 2010).

Los alcoholes más empleados como reactivo son el metanol y el etanol, esto se debe a su bajo coste (Reyero I. et. al., 2015).

La transesterificación puede ser catalítica o no catalítica según se use catalizador o no. Los catalizadores se emplean con el objetivo de acelerar la reacción y aumentar la producción de biodiesel (Singh S.P. et. al., 2010) y pueden ser ácidos o básicos. A su vez las reacciones de transesterificación catalítica pueden ser homogéneas o heterogéneas, según se use un catalizador líquido o sólido. A parte de esto, en los últimos años se ha investigado la transesterificación catalizada con enzimas. Respecto a las técnicas de transesterificación no catalíticas, principalmente se han desarrollado la transesterificación supercrítica y la transesterificación con ultrasonidos.

Según Jain S. y Sharma M.P. (2010), las principales variables que afectan a una reacción de transesterificación son las siguientes:

- Temperatura de reacción
- Relación molar metanol/aceite
- Concentración del catalizador
- Intensidad del mezclado dentro del reactor
- Pureza de los reactivos

La producción de biodiesel mediante una reacción catalítica de transesterificación tiene dos problemas principales, tiempos de reacción relativamente largos y la necesidad de separar el biodiesel producido de las impurezas como restos de aceite, alcoholes, catalizadores y jabones. Además, durante este proceso de purificación el gasto de agua es muy grande (Atabani A.E. et. al., 2013).

2.3.4.5. Transesterificación catalítica homogénea básica

Se emplea una reacción de transesterificación homogénea básica para producir biodiesel cuando el contenido en ácidos grasos libres (FFA) del aceite es inferior al 1% (Jain S. y Sharma M.P., 2010). Para aceites con un porcentaje mayor es necesario un pretratamiento del aceite antes de la reacción.

Los hidróxidos de sodio y de potasio son los catalizadores alcalinos más empleados debido a su bajo coste (Mehe L.C. et. al., 2006). Como estos catalizadores son muy higroscópicos y tienen tendencia a absorber agua, la preparación de la mezcla del catalizador con el alcohol debe realizarse en condiciones anhidras, ya que, si no el catalizador absorberá agua y la liberará en el reactor, lo que afecta al rendimiento de reacción (Leung D.Y.C. y Guo Y., 2006 y Sing S.P. y Singh D., 2010).

A parte del bajo coste y la alta actividad de los catalizadores, esta reacción opera a bajas temperaturas y a presión ambiental, lo que facilita mucho la operación de este tipo de sistemas (Leung D.Y.C. et. al. 2010).

En primer lugar, se disuelve el catalizador alcalino en el alcohol para producir el metóxido que reaccionará con el aceite. La mayoría de los catalizadores básicos se encuentran en estado sólidos y son poco solubles en alcoholes, por lo que es necesario agitar y calentar el alcohol. Una vez formado el metóxido, este se añade al reactor con el aceite para que dé comienzo la reacción (Leung D.Y.C. et. al. 2010 y ISTC., 2006).

El mecanismo de reacción de la transesterificación homogénea básica se encuentra esquematizado en la Figura 2.12. El primer paso de la reacción es el ataque al grupo carbonilo por parte del anión del alcohol (ion metóxido) para formar un compuesto intermedio tetraédrico. Posteriormente, el compuesto intermedio tetraédrico se reorganiza para formar un éster de ácido graso y un diglicérido. Finalmente, el catalizador se desprotona regenerándose y reaccionando con otra molécula de alcohol para formar el ion metóxido, comenzando el ciclo de nuevo. Siguiendo este mismo mecanismo, los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos en una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerina, como se puede ver en la Figura 2.11, mostrada en el aparatado anterior (Singh S.P. y Singh d., 2010; Schuchardt U. et. al., 1998).

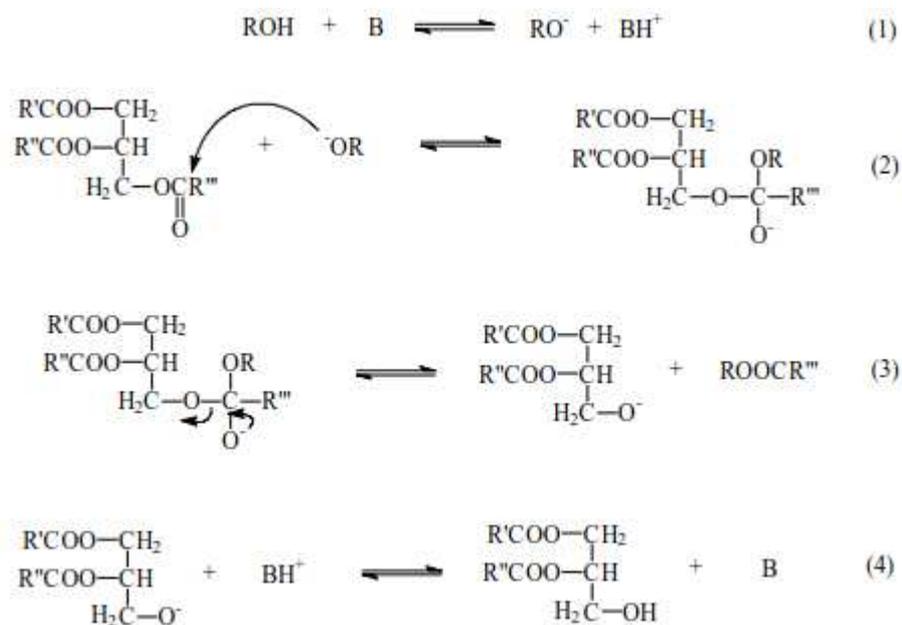


Figura 2.12. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea básica (Schuchardt U. et. al., 1998)

Si el catalizador libera agua durante la reacción como se explicó anteriormente, se pueden producir reacciones de hidrólisis de los ésteres producidos, lo que puede provocar la formación de jabones. Este proceso se encuentra esquematizado en la Figura 2.13. Estas reacciones de saponificación reducen la producción de biodiesel y dificultan su purificación (Freedman B. et. al., 19884).

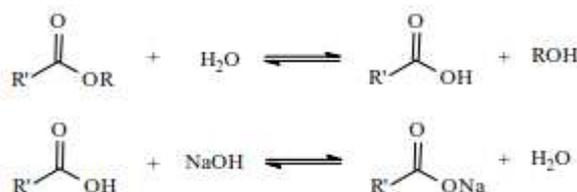


Figura 2.13. Reacción de saponificación de los ésteres (Schuchardt U. et. al., 1998)

También hay que tener en cuenta que los catalizadores básicos presentan problemas de formación de jabones mediante reacciones de saponificación debido a la presencia de ácidos grasos libres (Díaz González C., 2013).

2.3.4.6. Transesterificación catalítica homogénea ácida

Si se emplea un catalizador ácido en una transesterificación, se consigue que esta reacción sea más tolerante con los ácidos grasos libres (Freedman B. et. al., 1982; Aksoy H.A. et. al., 1988; Liu K., 1994). Los ácidos más empleados como catalizadores son el ácido sulfónico, clohídrico y sulfúrico, esencialmente este último (Abbaszaadeh A. et. al., 2012).

Emplear un catalizador ácido en una reacción de transesterificación permite aumenta su rendimiento, es mucho más lenta que la transesterificación catalítica básica, opera a altas temperaturas y se pueden producir problemas de corrosión en los equipos debido al carácter ácido del catalizador (Da Silva R.B. et. al., 2008; Di Serio M. et. al., 2008).

El mecanismo de reacción de una transesterificación homogénea básica se encuentra esquematizado en la Figura 2.14.

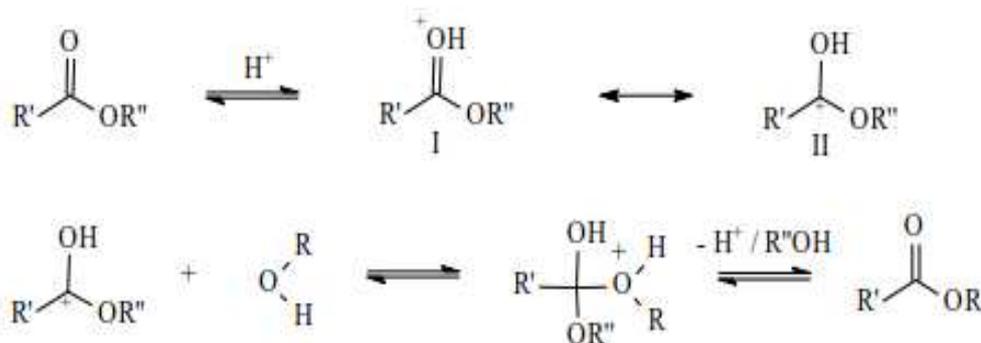


Figura 2.14. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea ácida (Schuchardt U. et. al., 1998)

Donde R'' es un glicérido, R' es una cadena de ácidos grasos y R es el grupo alquilo de un alcohol.

En primer lugar, la protonación del grupo carbonílico del éster produce la formación de un carbocatión, tras el ataque nucleofílico del alcohol, produce un compuesto intermedio tetraédrico. Posteriormente, este compuesto intermedio elimina una molécula de glicerol para formar una molécula de éster de ácidos grasos y regenerar el catalizador (Singh S.P. y Singh D., 2010).

De acuerdo con el mecanismo de reacción descrito, si en la mezcla de reacción hay agua, esta podría reaccionar con el carbocatión y formar ácidos carboxílicos, lo que reduciría el rendimiento. Para evitar esto, la reacción debe transcurrir en ausencia de agua (Freedman B. et. al., 19884).

Con el empleo de catalizadores ácidos se produce biodiesel a la vez que se realiza una esterificación de los ácidos grasos libres, como se puede ver en la Figura 2.15.



Figura 2.15. Reacción de esterificación homogénea ácida (<http://nobiodiesel.blogspot.com.es/>)

Aunque la reacción de transesterificación y esterificación se producen a la vez, bajo condiciones favorables, la velocidad de reacción de la esterificación es mucho más rápida que la de la transesterificación (Lu H. et. al., 2009). Debido a esto, se emplea la esterificación

homogénea básica como pretratamiento del aceite para producir biodiesel. De esta forma se reduce el contenido en ácidos grasos libres del aceite antes de emplear una transesterificación homogénea básica ya que de esta forma los ácidos grasos libres se transforman en ésteres, reduciendo así la formación de jabones cuando se empleó un catalizador alcalino (Jain S. y Sharma M.P., 2010; Patil P.D. y Deng S., 2009; Lu H. et. al., 2009).

2.3.4.7. Transesterificación catalítica heterogénea

Otra técnica empleada para producir biodiesel a través de una reacción de transesterificación es el empleo de catalizadores heterogéneos, que tienen grandes ventajas sobre los catalizadores homogéneos en la transesterificación catalítica para producir biodiesel (Mansir N. et. al., 2016).

Además, al ser sólidos, se pueden separar fácilmente de la mezcla producto, disminuyendo así las necesidades de agua durante la purificación del biodiesel (Leung D.Y.C. et. al., 2010).

Los catalizadores heterogéneos pueden ser ácidos o básicos. Sin embargo, a diferencia de los sistemas homogéneos, la adsorción de especies y desorción de productos se lleva a cabo en la superficie del catalizador sólido (Endalew A. et. al., 2011).

Los catalizadores heterogéneos básicos compuestos por óxidos de metales alcalinotérreos han demostrado ser eficientes en la transesterificación de aceites vegetales, tienen una fuerte capacidad básica y un bajo coste, pero son sensibles al agua, al CO₂ y a altas cantidades de ácidos grasos libres. Además, se debe trabajar a altas temperaturas y presiones (Leung D.Y.C. et. al., 2010).

La sensibilidad de este tipo de catalizadores a altos contenidos en FFA, hace necesario un pretratamiento para disminuir su contenido, y así mantener buenos rendimientos (Borges M.E. y Díaz L., 2012).

Los catalizadores sólidos alcalinos son tratados antes de ser usados en la reacción para aumentar su área de intercambio (Islam A. y Hui., 2012).

Con respecto a los catalizadores heterogéneos ácidos, su principal ventaja consiste en su capacidad para catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente (Figura 2.16). Esto se debe a que este tipo de catalizadores no se ven afectados por la presencia de agua o de FFA (Yan S. et. al., 2009). Además, con estos

catalizadores se elimina la etapa de lavado del biodiesel, se minimizan los problemas de corrosión y son fácilmente regenerables (Guo F. et. al., 2012).

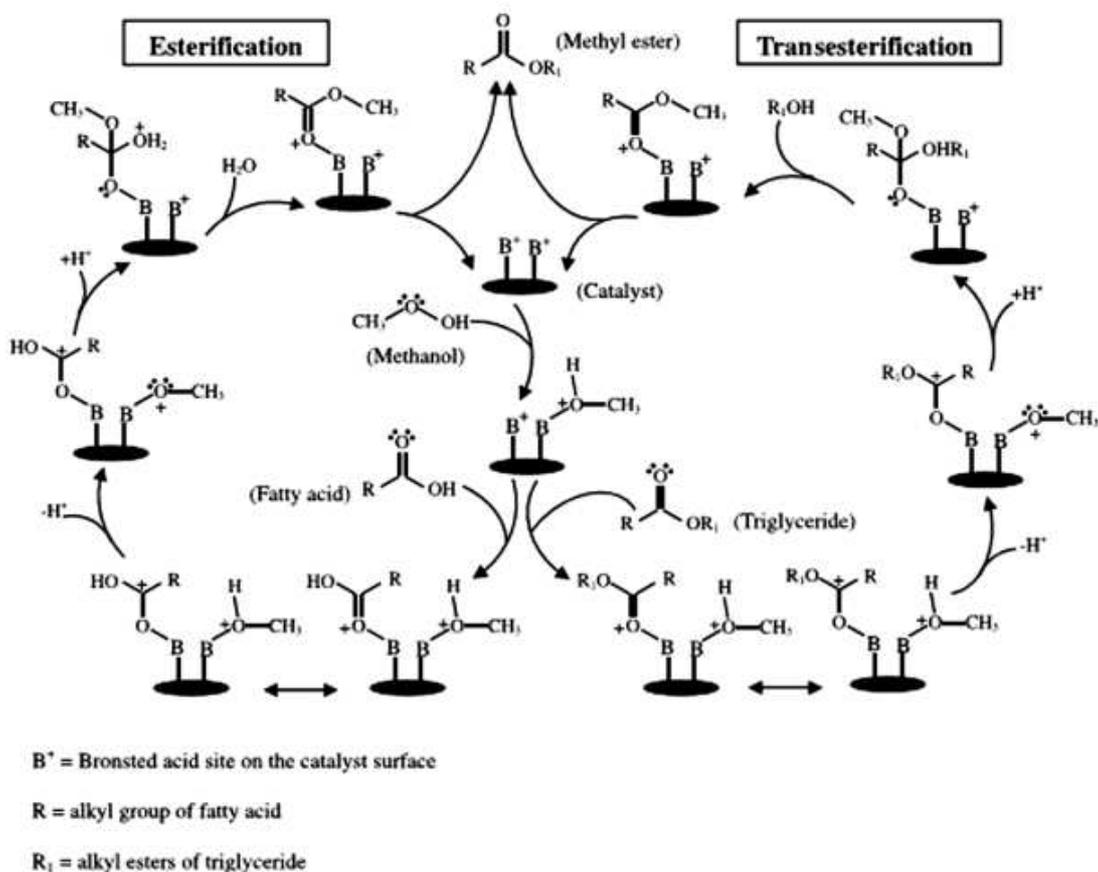


Figura 2.16. Reacción de esterificación y transesterificación con un catalizador heterogéneo sólido (Rattanaphra D. y Harvey A., 2010)

Las principales desventajas de los catalizadores sólidos ácidos son su limitada estabilidad, presentando problemas de lixiviación en los sitios activos y tiempos de reacción mayores que cuando se emplean catalizadores sólidos alcalinos (Castellar G. et. al., 2014).

2.3.4.8. Transesterificación catalizada por enzimas

Las reacciones de transesterificación con catalizadores químicos son las más usadas. Sin embargo, tienen problemas en cuanto a la purificación de los productos, recuperación de catalizadores y emisión de efluentes contaminantes (Kumar P. et. al., 2016).

Debido a esto, en los últimos años se han desarrollado técnicas para emplear enzimas para catalizar las reacciones de transesterificación. En este contexto las lipasas han sido probadas como sustitutas de los catalizadores químicos (Fukuda H. et. al., 2001).

La catálisis enzimática de la transesterificación empleando lipasas soluciona los problemas citados anteriormente debido a que hace el proceso más eficiente, altamente selectivo, consume menos energía y produce menos residuos (Akoh C.C. et. al., 2007). A estas ventajas hay que añadir que la recuperación de la glicerina es mucho más fácil si se emplea una catálisis enzimática (Robles-Medina A. et. al., 2009).

