

TRABAJO FIN DE GRADO

**POSIBLE UTILIZACIÓN DE ACEITE DE TÁRTAGO EN LA
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE**



Autor:

Iago Gómez García

Tutores:

Dra. Andrea Brito Alayón

Dra. Karina Rodríguez Espinoza

Junio 2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres y mi abuela todo el esfuerzo y sacrificio que hicieron para hacer de mí una persona de bien, inculcándome unos valores por los que les estaré eternamente agradecido.

A mi familia, por todo el apoyo y ayuda prestado en especial a Pili y Gonzalo, os das Trigueiras, Marita y familia, tío Eliseo, os de Taboada, os do Cabo, madriña Saladina, Josefina, Fermín, Feliciano y Bastián.

A mis amigos de Asorey, por todo el apoyo prestado a lo largo de mi vida, en especial a Josito y Diego.

A las dos tutoras de mi trabajo, Dra. Andrea y Dra. Karina por su tiempo, dedicación, disponibilidad y gran ayuda tanto en el desarrollo del trabajo como en la adaptación a una nueva universidad.

Al grupo de investigación de Catálisis heterogénea y todos los compañeros de laboratorio Alicia, Douglas, Héctor, Marta, Noe, Paco, Reywill, Suleima.

A María José por introducirme en el interesarme mundo de la química y a Francisco Rañal por demostrarme que la vida no es un camino de rosas y que todo éxito requiere su sacrificio.

A los profesores de la Universidad de Santiago de Compostela y a los de la Universidad de La Laguna por su dedicación y por compartir sus conocimientos conmigo

A todos mis compañeros y amigos de la USC y ULL, por todo lo vivido durante los años universitarios pero con especial cariño al gran Del Pozo, Cristopher, Nati, Paula, Pili, Zas, Alberte, Brais, Yessica.

A Finca de Moriscade y ProquiDeza por darme una oportunidad en el mundo laboral, así como a mis compañeros de prácticas Adrián, Lorena y Rocío.

A todas aquellas personas que aportaron algo a mi formación profesional y personal. A todas ellas, gracias.

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	5
2.1 Ricinus	7
2.1.1 Descripción botánica	8
2.1.2 Requerimientos agroecológicos	11
2.2 Extracción de aceite de ricino	12
2.2.1 Proceso de extracción	13
2.2.2 Desgomado	16
2.3 Características del aceite de ricino	17
2.4 Biodiesel y su obtención	19
2.4.1 Transesterificación	20
2.4.2 Obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino	29
2.5 Principales parámetros de calidad del biodiesel	31
3. Objetivos	37
4. Metodología	41
4.1 Productos químicos	43
4.2 Procedimiento experimental y equipos	45
4.2.1 Acondicionamiento de semillas	45
4.2.2 Extracción química del aceite	46
4.2.3 Desgomado	48
4.2.4 Obtención de biodiesel	49
4.2.5 Separación y purificación del producto de reacción	51
4.2.6 Experimentos de obtención de biocombustible	53
4.3 Métodos de caracterización	53
5. Resultados y discusión	63
5.1 Obtención de Aceite	65
5.1.1 Caracterización del aceite	66

5.2 Obtención de biodiesel	71
5.2.1 Estudios preliminares	72
5.2.2 Influencia de la especie del tártago	75
6. Conclusiones y recomendaciones	85
7. Nomenclatura	93
8. Bibliografía	97
Anexo I	105
Anexo AII	109
Anexo III	113

1. Resumen

El presente trabajo se desarrolló en el grupo de investigación de Catálisis heterogénea de la Universidad de la Laguna. En él se estudió la posible producción de biodiesel a partir de tres especies de semillas de tártago.

El proyecto surge de la necesidad de energías alternativas que puedan competir con los combustibles fósiles, en este caso con el diésel.

En la antigüedad el aceite de tártago ya se usaba en productos para el cuidado de la piel y en la actualidad se usa como una materia prima en la industria química para producir numerosos productos como barnices, lubricantes y pinturas, entre otros. También se están realizando estudios para el empleo como materia prima para la obtención de biodiesel.

Aunque existen gran variedad de plantas empleadas para la producción de biodiesel, el tártago está recibiendo gran acogida puesto que es una planta que crece de forma silvestre en terrenos marginales y posee una gran habilidad para soportar condiciones adversas. Además de ello, las semillas de tártago presentan un alto contenido en aceite, el cual presenta acidez baja, lo que permitiría obtener un biocombustible de mayor calidad.

Por otra parte, el aceite de tártago presenta otro factor a favor del uso del mismo, no es comestible. Esta característica es de gran importancia puesto que no tendría que competir con el sector alimentario como si lo hacen otras materias primas. Por todo ello, representa una buena alternativa y es objeto de estudio en este Trabajo Fin de Grado.

En este trabajo se han realizado extracciones de aceite de tártago de tres especies distintas, así como la producción de biodiesel a partir dicho aceite. La finalidad es ver cuál de ellas es mejor como fuente alternativa para la producción de biodiesel, mediante la reacción de transesterificación con metanol empleando catálisis homogénea básica con hidróxido sódico.

El proceso de separación del producto de reacción (biodiesel y glicerina) presenta la dificultad de la separación de fases, por ello se han buscado soluciones como el desgomado del aceite y la adicción de glicerina al producto de la reacción. Además de buscar el motivo que justifique dicha dificultad.

Por último, para comprobar la calidad del biocombustible se han realizado mediciones de los parámetros de densidad, viscosidad e índice de acidez según establece la Norma 14214. Además de realizar una caracterización cualitativa y cuantitativa del biocombustible obtenido por medio de espectroscopia IR.

Abstract

The present study was undertaken in the Heterogeneous Catalysis Research Group of the University of La Laguna. The possible production of biodiesel derived from three species of castor seeds was studied.

The project arises from the need of alternatives energies that can compete with fossil fuels, in this case: diesel.

In the old days castor oil was used in skin-care products and nowadays it is used as a raw material in the chemical industry to produce numerous products such as varnish, lubricants and paint, among others. In addition, studies are being performed for its use as a raw material to obtain biodiesel.

Although a large variety of plants are used for the production of biodiesel, castor is receiving considerable success given that it is a plant that grows wild in marginal lands and possesses a great ability to withstand adverse conditions. Furthermore, castor seeds offer a high oil content with low acidity, which allows the production of higher-quality biofuel.

Moreover, castor oil presents other factors in favour for its use: it is not edible. This characteristic is of great importance given that it does not have to compete with the food industry, unlike other raw materials. For all of these reasons, it represents a good alternative and it is therefore the object of this Final Year Project.

In this project, extraction of oil from three different species of castor was undertaken, as well as the production of biodiesel from those oils. The aim of the study is to determine which of them is the best alternative source for the production of biodiesel by means of a transesterification reaction with methanol through basic homogeneous catalysis with sodium hydroxide.

The separation process of the reaction product (biodiesel and glycerine) presents difficulty in phase separation. Because of this, solutions, like the degumming of oil and the addition of glycerine to the reaction product, have been tested. The reasons to justify that difficulty have also been investigated.

Lastly, measurements of density, viscosity and acidity have been taken to determinate the quality of biofuel as establishes by the European Standar 14214. In addition, qualitative and quantitative analyses of the biofuel have been obtained by IR spectroscopy.

2. Introducción

En la actualidad, existe un gran interés por el uso de biocombustibles con el objeto de reducir las emisiones de efecto invernadero, impulsar la descarbonatación de los combustibles de transporte, diversificar las fuentes de su abastecimiento, dar uso a tierras no cultivadas y a fin de cuentas desarrollar alternativas al petróleo (Avellaneda y Fredy, 2010).

El cultivo del tártago se ha extendido por todo el mundo, pues su aceite es el único en la naturaleza soluble en alcohol, además de ser muy denso y viscoso. Dichas características le permite establecerse como materia prima de diversas industrias químicas como la farmacéutica, cosmética, fertilizantes, pesticidas y actualmente en la industria de biocombustibles (Mejía, 2000).

2.1 Ricinus

La planta Ricinus es un género de plantas de flores, distinguiéndose en torno a 72 especies. La etimología del nombre proviene del parecido de la semilla con el ácaro garrapata ricinus, dicho parecido es tanto en forma como en color. Otros nombres comunes del ricino son: higuerrilla, palma de cristo, tártago, higuera del infierno (Martínez, 1979).

La higuerrilla o ricino es una planta común que crece de forma silvestre y con gran habilidad para soportar condiciones adversas, ya que posee gran capacidad de adaptación, encontrándose en regiones tropicales y subtropicales, aunque es típica en regiones semiáridas (Robles, 1982).

En lo referido al origen, Robles 1982, lo sitúa en el continente africano, Purseglove 1974, en la República de Yemen así como en el Cercano y Medio Oriente. Candolle 1983, menciona que es una planta originaria del África Tropical mientras que Vavilov 1992, sitúa un origen primario en Etiopía y un secundario en Irán y Afganistán.

En la Figura 2.1 se muestran los principales productores de semillas de tártago (FAOSTAT, 2015).

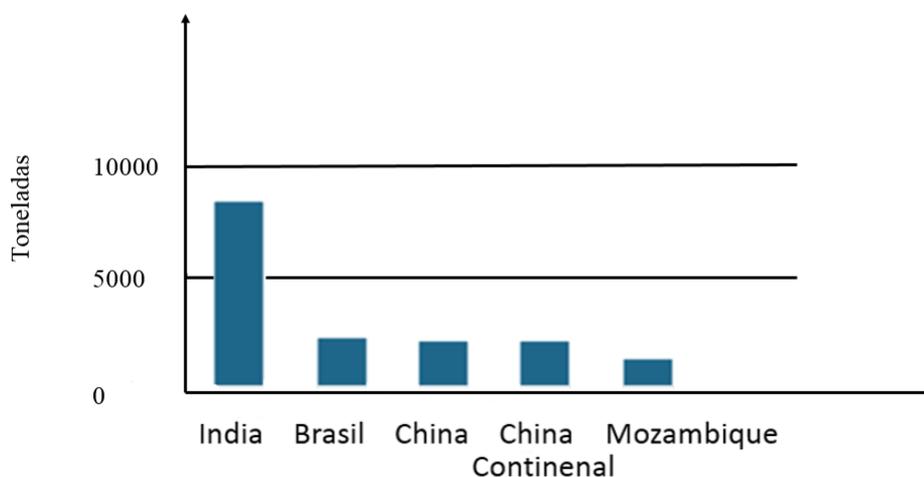


Figura 2.1: Principales productores de semillas de tártago

2.1.1 Descripción botánica

En relación a la clasificación taxonómica el SIIT*mx establece:

Reino: Plantae
 Subreino: Tracheobionta
 División: Magnoliophyta
 Clase: Magnoliopsida
 Subclase: Rosidae
 Orden: Euphorbiales
 Familia: Euphorbiaceae
 Género: Ricinus

El tártago es una planta de hábito anual o perenne de acuerdo a las condiciones ambientales (Vibrans, 2009). La planta es de porte alto, a veces algo arbustiva. El tamaño del ricino suele ser mayor en climas tropicales y tierras fértiles. Las plantas de mayor interés son las de menor altura porque facilitan la cosecha mecanizada (Rzedowski y Rzedowski, 2001).