Según Gog A. et. al. (2012) y Robles-Medina A. et. al. (2009), se pueden alcanzar rendimiento de producción superiores al 96%, se opera a temperaturas entre 20 y 50°C, el catalizador es fácilmente recuperable y se puede reutilizar. Además, según Kulkarni M.G. y Dalai A.K. (2006), las reacciones catalizadas por enzimas no se ven afectadas por el contenido en agua y FFA en las materias primas.

Actualmente, se han estudiado dos tipos de lipasas para catalizar la reacción de transesterificación, las lipasas inmovilizadas y las lipasas libres. Las primeras son más fáciles de recuperar tras la reacción lo que facilita su reutilización (Kumar P. et. al., 2016).

Sin embargo, esta técnica tiene algunos inconvenientes. El principal problema es que los catalizadores enzimáticos son más caros que los químicos (Kumar P. et. al., 2016) y los tiempos de reacción son más largos (Gog A. et. al., 2012; Robles-Medina A. et. al., 2009). Debido a esto y al alto coste de la purificación de las lipasas, la implantación de este tipo de procesos a escala industrial, aunque prometedora, es aún muy costosa (Carato U.D. et. al., 2015).

2.3.4.9. Transesterificación asistida por ultrasonidos

Recientes investigaciones han revelado que la irradiación de ultrasonidos es una herramienta de mezclado muy eficiente en la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales (Veljković V.B. et. al., 2012).

La irradiación de ultrasonidos causa la cavitación de las burbujas cerca del límite de fase entre dos líquidos inmiscibles. Esto provoca que se rompa el límite de fases y se produzca una emulsión mejorando mucho el mezclado del sistema (Leung D.Y.C. et. al., 2010). Teniendo esto en cuenta, la transferencia de materia entre los reactantes aumenta notablemente cuando se emplea esta técnica (Veljković V.B. et. al., 2012).

Al aumentar la transferencia de materia se reducen los tiempos de reacción, pero además el empleo de ultrasonidos permite hacer el proceso más eficiente en cuanto a sus costes, debido a que solo necesita una pequeña cantidad de catalizador (Stavarache C. et. al.,

2005) y menos de la mitad de energía que la consumida mediante agitación mecánica (Chand P. et. al., 2010). Además, con el empleo de irradiación de ultrasonidos se pueden obtener altas producción de biodiesel en tiempos de reacción relativamente cortos (Veljković V.B. et. al., 2012).

Los ultrasonidos se pueden emplear en reacciones catalizadas por ácidos, bases o enzimas, ya sean homogéneos o heterogéneos, aunque los ultrasonidos pueden causar la lixiviación de algunos catalizadores heterogéneos (Veljković V.B. et. al., 2012).

2.3.4.10. Extracción reactiva y transesterificación in situ

Una extracción reactiva consiste en extraer el aceite y acto seguido ponerlo en contacto con un alcohol. En este método el alcohol actúa como solvente para la extracción y como reactivo para la transesterificación, por lo que la extracción del aceite y la reacción de transesterificación se realizan juntas en una única etapa. Normalmente el aceite es tratado directamente con una disolución de alcohol y catalizador (Veljković V.B. et. al., 2012).

Al realizarse la extracción y la transesterificación en un solo paso se reduce el coste económico, el tiempo del proceso y la cantidad de disolvente necesario (Shuit S.H. et. al., 2010).

En este tipo de técnicas es mejor usar catalizadores alcalinos en vez de ácidos (You Y. et. al., 2008), sin embargo, un alto contenido en FFA impide el uso de catalizadores básico debido a problemas de formación de jabones y separación de productos de reacción (Ni J. y Meunier F.C., 2007). En casos con altos contenidos en ácidos grasos libres es mejor emplear catalizadores ácidos.

Una extracción reactiva y transesterificación in situ puede ser complementada con ultrasonidos con el objetivo de mejorar la producción de biodiesel y reducir el tiempo de reacción (Siatis N.G. et. al., 2006). También se ha demostrado experimentalmente que si se usan ultrasonidos la producción de FAME's se incrementa significativamente con el aceite de algodón (Georgogianni K.G. et. al., 2008a) y girasol (Georgogianni K.G. et. al., 2008b).

2.3.4.11. Transesterificación no catalítica. Transesterificación supercrítica

Otra alternativa para producir biodiesel sin emplear un catalizador es emplear una reacción de transesterificación con metanol en condiciones supercríticas. De esta forma en el reactor se forma una única fase (Valle P. et. al., 2010), por lo que se eliminan las limitaciones de transferencia de materia y los tiempos de reacción se reducen (Choi C.S. et. al., 2011). Otra

de sus mayores ventajas es que los ácidos grasos libres y el agua afectan positivamente a la producción de biodiesel (Kusdiana D. y Saka S., 2004), por lo que se pueden emplear materias primas de baja calidad para producir biodiesel.

Como con esta técnica no es necesario usar catalizadores, no es necesario purificar el biodiesel producido y no se generan efluentes contaminantes, lo que hace este proceso más económico, en este aspecto y respetuoso con el medioambiente (Palacios-Nereo F.J. et. al.,2016).

Sin embargo, debido a las altas temperaturas de operación se pueden producir reacciones de descomposición de los FAME's durante la transesterificación supercrítica (normalmente por encima de los 300°C), esto se traduce en bajas producciones de biodiesel (Palacios-Nereo F.J. et. al.,2016). Para evitar, estos autores emplearon tiempos de calentamiento largos, con lo que disminuyó notablemente la descomposición térmica de los FAME's, llegando a obtener un 99,9% en base molar de ésteres metílicos.

Los principales parámetros que afectan a este proceso son la temperatura, la presión, la relación metanol/aceite, el tiempo de reacción y la agitación del medio (Palacios-Nereo F.J. et. al.,2016).

Según Sawangkeaw R. et. al. (2010) y Gui M.M. et. al. (2009) la temperatura óptima de reacción se encuentra entre 290 y 400°C y el tiempo entre 5 y 75 minutos, dependiendo del tipo de reactor y el aceite usado.

Valle P. et. al. (2010) determinó que la relación metanol/aceite óptima se encuentra entre 40/1 y 45/1. Por otro lado, He H. et. al. (2007) y Olivares-Carrillo P. y Quesada-Medina J. (2011) comprobaron que los rendimientos máximos se encuentran entre el 75-95%.

2.3.5. Usos de los subproductos

El principal subproducto de las reacciones de transesterificación es la glicerina. Sin embargo, la purificación de este subproducto es muy importantes por sus numerosas aplicaciones en la industria como cosméticos, medicinas, explosivos y jabones entre otras (Wen G.D. et. al., 2008). También puede ser empleado como desengrasante o detergente (Leung D.Y.C. et. al., 2010). Whittington T. (2006) expuso que el glicerol puede fermentarse para obtener etanol, que puede emplearse como biocombustible.

Según Van Gerpen J. et. al. (2004), el glicerol que se produce durante la reacción de transesterificación tiene un 50% de glicerina, el resto son impurezas, principalmente agua, alcoholes, restos de catalizadores alcalinos y sales. Los restos de catalizadores básico se neutralizan con un ácido para producir sales como cloruro de sodio o sulfato de potasio, pudiendo usarse este último como fertilizante (Duncan J., 2003).

Generalmente el agua y el alcohol se separan para conseguir una glicerina de un 80-88% de pureza que puede ser comercializada, aunque con las nuevas técnicas se puede conseguir hasta un 99% de pureza (N.B.B., 2007).

3. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es encontrar las condiciones óptimas para la obtención de biodiesel a partir de una variedad de semillas de *Jatropha Curcas* en una sola etapa, una transesterificación homogénea básica.

Para llevar a cabo este objetivo principal se desarrollarán los siguientes objetivos específicos:

1. Extracción de aceite de una variedad de semilla de *Jatropha Curcas*, de origen Brasil, cultivadas en suelo Fondo de Barranco, regadas con agua regenerada, riego superficial, evotranspiración del 100% y año de cultivo 2014, bajo las condiciones óptimas encontradas por Díaz González C., 2013.
2. Estudio de la influencia de las variables de la reacción de transesterificación homogénea catalizada por hidróxido de sodio para la obtención de biodiesel a partir del aceite extraído de las semillas de *Jatropha Curcas*. Dichas variables son: relación molar aceite/metanol, concentración de catalizador, temperatura de reacción y tiempo de reacción.
3. Estudio de la influencia de las variables de reacción sobre la cantidad y calidad del biocombustible obtenido, así como su influencia sobre la etapa de purificación del mismo.

4. Metodología de trabajo

Este apartado describe los materiales, las instalaciones y los equipos empleados, así como la metodología, el desarrollo experimental y los métodos de análisis aplicados, en el estudio de las condiciones óptimas de reacción para obtener biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas* en una sola etapa. Para comenzar en la figura 4.1 se muestra un diagrama del procedimiento experimental llevado a cabo durante el proceso.

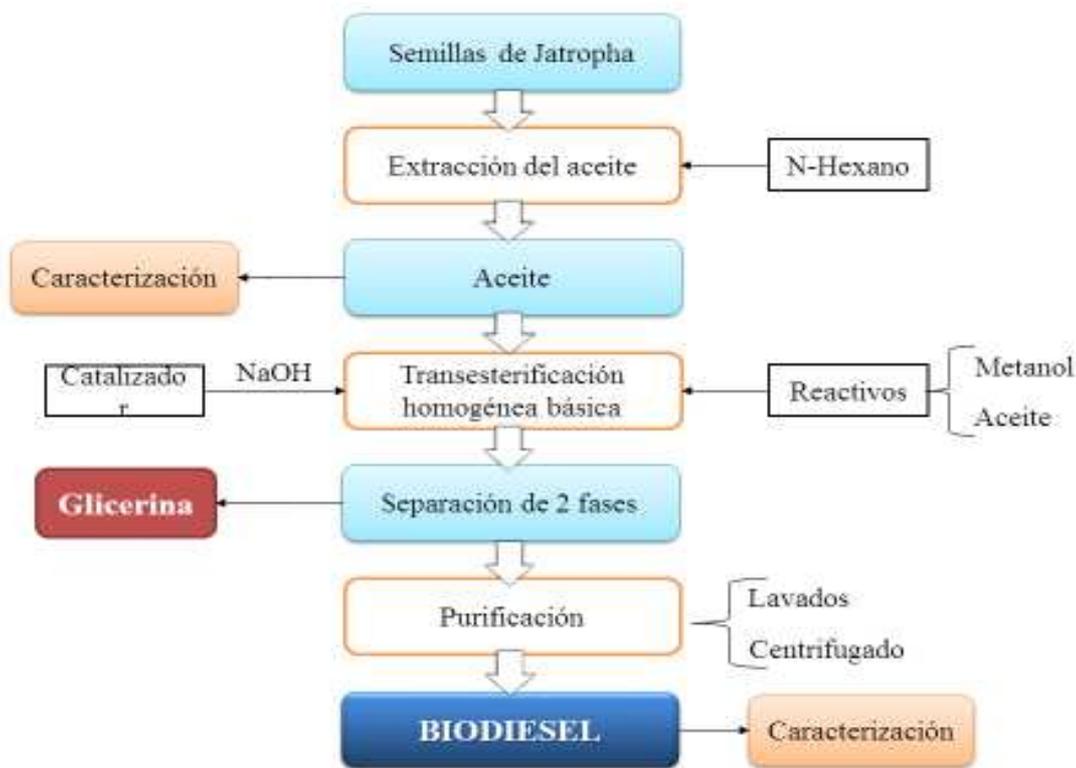


Figura 4.1. Diagrama del procedimiento experimental

4.1. Extracción del aceite

A continuación, se van a explicar las técnicas e instalaciones experimentales empleadas y la metodología seguida durante el proceso de extracción del aceite de las semillas de *Jatropha Curcas*. Todos los procedimientos y condiciones experimentales que se utilizan en la extracción de aceite se establecen a partir de 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.

4.1.1. Materiales empleados

Los materiales empleados en el proceso de extracción del aceite de las semillas de *Jatropha Curcas* han sido las propias semillas, el n-hexano como solvente y el nitrógeno para purificar el aceite.

Para este estudio se utiliza una mezcla de semillas de *Jatropha Curcas* sin fruto, como se puede ver en la Figura 4.2, almacenadas y clasificadas según su origen (Brasil o Cabo Verde), el tipo de suelo en el que se han cultivado (Fondo de Barranco o Gavia), el tipo de riego empleado (Superficial o Enterrado), el tipo de agua empleada para el riego (Desalada o Regenerada), el porcentaje de Evotranspiración Potencial (EVP) (100 o 75 %) y el año de cosecha (2010-2015). Todas estas semillas proceden de un cultivo energético de la isla de Fuerteventura, escogiéndose para este estudio 1 de las 32 variedades de semillas cultivadas bajo los diferentes parámetros de cultivo.



Figura 4.2. Semillas de *Jatropha Curcas*

Las semillas escogidas para este estudio poseen los siguientes parámetros de cultivo:

- Origen: Brasil
- Tipo de suelo: Fondo de barranco
- Tipo de riego: Superficial
- Tipo de agua de riego: Agua regenerada
- Porcentaje de EVP: 100%
- Año de la cosecha: 2014

Para la extracción del aceite de las semillas se emplea como solvente una mezcla de n-hexano puro y n-hexano recuperado de otras extracciones de aceite de *Jatropha*. El hexano puro tiene una pureza superior al 95% y su punto de ebullición es 69°C.

4.1.2. Instalación y desarrollo experimental

4.1.2.1. Preparación de las semillas

En primer lugar, se pelan las semillas de *Jatropha* con ayuda de un mazo con el que se aplica un pequeño golpe para retirar la cáscara que las protege y obtener la semilla blanca

(Figura 4.3), debido a que se ha demostrado un aumento de aproximadamente 20% en la eficiencia de la extracción con semilla sin cáscara (Giraldo Y.H., et. al., 2010). Es necesario realizar el pelado de las semillas con guantes, ya que como se dijo anteriormente, las semillas son tóxicas. El objetivo es obtener una determinada masa de semilla blanca, en función de la relación hexano/semillas de la extracción. En el caso de este estudio, es necesario tener entre 200 y 205 g de semilla blanca.



Figura 4.3. Semillas de Jatropha sin cáscara

Una vez que se obtiene dicha masa de semillas blancas, se procede a triturarlas en un molino convencional de dos aspas, aumentando así el área de transferencia de materia, ya que cuanto menor sea el tamaño de las partículas, mayor será el área y el rendimiento de la extracción (Giraldo Y.H., et. al., 2010). El proceso de trituración se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4. Trituración de las semillas de Jatropha

Posteriormente, las semillas trituradas son introducidas en una estufa a 40°C durante 24 horas para eliminar la humedad. Esto se debe a que un menor contenido en humedad aumenta la cantidad de aceite extraído de las semillas (Mojapelo N., et. al., 2014). Transcurridas las 24 horas, las semillas se sacan de la estufa y se introducen en un cartucho hecho con papel de filtro (Figura 4.5). Este cartucho se introducirá en el sistema de

extracción. En caso de que no se realice la extracción justo después de hacer el cartucho, es necesario guardarlo en un desecador, a la espera de realizar la extracción, para evitar que las semillas adsorban humedad.



Figura 4.5. Cartucho de papel

4.1.2.2. Extracción

Una vez se ha completado el proceso de pretratamiento, las semillas se someten a un proceso de extracción sólido-líquido con n-hexano. El equipo de extracción, como se observa en la Figura 4.6, consta de una manta calefactora en la que se coloca un balón de 2 litros de capacidad. Encima del balón se coloca el cuerpo del extractor Soxhlet (Figura 4.7) de 1 litro de capacidad. Por último, en la parte alta del equipo Soxhlet se coloca un condensador por donde circula agua fría (5°C aproximadamente) para evitar que se produzcan pérdidas de n-hexano. Aun así, debido a la alta volatilidad del n-hexano, esta instalación debe montarse en el interior de una campana extractora.



Figura 4.6. Equipo de extracción

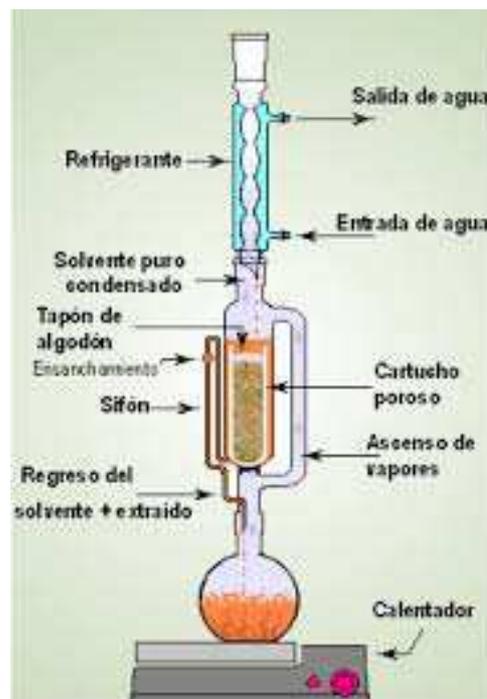


Figura 4.7. Esquema equipo Soxhlet (Núñez C. E., 2008)

Para comenzar la extracción se introducen 1,5 litros de n-hexano en el balón y el cartucho con las semillas trituradas, en el interior del cuerpo extractor del equipo Soxhlet, como se observa en las Figuras 4.6 y 4.7. A continuación, se enciende la manta calefactora y se fija a una temperatura tal que el hexano alcance su temperatura de reflujo. El hexano

comienza a evaporarse y a subir por el brazo recto lateral del equipo Soxhlet, llega al condensador y condensa en el interior del equipo, donde se encuentra el cartucho con las semillas. A medida que se va llenando el cuerpo del equipo y el cartucho se va sumergiendo, el nivel de hexano en el tubo fino con forma de U va subiendo, hasta que realiza el sifón y todo el hexano acumulado con el aceite extraído en el cuerpo del equipo Soxhlet vuelve al balón a través del tubo fino con forma de U. Es necesario asegurarse de que el cartucho quede completamente sumergido en el hexano condensado antes de que este realice el sifón.