En la Figura 2.2 se muestra la anatomía de la higuera, donde se detallan cada una de sus partes, y a continuación se hace una descripción de cada una de ellas.

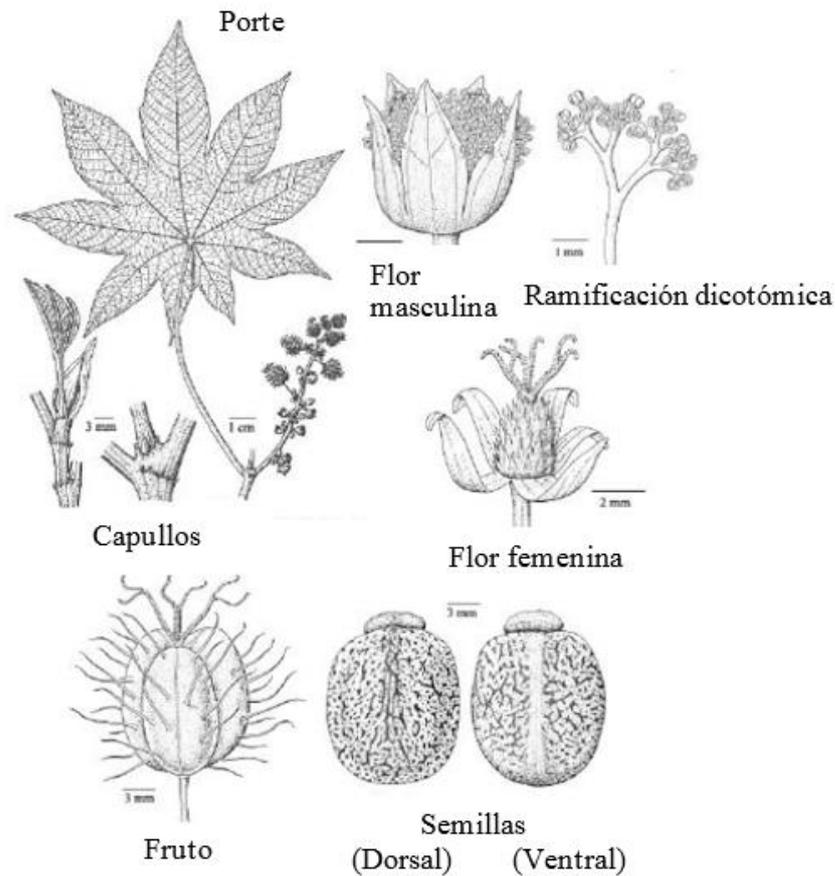


Figura 2.2: Anatomía de la higuera (Rendón y Treviño, 2009)

La raíz

El sistema radicular es vigoroso, pivotante pudiendo llegar a una profundidad máxima de 3 m. Las raíces laterales distribuyen el sistema radicular hasta los 1,25 m. En las raíces laterales hay una gran cantidad de raicillas, las cuales forman un gran sistema de absorción de agua y nutrientes (Silva, 2005 y Távora, 1982). El sistema radicular mejora las propiedades físicas del suelo, pues después de las cosechas las raíces quedan en el suelo formando galerías que favorecen a la aireación e infiltración.

El tallo

Es brillante, tierno, con cera, rugosidades y entrenudos bien definidos con cicatrices foliares prominentes (Silva, 2005 y Távora, 1982). El tallo erecto puede alcanzar los 6 m de altura, de color verde claro a azul-grisáceo, en ocasiones rojizo (Rzedowski y Rzedowski, 2001). A medida que la planta envejece el tallo se vuelve más leñoso.



Figura 2.3: Rama de la planta

Las hojas

La lámina foliar es casi orbicular de 10 a 60 cm de diámetro, palmatilobada. El borde es irregularmente dentado-glanduloso, con pecíolo tan largo o más que la lámina. Tiene glándulas entre la lámina y el pecíolo (Rzedowski y Rzedowski, 2001). Las principales diferencias entre las hojas son: el color, el número de nervaduras principales, el largo del pecíolo y la profundidad en los lóbulos.



Figura 2.4: Hoja del ricino

La flor

El ricino normalmente es una planta monoica, con flores unisexuadas masculinas y femeninas en la misma planta. Las masculinas se localizan en la base de la inflorescencia, mientras que las femeninas están ubicadas en su ápice (Rzedowski y Rzedowski, 2001). La polinización es anemófila (viento), pudiéndose llegar a más del 40% de alogamia. Una alta humedad relativa causa germinación anormal del grano de polen, poniendo en peligro su viabilidad (Távora, 1982).



Figura 2.5: Inflorescencias monoicas con flores masculinas y femeninas

El fruto

Se encuentra en una cápsula subglobosa, recubierta con unas espinas cortas y gruesas. En el interior se localizan las semillas que tienen forma elíptica aplanada. Suelen ser de 10 a 17 mm de largo, lisas, jaspeadas de color blanco-ceniciento, marrón o negro (Rzedowski y Rzedowski, 2001).



Figura 2.6: Racimo de frutos de ricino

2.1.2 Requerimientos agroecológicos

El tártago es considerado una planta de día largo, aunque se pueda adaptar siempre y cuando el fotoperíodo no sea inferior a 9 h. Para el correcto desarrollo, necesita una insolación adecuada, lo que favorece la formación de flores femeninas. Por el contrario, los días cortos favorecen la formación de flores masculinas (Silva, 2005).

La Tabla 2.1 muestra un resumen de las condiciones necesarias para lograr productividades alta, media y baja:

Tabla 2.1: Condiciones de productividad

Variable	Potencial productivo		
	Alto	Medio	Bajo
Temperatura anual media ($^{\circ}\text{C}$)	15-30	15-19,30-35	<15,>35
Precipitación anual (l/m^2)	400-1000	1000-1500	<400,>1500
Altitud (m)	0-1800	1800-2500	>2500
Textura de suelos	Media gruesa	Media gruesa	Fina

El mejor clima para un buen desarrollo de la planta ha de ser caliente, húmedo, con precipitaciones en época de crecimiento y ausencia de ellas en la época de la cosecha (Hemerly, 1981). El estrés hídrico repercute de forma negativa en la cantidad de aceite obtenido, si bien, la planta es tolerante a la sequía. Los vientos fuertes pueden dañar las ramas y poner en peligro los frutos (Sudene, 1989).

Con respecto al suelo, la planta es poco exigente, sin embargo para lograr un desarrollo de su estructura de forma rápida se requieren suelos profundos, ligeramente ácidos, bien drenados y fértiles.

2.2 Extracción de aceite de ricino

El aceite de ricino se obtiene de la extracción de la semilla de la planta *Ricinus* (Kirk-Othmer, 1979). La semilla contienen toxinas tales como ricina (albúmina) y la ricinina (alcaloide), dichas toxinas quedan retenidas en la torta resultante de la extracción del aceite. Según Rzedowski y Rzedowski 2001, el contenido en aceite está entre el 45 y el 50%.

En la Tabla 2.2 se muestra la composición química aproximada de la semilla de tártago, para dos especies distintas (Akande et al., 2012):

Tabla 2.2: Composición química aproximada de la semilla de ricino

Parámetro (%)	Semilla grande	Semilla pequeña
Humedad	7,32	7,18
Proteína cruda	24,30	22,11
Fibra cruda	2,41	3,15
Grasa cruda	47,18	48,56
Ceniza	3,26	3,89
Extracto libre de nitrógeno (NFE)	15,19	15,11

La ricina es una toxina orgánica potente, siendo siete veces más mortal que el veneno de una cobra y seis veces más que el cianuro. La toxina bloquea la síntesis de proteínas en la mayoría de las células, provocando la muerte celular en los órganos en los que se deposita y posteriormente aparecen fallos en los órganos que desencadenan la muerte de la víctima (Mirarchi y Ferdinando, 2004).

2.2.1 Proceso de extracción

Algunos autores recomiendan realizar a las semillas un tratamiento previo a la extracción. Concretamente recomiendan sumergir las semillas en agua desionizada hirviendo durante dos horas, con una proporción de 15 g de semillas por cada 200 ml de agua. Para secar las semillas se introducen en la estufa a 105°C durante dos horas (Dias et al., 2013).

Otros autores sugieren que tras esos dos tratamientos es conveniente descascarillar las semillas, triturarlas e introducirlas de nuevo en la estufa a 60°C durante dos horas. Se trituran para aumentar el área de contacto y con ello que la extracción sea más efectiva (Sánchez y Huertas, 2012).

La extracción del aceite de ricino puede realizarse de forma mecánica, mediante extracción con un disolvente o bien una combinación de ambas. Sin embargo, con la extracción mecánica solo se extrae un 45% del aceite presente en la semilla, por ello se prefiere una combinación de ambos métodos. Los disolventes más usados son: heptano, hexano y éster de petróleo (Ogunniyi, 2006).

Extracción mecánica

En este apartado se distinguen dos alternativas en base a la alimentación de los equipos. Por un lado, están las prensas hidráulicas que se cargan con semillas trituradas y por el otro, los extrusores mecánicos que se cargan con las semillas.

En la Figura 2.7 se muestra una prensa hidráulica, mientras que en la 2.8 se observa un esquema de un extrusor en 2D, 3D y el un esquema del tornillo sin fin que lleva dentro.