La extracción tiene un tiempo de duración de 6 horas. Tras las cuales se apaga la manta calefactora, se espera a que el sistema se enfríe, se pasan los restos de hexano condensado en el equipo Soxhlet al balón y se retira el cartucho. De esta forma todo el hexano y el aceite extraídos se encuentran en el balón. La torta de semillas que queda en el cartucho se trata en una estufa a 60°C durante 24 horas.

Durante la etapa de extracción del aceite se controla la temperatura para que el equipo Soxhlet se llene completamente varias veces por hora, dado que cuantos más ciclos realice, más veces se pondrá en contacto el hexano nuevo con las semillas trituradas y más aceite será extraído.

4.1.2.3. Filtración

Una vez terminada la extracción del aceite, la mezcla de aceite y n-hexano puede contener partículas de semilla que pueden pasar del cartucho a la fase líquida durante la extracción. Para eliminarlos se procede a filtrar dicha mezcla a vacío con un matraz Kitasato, un embudo Buschner y un papel de filtro de fibra de vidrio antes de iniciar la purificación del aceite. Este procedimiento se puede observar en la Figura 4.8.



Figura 4.8. Filtración a vacío

4.1.2.4. Recuperación y purificación

Tras la filtración a vacío, se procede a recuperar el hexano de la mezcla y así purificar el aceite. Teniendo en cuenta los diferentes puntos de ebullición del aceite y del n-hexano, para separarlos se realiza una destilación simple en la que se evapora el hexano, que es el componente más volátil. Para ello se empleará la misma instalación experimental que se explicó anteriormente en el apartado 4.1.2.2, pero sin el cartucho, el cual es retirado luego de terminar la extracción.

El hexano se evapora, condensa y llena el cuerpo del Soxhlet, y antes de que el hexano condensado baje por el sifón, se retira la cámara superior y se vierte el hexano condensado en un recipiente. Este proceso se puede ver en la Figura 4.9.



Figura 4.9. Recuperación del n-hexano

Esta operación se repite tantas veces como sea necesario para recuperar la mayor cantidad de solvente. Se debe tener especial cuidado al final de la etapa de recuperación y disminuir la temperatura de la manta a 70-80°C, ya que en el balón solo queda una pequeña cantidad de hexano con el aceite, y este podría quemarse. Una vez que se llega a este punto, se realiza un burbujeo con nitrógeno para eliminar el hexano residual (Figura 4.10). Para este procedimiento se puede emplear un baño termostático de agua en vez de una manta calefactora. Se emplea nitrógeno en esta parte porque es un gas inerte. El procedimiento es sencillo, se burbujea por un tiempo y se pesa el balón hasta que el peso de este sea constante, lo que indica que ya no queda hexano en el aceite.



Figura 4.10. Burbujeo con nitrógeno

Una vez purificado, el aceite extraído es pesado, guardado en un bote de cristal topacio para evitar la fotoxidación y almacenado en una nevera a 5°C para evitar su degradación. También es muy importante evitar la entrada de humedad en el bote, ya que se pueden producir reacciones de hidrólisis.

4.2. Obtención de Biocombustible

En el presente apartado se van a definir las técnicas experimentales y metodología aplicadas durante la obtención del biocombustible en una sola etapa.

4.1.1. Materiales empleados

Las materias primas empleadas en esta etapa del proyecto corresponden con los reactivos necesarios para producir ésteres metílicos a partir del aceite de *Jatropha Curcas*, a través de una reacción de transesterificación homogénea básica.

El aceite de *Jatropha* empleado en las reacciones de transesterificación fue el obtenido en la fase de extracción explicada en el apartado 4.1 de esta Memoria. Este aceite se hace reaccionar con metanol, de pureza superior a 99,8% y punto de ebullición de 65°C, en presencia de un catalizador alcalino, en este caso, hidróxido de sodio con pureza superior al 99% disuelto en el metanol.

4.1.2. Instalación y desarrollo experimental

4.1.2.1. Optimización de las condiciones de reacción

En el presente trabajo se estudia la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha* en una única etapa, una reacción de transesterificación homogénea básica catalizada por hidróxido de sodio. Con el objetivo de determinar las condiciones de reacción óptimas, se ha decidido estudiar, por orden, las siguientes variables dentro de los rangos mostrados:

- Relación molar aceite/metanol: 6/1 - 18/1
- Concentración de catalizador: 0,5 - 2%
- Temperatura de reacción: 60 - 68°C
- Tiempo de reacción: 30 - 180 minutos

Para escoger estos rangos de estudio se ha partido de las condiciones óptimas establecidas por Díaz González, C., 2013. En primer lugar, se ha variado el valor de la relación molar fijando el resto de variables en los valores establecidos por Cándida Díaz González. Una vez optimizada la relación molar, se pasa a variar la concentración de catalizador fijando la relación molar en el nuevo valor optimizado y el resto de variables en los valores encontrados por Cándida Díaz González. Siguiendo este procedimiento se optimizan el resto de variables.

4.1.2.2. Procedimiento experimental

La instalación experimental empleada para llevar a cabo la reacción de transesterificación se puede observar en la Figura 4.11.



Figura 4.11. Sistema de reacción

Consta de un reactor a escala laboratorio cuya parte inferior se introduce en un baño termostático de agua. En la parte superior del reactor hay cuatro bocas esmeriladas. En cada una de ellas se colocan los siguientes elementos:

- Un condensador de serpentín con agua fría para minimizar las pérdidas de metanol, debido a que a determinadas temperaturas de reacción este puede evaporarse en grandes cantidades.
- En la boca central se coloca una varilla de agitación para que los reactivos se mezclen correctamente. Este agitador está accionado por un motor con el que se puede controlar la agitación del reactor, que se fija en 350 revoluciones por minuto.
- Un sensor de temperatura para medir dicha variable en el interior del reactor.
- La otra boca esmerilada se tapa con un tapón. Será por esta por donde se introduce la mezcla de metanol e hidróxido de sodio en el reactor.

La temperatura del reactor se controla con el indicador de temperatura del baño termostático.

La preparación de los reactivos se realiza de forma separada. En primer lugar, se pesa una masa de aceite, se introduce en el reactor, se monta el sistema de reacción explicado anteriormente, se pone en marcha el agitador y se enciende el baño termostático con el objetivo de calentar el aceite del interior del reactor hasta la temperatura de reacción deseada y estabilizar el sistema en dicha temperatura. Por otro lado, el hidróxido de sodio se disuelve en metanol para formar el metóxido sódico. Dada la baja solubilidad de la sosa en el metanol, es necesario calentar la mezcla para que el hidróxido sódico se disuelva bien. Una vez esta mezcla está preparada y la temperatura del sistema de reacción ha alcanzado la deseada y se ha estabilizado, se introduce la mezcla de metanol y sosa en el reactor por una de sus bocas, dando comienzo así la reacción.

Una vez terminada la reacción, se apaga el motor del agitador y el baño, se desmonta el sistema de reacción y se introduce la mezcla del reactor en un embudo de decantación para que ocurra la separación de fases. La mezcla del producto de la reacción está formada por biocombustible y glicerina.

4.3. Separación y purificación del biocombustible

En este apartado se van a describir las técnicas y metodología seguida durante el proceso de separación y purificación del biocombustible.

4.1.1. Materiales empleados

Durante el proceso de separación y purificación del biodiesel se emplea una disolución de agua destilada y ácido ortofosfórico al 3% y agua destilada caliente.

4.1.2. Instalación y desarrollo experimental

La instalación experimental y el equipo empleados durante la fase de separación y purificación del biodiesel constan de embudos de decantación (Figura 4.12) y una centrifugadora con control de temperatura y vacío (Figuras 4.13).



Figura 4.12. Embudo de decantación



Figura 4.13. Centrifugadora

Una vez completada la reacción de transesterificación, la mezcla producto, formada principalmente por glicerina y biocombustible, se traspa a un embudo de decantación donde se formarán dos fases inmiscibles, como se mencionó anteriormente. En la parte inferior del embudo de decantación se depositará la glicerina debido a que es más densa que el biocombustible (Jain S. et. al., 2010).

Tras dejar reposar la mezcla en el embudo 10 minutos ya se puede observar la separación de las dos fases, sin embargo, la separación se completa tras dejar reposar la muestra varias horas (Leung M.K.H. et. al., 2010). Teniendo esto en cuenta, se deja reposar la mezcla durante 24 horas. Una vez finalizada la separación de ambas fases, se retira la glicerina por la salida inferior del embudo, dejando dentro de este solo la fase correspondiente al biocombustible. La separación de ambas fases se puede observar en la Figura 4.15.



Figura 4.15. Fases formadas tras la reacción

En ambas fases se encuentran restos de catalizador, alcohol y aceite que han quedado sin reaccionar. También se puede encontrar jabón producido durante la reacción en ambas fases. Aunque la glicerina contiene un mayor porcentaje de contaminantes, una cantidad significativa de estos se encuentra presente también en el biocombustible. Por lo tanto, este se debe purificar (Schumacher M.S.J, 2007).

Para purificar el biocombustible obtenido, en primer lugar, se lava varias veces con una disolución de agua y ácido ortofosfórico al 3% (agua acidulada), en segundo lugar, se realizan varios lavados con agua destilada caliente, y, por último, el biocombustible es centrifugado.

Los lavados con el agua acidulada tienen como objetivo neutralizar los posibles restos de catalizador alcalino presentes en el biocombustible. Además, también elimina los jabones que se puedan producir, debido a que estos reaccionan con el ácido ortofosfórico para producir sales solubles y ácidos grasos libres (Van Gerpen J, 2005). Este mismo autor

recomienda realizar los lavados con agua acidulada antes que con agua destilada, ya que reduce la cantidad de agua a usar y hace menos probable la aparición de emulsiones.

Los lavados con agua destilada se emplean para eliminar restos de catalizares, metanol, glicerina disuelta en el biocombustible, jabones y las sales producidas durante los lavados con ácido (Van Gerpen J., 2005). El agua se calienta para aumentar la solubilidad de estas sustancias en ella. Los lavados con agua finalizan cuando la fase acuosa es transparente en el embudo de decantación (Leung M.K.H. et.al., 2010).

En general se realizan 5 lavados con agua acidulada a cada muestra. El número de lavados con agua destilada caliente varía de cinco a ocho, dependiendo como se expuso anteriormente, de que la fase acuosa sea transparente. En las Figuras 4.16 se pueden ver un ejemplo de los lavados.



Figuras 4.16. Lavados de biocombustible

Una vez finalizados todos los lavados, el biocombustible es centrifugado a temperatura ambiente durante una hora y con vacío, para separar los posibles restos de agua de los lavados y los sólidos en suspensión que pueda contener, principalmente compuestos parafínicos. En último lugar se procede a eliminar los restos de metanol que puedan quedar disueltos en el biocombustible. Para esto se realiza un proceso parecido, se centrifuga el biocombustible durante dos horas a 70°C con vacío.

Una vez finalizada la purificación se obtiene biocombustible puro (Figura 4.17), que es almacenado en frascos de cristal topacio individuales de la misma forma que se almacenaba el aceite extraído, a la espera de ser analizarlo y caracterizarlo.



Figura 4.17. Biocombustible purificado

En determinadas condiciones de reacción el producto de la reacción de transesterificación puede encontrarse en estados físicos distintos a los convencionales, por ejemplo, una de las dos fases puede estar en estado sólido, o puede darse el caso de una sola fase en estado sólido, como se observa en las Figuras 4.18 y 4.19. En los casos que se presenten dos fases, una líquida y una sólida, se separa el sólido del líquido y se purifica cada uno por separado siguiendo el proceso anteriormente descrito, obteniéndose biocombustible tanto de la fase líquida como de la sólida; y cuando el resultado de la reacción es solo una fase sólida se sigue el mismo tratamiento descrito anteriormente a esta única fase. En estos casos la fase de glicerina no se presenta como tal, sino que se encuentra posiblemente disuelta en el biocombustible y es eliminada con los lavados.



Figura 4.18. Producto de reacción en estado sólido



Figura 4.19. Producto de reacción en estado sólido y líquido

Respecto a las posibles fases sólidas que puedan formarse, estas pueden ser de dos tipos diferentes: jabón formado durante la reacción, que tras lavarlo se obtiene el biocombustible que se encuentra formando una emulsión con dicho sólido (este tipo de sólido se observa en la Figura 4.18), o posibles parafinas formadas o presentes en el aceite de partida de color blanco suspendidas en el biocombustible (Figura 4.20), y se separan del mismo durante la centrifugación.



Figura 4.20. Producto de reacción en estado sólido de color blanco

4.4. Métodos de análisis

Tanto el aceite extraído como el biocombustible obtenido son caracterizados por distintas técnicas. La metodología de dichas pruebas está establecida por la normativa UNE 14214. Para el aceite se caracterizaron las variables de densidad y viscosidad cinemática a 40°C y el índice de acidez. Para el biocombustible se tomaron mediadas de su porcentaje en FAME's, densidad a 15°C, viscosidad cinemática a 40°C y su índice de acidez. A continuación, se exponen la metodología y las técnicas aplicadas para la medida de cada una de estos parámetros.

4.4.1. Contenido en FAME's. Cromatografía

Para cuantificar la cantidad de ésteres metílicos (FAME's) que contiene el biocombustible obtenido se emplea la cromatografía de gases.

La Norma UNE 14103 establece la cantidad mínima de FAME's que debe tener un biodiesel. También especifica que la integración debe realizarse desde el pico correspondiente al miristato metílico (C₁₄) hasta el del éster metílico del ácido nervónico (C_{24:1}) y que el contenido en ésteres se debe calcular aplicando la Ecuación 4.1.

$$C(\%) = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100 \quad [4.1]$$

Donde:

- $\sum A$ es el área total de los picos desde el éster metílico C₁₄ hasta el del C_{24:1}
- A_{EI} es el área correspondiente al heptadecanoato metílico (patrón interno)
- C_{EI} es la concentración de la disolución de heptadecanoato metílico en mg/ml
- V_{EI} es el volumen de la disolución de heptadecanoato metílico en ml
- m es la masa de la muestra en mg

El cromatógrafo para la medida de los FAME's es un cromatógrafo de gases VARIAN 3900 GC. Este equipo se muestra en la Figura 4.21. Se trata de un cromatógrafo especializado en la medida de FAME's equipado con un inyector, un detector de ionización de la llama y una columna capilar CP-SIL 88 para la medida de FAME's de 50 metros de longitud, 0,25mm de diámetro y 0,2 μm de espesor de película. El cromatógrafo está conectado a un ordenador para poder procesar los datos mediante el software Star Workstation 6.0.

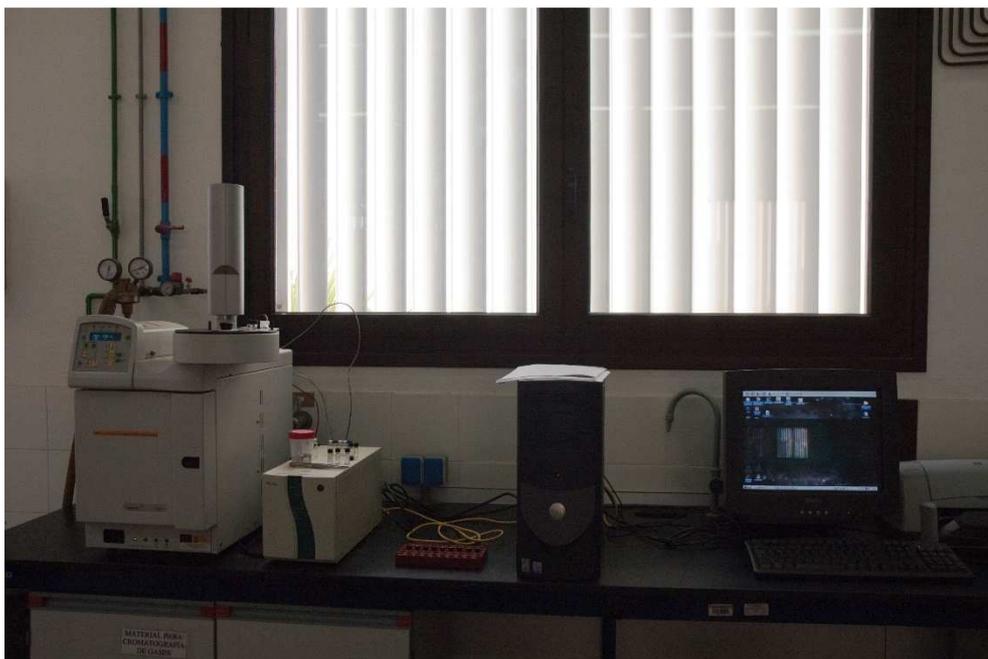


Figura 4.21. Cromatógrafo de gases

Para realizar el análisis, es necesario cargar un programa específico para la medida de los FAME's de biodiesel proveniente de aceite de *Jatropha*. Antes de comenzar el análisis, el cromatógrafo limpia la aguja con la que pinchara las muestras, con heptano para prevenir taponamientos. Posteriormente, pincha la muestra a analizar con la aguja limpia e introduce el líquido en una cámara de vaporización situada en la cabeza del cromatógrafo. Después el gas es arrastrado por la columna por el gas portador (helio) hasta llegar al detector de ionización de la llama, donde son quemados por una llama de hidrógeno y aire. De esa forma durante la combustión de los compuestos se altera la conductividad eléctrica de la llama. Esta señal es enviada al ordenador y el software la muestra en forma de cromatograma.

Para preparar las muestras es necesario preparar el patrón interno primero. Para ello se pesa en una balanza de precisión 100mg de heptadecanoato metílico y se disuelven en un matraz aforado de 10ml con heptano. Posteriormente se pesan 50mg del biocombustible a analizar dentro de un vial de cromatografía, se añaden 1000 μ l del patrón interno preparado anteriormente al vial que contiene el biocombustible con una micropipeta y se agita. Por último, se cogen 50 μ l del vial anterior, se colocan en otro vial de cromatografía y se le añaden 950 μ l de heptano. Finalmente se coge el vial y se coloca en el cromatógrafo para iniciar el análisis.

El programa de temperaturas del horno del cromatógrafo durante los ensayos realizados se muestra en la Tabla 4.1

Tabla 4.1. Programa de temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Aumento (°C/min)	Temperatura (°C)
160	5	-	-
-	-	4	180
180	2	-	-
-	-	15	225
225	12	-	-
-	-	15	240
240	5	-	-

4.4.2. Índice de acidez

La medida del índice de acidez se realiza mediante un valorador automático Metrohm modelo Titrino 794. Como se puede ver en la Figura 4.22, este aparato está compuesto con un agitador magnético donde se coloca la muestra a valorar (1), diferentes cabezales en función de la variable a medir (2), un dosificador de valorante (3) y un electrodo de cloruro de litio para la mediada del índice de acidez (4).



Figura 4.22. Valorador automático Metrohm

La medida del índice de acidez se rige por la Norma UNE 14104, y establece que su valor debe darse en miligramos de hidróxido de potasio por gramos de muestra ($\text{mgKOH}/(\text{g muestra})$).

Para medir el índice de acidez se realiza una valoración ácido-base. Como valorante se usa una disolución de hidróxido potásico en isopropanol 0,1N. Para analizar la muestra, en primer lugar, se prepara una disolución éter dietílico y etanol al 95% de pureza en una proporción volumétrica 1:1. Posteriormente se pesa una determinada masa de muestra y se disuelve en 25 ml de la disolución de éter dietílico y etanol.

En función del índice de acidez esperado se pesa una determinada masa de muestra. Cuanto más alto se espera que sea el índice de acidez, menor cantidad de muestra se necesita. Teniendo esto en cuenta, para el aceite es necesario pesar 1,25 g de muestra y para el biocombustible 5 g.

Una vez preparada la mezcla, se introduce un agitador magnético en el vaso, el dosificador de valorante y el electrodo. Es importante que el electrodo quede bien cubierto por esta mezcla y que no haya burbujas de aire en el circuito del aparato (en caso de haberlas es necesario purgarlo). A continuación, se enciende el agitador magnético, se selecciona el método de índice de acidez, se introduce el peso de la muestra y se inicia la valoración.

Durante la medida el dosificador va añadiendo valorante a la mezcla, hasta que el electrodo detecta el final de la valoración por diferencia de potencial. Una vez finalizada la valoración, el resultado se imprime automáticamente en papel.

Entre cada medida es necesario limpiar el dosificador y el electrodo con etanol y secarlos con papel.

4.4.3. Densidad

Para medir la densidad se ha utilizado un densímetro Meter Toledo modelo Densito 30PX. Este aparato se muestra en la Figura 4.23. Este equipo registra la densidad en g/cm^3 con cuatro decimales y la temperatura del líquido que se está midiendo.



Figura 4.23. Densímetro Meter Toledo

El procedimiento de medida es muy sencillo, se calienta el líquido cuya densidad se quiere medir a la temperatura deseada (40°C) mediante un baño termostático de agua, se succiona el líquido caliente con el densímetro, se espera a que en la pantalla marque la temperatura deseada y se apunta el valor de la densidad. Es muy importante asegurarse de que no hay burbujas de aire en el capilar del densímetro, ya que de haberlas la mediada sería errónea. Tanto la densidad del aceite como la del biocombustible se miden a 40°C para poder calcular la viscosidad cinemática, como establece la Norma UNE 14104.

Para el biocombustible además es necesario medir la densidad a 15°C dado que la Norma UNE 14214 especifica el rango de valores entre los que tiene que estar a esta temperatura. Para realizar esta medida se enfría la muestra de biocombustible en el frigorífico y se procede de igual manera que la descrita anteriormente.

4.4.4. Viscosidad

El método de medida de la viscosidad cinemática se rige por la Norma UNE 14104, que establece un rango de valores entre los cuales debe encontrarse la viscosidad cinemática medida a 40°C. También especifica que la medida debe darse en cSt. Dado que el equipo con el que se cuenta mide la viscosidad dinámica en cp será necesario aplicar la Ecuación 4.2.

$$v \text{ (cSt)} = \frac{\eta}{\rho} \quad [4.2]$$

Donde η es la viscosidad dinámica en cp a 40°C, ρ es la densidad en g/cm³ a 40°C y v es la viscosidad cinemática en cSt a 40°C.

La viscosidad se mide mediante un viscosímetro rotacional VISCO STAR plus L equipado con un husillo modelo TL5, un recipiente metálico para colocar la muestra y una manta calefactora conectada a un baño termostático de agua para mantener la temperatura de la muestra a 40°C, como se puede observar en la Figura 4.24. Este equipo da la medida de la viscosidad dinámica en cp, por lo que será necesario aplicar la Ecuación 4.2 para calcular la viscosidad cinemática.



Figura 4.24. Viscosímetro rotacional VISCO STAR plus L

Para realizar la mediada, en primer lugar, se debe encender el baño termostático para calentar la muestra a la temperatura deseada. Posteriormente se coloca la muestra en la celda de metal y esta se encaja dentro de la camisa calefactora. Después se introduce dentro de la camisa calefactora el husillo y se atornilla al equipo. Por último, se enciende el equipo de medida, se selecciona el programa específico para el tipo de husillo empleado y se fijan las revoluciones a las que este girará. La selección de las revoluciones por minuto depende de la viscosidad esperada del fluido a medir, cuanto más viscoso se espera que sea, menor será el número de revoluciones que se fijarán. El valor de la viscosidad lo muestra directamente el equipo una vez que la muestra se ha estabilizado.

5. Resultados y discusión

En este apartado se encuentran recogidos los resultados obtenidos durante toda la fase experimental y las conclusiones que de ellos se desprenden.

El estudio realizado en este trabajo se ha dividido en tres etapas principales. La primera consta del proceso de extracción de aceite de semillas de *Jatropha Curcas*, empleando unas condiciones de extracción óptimas determinadas con anterioridad (Díaz González C, 2013). En segundo lugar, se realiza un estudio de las condiciones óptimas de reacción para la obtención de biodiesel en una etapa: transesterificación homogénea básica. Para esto ha sido necesario establecer un nuevo proceso de purificación del biodiesel obtenido.

5.1. Extracción de aceite de *Jatropha Curcas*

La extracción del aceite de las semillas de *Jatropha Curcas* se realiza mediante un proceso de extracción sólido-líquido. El equipo y la metodología experimental seguidos durante esta etapa fueron explicados en el apartado 4.1.

Dado que se trata de un proceso de extracción sólido líquido, es muy importante que el tamaño de las partículas del sólido sea lo más pequeño posible. De esta forma se consigue aumentar el área de contacto entre el sólido y el líquido, mejorando el rendimiento de la extracción. Debido a esto, cuanto menor sea el tamaño de las partículas de semilla, más cantidad de aceite se extraerá. Esta es la razón por la cual se trituran las semillas blancas antes de realizar la extracción.

También es importante eliminar el agua que puedan contener las semillas para evitar reacciones de hidrólisis. Además, se ha comprobado que cuanto menor es el contenido en agua de las semillas, mayor es la cantidad de aceite extraído (Mojapelo N, Mollagee M, Muzenda E, Mguni L.L, 2014). Para eliminar el agua las semillas trituradas se introducen en una estufa a 40°C durante 24 horas (Díaz González C, 2013).

Durante el proceso de extracción se obtiene en primer lugar una cantidad de semilla blanca (sin cáscara) a partir de la semilla original. Después, a partir de ella, mediante una relación de hexano/semilla 5/1 (Díaz González C, 2013) y un proceso de extracción con un equipo soxhlet, se extrae el aceite de esa semilla.

Los valores de la masa correspondientes a todo el proceso anterior se presentan en la Tabla AI.1 del Anexo I de esta memoria.

Estos resultados se pueden mostrar en forma de diferentes rendimientos. El rendimiento en semilla blanca, η_{sb} (%), es la relación entre la masa de semilla pelada y la semilla con cáscara según la expresión 5.1.

$$\eta_{SB} = \frac{m_{sb}}{m_{sc}} \cdot 100 \quad [5.1]$$

Donde:

m_{sc} es la masa de semilla con cáscara empleada en la extracción, en gramos

m_{sb} es la masa de semilla blanca empleada en la extracción, en gramos

El rendimiento en aceite en función de la semilla pelada, $\eta_{aceitesb}$ (%), es la relación entre el aceite extraído y la masa de semilla pelada de la que se pate, según la ecuación 5.2.

$$\eta_{aceiteSB} = \frac{m_{aceite}}{m_{SB}} \cdot 100 \quad [5.2]$$

Donde:

m_{aceite} es la masa de aceite extraído, en gramos

El aceite extraído se puede relacionar con la semilla con cáscara dando lugar al rendimiento en aceite referido a la semilla con cáscara, $\eta_{aceitesc}$ (%), según la ecuación 5.3.

$$\eta_{aceiteSC} = \frac{m_{aceite}}{m_{SC}} \cdot 100 \quad [5.3]$$

Los valores de los rendimientos comentados anteriormente se encuentran en la Tabla AI.1 del Anexo I y los valores medios obtenidos se muestran en la Tabla 5.1 con sus desviaciones típicas.

Tabla 5.1. Rendimientos medios de la extracción de aceite

	η_{sb} (%)	$\eta_{aceitesb}$ (%)	$\eta_{aceitesc}$ (%)
Media	61,54	52,82	32,52
Desviación típica	0,31	1,41	0,82

Para el cálculo de los rendimientos de aceite respecto a la semilla blanca y respecto a la semilla con cáscara no se han utilizado los datos de la muestra S6. Esto se debe a que la

cantidad de aceite extraído de esta muestra es anormalmente baja, debido probablemente a un error experimental.

Los valores de rendimiento en semilla blanca y de extracción de aceite están dentro de los encontrados en la bibliografía (Giraldo H.Y. et. al., 2010). Además, los bajos valores de desviación típica muestran la reproducibilidad de los experimentos de extracción, ya que se hicieron en diferentes momentos y con mezclas de semillas que, aunque fueran del mismo tipo, cosecha del año 2014 de Brasil en suelo de fondo de barranco con riego superficial con agua regenerada y un 100% de ETP, podían presentar diferente granulometría.

La producción de aceite está relacionada con la cantidad de semilla que se produce. Así, se puede definir como:

$$P_A \left(\frac{tn}{ha} \right) = \frac{\eta_{aceite} \cdot P_s}{100} \quad [5.4]$$

Donde P_s es la producción de semillas del cultivo estudiado en tn/ha, que según datos del grupo “Recursos de suelos y aguas” de la ULL es de 0,46 tn/ha.

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.2 junto con su media y su desviación típica.

Tabla 5.2. Producción de aceite

Nº muestra	P_A(tn/ha)
S1	0,147
S2	0,146
S3	0,150
S4	0,153
S5	0,144
S6	0,107
S7	0,154
S8	0,154
Media	0,150
Desv. Típica	0,004

Por tanto la producción de aceite para semillas del cultivo de *Jatropha Curcas* del año 2014 de variedad Brasil, cultivada con suelo de fondo de barranco, riego superficial con agua regenerada y un 100% de EVT es de $0,15 \pm 0.004$ tn/ha.

En lo que respecta a la calidad del aceite, los valores obtenidos para cada extracción se encuentran en la Tabla AI.2 del Anexo I y en la Tabla 5.3 se pueden ver la viscosidad dinámica y la densidad a 40°C medias del aceite extraído.

Tabla 5.3. Viscosidades y densidades aceite extraído

	Viscosidad a 40°C (cp)	Densidad a 40 °C (g/cm³)
Media	24,29	0,8972
Desviación típica	5,03	0,0032

En las medidas del índice de acidez del aceite extraído recogidas en la Tabla AI.2 del Anexo I se puede observar que las muestras 1 y 3 tienen un valor muy superior al resto. Esto se puede deber a que la manta calefactora empleada durante ambas extracciones (en las dos fue la misma) no calentaba correctamente y el aceite se quemó parcialmente durante la fase de recuperación.

La Tabla 5.4 recoge los índices de acidez medios de las muestras de aceite empleadas para la obtención de biocombustible. Se debe tener en cuenta que las muestras S1 a S4 se mezclaron entre ellas, y a partir de dicha mezcla de aceite se montaron las reacciones de transesterificación. También se siguió el mismo procedimiento con las muestras S5 y S6 por un lado, y S7 y S8 por otro. En dicha tabla también se recogen los valores medidos de las mezclas de aceite.

Tabla 5.4. Índices de acidez del aceite extraído

	Índice de acidez exp (mgKOH/g)	Índice de acidez medio (mgKOH/g)
S1, S2, S3 y S4	5,30	5,21
S5 y S6	2,97	2,78
S7 y S8	2,49	2,51

Por tanto, la mezcla reproduce, dentro del error experimental, los valores de los índices de acidez del aceite procedente de cada extracción.

5.2. Optimización de las condiciones de la reacción de transesterificación homogénea básica

En el presente trabajo se han estudiado las condiciones óptimas de reacción para la obtención de biocombustible en una etapa a partir de aceite extraído de semillas de *Jatropha Curcas*. El proceso se ha realizado mediante una transesterificación homogénea básica catalizada por hidróxido de sodio y empleando como reactivos metanol y aceite, según el procedimiento descrito en el apartado 4.2 de esta Memoria.

Las variables a optimizar han sido, por orden, la relación molar de aceite/metanol, la concentración de catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. El estudio se ha iniciado a partir de las condiciones óptimas encontradas por Díaz González C, 2013 para otra variedad de semilla y otra cosecha:

- Relación aceite/metanol: 12/1
- Concentración de catalizador: 0,75%
- Temperatura de reacción: 65°C
- Tiempo de reacción: 2 horas

A partir de aquí, se ha procedido a variar cada una de las variables fijando el resto. El orden seguido es el mencionado anteriormente. De esta forma se ha determinado la influencia de cada una de las variables por separado en el proceso de obtención de biocombustible.

Por último, se ha procedido a caracterizar el biocombustible obtenido midiendo su contenido en FAME's, su índice de acidez, su densidad a 15 y 40°C y su viscosidad a 40°C para determinar si cumple la normativa vigente de biodiesel.

Todos los datos referentes a la caracterización del biocombustible obtenido, los rendimientos y las producciones se encuentran en las Tablas AII.1 y AII.2 del Anexo II.

5.2.1. Estudio de la influencia de la relación molar metanol/aceite

En primer lugar, se estudió la influencia de la relación molar aceite/metanol sobre la reacción. Para ello se fijaron las demás variables y se varió la relación molar entre 6/1 y 18/1, según se muestran en la Tabla 5.4 junto con la nomenclatura empleada.

Tabla 5.4 Estudio de la influencia de la relación molar MeOH/aceite

Variables fijadas	Variable a optimizar MetOH/Aceite	Identificación
Concen. Catalizador 0,75% Temperatura: 65°C Tiempo: 2 horas	6/1	RM6
	9/1	RM9
	12/1	RM12
	15/1	RM15
	18/1	RM18

Al realizar la reacción en una sola etapa, la transesterificación, el proceso solo presenta el aceite y el metanol de entrada y el biocombustible/glicerina como posibles productos de reacción además del aceite y metanol que no hayan reaccionado.