Figura 2.7: Prensa de aceite (<http://tjf.es/extrusora-pellet-briqueta.php>)

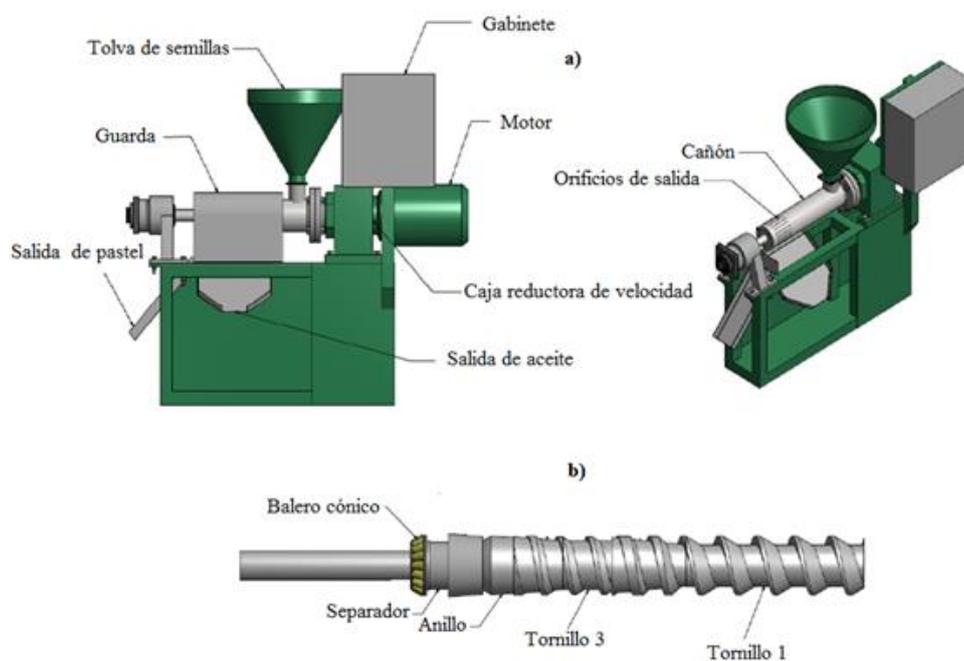


Figura 2.8: a) Esquema de un extrusor. b) Tornillo sin fin del extrusor (Colunga, 2014)

Colunga establece que los riesgos más comunes del uso de extrusores son:

- Atascos de la máquina.
- Obtención de aceite con sólidos.
- Obtención de aceite quemado.

Todo ello está relacionado con el tratamiento térmico y la humedad de la pasta.

Extracción química

La extracción sólido-líquido se puede definir como una operación unitaria en la cual un componente del sólido (solute) pasa a la fase líquida (disolvente) en la cual es soluble.

El principal problema en la extracción sólido-líquido es promover la difusión del soluto desde el interior del sólido hacia el líquido que lo rodea. La forma de garantizar dicha difusión es reducir el tamaño del sólido al menor posible (Henley y Seader, 1990).

Otro problema podría ser la difusión del soluto desde la superficie de la partícula hasta el seno del líquido. Esto se soluciona con un rápido llenado y vaciado del cuerpo extractor. Pero si es demasiado rápido, podría ocurrir que no se lograra el tiempo de contacto necesario para la difusión del soluto desde el interior del sólido hacia la superficie. Por ello, se elige una solución de compromiso para lograr ambos objetivos. Se toma como referencia que el cuerpo extractor ha de llenarse y vaciarse entre tres y cinco veces por hora para lograr dicho objetivo.

Dias et al. 2013, proponen realizar una extracción empleando un Soxhlet, Figura 2.9, usando 300 ml de metanol por cada 15 g de semillas durante cuatro horas. La temperatura se ajusta para que caigan tres gotas por segundo. Una vez transcurrida la extracción, se recupera el metanol en un rotavapor. Las condiciones de operación son: 400-600 mbar, 30 rpm, 70°C y 2 horas.

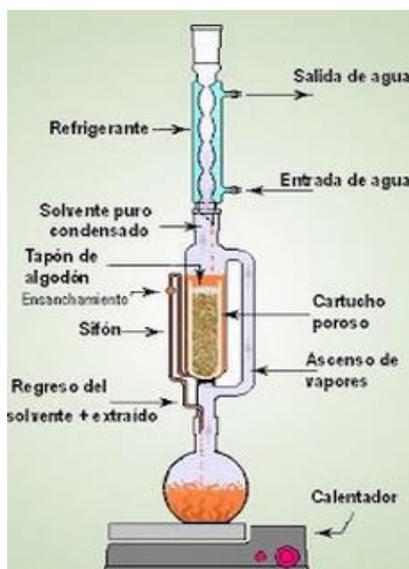


Figura 2.9: Extractor Soxhlet

Martínez y del Rosario 2013, recomiendan el uso de hexano o éter de petróleo como disolvente y con una duración de cinco horas. Seguidamente, se retira el cartucho y se recupera el disolvente en el mismo extractor Soxhlet.

Por otro lado, Sánchez y Huertas 2012 proponen una extracción con hexano con una relación similar a la de Dias et al. 2013 y durante 5 horas. Posteriormente la mezcla se seca con sulfato de sodio anhidro, se filtra y se recupera el hexano en un rotavapor.

Al realizar la extracción del aceite, se obtienen dos fases: la líquida que contiene el aceite con el disolvente y la sólida que contiene el sólido sin gran parte del aceite. Esta última, también se conoce como torta de extracción y se emplea como fertilizante orgánico, si bien los expertos están preocupados por esta aplicación, debido a su toxicidad potencial y a los riesgos en la manipulación. Haciendo uso de esa toxicidad, la torta podría usarse para controlar los nematodos del suelo (Sánchez y Huertas, 2012).

2.2.2 Desgomado

El aceite de ricino extraído puede contener fosfatidos (fosfolípidos), gomas y otros compuestos complejos que promueven la hidrólisis del aceite vegetal al estar almacenado, esto aumenta el contenido en ácidos grasos libres (FFA). Además estos compuestos podrían interferir en la reacción de transesterificación cuando se utiliza el aceite para obtener biocombustible. Por lo tanto el aceite ha de ser sometido a un pretratamiento ácido o desgomado para eliminarlos (Asmare y Gabbiye, 2014).

Para neutralizar los FFA del aceite de ricino se utiliza una disolución de sosa, se agita y calienta para eliminar cualquier emulsión que pudiera haberse formado durante la neutralización (AL-Harbawy y AL-Mallah, 2014). Posteriormente se añade cloruro sódico (en torno al 10% del peso del aceite) y se separa el jabón formado por decantación. Después de varios lavados con agua, el aceite se seca en la estufa (Asmare y Gabbiye, 2014).

Sánchez y Huertas 2012 proponen un proceso que comienza por el calentamiento del aceite a 60°C con agua destilada, seguido por una centrifugación. En una segunda etapa, proponen tratar el aceite obtenido con una disolución al 1% de cloruro potásico a 65°C centrifugando el producto resultante. Seguidamente realizan una neutralización del aceite desgomado, para ello mezclan el aceite con glicerina. La mezcla se transfiere a un embudo de decantación protegido de la luz durante veinticuatro horas para la correcta separación de fases obteniendo un producto desgomado y neutralizado.

La separación de fosfolípidos de aceites vegetales, desgomado, mediante tecnología de membranas ha sido realizada por Desai et al. 2002, lo que aporta la ventaja de una eliminación simultánea de fosfolípidos sin añadir reactivos adicionales.

2.3 Características del aceite de ricino

El aceite de ricino es un líquido viscoso, de color amarillo pálido no volátil, de sabor suave, soluble en alcohol, baja acidez y olor característico (Scholz y Silva, 2008). En relación con otros aceites vegetales tiene una vida útil buena, ya que no se vuelve rancio a menos que se someta a un calor excesivo.

Está formado mayoritariamente por ácido ricinoleico, el cual se encuentra formando el triglicérido simple denominado trirricinoleina. Además de la trirricinoleina cuenta con pequeñas cantidades de tripalmitina, triestearina y otros triglicéridos mixtos. En la Tabla 2.3 se muestra la composición química del aceite de ricino según Berman et al. 2011:

Tabla 2.3: Componentes del aceite de ricino

Estructura	Nombre sistemático	Composición (%)	Desviación estándar (%)
16:0	Ácido palmítico	1,01	0,03
18:0	Ácido esteárico	1,10	0,07
18:1	Ácido oleico	3,30	0,04
18:2	Ácido linoleico	4,61	0,28
18:3	Ácido linolénico	0,48	0,02
20:1	Ácido eicosenoico	0,29	0,18
24:0	Ácido lignocérico	0,04	0,07
24:1	Ácido nervónico	0,01	0,02
18:1-OH	Ácido ricinoleico	89,15	0,42

En ella se observa que el 97,85% de los ácidos grasos son insaturados y el 2,15% saturados.

La química del aceite de tártago se centra en el alto contenido en ácido ricinoleico, el cual posee dieciocho átomos de carbono y presenta la particularidad de ser uno de los pocos ácidos grasos naturales cuya estructura, Figura 2.10, contiene: un doble enlace en el carbono nueve y dos grupos funcionales altamente reactivos. Los grupos funcionales son: un grupo carboxilo en el carbono uno y un grupo hidroxilo en el doce. Todo ello le confiere unas propiedades que lo convierten en una materia prima de gran aplicación industrial (Conceição et al., 2007).

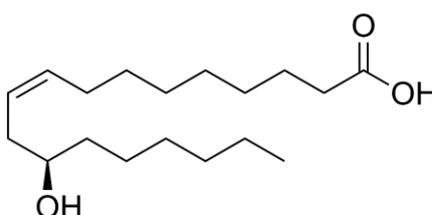


Figura 2.10: Ácido ricinoleico

El gran porcentaje de ácidos grasos insaturados junto con el grupo hidroxilo del ácido ricinoleico justifican los grandes valores de viscosidad, densidad del aceite, así como la solubilidad del aceite de ricino en alcohol (Knothe y Steidley, 2007).

La solubilidad del aceite de ricino en alcohol es una propiedad muy interesante en la reacción de transesterificación de obtención de biodiesel, pues permitirá superar los inconvenientes de transferencia de materia en los momentos iniciales de la reacción. Gracias a ello, el biodiesel obtenido tendría un menor coste en relación a otros aceites pues la reacción podría llevarse a cabo a temperaturas más bajas (Conceição et al., 2007).

En la Tabla 2.4 se muestra el porcentaje de ácidos grasos de distintos aceites vegetales (Meher et al., 2006).