El rendimiento de la reacción de transesterificación, η_B , se puede definir como la relación entre el biocombustible obtenido y el aceite utilizado en la reacción. Este biocombustible representa la fase ligera de los productos obtenidos en el proceso y debe ser purificado, ya que puede contener restos de catalizadores y alcohol sin reaccionar que darían lugar a un falso rendimiento de la reacción. Por tanto, el rendimiento en biocombustible se definirá como:

$$\eta_B = \frac{m_{biocombustible}}{m_{aceite}} \quad [5.4]$$

Donde:

m_{aceite} es la masa de aceite empleada como reactivo en gramos

$m_{biocombustible}$ es la masa de biocombustible lavado en gramos

En los procesos en una sola etapa, cuando el aceite presenta una acidez alta, se pueden producir jabones que complican el proceso de separación de las dos fases de reacción, por lo que se ha definido un rendimiento de lavado para ver cómo influye esta etapa del proceso. Este rendimiento, η_{lavado} , se define como la relación entre la masa de biocombustible purificado obtenido y el biocombustible sin lavar resultante de la primera separación de fases, según:

$$\eta_{lavado} = \frac{m_{biocombustible}}{m_{bioco.sinlavar}} \quad [5.5]$$

Donde:

$$m_{\text{biocoinlavar}} = \text{masa de biocombustible producida sin lavar}$$

Los valores de ambos rendimientos para las reacciones que se muestran en la Tabla 5.4 se encuentran la Tabla AII.1 del Anexo II de esta Memoria, y en la Figura 5.1 se representan en función de relación molar aceite/metanol.

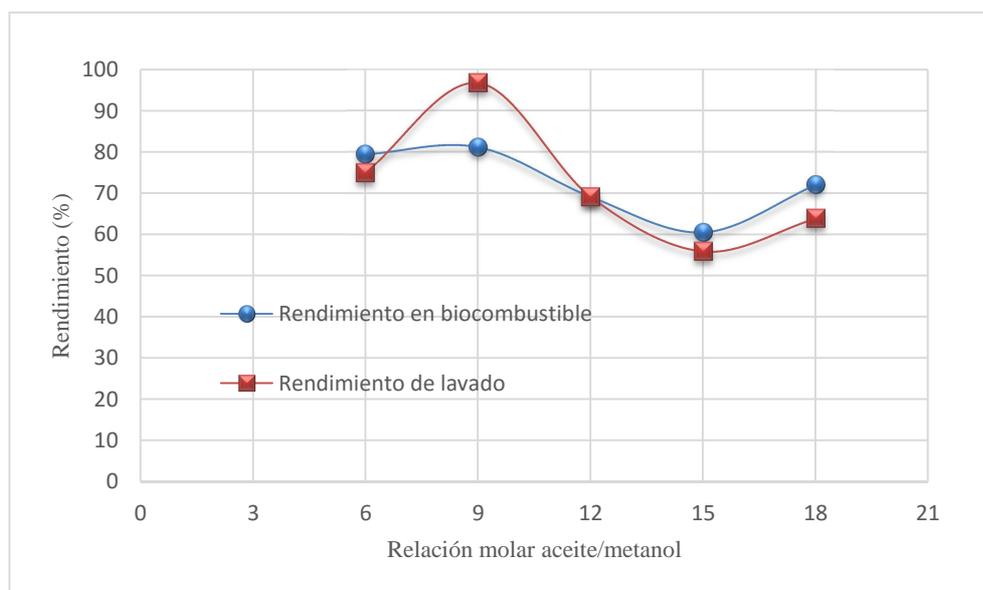


Figura 5.1. Variación de los rendimientos con la Relación molar Metanol/aceite

La figura muestra que, el rendimiento de lavado aumenta cuando la relación molar pasa de 6 a 9, siendo prácticamente del 100% para la última, aumentando ligeramente el rendimiento de producción de biocombustible. A partir de este valor el rendimiento de lavado disminuye debido a la formación de jabones y parafinas que se encuentran suspendidos en el biodiesel, lo que dificulta su posterior lavado. Sin embargo, para la relación 18/1 los jabones se encuentran en fase sólida por lo que son más fáciles de separar. Debido a esto se produce un aumento del rendimiento para la relación molar 18/1. Estos cambios en los rendimientos de lavado también se observan en los de la reacción, disminuyendo a partir de relaciones molares Metanol/aceite de 9 y después aumentando para la de 18, aunque no llega a las de relación 9.

Por tanto, desde el punto de vista del rendimiento en biocombustible la relación molar metanol/aceite óptima es 9/1.

En lo que respecta a la calidad del biocombustible, en la Tablas AII.2 del Anexo II se encuentran los valores de viscosidad cinemática, densidad, índice de acidez y FAME's de los diferentes biocombustibles obtenidos.

En la Figura 5.2 se muestra la variación de la viscosidad cinemática medida a 40°C con la relación molar metanol/aceite. También se han representado los límites que la Norma UNE EN14214 establece para esta variable, que debe encontrarse entre 3,5 y 5 cSt.

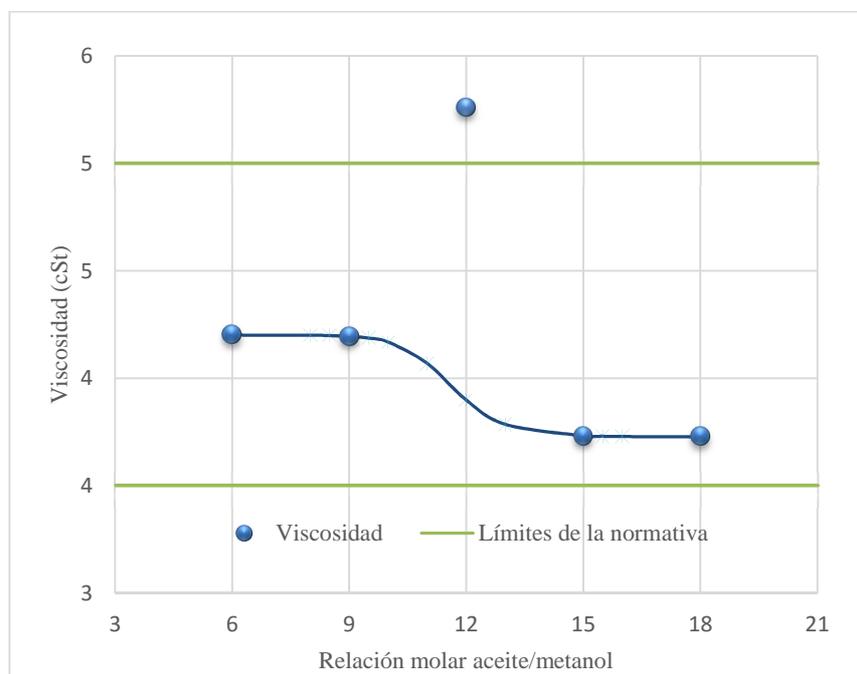


Figura 5.2. Variación de la viscosidad cinemática con la Relación molar metanol/aceite

Como se puede apreciar, la viscosidad del producto correspondiente a la relación molar 12/1 presenta valores anormalmente altos, no siguiendo la tendencia general de una ligera disminución a medida que aumenta relación molar metanol/aceite, estando el resto dentro de los valores de la Norma UNE. Esto podría ser debido a un error experimental en la medida de la viscosidad que no se pudo repetir por falta de producto. Por tanto, ese valor no se considerará en el estudio de la tendencia. La relación entre la viscosidad cinemática y la relación molar metanol/aceite se puede ajustar a una ecuación del tipo:

$$v = 3,727 + \frac{0,4738}{1 + 2,788E - 19R} \quad [5.6] \quad r^2 = 0,99994$$

donde R representa la relación molar.

En la Tabla AII.2 del Anexo II se pueden observar los valores de la densidad para cada una de los biocombustibles obtenidos para las relaciones molares estudiadas. La normativa exige que la densidad a 15°C este entre 0,860 y 0,900 g/cm³, por lo tanto, las cinco muestras cumplen dicha normativa. El valor medio de la densidad es 0,8836 ±0,00256 g/cm³, por lo

que se puede decir que la densidad permanece constante y por tanto no se ve afectada por la relación molar metanol aceite utilizada.

En la misma tabla del Anexo II se puede observar los valores del índice de acidez obtenidos para todos los biocombustible estudiados, observándose que para relaciones molares bajas el índice de acidez del producto final es alto, mientras que para relaciones molares altas el valor disminuye, encontrándose en el intervalo de 0,1 a 0,9 mgKOH/(gr biocombustible).

En lo que respecta a la concentración en metilésteres (FAME's) en los distintos biocombustibles obtenidos, los valores encontrados se encuentran en la Tabla AII.2, y en la Figura 5.3 se representa su porcentaje frente a la relación molar metanol/aceite.

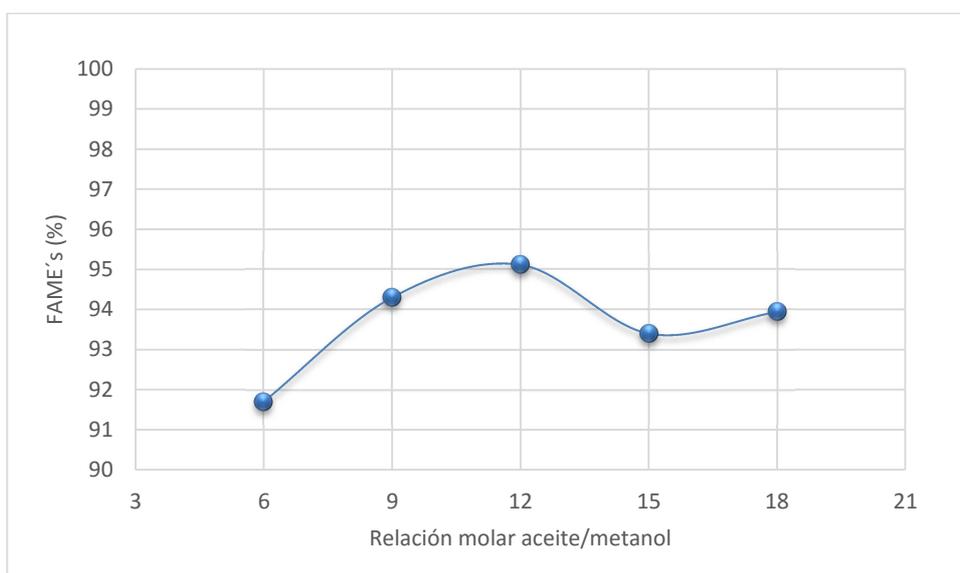


Figura 5.3. Variación de la concentración de FAME's con la Relación molar metanol/aceite

En ella se observa que el porcentaje de metilésteres tiene tendencia a aumentar con la relación molar hasta un valor de 12/1. A partir de ese momento, la concentración de metilésteres comienza a disminuir, probablemente debido a la creación de jabones y parafinas, para volver a aumentar ligeramente para la relación molar más alta. Se encuentra un máximo del porcentaje de FAME's entorno a la relación molar 12/1, lo que confirma el valor erróneo de la viscosidad comentado anteriormente, ya que debería corresponder a un producto con la menor viscosidad.

Ninguno de los biocombustibles obtenidos consigue la concentración mínima de FAME's exigida por Norma UNE, 96,5%, pero cuando se utilizan relaciones molares de 9/1 y 12/1 los valores obtenidos son los que más aproximan

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en este apartado, se puede determinar cuál es la relación molar aceite/metanol óptima. Así, cuando se usa una relación molar 12/1, se obtiene un mayor porcentaje en FAME's, sin embargo, su rendimiento es bajo, 69,1%. Por otro lado, cuando se utiliza una relación molar metanol/aceite 9/1 se obtiene un rendimiento más alto, 81,3%, y su porcentaje en FAME's, aunque ligeramente inferior al anterior, sigue siendo de los más altos. Por tanto, se ha seleccionado la relación molar metanol/aceite 9/1 como la óptima para continuar el estudio. No se ha tenido en cuenta que el índice de acidez del producto final para esta relación molar no entre en norma UNE ya que se podrá ajustar posteriormente cuando se optimice el resto de las variables de reacción.

5.2.2. Estudio de la influencia de la concentración de catalizador

En segundo lugar, se determinó como afecta la concentración de catalizador a la reacción. Para ello se siguió el mismo procedimiento que se empleó en el apartado anterior, manteniendo la relación molar metano/aceite en su valor óptimo, 9/1. La concentración de catalizador se varió dentro del rango 0,5-2% en peso de aceite.

Las concentraciones estudiadas y la nomenclatura empleada están recogidas en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Estudio de la influencia de la concentración de catalizador

Variables fijadas	Variable a optimizar Concentración de catalizador (%)	Identificación
Relación molar aceite/metanol: 9/1 Temperatura: 65°C Tiempo: 2 horas	0,5	C0,5
	0,75	RM9
	1,0	C1
	1,5	C1,5
	2,0	C2

Para determinar la influencia de concentración de hidróxido de sodio en el rendimiento de la reacción se estudiarán los rendimientos en biocombustible y de lavado definidos en el apartado 5.2.1 según las Ecuaciones 5.4 y 5.5 respectivamente.

Los valores de estos rendimientos para las reacciones que se muestran en la Tabla 5.5 están recogidos en la Tabla AII.1 del Anexo II. Dichos valores se encuentran representados en la Figura 5.5 en función de la cantidad de catalizador.

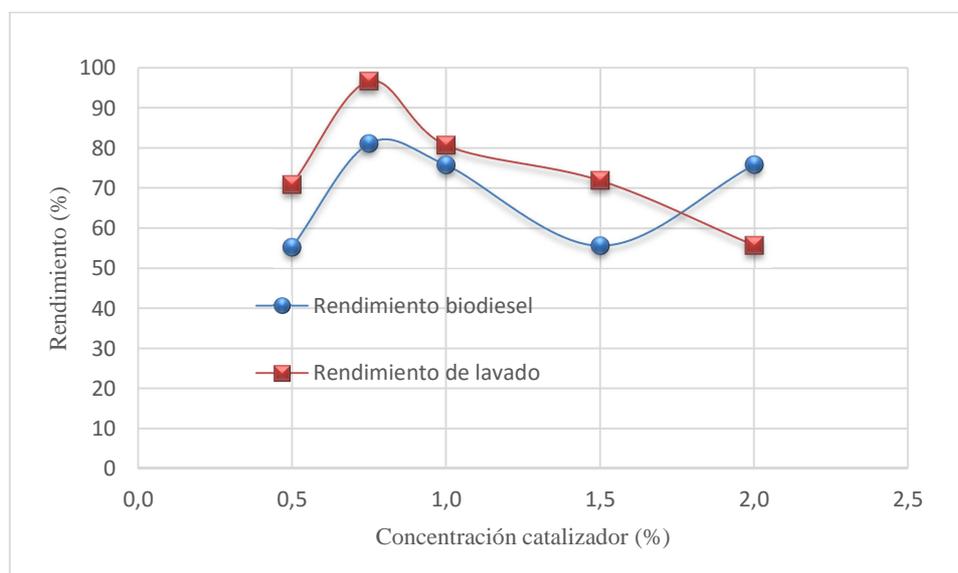


Figura 5.5. Variación de los rendimientos con la concentración de catalizador

Como se puede observar en la Figura 5.5, cuando se varía la cantidad de catalizador, el rendimiento de producción de biocombustible tiene un comportamiento similar a cuando se varía la relación molar aceite/metanol. La producción de biocombustible aumenta junto con la concentración de catalizador hasta un máximo en 0,75%. Esto se debe a que un aumento en la cantidad de catalizador aumenta la conversión de triglicéridos en ésteres de ácidos grasos (Leung M.K.H., Leung, Y.C.D y Wu X, 2010). Tras el máximo, el rendimiento de biocombustible decrece cuando aumenta la cantidad de catalizador. Esto puede ser debido a que un exceso de catalizador básico produce que los triglicéridos reaccionen con hidróxido de sodio formando jabón (Leung M.K.H., Leung, Y.C.D y Wu X, 2010). Cuando la concentración de catalizador es superior a 1,5%, NaOH el producto obtenido es una masa jabonosa sólida, como se puede ver en la Figura 5.5.

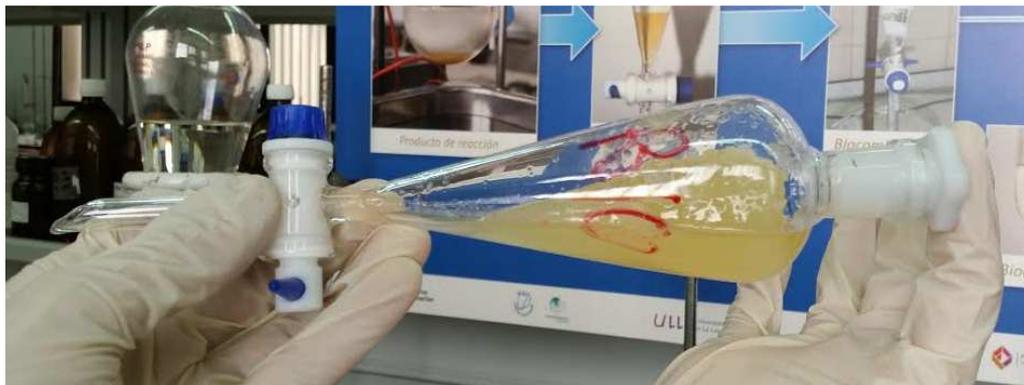


Figura 5.6. Producto de reacción con el catalizador básico en exceso (2%)

Para esta última reacción se observa un aumento en el rendimiento en biocombustible, Figura 5.4, que puede ser debido a que el exceso de alcohol, aceite y catalizador se quedan adherido a la masa sólida siendo más fácil la separación del biocombustible, aunque el rendimiento de lavado posterior sea inferior.

Respecto al rendimiento de lavado, en la Figura 5.5 se puede ver como aumenta al principio para finalmente disminuir a la vez que se aumenta la cantidad de hidróxido de sodio en exceso. Esto se debe, como se explicó anteriores, a la creación de jabones, lo que coincide con la bibliografía consultada (Leung M.K.H., Leung, Y.C.D y Wu X, 2010).

Por tanto, teniendo en cuenta el rendimiento en biocombustible, la concentración de catalizador óptima es de 0,75%, ya que da lugar a un máximo sin formación de jabón.

En lo referente a la calidad del biocombustible obtenido, los valores de viscosidad cinemática, densidad, índice de acidez y porcentaje en FAME's medidos se encuentran en la Tabla AII.1 del Anexo II de esta Memoria.

En la Figura 5.7 se representa la variación de la viscosidad cinemática a 40°C con la concentración de catalizador. También se han representado los límites que la Norma UNE 14214 establece para esta variable.

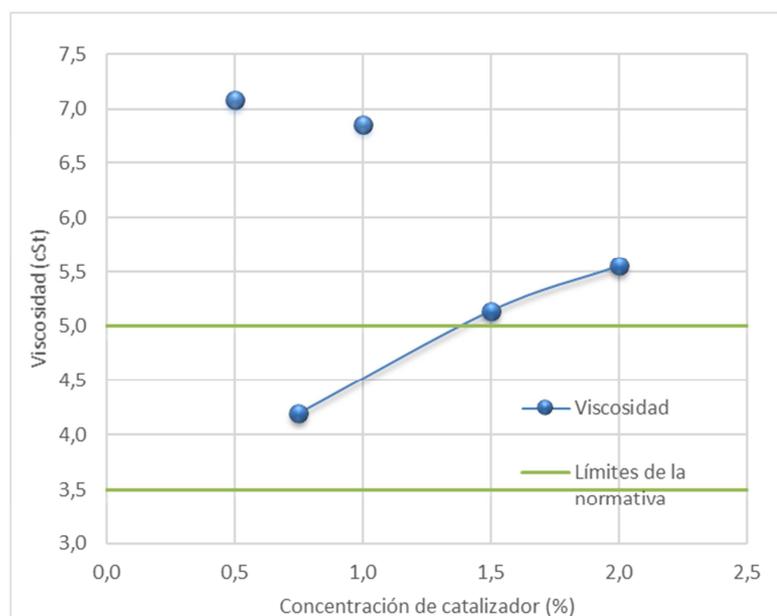


Figura 5.7. Variación de la viscosidad con la concentración de catalizador

Patil D.P y Deng S. (2009) comprobaron que, si se añade un exceso de un catalizador básico a la reacción, la mezcla producto puede formar una emulsión, lo que provoca la formación de geles y un aumento de la viscosidad.

Como se puede ver en la Figura 5.7, las viscosidades de los productos correspondientes a las concentraciones de catalizador 0,5 y 1% tienen valores anormalmente altos y además no cumplen con la tendencia citada anteriormente. Esto puede deberse a un error experimental en la medida de la viscosidad que no ha podido ser comprobada debido a falta de aceite de las mismas características. Por lo tanto, estos valores no se considerarán en el estudio de la relación entre la viscosidad cinemática y la cantidad de catalizador.

El resto de los biocombustibles procedentes de reacciones con concentraciones 0,75, 1,5 y 2% si cumplen la tendencia descrita por la bibliografía (Patil D.P y Deng S, 2009), sin embargo, solo el punto correspondiente a 0,75% se encuentra dentro de los límites fijados por la Normativa UNE14214, aunque el 1,5% está muy cercano.

La variación de la viscosidad cinemática con la concentración de catalizador se ajusta a una ecuación del tipo:

$$\nu = 4,56 \cdot C_{cat}^{0,29} \quad [5.7] \quad r^2 = 0,9996$$

donde C_{cat} es la concentración de catalizador en %.

Los valores de la densidad medidos a 15°C para los biocombustibles obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla AII.1 del Anexo II. La normativa exige que dichos valores se encuentren dentro del rango 0,860-0,900 g/cm³. Teniendo esto en cuenta, las cinco muestras cumplen la normativa. El valor medio de la densidad es 0,8817 ± 0,000645 g/cm³, por lo que se deduce que la densidad de los biocombustibles permanece constante y no se ve afectada por la variación de la concentración de catalizador en la reacción.

En lo que respecta al índice de acidez, en la Tabla AII.1 del Anexo II se pueden observar los valores medidos para los biocombustibles obtenidos, que se encuentran en el intervalo de 0,63 a 21,01 (mgKOH)/(g biocombustible). La Normativa UNE14214 establece que el índice de acidez de un biodiesel debe ser inferior a 0,5 mgKOH/(g biocombustible), por lo que ninguna muestra cumple dicha normativa.

Los valores de índice de acidez aumentan a medida que aumenta la concentración de catalizador según la ecuación:

$$I. A. = 0,135e^{2,525C_{cat}} \quad [5.8] \quad r^2=0,9990$$

Los valores de concentración de metilésteres medidos en los biocombustibles obtenidos se encuentran recogidos en la Tabla AII.1 del Anexo II y representados en la Figura 5.8 frente a la concentración de catalizador.

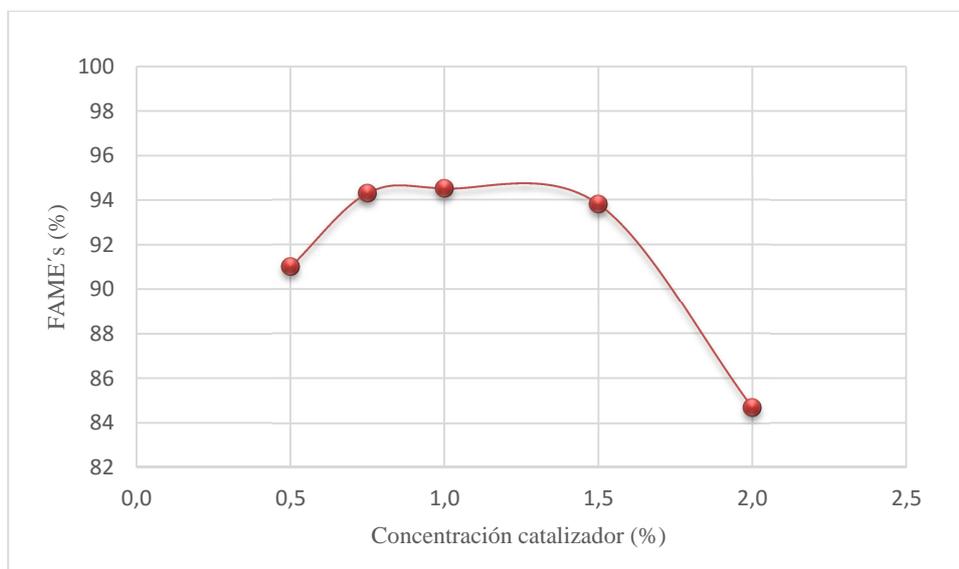


Figura 5.8. Variación de la concentración de FAME's con la concentración de catalizador

En ella se puede observar que el porcentaje de FAME's en los biocombustibles obtenidos presenta un máximo para las concentraciones 0,75 y 1% de hidróxido de sodio. A partir de este máximo, la cantidad de metilésteres comienza a disminuir a medida que se aumenta la cantidad de catalizador, primero lentamente y a continuación de forma brusca, probablemente debido a la formación de jabones y parafinas. Estos valores de FAME's confirman la tendencia de la viscosidad estudiada anteriormente, debido a que para las concentraciones de catalizador en las que hay un exceso de hidróxido de sodio, a medida que disminuye el porcentaje en FAME's, como era de esperar, aumenta la viscosidad cinemática.

De nuevo ninguno de los biocombustibles obtenidos cumple con la normativa vigente, que establece una concentración mínima de metilésteres del 96,5%.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en este apartado, se puede determinar cuál es la concentración de catalizador óptima. Para una concentración del 0,75% de NaOH se obtienen los mayores rendimientos en biocombustible, además es el único biocombustible cuya viscosidad cinemática se encuentra dentro de los límites fijados por la normativa. Por otro lado, aunque el índice de acidez no es el más bajo de los obtenidos está próximo a éste con valor de 0,92 (mg KOH)/(g biocombustible) y por último, presenta uno de los mayores porcentajes en FAME's, 94,3%. Por tanto, se ha seleccionado la concentración de catalizador de 0,75%NaOH como la óptima.

5.2.3. Estudio de la influencia de la temperatura de reacción

Tras haber optimizado la relación molar metanol/aceite y la concentración de catalizador, se procedió a determinar la temperatura óptima de reacción. Para ello se siguió el procedimiento descrito en los apartados anteriores, fijando los valores de la relación molar metanol/aceite y de la concentración de catalizador en 9/1 y 0,75% respectivamente. Los valores de temperatura de reacción estudiadas y la nomenclatura empleada se encuentran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Estudio de la influencia de la temperatura de reacción

VARIABLES FIJADAS	VARIABLE A OPTIMIZAR	IDENTIFICACIÓN
Relación molar aceite/metanol: 9/1 Concentración de catalizador 0,75% Tiempo: 2 horas	Temperatura de reacción (°C) 60	T60
	65	RM9
	68	T68

Para realizar el estudio de la influencia de la temperatura en los rendimientos de la reacción se analizan los rendimientos en biocombustible y de lavado definidos según las Ecuaciones 5.4 y 5.5 respectivamente. Los valores de rendimiento obtenidos a partir de estas ecuaciones para las reacciones que se muestran en la Tabla 5.6 se pueden ver en la Tabla II.1 del Anexo II de esta Memoria. Dichos valores se presentan en la Figura 5.8 en función de la temperatura de reacción.

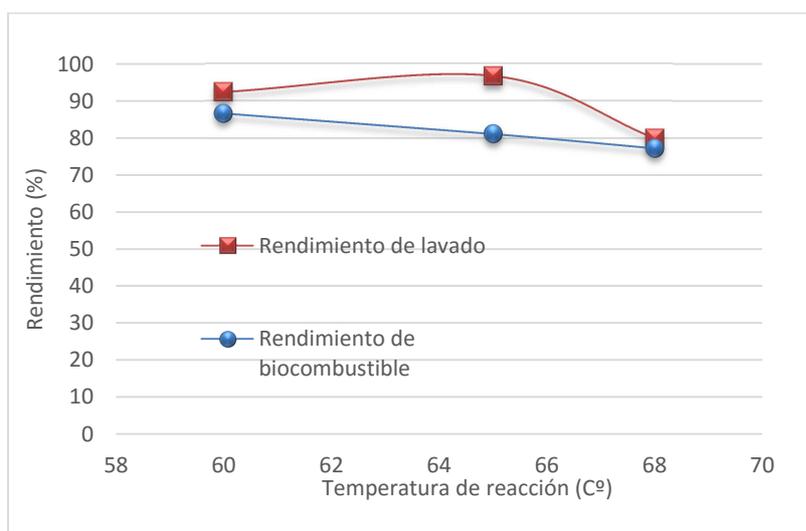


Figura 5.8. Variación de los rendimientos con la temperatura de reacción

Como se puede observar en la Figura, el rendimiento en biocombustible de la reacción disminuye a medida que se eleva la temperatura de ésta. Esto se debe a que a temperaturas altas la saponificación de la glicerina mediante catálisis alcalina es mucho más rápida que la reacción de alcoholisis (Patil D.P. y Deng S, 2009, Leung M.K.H.et al, 2010). Además, en estos estudios también se observó que a temperaturas altas la pérdida de metanol por vaporización es más alta, lo que disminuye la producción de biocombustible al disminuir la concentración de reactivo. Este aumento de la velocidad de la reacción de saponificación frente a la de alcoholisis explicaría además la aparición de jabones a medida que se eleva la temperatura de reacción, lo que explica la disminución del rendimiento de lavado.

Por tanto, teniendo en cuenta los rendimientos en biocombustible y de lavado, la temperatura de reacción óptima es 60°C, ya que a esta temperatura se obtiene el rendimiento en biocombustible más alto.

Respecto a la caracterización del biocombustible obtenido, los valores medidos de densidad, viscosidad cinemática, índice de acidez y porcentaje en FAME's se encuentran en la Tabla AII.1 del Anexo II.

En la Figura 5.9 se presenta la variación de la viscosidad cinemática a 40°C con la temperatura de reacción. Además, se han representado los límites que establece la Norma UNE 14214.

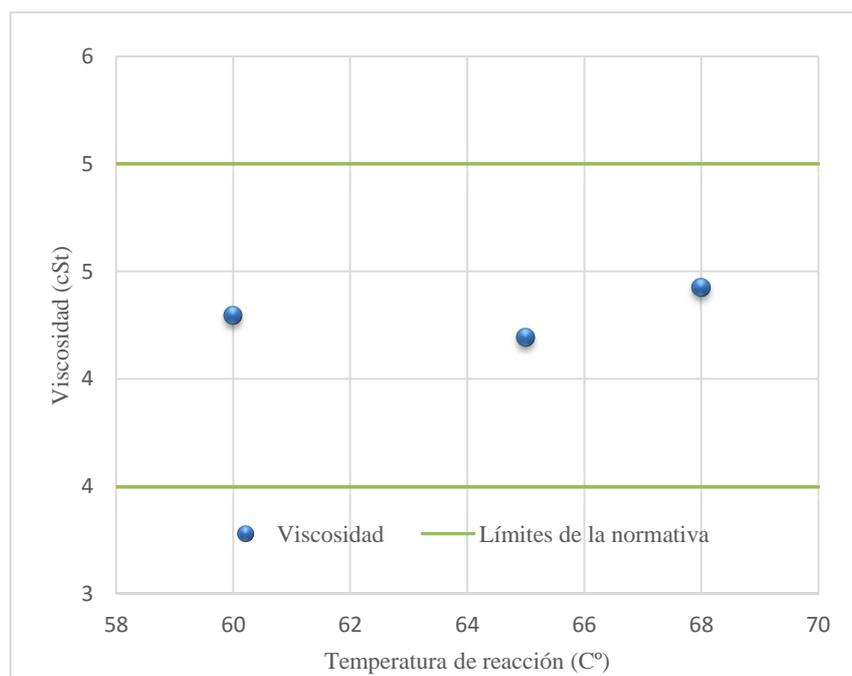


Figura 5.9. Variación de la viscosidad con la concentración de catalizador

Como se puede apreciar, todas las viscosidades cinemáticas medidas para los tres productos de reacción están dentro de los límites establecido por la Norma UNE. El ligero aumento de la viscosidad para una temperatura de reacción de 68°C puede deberse a la formación de geles y jabones, pero en cualquier caso la viscosidad puede considerarse constante con un valor medio de $4,30 \pm 0,11$ cSt.

En lo referente a la densidad del biocombustible medida a 15°C, la normativa exige que dichos valores se encuentren dentro del rango $0,860-0,900$ g/cm³. Teniendo esto en cuenta, los tres productos de reacción cumplen la normativa. El valor medio de la densidad es $0,8810 \pm 0,00153$ g/cm³, por lo que se deduce que la densidad de los biocombustibles permanece prácticamente constante, aunque se puede apreciar una ligera disminución cuando aumenta la temperatura.

En lo que respecta al índice de acidez, los valores medidos para los biocombustibles obtenidos se encuentran dentro del intervalo de 0,24 a 0,92(mgKOH)/(g biocombustible). La normativa europea establece que el índice de acidez del biodiesel debe ser inferior a 0,5(mgKOH)/(g biocombustible), por lo que el único biocombustible que cumple la norma es el obtenido a 60°C.

En lo que respecta a los valores de concentración de metilésteres medidos en los biocombustibles obtenidos se encuentran representados en la ± 5.10 en función de la temperatura de reacción.