Tabla 2.4: Composición en ácidos grasos de varios aceites vegetales

Ácidos grasos	Colza	Ricino	Girasol	Soja
Ácido palmítico	3,5	1,1	6,4	13,9
Ácido esteárico	0,9	3,1	2,9	2,1
Ácido oleico	64,1	4,9	17,5	23,2
Ácido linoleico	22,3	1,3	72,9	56,2
Ácido linolénico	8,2	0,0	0,0	4,3
Ácido palmitoleico	0,0	0,0	0,1	0,3
Ácido ricinoleico	0,0	89,6	0,0	0,0

Seguidamente en la Tabla 2.5 se muestran las propiedades del aceite de ricino (Panwar et al., 2009):

Tabla 2.5: Propiedades del aceite de ricino

Propiedad	Aceite de ricino
Densidad (g/ml)	0,960
Viscosidad cinemática a 38°C (cSt)	226,82
Poder calorífico (MJ/kg)	36,20
Punto de inflamación (°C)	317
Índice de acidez (mg KOH/g muestra)	1,642

Según se muestra en la Tabla 2.6 la India es el mayor exportador mundial de aceite de ricino, seguida de China y Brasil, tal como se muestra a continuación:

Tabla 2.6: Principales exportadores de aceite de ricino (Ogunniyi, 2006)
Producción anual en miles de toneladas

Países/Año	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
India	192	239	232	242	271	333	344	278	304	294	324
China, PR	77	86	93	97	97	82	73	83	80	91	105
Brazil	77	73	54	28	28	22	21	43	21	19	52
Thailand	18	18	19	18	16	14	10	9	9	7	5
E.U. ^a	20	16	14	12	14	11	9	10	7	8	8
Others	54	52	49	41	20	21	22	19	20	23	23
Total	438	484	461	438	446	483	479	442	441	442	517

^aE.U.-European Union

2.4 Biodiesel y su obtención

El uso de aceites vegetales en motores diésel puede ser problemático dado que estos aceites contienen impurezas como fosfolípidos, ácidos grasos libres, esteroides, agua y otras impurezas. Además los aceites vegetales tienen viscosidades altas y bajas volatilidades lo que provoca formación de depósitos en los inyectores. Como solución se pueden llevar a cabo una serie de modificaciones químicas para lograr un combustible con características más adecuadas para el motor (Meher et al., 2006).

Existen varios procedimientos para lograr esas modificaciones con el fin de obtener un combustible apto para los motores diésel. Los métodos más empleados son: micro emulsión con alcoholes, craking catalítico, descomposición térmica y transesterificación (Demirbas, 2006).

En general, el método más utilizado para obtener biocombustibles a partir de aceite vegetal es someter el aceite a un proceso de transesterificación con un alcohol de cadena corta para que dé lugar a biodiesel.

La ASTM (American Society of Testing and Materials) define el biodiesel como un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, para ser utilizados en motores diésel. Los aceites más usados para la producción de biodiesel son los obtenidos a partir de girasol, canola, jatropha y soja (<http://www.biodisol.com/>). El biodiesel puede ser usado puro o mezclado con diésel. Esta última alternativa es la más usada. Además de ello, el biodiesel presenta una buena lubricidad, biodegradabilidad y menores emisiones en relación al combustible diésel de origen fósil (<http://www.astm.org/>). El principal productor de biodiesel es Alemania con un 63% de la producción, seguido de Francia y Estado Unidos (<http://www.biodisol.com/>).

Los ésteres que componen el biodiesel en su mayoría suelen ser metílicos, por ello se denominan FAME (Fatty acid methyl ester).

2.4.1 Transesterificación

La transesterificación o alcoholólisis es una reacción química entre los triglicéridos de un aceite o grasa animal y un alcohol, generalmente metanol o etanol, para formar ésteres (biodiesel) y glicerina (subproducto). Para que la reacción transcurra a la velocidad adecuada es necesaria la presencia de un catalizador. En la Figura 2.11 se muestra la reacción de transesterificación.

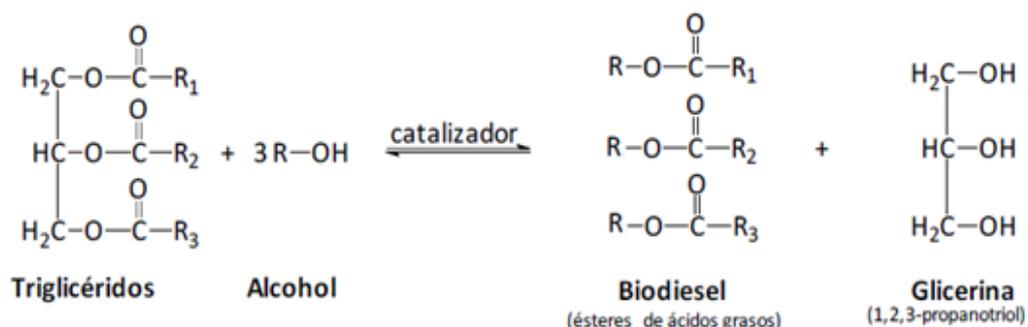


Figura 2.11: Reacción de transesterificación

Donde R_1 , R_2 y R_3 representan los hidrocarburos de cadena larga correspondientes a los ácidos grasos.

Mediante la transesterificación se reemplaza el glicerol (alcohol trivalente) por un alcohol monovalente (más ligero) formando ésteres y glicerol. El proceso global, Figura 2.12, está formado por una secuencia de tres reacciones reversibles en serie consecutivas.

En la primera de las reacciones el triglicérido se convierte en un diglicérido, a continuación, del diglicérido se obtiene un monoglicérido y por último del monoglicérido en glicerina. Por lo tanto, según la reacción global un mol de triglicérido reacciona con tres mol de alcohol para formar tres mol de alquil-éster y un mol de glicerina (Rojas et al., 2009). En la práctica se emplea un exceso de alcohol para desplazar la reacción de equilibrio hacia la derecha, tal como enuncia el Principio de Le Châtelier.

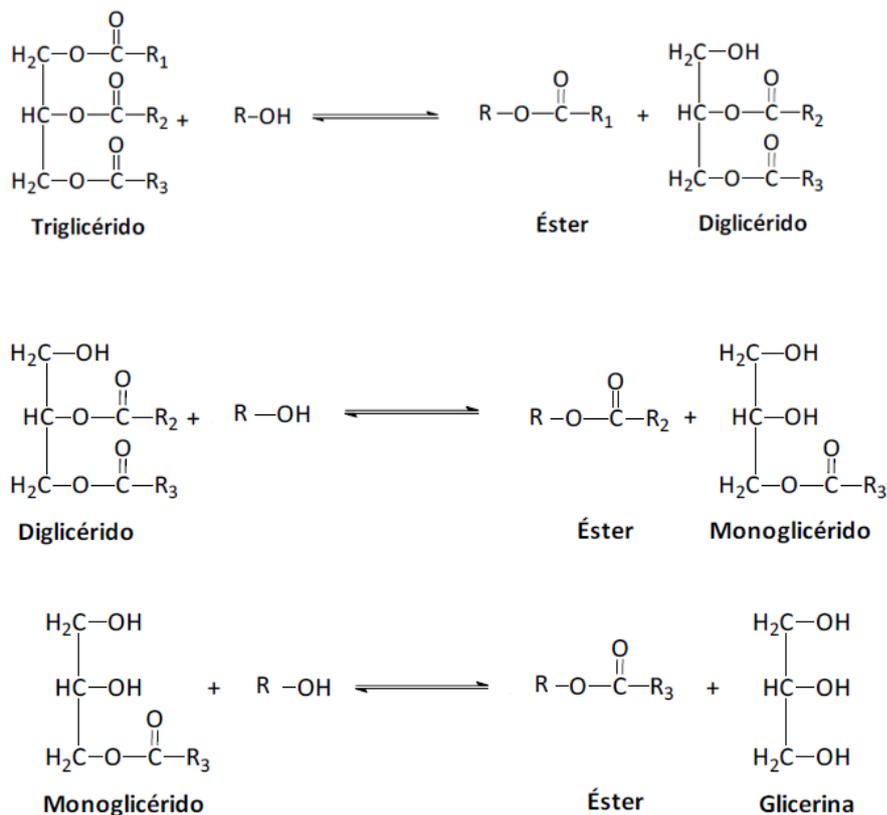


Figura 2.12: Secuencia de la reacción de transesterificación

Factores que afectan al proceso de transesterificación.

Las variables más relevantes en reacciones de transesterificación son (Ma y Hanna, 1999):

- Materia prima.
- Temperatura y tiempo de reacción.
- Tipo de alcohol.
- Relación molar alcohol/aceite.
- Velocidad de agitación.
- Contenido de ácidos grasos libres y humedad.
- Tipo y cantidad de catalizador.

A continuación se analizan algunas de las variables de proceso de forma más detallada.

1. Pureza de la materia prima

Las impurezas afectan considerablemente al rendimiento de la reacción. Así pues ciertos autores han obtenido conversiones de ésteres entre 65-84% para aceites vegetales crudos y 94-97% para aceites refinados bajo las mismas condiciones de operación (Barnwal y Sharma, 2005).

2. *Temperatura de reacción*

La temperatura está íntimamente ligada con el tiempo de reacción, así pues, al incrementar la temperatura el tiempo de reacción se reduce y el rendimiento aumenta. No obstante, se recomienda que la temperatura no exceda el límite de la temperatura de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol-aceite-biodiesel (Liu et al., 2008). Para la metanólisis del aceite de ricino con sosa (0,35% en peso del aceite) recomiendan entre 20 y 35°C (Ma y Hanna, 1999).

3. *Alcoholes y relación molar alcohol/aceite vegetal*

Entre los alcoholes que pueden ser usados en la transesterificación se encuentran: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol e isopentanol (Lang et al., 2001). El primero de ellos es el más utilizado por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas (reacciona a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos) (Ma y Hanna, 1999).

En lo referido a la relación molar, la estequiometría requiere tres mol de alcohol por cada mol de triglicéridos, sin embargo considerando que se trata de una reacción de equilibrio químico suele emplearse un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la derecha y obtener así mejores rendimientos.

La relación molar alcohol/aceite no afecta al índice de acidez ni al de yodo de los ésteres alquílicos pero valores elevados de alcohol/aceite pueden interferir en la separación de glicerina debido a un aumento de la solubilidad.

Por último comentar que la relación empleada estará relacionada con el catalizador empleado. En general la catálisis ácida requiere cantidades de alcohol mayores que la catálisis básica, para alcanzar el mismo grado de conversión dado un mismo tiempo de reacción (Ma y Hanna, 1999).

4. *Velocidad de agitación*

Es recomendable una buena agitación de mezcla para garantizar el contacto entre los reactivos y que la reacción transcurra a velocidades adecuadas, disminuyendo la influencia de las resistencias difusionales.

Para el caso del aceite de ricino, como se comentó anteriormente, al ser soluble en alcohol, se eliminan en parte los problemas de transferencia de materia en los momentos iniciales.

5. *Contenido en FFA y humedad*

Los ácidos grasos libres son ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados que forman parte del aceite pero no están conectados a la estructura de la glicerina y su contenido en FFA está

directamente relacionado con el índice de acidez. Dicho contenido ha de mantenerse dentro de unos límites para que la transesterificación alcalina tenga lugar con unos rendimientos adecuados y se formen ésteres en lugar de jabones. Para que la transesterificación pueda ser llevada a cabo en una sola etapa con un buen rendimiento diferentes autores fijan máximos en el porcentaje de FFA entre el 1% y el 3%. En el caso de mayores concentraciones sería necesario realizar un proceso en dos etapas, primero una esterificación de ácidos grasos seguida de una transesterificación (Recinos et al., 2005; Sharma y Singh, 2009).