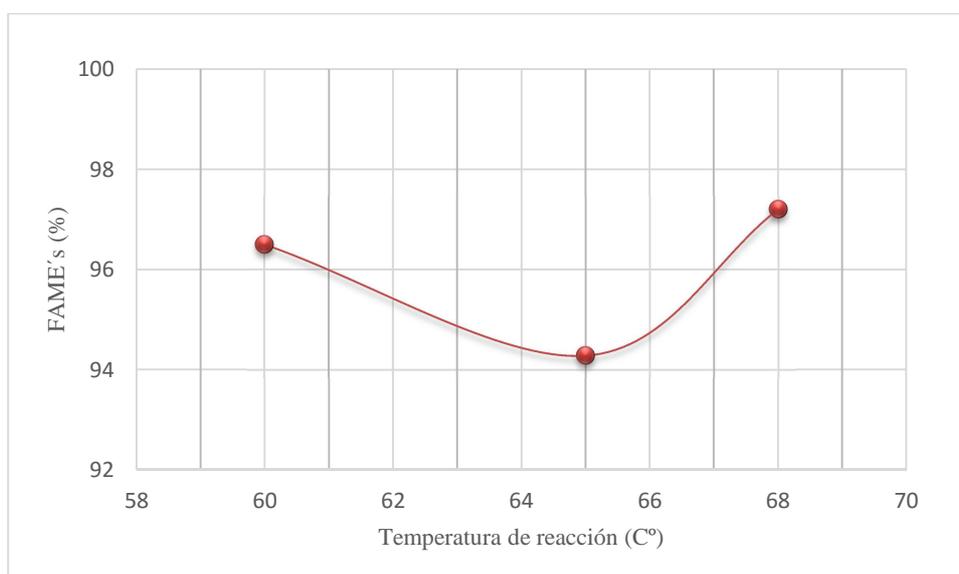


Figura 5.10. Variación de la concentración de FAME's con la concentración de catalizador

En ella se observa cómo se produce un mínimo de porcentaje en FAME's una temperatura de reacción de 65°C. Los biocombustibles obtenidos a 60 y 68°C cumplen la normativa europea vigente, que establece que el porcentaje en FAME's de un biodiesel debe ser superior al 96,5%, cosa que no ocurre con para 65°C.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos y dado que cuando se utiliza 65°C el biocombustible final no cumple la normativa vigente respecto al contenido en FAME's, se deduce que la temperatura de reacción de 65°C no es la óptima. Por otro lado, para una temperatura de 68°C se obtiene la máxima concentración de FAME's, sin embargo, el índice de acidez del biocombustible supera el límite establecido por la Norma UNE14214 y el rendimiento de la reacción es el menor de los tres. Teniendo en cuenta que el producto obtenido a 60°C cumple la normativa europea para todos los parámetros medidos y, además,

tiene el mayor rendimiento en biocombustible se selecciona como temperatura de reacción óptima 60°C.

5.2.4. Estudio de la influencia del tiempo de reacción

Por último, se procedió a determinar el tiempo óptimo de reacción. Para ello se siguió el procedimiento descrito en los apartados anteriores, fijando los valores de las demás variables optimizadas anteriormente. Los valores fijados para la relación metanol/aceite, para la concentración de catalizador y para el tiempo de reacción, así como los diferentes tiempos de reacción estudiados están recogidos en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Estudio de la influencia del tiempo de reacción

Variables fijadas	Variable a optimizar Tiempo de reacción (min)	Identificación
Relación molar metano/aceite: 9/1 Concen. Catalizador 0,75% Temperatura: 60°C	60	t60
	90	t90
	120	T60
	180	t180

El estudio de la influencia del tiempo de reacción sobre el proceso de obtención de biodiesel se ha seguido a través de los rendimientos en biocombustible y de lavado definidos según las Ecuaciones 5.4 y 5.5 respectivamente. Los valores de rendimiento obtenidos a partir de las ecuaciones anteriores para las reacciones que se muestran en la Tabla 5.6 se encuentran en la Tabla II.1 del Anexo II. Estos valores también se han representado frente al tiempo de reacción en la Figura 5.11.

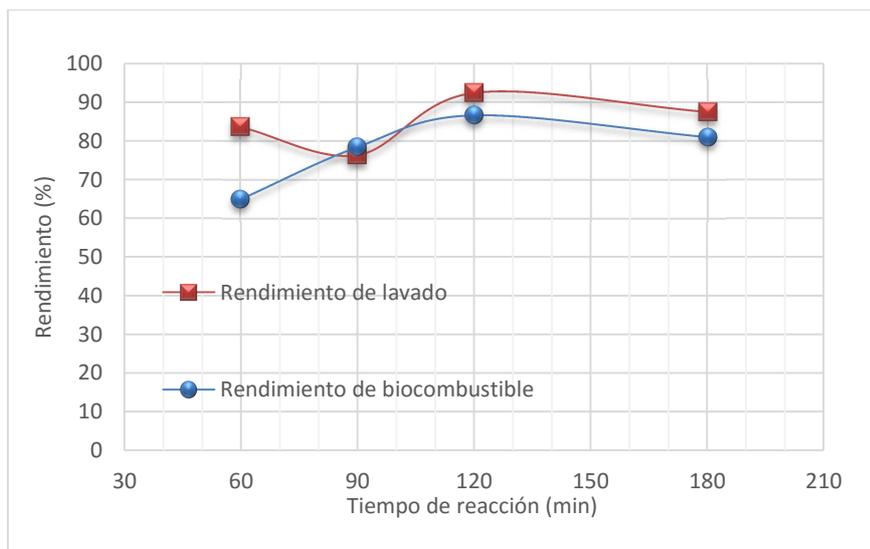


Figura 5.11. Variación de los rendimientos con el tiempo de reacción

En lo que respecta a los rendimientos de lavado se observa un mínimo a los 90 minutos, que se incrementa a partir de ese momento. Desde el punto de vista de la reacción de transesterificación, a tiempos cortos podría ocurrir que la reacción de transesterificación sea lenta, debido a que el metanol no se ha mezclado aun con el aceite y el catalizador, una vez que lo han hecho, la velocidad de reacción aumenta, lo que, unido a un mayor tiempo de contacto entre los reactivos, se traduce en un aumento de la producción de biocombustible (Leung M.K.H. et al, 2010). Este aumento se puede observar en la Figura 5.11 entre los tiempos de 60 y 90 minutos, alcanzándose entorno a los 120 minutos un máximo de producción, lo que parece indicar que este tiempo es suficiente para completar la reacción, lo que está de acuerdo con los resultados de Patil D.P y Deng S, 2009.

Para tiempos de reacción superiores al correspondiente al máximo de producción (120 minutos) se produce una disminución del rendimiento. Esto se debe probablemente a que, para tiempos de reacción altos, la reacción de transesterificación se invierte, es decir, los ésteres empiezan a producir ácidos grasos libres, lo que provoca la producción de jabones en el producto de acuerdo con lo encontrado por Leung M.K.H., et al 2010

Por tanto, teniendo en cuenta los rendimientos en biocombustible y de lavado, se determina que el tiempo de reacción óptimo es 120 minutos, debido a que para ese tiempo se obtienen los máximos rendimientos en biocombustible y de lavado.

En lo referente a los parámetros de calidad estudiados en el biocombustible producido, los valores medidos de densidad, viscosidad cinemática, índice de acidez y porcentaje en FAME's están recogidos en la Tabla AII.1 del Anexo II de esta Memoria.

El valor medio de la viscosidad cinemática de los biocombustibles obtenidos de las reacciones que se muestran en la Tabla 5.7 ha sido $4,30 \pm 0,005$ cSt, por lo que la viscosidad del biocombustible no depende del tiempo de reacción y todos ellos cumplen con La Norma UNE 14214 para la viscosidad cinemática.

El valor medio de la densidad del biocombustible obtenido es $0,8809 \pm 0,00095$ g/cm³, por lo que dicha variable permanece constante y no depende del tiempo de reacción, cumpliendo todos los valores con el rango establecido por la Norma UNE 14214.

En lo que respecta al índice de acidez, los valores medidos para los biocombustibles obtenidos se encuentran entre 0,21 y 1,02(mgKOH)/(g biocombustible), mientras que la normativa europea vigente exige que el valor de esta variable sea inferior a 0,5 (mgKOH)/(g biocombustible), por lo que solo los biocombustibles obtenidos para tiempos de reacción de 60 y 180 minutos con valores de 0,21 y 1,02 (mgKOH)/(g biocombustible) cumplen con la norma.

En la Figura 5.12 se ha muestra la variación de la concentración de FAME's medidos en los biocombustibles producidos en función de la temperatura de reacción.

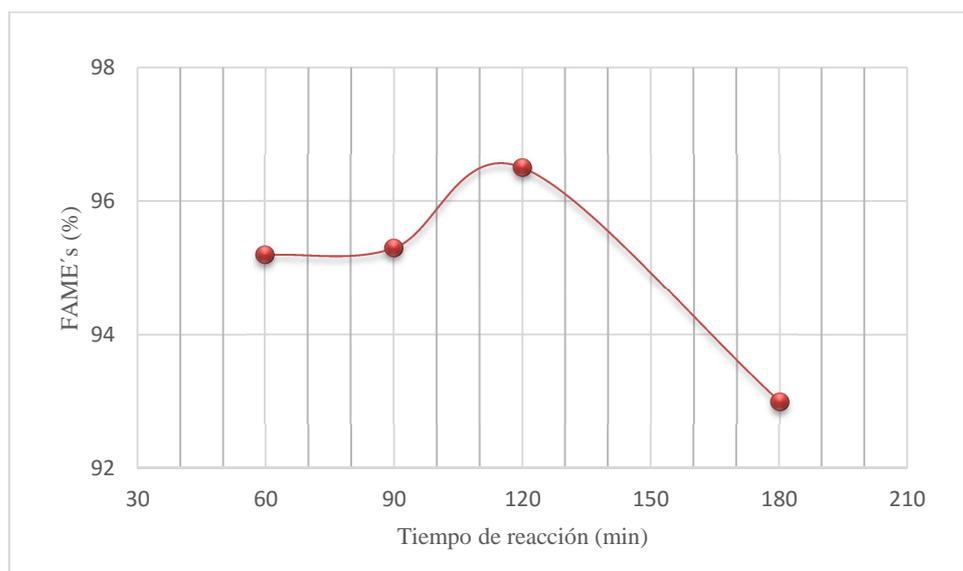


Figura 5.12. Variación de la concentración de FAME's con el tiempo de reacción

En la Figura se observar que el contenido en FAMES's es prácticamente constante $\approx 95,2\%$ hasta tiempos de reacción de 90 minutos, produciéndose a continuación un máximo de concentración de metilésteres entorno a los 120 minutos, tiempo al que también se ocurría el máximo de producción de biocombustible. A partir de este tiempo, el porcentaje en FAME's disminuye debido a que la mayor concentración de FAME's en el medio hace que la reacción de transesterificación se invierte y los ésteres de ácidos grasos reaccionan para producir ácidos grasos libres. Teniendo en cuenta que la normativa europea vigente establece que un biodiesel debe tener un porcentaje en FAME's superior al 96,5%, el único biocombustible que entra dentro de la norma respecto a este parámetro es el que se obtiene a los 120 minutos de reacción.

Por tanto, en este caso el único biocombustible que cumple la normativa respecto a la viscosidad, densidad, índice de acidez y porcentaje de FAME's es el obtenido a los 120 minutos de reacción, que además coincide con el máximo rendimiento en biocombustible. Es decir, el tiempo de reacción óptimo es 120 minutos.

5.3. Condiciones óptimas

Teniendo en cuenta todo lo expuesto en el apartado 5.2, se ha llegado a la conclusión de que las condiciones óptimas para la reacción de transesterificación homogénea básica en el proceso de obtención de biodiesel en una sola etapa son las siguientes:

- Relación molar aceite/metanol: 9/1
- Concentración de catalizador (hidróxido de sodio): 0,75%
- Temperatura de reacción: 60°C
- Tiempo de reacción: 120 minutos

Algunas de estas condiciones difieren de las encontradas por Díaz González C., 2013. Tanto el tiempo de reacción como la concentración de catalizador coinciden, sin embargo, se reducen tanto la temperatura óptima de reacción de 68°C (Díaz González C, 2013) a 60°C como la relación molar de metanol de 12/1 (Díaz González C, 2013) a 9/1, lo que redunda en una mejora económica en el proceso.

Hay que tener en cuenta que las semillas utilizadas en los dos estudios difieren en el tipo de suelo, el de este trabajo fue Fondo de Barranco y en el de Díaz Gavia, en el tipo de riego, uno superficial y el otro enterrado y en el año de cosecha. Teniendo en cuenta las

Imanol Quina García

diferencias encontradas se podría realizar un estudio con semillas mezcladas de los 32 tipos que existen en el estudio global para comprobar si se sigue cumpliendo el óptimo encontrado.

6. Conclusiones

Como resultado de esta investigación se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. De forma general, el rendimiento del proceso desciende con la formación de jabones.
2. En el caso de que se formen jabones, es necesario lavar las fases por separado, ya que pueden contener biodiesel.
3. Si se forma una fase sólida y otra líquida, la glicerina no se separa del biodiesel formando dos fases líquidas, sino que se encuentra disuelta.
4. Es posible que el lavado con agua acidulada acidifique en exceso el biodiesel
5. En general la densidad del biodiesel producido no se ve significativamente afectada por la variación de las condiciones de reacción.
6. La viscosidad cinemática del producto obtenido varía con la relación molar metanol/aceite y con la concentración de catalizador según:

$$v = 3,727 + \frac{0,471}{1 + 1,069E - 18R^{16,9}} \quad r^2 = 0,99994$$

$$v = 4,56 \cdot C_{cat}^{0,29} \quad r^2 = 0,9996$$

7. La viscosidad del biodiesel final no se ve afectada por la variación de la temperatura o del tiempo de reacción.
8. Las condiciones óptimas para la producción de biodiesel en una sola etapa son: 0,75% de catalizador, 9/1 de relación molar aceite/metanol, 60°C de temperatura y 120 minutos de tiempo de reacción.
9. Para la reacción en condiciones óptimas se ha conseguido un 96,5% en FAME's, una viscosidad de 4,3cSt, una densidad de 0,8818 c.p. y un índice de acidez de 0,24 (mg KOH)/g.
10. El rendimiento alcanzado en las condiciones óptimas de reacción es del 86,6%.
11. En las condiciones óptimas de reacción el biodiesel obtenido cumple la norma UNE 14214 en cuanto a los parámetros estudiados.

6.1. Conclusions

As a result of this research it has reached the following conclusions:

1. In general, the process yield decreases with soap formation.
2. In the event that soaps are formed, it is necessary to wash the phases separately, as they may contain biodiesel
3. If a solid and a liquid phase are formed, the glycerol is not separated from biodiesel forming two liquid phases, but it is dissolved.
4. It is possible that washing with acidulated water acidify in excess the biodiesel.

5. In general, the density of biodiesel was not significantly affected by reaction conditions.
6. The viscosity of the final product obtained changes with the methanol/oil molar ratio and the catalyst concentration as:

$$\nu = 3,727 + \frac{0,471}{1 + 1,069E - 18R^{16,9}} \quad r^2 = 0,99994$$

$$\nu = 4,56 \cdot C_{cat}^{0,29} \quad r^2 = 0,9996$$

7. The viscosity of the final biodiesel is not affected by the variation of reaction time or temperature.
8. The optimal conditions for biodiesel production in a single stage are: 0.75% catalyst, 9/1 molar ratio oil / methanol, 60 ° C temperature and 120 minutes of reaction time.
9. For the reaction under optimal conditions a: FAME's concentrations of 96,5%, kinematic viscosity of 4,3cSt, density of 0,8818 c.p. and an acid number of 0,24 (mg KOH) / (g biodiesel) have been achieved.
10. The yield of the reaction for optimal conditions is 86,6%.
11. For the optimal reaction conditions the biodiesel obtained fulfill de requirements the UNE 14214 regarding the parameters studied

7. Bibliografía

Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., 2008. *Jatropha* bio-diesel production and use. *Bioass and bioenergy*, vol 32, pp 1063 – 1084.

Agarwal A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Prog Energy Combust Sci*, vol 33, pp 233–271.

Akoh C.C., Chang S.W., Lee G.C., Shaw J.F., 2007. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. *J. Agric. Food Chem*, vol 55, pp 8995 – 9005.

Aksoy H.A., Kahraman I., Karaosmanoglu F., Civelekoglu H., 1988. Evaluation od Turkish solphur olive oil as an alternative diesel fuel. *JAOCS*, vol 65, n°6, pp 936 – 938.

Atabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Fayaz H., 2013. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviws*, vol 18, pp. 211 – 245.

Becker K., Makkar H.P.S., 1998. Toxic effects of phorbolsters in carp (*Cyprinus carpio* L). *Vet Hum Toxicol*, vol 40, pp 82–86.

Borges M.E., Díaz L., 2012. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renew Sustain Energy Rev*, vol 16, pp 2839 – 2849.

Carato U.D., Pane C., Bruno G.L., Cancellara F.A., Zaccardelli M., 2015. Co-products from a biofuel production chain in crop disease management: a review. *Crop Prot*, vol 68, pp 12 - 26.

Castellar G., Angulo E.R., Cardozo B.M., 2014. Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts. *Prospect*, Vol 12, n° 2, pp 90 - 104.

Chand P., Chintareddy V.R., Verkade J.G., Grewell D., 2010. Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy Fuels*, vol 24, pp 2010 – 2015.

Choi C.S., Kim J.W., Jeong C.J., Kim H., Yoo K.P., 2011. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical metanol. *The journal of supercritic fluids*, vol 58, pp 365 – 370.