El contenido en agua tiene efectos negativos tales como: consumo de catalizador, reducción de la eficacia del catalizador y formación de jabones. Además la presencia de agua en el sistema favorece la hidrólisis de los triglicéridos, formando diglicéridos y ácidos grasos libres (Demirbas, 2007 e Hincapié et al., 2011).

6. Tipo de catalizador

Los catalizadores usados pueden clasificarse en homogéneos, heterogéneos y enzimáticos. Tanto los homogéneos como los heterogéneos se clasifican en ácidos y básicos. Los catalizadores alcalinos son más eficaces siempre y cuando el aceite tenga un bajo contenido en ácidos grasos libres y en agua, en caso contrario son más adecuados los catalizadores ácidos (Meher et al., 2006).

Clasificación de las reacciones de transesterificación

De forma general las reacciones se pueden clasificar en catalizadas o no catalizadas. Dentro de ellas se pueden hacer otras distinciones, tal como se muestra en la Tabla 2.7:

Tabla 2.7: Clasificación de reacciones de transesterificación

Transesterificación catalítica	Homogénea	Ácida
		Básica
	Heterogénea	Ácida
		Básica
Transesterificación no catalítica	Enzimática	
	Supercrítica	
	Ultrasonido	

Transesterificación catalítica homogénea

El empleo de catálisis homogénea ácida proporciona buenos rendimientos, pero requieren temperaturas altas, además la reacción es más lenta que si se emplearan catalizadores básicos. Los catalizadores ácidos más usados son el ácido sulfúrico y sulfónico, aunque también se han empleado otros como el ácido clorhídrico o el fosfórico (Schuchardt et al., 1998).

El empleo de catalizadores ácidos presenta una serie de ventajas además de las ya citadas:

- Son eficientes en aceites con índices de acidez superiores al 1%.
- Llevan a cabo simultáneamente reacciones de esterificación (transformación de ácidos grasos libres) y transesterificación. Por consiguiente, permiten llevar a cabo la reacción en un solo paso, haciendo el empleo de catalizadores ácidos más económicos que el empleo de catalizadores básicos (Granados et al., 2007).
- La presencia de agua en el medio no es perjudicial para la obtención de un buen rendimiento (Di Serio et al., 2005).

Por el contrario presentan la desventaja de su alta corrosividad y la necesidad de usar temperaturas más elevadas.

El mecanismo de reacción consta de una secuencia de reacciones que se muestran en la Figura 2.13.

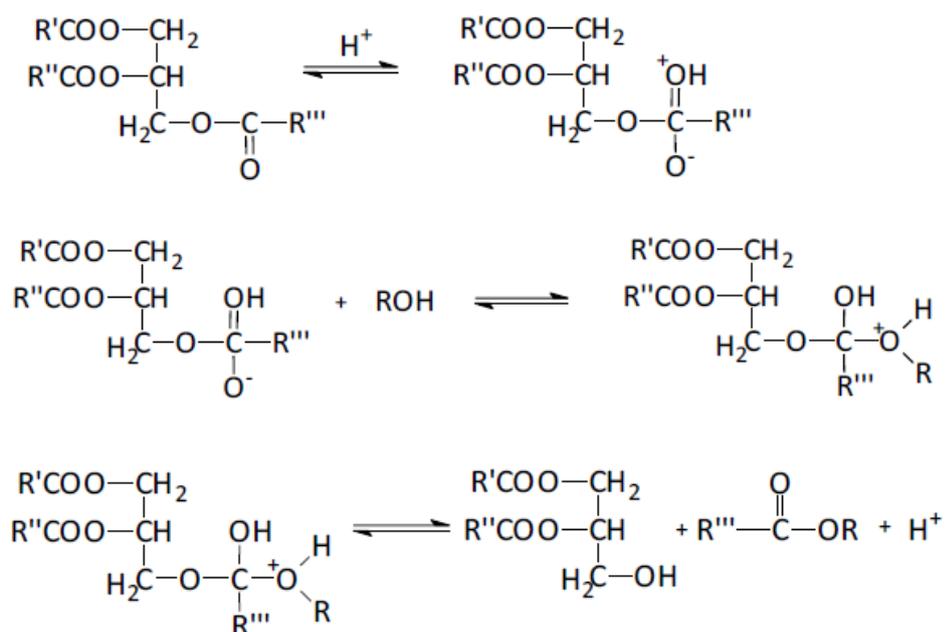


Figura 2.13: Mecanismo de reacción transesterificación con catálisis homogénea ácida

Donde R es el grupo alquilo del alcohol y R', R'', R''' son cadenas de los ácidos grasos.

En la primera de ellas, se observa la protonación del grupo carbonilo del éster. En la segunda, el carbocatión formado sufre el ataque nucleófilo del alcohol para dar lugar a un tetraedro intermedio. Finalmente en la tercera reacción se obtienen éteres de ácidos grasos y glicerina. (Meher et al., 2006).

La secuencia está hecha partiendo de triglicéridos pero se podría realizar igualmente partiendo de monoglicéridos y diglicéridos obteniendo el mismo resultado.

Por otra parte, la transesterificación catalítica homogénea básica es el tipo de reacción más común puesto que proporcionan buenos rendimientos y un biodiesel de calidad.

Los catalizadores homogéneos básicos más empleados son: hidróxido de sodio, hidróxido potásico y los alcóxidos resultantes de sodio y potasio, como metóxido de sodio y metóxido de potasio. Estos catalizadores permiten acortar los tiempos de reacción y que estas se desarrollen a condiciones de temperatura y presión moderadas (Dmytryshyn et al., 2004).

Los alcóxidos de metales alcalinos son los más reactivos y proporcionan rendimientos elevados en tiempos cortos de reacción. Si bien requieren ausencia de agua. Por otro lado los hidróxidos de metales alcalinos son más baratos y menos reactivos, por eso requieren concentraciones mayores.

En la Figura 2.14 se muestra el mecanismo de reacción con catalizadores homogéneos básicos:

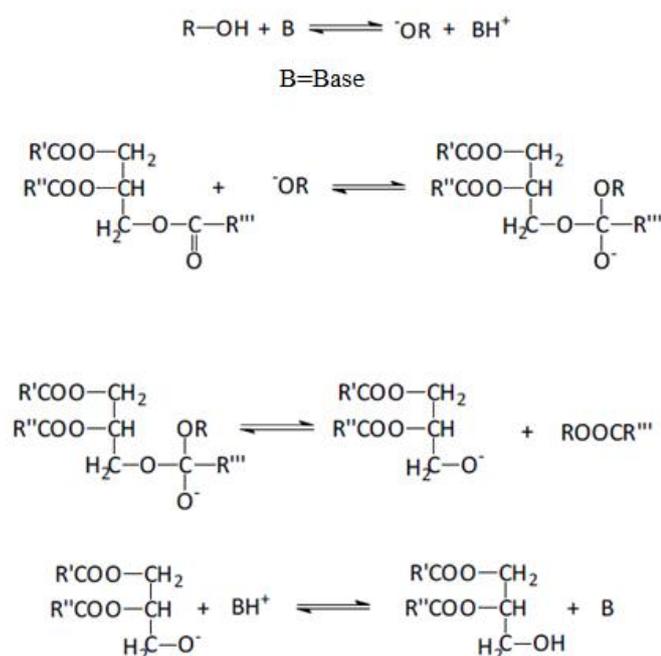


Figura 2.14: Mecanismo de reacción con catálisis homogénea básica

En la primera de ellas, se genera el alcóxido y la base protonada. En la segunda, se produce el ataque nucleófilo del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido, generando un intermediario tetraédrico, del cual, en la tercera reacción, se forma el éster del ácido graso y el anión de diglicérido. Por último, se desprotona el catalizador regenerándose, el cual está nuevamente en

disposición de iniciar otra vez la secuencia de reacción con otro triglicérido. El procedimiento se hace extensible a diglicéridos y monoglicéridos (Schuchardt et al., 1998).

Este tipo de catalizadores muestran una incompatibilidad con la presencia de ácidos grasos libres, ya que puede provocar la aparición de jabones (saponificación), pudiendo promover la formación de emulsiones estables. Estas emulsiones dificultan la separación del biodiesel y la glicerina (Ma y Hanna, 1999).

Además de la saponificación de ácidos grasos libres, los triglicéridos también pueden sufrir saponificación para dar lugar a jabón y glicerol (Figura 2.15).

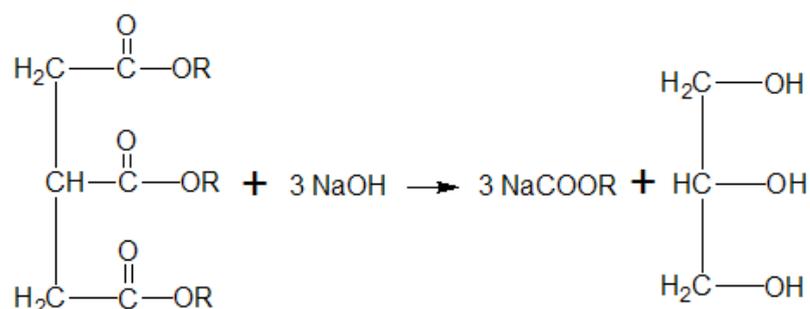


Figura 2.15: reacción de saponificación de triglicéridos

En definitiva, ambas saponificaciones consumen el catalizador, disminuyendo el rendimiento de la reacción y formando productos (jabones y emulsiones) que dificultan la posterior purificación del biodiesel.

Transesterificación catalítica heterogénea

El empleo de un catalizador heterogéneo adecuado puede simplificar tanto la producción como la posterior separación y purificación del biodiesel. Todo ello repercutirá en el beneficio económico. Así, el catalizador heterogéneo puede recuperarse fácilmente con una simple filtración, regenerarlo y volver a usarlo de nuevo en el proceso.

Los catalizadores heterogéneos se clasifican en ácidos y básicos. Al igual que ocurría con los homogéneos, los catalizadores heterogéneos ácidos presentan una actividad menor, necesitando temperaturas más altas y tiempos mayores de reacción. Sin embargo, los catalizadores ácidos esterifican ácidos grasos libres y por ello son los catalizadores elegidos cuando el aceite de partida tiene una acidez alta (Kawashima et al., 2009).

En la actualidad, existen gran variedad de catalizadores heterogéneos ácidos entre los que destacan: óxido de metal sulfatado, carbón amorfo sulfonatado y resinas ácidas de intercambio iónico (Kawashima et al., 2009).