Da Silva R.B., Lima Neto A.F.N., Soares dos Santos L.S., de Oliveira Lima J.R., Chaves M.H., dos Santos Jr J.R., et. al., 2008. Catalysts of Cu(II) and Co(II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses. *Bioresour Technol*, vol 99, pp 6793 – 6798.

De Oliveira J.S., Leite P.M., de Souza L.B., Mello V.M., Silva E.C., Rubim J.C., Meneghetti S.M.P., Suarez P.A.Z., 2009. Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas L.* oils and application for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, vol 33, pp 449 – 453.

Demirbas A., 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. *Energy conversion and management*, vol 44, pp 2093 – 2109.

Di Serio M., Cozzolino M., Tesser R., Patrono P., Pinzari F., Bonelli B., et. al., 2007. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. *Appl Catal A: Gen*, vol 320, pp 1 – 7.

Díaz González, C, 2013. Extracción química de aceite y obtención de biodiesel en dos etapas a partir de *Jatropha Curcas* en condiciones óptimas. Proyecto de fin de carrera.

Duncan J., 2003. Cost of biodiesel production. *Energy Efficiency Conserv Auth.*

Endalew A., Kiros J., Zanzi R., 2011. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenerg*, vol 35, pp 378 7- 3809.

Fakuda H., Kondo A., Noda H., 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils – a review. *Journal Biosci Bio Eng*, vol 92, pp 405 – 416.

Francis G., Edinger R., Becker K., 2005. A concept for simultaneous wasteland reclamation, fuel production, and socio-economic development in degraded areas in India: need, potential and perspectives of *Jatropha* plantations. *Natural Resources Forum*, vol 29, pp 12 – 24.

Freedman B., Pryde E.H., 1982. Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel. *Proceedings of International Conference on Plant & Vegetable oils as Fuels*. pp 17 – 122.

Freedman B., Pryde E.H., Mounts T.L.J., 1984. *Oil Chemical Society*, vol 61, pp 1638.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V., 2008a. Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel. *Energy Fuels*, vol 22, pp 2110 – 2115.

Georgogianni K.G., Kontominas M.G., Pomonis P.J., Avlonitis D., Gergis V., 2008b. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Process Technology*, vol 89, pp 503 – 509.

Giraldo Y.H., Velásquez J.J., Cuartas A.P., 2010. Extracción con solventes y purificación de aceite a partir de millas de *Jatropha Curcas*. *Revista de investigaciones aplicadas*. Vol 4, N°2, pp.77-86.

Goga A., Roman M., Toşa M., Paizs C., Irimie F.D., 2012. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives. *Renewable Energy*, vol 39, pp 10 – 16.

González N.F.C., 2016. International experiences with the cultivation of *Jatropha Curcas* for biodiesel production. *Energy*, vol 122, pp 1245 – 1258.

Gübitz G.M., Mittelbach M., Trabi M., 1999. Exploitation of the tropical oil seed plant

Jatropha curcas L. *Bioresour Technol* vol 67, n°1, pp73 - 82.

Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S., 2009. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *The Journal of supercritical fluids*, vol 49, pp 286 – 292.

Guo F., Fang Z., Xu C.C., Smith R.L., 2012. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. *Prog Energy Combust Sci* vol38, pp 672 – 690.

He H., Wnag T., Zhu S., 2007. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel*, vol 86, pp 593 – 604.

Islam A., Hui Y., 2012. Synthesis and characterization of millimetric gamma alumina spherical particles by oil drop granulation method. *J Porous Mater*, vol 19, pp 807 – 817.

ISTC. Feasibility report, small scale biodiesel production. Center IST. Waste Management and Reserch Center.

Jain S. y Sharma M.P., 2010. Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 14, pp. 3140-3147.

Jingura R.M., 2011. Technical options for optimization of production of *Jatropha* as a biofuel feedstock in arid and semi-arid areas of Zimbabwe. *Biomass and Bioenergy*, vol 35, pp 2127 – 2132.

Koh M.Y., Ghazi T.M., 2011. A review of biodiesel production from *Jatropha Curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 15, n°5, pp 2240 -2251.

Kulkarni M.G. y Dalai A.K., 2006. Waste Cooking Oil-an Economical Source for Biodiesel: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res*, vol 45, pp 2901 – 2913.

Kumar A. and Sharma S., 2008. An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review. *Industrial Crops and Products*, vol 28, N°1, pp. 1-10.

Kumar M., Sharma M.P.P., 2015. Assessment of potential of oil for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 44, pp 814 – 823.

Kumar P., Srivastava V.C., Jha M.K., 2016. *Jatropha Curcas* phytotomy and applications: Development as a potential biofuel plant through biotechnological advancements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 59, pp. 818 – 838.

Kusdiana D. y Saka S., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, vol 91, pp 289 – 295.

Labeckas G., Salvinskis Stasys M., 2005. The effect of rape seed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emission. *Energy Conversion and Management*.

Leung D.Y.C., Gou Y., 2006. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process Technol*, vol 87, pp 883 – 890.

Leung M.K.H., Leung, D.Y.C., Wu X., 2010. A review on biodiesel production using catalyzed tranesterification. *Applied science*, Vol 87, pp1083-1095.

Li X.J., Li Z.G., Wang X., Han J.Y., Zhang B., Fu Y.J., Zhao C.J., 2016. Application of cavitation system to accelerate aqueous enzymatic extraction of seed oil from *Cucurbita pepo* L. and evaluation of hypoglycemic effect. *Food Chemistry*, vol 212, pp 403 – 410.

Liu K., 1994. Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological material. *JAOCS*, vol 71, n°11, pp 1179 – 1187.

López R.M., 2008. Potencial de producción de semilla de *Jatropha Curcas* en Sinaloa. Universidad Nacional Autónoma de México.

Lu H., Liu Y., Zhou H., Yang Y., Chen M., Liang B., 2009. Production of biodiesel from *Jatropha Curcas L.* oil. *Computers and Chemical Engineering*, vol 33, pp. 1091 – 1096

Mansir N., Taufiq-Yap Y.H., Rashid U., Lokman I.M., 2016. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*.

Manual de *Jatropha Curcas*, 2009. Versión en español, FACT.

Martín C., Moure A., Martín G., Carrillo E., Domínguez H., Parajó J.C., 2010. Fractional characterisation of jatropha, neem, moringa, trisperma, castor and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. *Biomass and Bioenergy*, vol 34, pp 533 – 538.

Meher L.C, Dharmagadda V.S.S., Naik S.N., 2006. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresour Technol*, vol 97, pp 1392 – 1397.

Mojapelo N., Mollagee M., Muzenda E., Mguni L.L., 2014. Effect of moisture quantity on non-distillation oil extraction from SCG using methanol. *Int'l Journal of reserch in chemical, metallurgical and civil engg.* Vol 1.

NBB., 2007. Biodiesel production and quality. Fuel fact sheets. USA: National Biodiesel Board.

Ni J., Meunier F.C., 2007. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. *Appl Catal A: Gen*, vol 333, pp 122 – 130.

No S.Y., 2011. Inedible vegetable oils and their derivatives for alternative diesel fuels in CI engines: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 15, n°1, pp 131 – 149.

Olajide J.O., Igbeka J.C., Afolabi T.J., Eminola O.A., 2007. Prediction of oil yield from groundnut kernels in an hydraulic press using artificial neural network (ANN). *Journal of Food Engineering*, vol 81, issue 4, pp 643 – 646.

Olivares-Carrillo P., Quesada-Medina J., 2011. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. *The Journal of supercritical fluids*, vol 58, pp 378 – 384.

Patil P.D., Deng S., 2009. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, Vol 88, pp 1302-1306.

Pinzi S., Garcia I.L., Lopez-Gimenez F.J., Luque de Castro M.D., Dorado G., Dorado M.P., 2009. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. *Energy Fuels* vol 23. pp 2325 - 2341.

Rajagopal, R., 2008. “Best practices for long-term *Jatropha* development”. KnowGenix, Mumbai, India.

Ramadhas A.S., Jayaraj S., 2004. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 29, pp 727 – 742.

Rattanaphra D., Harvey A., 2010. Simultaneous Conversion of triglyceride/free fatty acid mixtures into biodiesel using sulfated zirconia. *Top Catal*, vol 53, pp 773–782.

Reyero I., Arzamendi G., Zabala S., Gandía L.M., 2015. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process Technol*, vol 129, pp 147 – 155.

Robles-Medina A., González-Moreno P.A., Esteban-Cerdán L., Molina-Grima E., 2009. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. *Biotechnology Advances*, Vol 27, pp 398 – 408.

Rui H., Zhang L., Li Z., Pan Y., 2009. Extraction and characteristics of seed kernel oil from white pitaya. *Journal of Food Engineering*, vol 93, pp 482 – 486.

Salvi B.L, Panwar N.L., 2012. Biodiesel resources and production technologies – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol16, pp 3680 – 3689.

Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K.G., Naik S.N., 2007. Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine. *Fuel*, vol 86, pp 448 – 454.

Sarin R., Sharma M., Sinharay S., Malhotra R.K., 2007. *Jatropha*–Palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. *Fuel*, vol 86, pp 1365 – 1371.

Sawangkeaw R., Bunyakiat K., Ngamprasertsith S., 2010. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). *The Journal of supercritical fluids*, vol 55, pp 1 – 13.

Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., 1998. Transesterification of Vegetables Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol 9, n°3.

Schumacher M.S.J., 2007. A Small scale biodiesel production. An overview. *Agricultural Marketing Policy Paper*, vol 22.

Schwab A.W., Dykstra G.J., Selke E., Sorenson S.C., Pryde E.H., 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *JAACS* vol 65, pp 1781–1786.

Shah S., Sharma A., Gupta M.N., 2004. Extraction of oil from *Jatropha Curcas L.* seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction. *Bioresour Technol*, vol 96, pp 121 –123.

Shuit S.H., Lee K.T., Kamaruddin A.H., Yusup S., 2010. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas L.* seeds for the production of biodiesel. *Fuel*, vol 89, pp 527 – 530.

Siatis N.G., Kimbaris A.C., Pappas C.S., Tarantilis P.A., Polissiou M.G., 2006. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *Jurnal Am Oil Chemical Society*, vol 83, pp 53 – 57.

Siddhuraju P., Makkar H.P.S., Becker K., 2002. The effect of ionising radiation on antinutritional factors and the nutritional value of plant materials with reference to human and animal food. *Food Chem*, vol 78, pp 187 – 205.

Silitonga A.S., Masjuki H.H., Mahlia T.M.I., Ong H.C., Atabani A.E., Chong W.T., 2013. A global comparative review of biodiesel production from *jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviws*, vol 24, pp 514 – 533.

Singh S.P., Singh D., 2010. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviws*, vol 14, pp 200 – 216.

Stavarache C., Vinatoru M., Nishimura R., Maeda Y., 2005. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrason Sonochem*, vol 12, pp 367 – 372.

Subroto E., Manurung R., Jan R.H., Augustinus A.B., 2015¹. Mechanical extraction of oil from *Jatropha Curcas L.* kernel: effect of processing parameters. *Industrial crops and products*, vol 63, pp 303 – 310.

Subroto E., Manurung R., Jan R.H., Augustinus A.B., 2015². Optimization of mechanical oil extraction from *Jatropha Curcas L.* kernel using response surface method. *Industrial Crops and Products*, vol 63, pp 294 – 302.

Valle P., Velez A., Mabe G., Hegel P., Brignole E.A., 2010. Biodiesel production using supercritical alcohols with non-edible vegetable oil in a batch reactor. *J. Supercritic fluids*, vol 54, pp 61 – 74.

Van Eijck j., Romijn H., Balkema A., Faaij A., 2014. Global experience with *Jatropha* cultivation for bioenergy: An assessment of socio-economic and environmental aspects. *Renewable and sustainable Energy Reviews*, vol 32, pp 869 – 889.

Van Gerpen J., 2005. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, vol 86, pp.1097-1107.

Veljković V.B., Avramović J.M., Stamenković O.S., 2012. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and sustainable Energy Reviews*, vol 16, pp 1193 – 1209.

Verma P., Sharma M.P., 2016. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and sustainable Energy Reviews*, vol 62, pp 1063 – 1071.

Wen G.D., Xu Y.P., Ma H.J., Xu Z.S., Tian Z.J., 2008. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. *Int J Hydrogen Energy*, vol 33, pp 6657 – 6666.

Whittington T., 2006. Biodiesel production and use by farmers: is it worth considering? Western Australia: Department of Agriculture and Food.

Yan S., Salley S.O., Ng K.Y.S., 2009. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Appl Catal A*, vol 353, pp 203 – 212.

Imanol Quina García

You Y., Shie J., Chang C., Huang S., Pai C., Yu Y., et al., 2008. Economic cost analysis of biodiesel production: case in soybean oil. *Energy Fuels*, vol 22, pp 182 –189.

8. Anexos

Anexo I

Tabla AI.1. Pretratamiento y extracción del aceite

Fecha	Nº muestra	Nº semillas	Peso semillas + cáscara (g)	Peso semilla blanca (g)	Peso semilla blanca triturada (g)	Peso semilla blanca triturada después de estufa (g)	Peso cartucho (g)	Peso semillas + cartucho (g)	Peso aceite extraído en el bote	Peso cartucho tras extracción (g)	Rendimiento semilla blanca (%)	Rendimiento aceite semilla blanca (%)	Rendimiento aceite semilla + cáscara (%)	PA(tn/ha)
08/04/2016	S1	491,00	325,96	201,22	199,37	195,10	16,88	211,18	103,96	97,99	61,73	51,66	31,89	0,147
08/04/2016	S2	528,00	329,33	204,23	202,94	197,24	16,25	213,12	104,41	99,01	62,01	51,12	31,70	0,146
22/04/2016	S3	531,00	330,10	203,96	202,87	197,01	16,05	213,04	107,85	96,60	61,79	52,88	32,67	0,150
22/04/2016	S4	544,00	329,03	203,09	201,70	196,55	16,05	212,36	109,18	95,67	61,72	53,76	33,18	0,153
16/06/2016	S5	575,00	334,96	205,02	203,68	198,50	16,23	214,86	104,90	101,69	61,21	51,17	31,32	0,144
16/06/2016	S6	536,00	332,10	203,51	203,35	198,14	16,70	214,77	76,99	114,17	61,28	37,83	23,18	0,107
30/06/2016	S7	539,00	332,52	204,50	203,73	200,33	16,52	215,74	111,31	97,64	61,50	54,43	33,47	0,154
30/06/2016	S8	555,00	333,97	203,88	203,60	199,86	16,07	215,94	111,54	98,05	61,05	54,71	33,40	0,154
MEDIA		537,38	331,00	203,68	202,66	197,84	16,34	213,88	103,77	100,10	61,54	52,82	32,52	0,150
DESV.TÍPICA		22,51	2,76	1,08	1,39	1,62	0,30	1,59	10,50	5,57	0,31	1,41	0,82	0,004

Tabla AI.2. Caracterización del aceite extraído

Fecha	Nº muestra	Índice de acidez (mgKOH/g)	Densidad a 40 °C (g/cm ³)	Viscosidad a 40°C (cSt)
08/04/2016	S1	7,03	0,8888	21,3
08/04/2016	S2	3,67	0,8992	19,1
22/04/2016	S3	7,14	0,8988	23,1
22/04/2016	S4	3,01	0,8983	23,2
16/06/2016	S5	2,46	0,8979	31,1
16/06/2016	S6	3,09	0,8970	33,9
30/06/2016	S7	2,28	0,8983	33,2
30/06/2016	S8	2,73	0,8989	31,7
MEDIA		3,93	0,8972	27,1
DESV.EST		1,87	0,0032	5,6

Anexo II

Tabla AIII.1. Obtención del biocombustible

Reacción	m _{aceite} (g)	n _B (%)	n _{lavado} (%)	Índice de acidez (mg KOH)/g	v _{40°C} (cSt)	ρ _{15°C} (cp)	FAME's (%)
RM6	40	79,40	74,94	0,72	4,20	0,8834	91,71
RM9	40	81,13	96,63	0,92	4,19	0,8824	94,29
RM12	39,99	69,12	69,12	0,20	5,26	0,8880	95,10
RM15	40	60,53	55,91	0,23	3,73	0,8826	93,40
RM18	40	72,03	63,88	0,10	3,73	0,8815	93,94
C0,5	40	55,38	70,97	0,63	7,09	0,8821	91,00
C1	40	75,83	80,73	1,61	6,86	0,8809	94,50
C1,5	40	55,75	71,96	5,95	5,14	0,8810	93,80
C2	40	75,90	55,81	21,01	5,55	0,8823	84,70
T60	40	86,60	92,37	0,24	4,30	0,8818	96,50
T68	40	77,30	79,96	0,81	4,42	0,8789	97,20
t60	40	64,98	83,62	0,57	4,31	0,8794	95,20
t90	40	78,43	76,38	1,02	4,30	0,8816	95,30
t180	40	80,98	87,45	0,21	4,31	0,8809	93,00