Además de los anteriormente citados, en este tipo de reacciones los catalizadores heterogéneos más empleados son: carbonato cálcico, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de magnesio (Trakarnpruk y Porntangjitlikit, 2008)

En lo referido a los catalizadores heterogéneos básicos se encuentran: óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, guanidinas soportadas, zeolitas, hidrocalcitas y resinas de intercambio iónico de aniones (Dinis, 2012).

El óxido de calcio es un catalizador heterogéneo básico que exhibe una buena actividad pero es susceptible de ser envenenado con dióxido de carbono y agua, lo que puede acarrear la formación de hidroxilos y carbonatos (Marchetti et al., 2007). Por lo tanto, el rendimiento en la reacción de transesterificación es insuficiente, por ello se han buscado alternativas como: la calcinación del óxido de calcio, emplear óxido de calcio nano cristalizado (Kawashima et al., 2009).

La pumita o piedra pómez activada por medio de un intercambio iónico con potasa es un catalizador heterogéneo efectivo para la transesterificación de aceites vegetales (girasol y de freír) con metanol. Además es de fácil preparación, barato y no corrosivo (Borges et al., 2011).

Brito et al. 2009, emplearon Mg-Al hidrotalcitas como catalizador heterogéneo básico en reacciones de transesterificación de aceites de girasol y aceites de freír. Obtuvieron rendimientos del 90% en ésteres metílicos. Para lograrlo emplearon altas relaciones molares metanol/aceite y condiciones severas de temperatura.

Sánchez et al. 2012, emplearon cal hidratada como catalizador para transesterificación de aceite de ricino, empleando dicho aceite y metanol como materias primas. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente y durante 14 horas, obteniendo conversiones en torno al 98%. Además presenta una serie de ventajas: bajo coste, no necesita activación y puede ser reutilizado.

Transesterificación catalítica enzimática

En los últimos años, la biotecnología ha hecho avances en muchas de las aplicaciones industriales, sobre todo en la industria alimentaria y farmacéutica. Los procesos catalizados por enzimas son cada día más frecuentes en la industria, por sus ventajas frente a los catalizadores no biológicos.

Las enzimas son los catalizadores de los sistemas biológicos y se caracterizan por una extrema especificidad y una increíble velocidad de reacción (Beisson et al., 2000). Las lipasas son las de mayor importancia en el ámbito de la biocatálisis, pudiendo llevar a cabo la esterificación y transesterificación en medios no acuosos (Houde et al., 2004).

Como novedad, el empleo de lipasas suele necesitar el empleo de un aditivo para evitar la aglomeración de enzimas. Ciertos autores emplearon n-hexano como aditivo para la enzima *Mucor miehei* (lipasa inmovilizada estereoespecífica) (Palomino et al., 2013).

El uso de enzimas como catalizador requiere el empleo de temperaturas adecuadas para lograr su mayor actividad y también evitar la desnaturalización de las mismas. En lo referente a la relación alcohol/aceite habrá que usar relaciones cercanas a la estequiométrica para evitar la deshidratación de la enzima. Otro factor importante es la velocidad de agitación, la cual ha de ser suficiente para garantizar la homogenización de la mezcla, eliminando problemas difusivos, pero sin comprometer la integridad de la enzima (Palomino et al., 2013).

Transesterificación no catalítica

Este tipo de reacción surge para solventar problemas como la formación de jabones y la dificultad para separar y recuperar los catalizadores. Los procesos de mayor importancia son la transesterificación aplicando condiciones supercríticas y la transesterificación aplicando ultrasonidos.

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

Los fluidos supercríticos son sustancias que se encuentran en condiciones de presión y temperatura superiores a las críticas. Se comportan como un híbrido entre un líquido y un gas y son buenos solventes para muchas sustancias.

La reacción de transesterificación en condiciones supercríticas presenta una serie de ventajas:

- El alcohol además de reactivo se comporta como catalizador ácido.
- El proceso tolera materia prima con altos porcentajes de humedad.
- Conversión total en pocos minutos, si se emplean relaciones alcohol/aceite altas.

Por el contrario, este proceso tiene algunas desventajas:

- Costes de operación altos, al operar a temperaturas y presiones muy altas (350-400°C y 25-40 MPa).
- Relaciones metanol/aceite altas. (Enweremadu et al., 2009).

Para evitar trabajar a condiciones tan extremas, ciertos autores recomiendan la adición de un co-solvente que disminuya el punto crítico del alcohol y permita así trabajar a condiciones más suaves (Yin et al., 2008 y Cao et al., 2005).

Otra alternativa no catalítica es el ultrasonido. Consiste es una onda sonora cuya frecuencia supera el límite perceptible por el oído humano. Se considera ultrasonido aquel que supera los 20 kHz. Una radiación de baja frecuencia puede usarse para producir emulsiones y también puede ser útil para aumentar la velocidad de reacción de transesterificación (Kuramochi et al., 2008).

2.4.2 Obtención de biodiesel a partir de aceite de ricino

Durante siglos el aceite de ricino se ha utilizado en productos para el cuidado de la piel como jabones y cosméticos. En la actualidad, el aceite de tártago sigue empleándose en la industria cosmética siendo los productos de mayor relevancia: ricinoleato de zinc, ácido undecilénico, 2-heptanol (<http://www.castoroil.in/>).

Además de estos usos se emplea en el ámbito médico para tratar distintas patologías, destacando fármacos contra el cáncer, laxantes y fármacos para dolencias cardíacas, entre otros. También es ampliamente usado en la India como lubricante para maquinaria pesada y en los últimos años se ha comenzado a utilizar como materia prima para la obtención de biocombustibles. (<http://www.castoroil.in/>).

En este sentido, se vienen desarrollando investigaciones sobre el posible uso de aceite de ricino para la obtención de biodiesel, prueba de ello son el gran número de trabajos publicados en esta área, empleando tanto catálisis homogénea como heterogénea, así como reacciones no catalíticas. A continuación, se describen algunos de estos trabajos donde se muestran las distintas posibilidades y condiciones de operación para obtener biodiesel a partir de aceite de ricino.

Ciertos autores recomiendan emplear la transesterificación catalítica homogénea ácida por las ventajas citadas en el apartado anterior. Así pues, en la Tabla 2.8 se muestran las condiciones de operación para la transesterificación homogénea ácida del aceite de ricino propuestas por Meneghetti et al. 2006. Todas las reacciones emplearon una relación molar alcohol/catalizador/aceite de 6/0,2/1.

Tabla 2.8: Condiciones de operación

Catalizador	Alcohol	T (°C)	Conversión (%)
Ácido sulfúrico	Metanol	60	84
Ácido sulfúrico	Etanol	80	63
Ácido clorhídrico	Metanol	60	61
Ácido clorhídrico	Etanol	80	77

El empleo de catálisis ácida, como ya se ha dicho aporta la ventaja de realizar en la misma etapa la esterificación y la transesterificación, pero es mucho más lenta que la catálisis básica. Por

ello si el porcentaje en ácidos grasos es bajo Meneguetti et al. 2006, recomienda el uso de catálisis básica. En la Tabla 2.9 se presenta un resumen de las condiciones de reacción que se han empleado en catálisis homogénea básica para la transesterificación del aceite de ricino.

Tabla 2.9: Condiciones para transesterificación catalítica homogénea básica

Catalizador	% Cat.	Metanol/Aceite	T (°C)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Fuente
Sosa	0,85	5/1	40	2	80,43	Chasig, 2012.
Sosa	0,8	9/1	25	2	89	Benavides et al., 2007.
Sosa	1	12/1	63	1,5	97,81	Chalita et al., 2007.
Sosa	0,5	12/1	63	1,5	97,31	Chalita et al., 2007.
Potasa	1	6/1	65	8	83,41	Dias et al., 2013.

En lo referido al alcohol empleado, se prefiere el metanol al etanol por requerir menor tiempo de reacción, aunque tanto la metanólisis como la etanólisis presenten rendimientos similares en FAME's (Meneghetti et al., 2006).

La alternativa a los catalizadores homogéneos son los catalizadores heterogéneos, los cuales facilitan la separación del catalizador al terminar la reacción puesto que no están en la misma fase.

Hincapié et al. 2011 realizaron pruebas con óxido de calcio, carbonato de sodio y de potasio y un silicato de zinc, la hemimorfita ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$). Obtuvieron las mayores conversiones con carbonato de potasio (2% con respecto a la masa del aceite de ricino) en etanol y con la hemimorfita (3% con respecto a la masa del aceite) en metanol, empleando una relación molar de alcohol a aceite de 60 a 1 y partiendo de aceite preesterificado. Las condiciones de la reacción empleadas fueron: 1 h a 65°C para el carbonato de potasio y 4 h a 90°C para la hemimorfita. Bajo estas condiciones, lograron conversiones de 74,9% y 66,2% para el carbonato de potasio y la hemimorfita respectivamente.

En lo referido al uso de enzimas como catalizadores, Delgado y Pashova, 2010 emplearon la lipasa comercial Lipozyne TL IM como biocatalizador para la transesterificación de aceite de ricino, empleando n-hexano como medio de reacción. Obteniendo la máxima conversión de etilésteres a 35°C durante 7 horas, con una relación molar etanol/aceite de 5/1, un 15% de enzima, un 2% de agua y un 10% de n-hexano referidos a la masa del aceite.

Otros autores con la finalidad de reducir los tiempos de reacción, realizan la transesterificación asistida por microondas. Hincapié et al. 2014 lograron conversiones de 80,1% a 60°C con una relación etanol/aceite de 10/1, 1,5% de hidróxido potásico y 10 minutos de tiempo de reacción.

En la Tabla 2.10 se muestran las propiedades físicas y químicas reportadas por Dias et al., 2013, de los ésteres metílicos obtenidos a partir del aceite de ricino, aplicando condiciones de: 2 a 8 horas de tiempo de reacción con temperaturas entre 55 y 65°C con una relación metanol/aceite de 6/1 y un 1% de hidróxido potásico como catalizador.

Tabla 2.10: Propiedades de los ésteres metílicos

Propiedad	Valores
Índice de acidez (mg KOH/g muestra)	0,92-1,87
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	18,3-69,9
Punto de inflamación (°C)	165-186,5
Contenido en metiléster %(w/w)	48,7-83,8
Corrosión en lámina de cobre (grado de corrosión)	grado 1
Índice de yodo (g I ₂ /100 g)	86,1-88,2

También existen proyectos como el de la petrolera PETROPAR-Paraguay, la cual está produciendo, de forma experimental, biodiesel a partir de aceite de ricino, para utilización en su flota de vehículos (Ganduglia et al., 2009).

Todo lo descrito anteriormente muestra que es factible la producción de biodiesel a partir de aceite de tártago y además el empleo del tártago presenta una serie de beneficios a la hora de utilizarlo para la producción de biodiesel:

- Producción de biodiesel a partir de fuentes biológicas renovables, en este caso un aceite vegetal, permite la conservación de los recursos naturales y la disminución de las emisiones de CO₂ (Lang et al., 2001).
- Como el tártago no es una planta comestible no posee competencia con las demás oleaginosas de consumo humano, por ello su precio es menor.
- El ricino crece en zonas relativamente marginales evitando la competencia con terrenos aptos para otros cultivos (Recalde y Durán, 2009).

2.5 Principales parámetros de calidad del biodiesel

La calidad del biodiesel depende del aceite o grasa de partida y del proceso de producción.

A nivel europeo existe la Norma UNE EN 14214 que especifica los parámetros de calidad del biodiesel para que éste pueda ser comercializado y los métodos de ensayo para medir cada una

de las propiedades. En la Tabla 2.11 se recogen éstos parámetros que marcan la calidad del biodiesel.

Tabla 2.11 Parámetros de calidad del biodiesel según la Norma UNE EN 14214

Propiedad	Unidad	Mínimo	Máximo	Norma de ensayo
Contenido en éster	% (w/w)	96,5	-	UNE EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	UNE EN ISO 3675, UNE EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	UNE EN ISO 3104, ISO 3105
Punto de inflamación	°C	120	-	UNE EN ISO 3679, ISO 2714
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	UNE EN ISO 20846, UNE EN ISO 20884
Residuo carbonoso	% (w/w)	-	0,3	UNE EN ISO 10370
Número de cetano	-	51	-	UNE EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (w/w)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	UNE EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	UNE EN 12662
Corrosión en lámina de cobre	grado de corrosión	-	1	UNE EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110°C	h	6	-	UNE EN 14112, UNE EN 15751
Índice de acidez	mg KOH/g muestra	-	0,5	UNE EN 14104
Índice de yodo	g I ₂ /100 g muestra	-	120	UNE EN 14111
Metiléster linoléico	% (w/w)	-	12	UNE EN 14103
Metiléster poliinsaturado	% (w/w)	-	1	UNE EN 14103
Contenido en metanol	% (w/w)	-	0,2	UNE EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (w/w)	-	0,8	UNE EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (w/w)	-	0,2	UNE EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (w/w)	-	0,2	UNE EN 14105
Glicerol libre	% (w/w)	-	0,02	UNE EN 14105, UNE EN 14106
Glicerol total	% (w/w)	-	0,25	UNE EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5	UNE EN 14108, UNE EN 14109, UNE EN 14538
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5	UNE EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	10	UNE EN 116

A continuación se explican brevemente los parámetros contenidos en la Tabla 2.11:

Contenido en éster: es un indicador del rendimiento de la reacción de transesterificación puesto que muestra que cantidad de ésteres se formó a partir del aceite empleado en la reacción. Un valor bajo de este parámetro implica una reacción incompleta.

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

Viscosidad: se define como la resistencia del líquido a fluir y es una medida de la fricción interna entre las moléculas, afectando a la atomización del combustible en la cámara de combustión. En lo referido a los motores, habrá que buscar un equilibrio entre valores altos y bajos de viscosidad. Valores muy bajos provocan fugas en la bomba de inyección y valores altos generan problemas en la atomización del combustible.

Punto de inflamación: temperatura mínima a la que se inflama una mezcla de aire y vapores generados por un material inflamable. Este parámetro informa de la seguridad para el transporte, manipulación y almacenamiento del biocombustible. Así un biodiesel con alto punto de inflamación puede causar depósitos de carbón en la cámara de combustión.

Contenido en azufre: su presencia contribuye al desgaste del motor y a la aparición de depósitos. Por ello es un indicador de la calidad del biodiesel.

Residuo carbonoso: da una idea de la tendencia a la coquización del biodiesel. Se considera de mayor calidad cuando menor es este parámetro.

Número de cetano o índice de cetano (IC): guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su ignición. Se toman como referencia el cetano ($C_{16}H_{34}$) al que se le asigna un IC igual a 100 y el α -metil naftaleno ($C_{11}H_{34}$) que se le asigna un valor igual a cero. En motores de coches el índice de cetano está entre 40-55. Se considera un buen número de cetano cuando se logra una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante.

Contenido en cenizas sulfatadas: parámetro que mide la cantidad de residuos que quedan luego de someter a un calentamiento y tratamiento con ácido sulfúrico al combustible. Estos residuos generan desgaste en la bomba de inyección, en los inyectores, pistón y formación de depósitos en el motor.

Contenido en agua: el agua puede estar disuelta (satura a 1000 mg/kg) en el biodiesel o no disuelta. Este parámetro depende principalmente del proceso de producción del biodiesel. Un exceso de agua favorece reacciones de hidrólisis, problemas de corrosión en el motor y obstrucción de filtros.

Contaminación total: informa del contenido en impurezas del biodiesel, las cuales proceden de la materia prima de partida.

Corrosión en lámina de cobre: se trata de un ensayo que indica el efecto corrosivo del biocombustible en piezas de cobre o aleaciones de cobre.

Estabilidad a la oxidación a 110°C: parámetro que aporta información de la degradación del biodiesel mediante una oxidación acelerada. Depende de la materia prima de partida y del proceso de producción del biodiesel. Se mide por el periodo de inducción y un valor inferior a 6 no aseguraría la estabilidad del biodiesel para su correcto almacenaje y distribución.

Índice de acidez: es un parámetro que da información del contenido en ácidos grasos libres. El índice de acidez depende de la materia prima de partida y del proceso de producción. Un contenido alto en ácidos grasos provoca corrosión en diversas partes del motor y un aumento en la velocidad de degradación del biodiesel.

Índice de yodo: el valor depende de la materia prima de partida y cuantifica el grado de insaturación. En consecuencia, cuanto mayor es el índice de yodo mayor es el número de insaturaciones presentes en el biodiesel.

Metiléster linoleico: está relacionado con el valor del índice de yodo. Ciertos aceites presentan grandes cantidades de este ácido, por eso el biodiesel de estos aceites tendrá menor estabilidad.

Metiléster poliinsaturado: un valor elevado da lugar a polímeros que crean depósitos a alta temperatura.

Contenido en metanol: parámetro exclusivamente dependiente del proceso de obtención de biodiesel. Los restos de metanol provocan: baja temperatura de inflamación y corrosión en piezas de aluminio y zinc. Por todo ello debe ser eliminado en la etapa de purificación del biodiesel.

Contenido en monoglicéridos y diglicéridos: están relacionados con el proceso de transesterificación. Así pues, son indicadores de reacción incompleta ya que son restos de aceite que no ha terminado de reaccionar. Un alto contenido en monoglicéridos o diglicéridos puede provocar depósitos en los inyectores y la colmatación de los filtros.

Contenido en triglicéridos: dependen exclusivamente del proceso de transesterificación. Un valor alto indica que la reacción no ha sido completa, dando lugar a un biodiesel de viscosidad elevada y a la formación de depósitos en las válvulas y los cilindros.

Glicerol libre: está relacionada con el mal lavado del biodiesel. Su presencia genera depósitos en el inyector y la colmatación de los filtros, debido a los compuestos que se acumulan en la glicerina (jabones y compuestos inorgánicos).

Glicerol total: parámetro que indica el contenido de glicerina libre, mono-, di- y triglicéridos presentes en el biodiesel. Cuanto más bajo sea más alta ha sido la conversión de la reacción.

Contenido en metales del grupo I (Na + K) y grupo II (Ca + Mg): la presencia de metales depende exclusivamente del proceso de producción. El contenido en sodio y potasio indica que el biodiesel contiene restos del catalizador. Los metales calcio y al magnesio indican la presencia de jabones insolubles. Los metales en el biodiesel generan depósitos, aumentan los residuos carbonosos y el contenido en cenizas.

Contenido en fósforo: el fósforo viene de la materia prima o de los lavados con agua acidulada. Los valores muy altos generan residuos carbonosos y cenizas.

3. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es determinar la posibilidad y viabilidad de utilizar semillas de tártago para la producción de biocombustible.

Este objetivo general se desglosa en una serie de objetivos específicos:

1. Determinar el rendimiento de la extracción del aceite de semillas de tres especies de tártago por medio de una extracción química con n-hexano.
2. Determinación de las principales propiedades del aceite de tártago, densidad, viscosidad e índice de acidez, así como su posible caracterización cualitativa.
3. Determinación preliminar de condiciones idóneas de producción de biodiesel a partir de las tres especies de aceite de ricino por medio de una reacción de transesterificación catalítica homogénea básica con metanol.
4. Determinación de algunas propiedades del biodiesel producido, densidad, viscosidad e índice de acidez según establece la Norma UNE EN 14214, así como su composición en metilésteres.
5. Búsqueda de posible mejora del proceso de separación de fases del producto final de la reacción.
6. Intentar relacionar el rendimiento del proceso y la calidad del producto final con la especie de las semillas.

4. Metodología

Este apartado comprende la descripción de los productos químicos, los equipos y la técnica experimental empleada en la extracción de aceite y obtención del biocombustible, así como, los diferentes métodos de análisis utilizados en la caracterización tanto del aceite extraído como del biocombustible obtenido.

4.1 Productos químicos

Los productos químicos usados en esta investigación se resumen en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1: Productos químicos

Producto químico	Fórmula química	Pureza (%)	Marca	Uso
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	≥ 95	Sigma-Aldrich	Extracción
Nitrógeno	N ₂	-	Air Liquide	Purificación de aceite
Cloruro sódico	NaCl	99,5	Merck	Desgomado
Metanol	CH ₄ O	≥ 99,8	Sigma-Aldrich	Reactivo
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-97	Sigma-Aldrich	Catalizador
Hidróxido sódico	NaOH	≥ 99	Scharlau	Catalizador
Hidróxido potásico	KOH	85-100	Sigma-Aldrich	Catalizador
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	99,8	Acofarma	Separación
Ácido ortofosfórico	H ₃ PO ₄	85	Merck	Purificación de biodiesel
Sulfato de sodio anhidro	Na ₂ SO ₄	99-100	Sigma-Aldrich	Secado del biodiesel
Etanol	C ₂ H ₅ OH	99,9	Lichrosolv	Densidad e Índice de acidez
Éter dietílico estabilizado con BHT	C ₄ H ₁₀ O	≥ 99,7	Sigma-Aldrich	Índice de acidez
Hidróxido potásico en isopropanol	KOH-C ₃ H ₈ O	-	Sigma-Aldrich	Índice de acidez

Además de los productos químicos descritos en la Tabla 4.1 se dispone de tres especies de semillas de *Ricinus* tal como se muestra en la Figura 4.1., diferenciándose en el tamaño y el color de las mismas. Estas semillas fueron suministradas por el Instituto Canario de Investigaciones Agrarias, ICIA.



Figura 4.1: Semillas de ricino

En ella SP, SM y SG identifican el tamaño de la semilla de *Ricinus*, semillas pequeñas, semillas medianas y semillas grandes, respectivamente.

Se ha realizado una caracterización física de las semillas midiendo su longitud, espesor, ancho y diámetro equivalente. Las tres primeras características se midieron de forma directa con un pie de rey, realizando diez medidas en cada caso para disminuir el error y obtener el valor medio. En la Tabla AI.1 del Anexo I se reportan todas las medidas de dichos parámetros y en la Tabla 4.2 se muestran los valores medios de longitud, espesor y ancho para cada semilla, así como su desviación estándar.

Tabla 4.2: Características físicas de las tres semillas

Semilla	Longitud (cm)		Espesor (cm)		Ancho (cm)	
	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar	Media	Desviación estándar
SP	0,97	0,032	0,15	0,017	0,32	0,018
SM	1,23	0,042	0,37	0,014	0,65	0,012
SG	1,57	0,057	0,53	0,046	1,21	0,067

La longitud aumenta de igual forma al pasar de la semilla pequeña a la mediana y de ésta a la mayor un 22%. Lo mismo ocurre con el ancho pero en un 50%. Sin embargo, el espesor aumenta un 61% de la pequeña a la mediana y un 31% de ésta a la mayor.

Además, se ha calculado el diámetro equivalente referido al volumen (D_{eq}), diámetro de la esfera de igual volumen que la partícula, midiendo el volumen de agua que se desplaza al introducir diez semillas en una probeta. El experimento se ha repetido seis veces con el fin de minimizar el error introducido, los resultados se muestran en la Tabla AI.2 del Anexo I. Aplicando la ecuación del volumen de la esfera [4.1] y despejando se obtiene el D_{eq} cuyos valores se presentan en la Tabla 4.3.

$$V_p = \frac{\pi}{6} \cdot D_{eq}^3 \quad [4.1]$$

Tabla 4.3: Diámetro equivalente de cada semilla

Tamaño	Deq (cm)	
	Media	Desviación estándar
SP	0,63	0,023
SM	0,99	0,003
SG	1,43	0,024

En este caso el diámetro equivalente aumenta de igual forma, 30%, al ir aumentando el tamaño de la semilla.

4.2 Procedimiento experimental y equipos

A continuación se describen los equipos empleados y los procedimientos experimentales seguidos en esta investigación, para facilitar la explicación, este punto se dividirá en diferentes apartados.

4.2.1 Acondicionamiento de semillas

Equipo empleado

- Martillo de goma.
- Molino Molinex de 700W.
- Balanza.

Procedimiento experimental

Se parte de las semillas limpias y sueltas. De cada especie se pesan aproximadamente 200 g de semilla y una vez pesadas, se golpean con un martillo de goma para facilitar la molienda de las mismas. A continuación, se realiza el triturado con ayuda de un molino. Se añaden las semillas machacadas al recipiente de molienda y se trituran. Tal como se muestra en la Figura 4.2.

**Figura 4.2: Trituración de semillas**

Tras alcanzar el grado de molienda deseado, se realiza un pretratamiento en la estufa durante 24 h a 40°C. La finalidad de este paso es eliminar el agua presente en las semillas trituradas.

Transcurrido el tiempo de secado, las semillas secas se pasan a un cartucho de papel de filtro para extraer su aceite (Figura 4.3).



Figura 4.3 Preparación del cartucho

Si no fuese posible realizar la extracción en el momento de montar el cartucho, este se almacena en un desecador para evitar que absorba humedad.

4.2.2 Extracción química del aceite

Se ha realizado un proceso de extracción de aceite, a las tres especies de semillas en estudio, en las condiciones encontradas en estudios previos realizados por el grupo de investigación en el que se realiza este trabajo.

Equipo empleado

- Manta calefactora adaptada al diámetro del balón.
- Balón de vidrio de fondo redondo, boca esmerilada y de 2000 ml de volumen.
- Cuerpo extractor Soxhlet de 1000 ml.
- Un condensador.
- Campana de extracción.
- Conexiones del agua de refrigeración al condensador.
- Pinza Keck para asegurar el balón al cuerpo extractor.

El cuerpo extractor, consta de dos brazos, por uno de ellos ascienden los vapores de n-hexano y por el otro baja el disolvente con el aceite extraído por medio de un sifón.

El montaje se lleva a cabo en la campana extractora debido a la toxicidad y volatilidad del n-hexano. Este montaje se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4: Equipo de extracción

Procedimiento experimental

Se pesa el balón de cristal y se coloca sobre la manta calefactora. Seguidamente, se acopla el cuerpo extractor del Soxhlet de 1000 ml al balón colocando grasa para evitar posibles roturas al desmontar el equipo. Para garantizar la total sujeción se coloca una pinza Keck en la unión del balón y el cuerpo extractor.

Seguidamente se introduce el cartucho en el cuerpo extractor, colocándolo con la ayuda de unas pinzas y evitando que tapone el sifón del cuerpo extractor.

Se añaden 1500 ml de n-hexano por la parte superior del extractor Soxhlet, usando una probeta para medirlos. Esta cantidad es necesaria para que al ascender el solvente no quede seco el balón y se queme el aceite extraído.

Finalmente se acopla el condensador y se ajusta la manta calefactora, la extracción se lleva a cabo a la temperatura de reflujo del n-hexano, 69°C y durante 5 horas. Tras las 5 h de extracción, se apaga la manta y se deja que se vacíe el cuerpo extractor por medio del sifón. Se retira el cartucho y se seca en la estufa a 60°C durante 24 horas.

El siguiente paso es separar el aceite del n-hexano por medio de una destilación. Se lleva a cabo en el propio extractor, después de retirar el cartucho tal como se muestra en la Figura 4.5.



Figura 4.5: Recuperación del solvente

Los vapores de n-hexano ascenderán y el aceite se irá concentrando en el balón, logrando con ello la separación de los componentes. Si bien, hay que tener como precaución vaciar el cuerpo extractor antes de que se vacíe por sifón y se vuelva a mezclar con el aceite.

Cuando la cantidad de n-hexano en el aceite es baja, es difícil seguir separando el aceite del n-hexano por destilación simple. Por ello, se retira el cuerpo extractor y se burbujea nitrógeno, para facilitar la evaporación del resto de n-hexano. Se repite el proceso hasta que el balón llegue a peso constante ($\pm 0,01$ g).

Cuando está a peso constante, el aceite extraído se trasvasa a un frasco de cristal de topacio y se almacena a temperatura ambiente. Posteriormente los aceites son caracterizados midiéndoles sus índices de acidez, viscosidad y densidad.

4.2.3 Desgomado

Como se comentó en la Introducción de este trabajo, la presencia del ácido ricinoleico en el aceite de ricino complica el proceso de separación final del producto obtenido cuando este aceite se utiliza para obtener biodiesel, proponiendo algunos autores como AL-Harbowy y AL-Mallah, 2014 y Sánchez y Huertas, 2012 dos tratamientos de desgomado al aceite extraído antes de su utilización para mejorar el rendimiento del proceso. Estos tratamientos se han llevado a cabo con el aceite obtenido de la especie de mayor tamaño (SG) por ser de la que se disponía de mayor cantidad de semillas.

El primer tratamiento consiste en neutralizar el contenido en ácido del aceite y para ello, se añade una disolución de sosa 0,1 M, a una cierta cantidad de aceite, se agita y calienta a 80°C para eliminar cualquier emulsión que pudiera haberse formado durante la neutralización. La relación recomendada para dicho proceso es 60 g de aceite por 40 ml de sosa 0,1 M (AL-

Harbawy y AL-Mallah, 2014). Posteriormente se añade cloruro sódico (en torno al 10% del peso del aceite) y se lleva la mezcla a un embudo de decantación para separar el jabón formado del aceite, allí reposa una hora. Se separan las fases y luego se realiza un lavado con agua destilada caliente y posteriormente varios lavados con agua destilada a temperatura ambiente. Por último el aceite se seca en la estufa a 120°C durante dos horas (Asmare y Gabbiye, 2014).

En el segundo tratamiento, se propone calentar una cantidad de aceite a 60°C y añadir un 3% p/p de agua destilada a 60°C. La mezcla se deja con agitación durante 30 minutos y a 65°C. Seguidamente se centrifuga a 3500 rpm durante 30 minutos. En una segunda etapa se trata el aceite obtenido con una disolución al 10% de cloruro sódico empleando un 5% en base al volumen de aceite inicial (Cabrales, 2012). La mezcla se calienta con agitación constante a 65°C durante 15 minutos. Por último se centrifuga a 3500 rpm durante 30 minutos (Sánchez y Huertas, 2012).

Con el primer procedimiento se saponifican los ácidos grasos libres, al tratar el aceite con sosa, en cambio, el segundo no interfiere con los ácidos grasos libres, de forma que, si el aceite tiene un alto índice de acidez, se tendría que optar por realizar la reacción en dos etapas.

4.2.4 Obtención de biodiesel

La obtención del biodiesel a partir de aceites vegetales se lleva a cabo mediante una reacción de transesterificación catalítica homogénea básica con metanol, utilizando como catalizador hidróxido sódico. A continuación se nombran los equipos empleados y se describe el procedimiento experimental que se realiza.

Equipo empleado

- Baño termostático de agua.
- Reactor de vidrio de 100 ml con tapa de 4 salidas esmeriladas.
- Agitador de teflón.
- Un tapón de vidrio.
- Un condensador.
- Cuatro pinzas Keck.
- Elemento de sujeción del agitador.
- Motor VWR modelo Vos16 S40 para la agitación.
- Modulo inalámbrico y termopar tipo K para monitorizar la temperatura.
- Accesorio de vidrio para la colocación de la sonda.
- Placa calefactora con agitación.
- Embudo de decantación de 100 ml.

Procedimiento experimental

La reacción se lleva a cabo en un reactor de vidrio con agitación con cuatro bocas, en el que se comienza pesando el aceite en el recipiente de reacción. Se coloca grasa y un sello (para garantizar la hermeticidad del sistema) en la parte superior de la base. Se enciende el baño ajustándolo a la temperatura de reacción.

Se introduce el agitador y se coloca la parte superior del reactor, ajustándola con unas agarraderas metálicas a la base. En una de las bocas esmeriladas de la tapa se introduce el agitador, en otra el condensador, en otra la sonda de temperatura y en la restante se coloca un tapón de vidrio. Esta última se emplea para introducir los reactivos restantes para llevar a cabo la reacción. Todos los elementos colocados en las bocas esmeriladas se ajustan con pinzas Keck (Figura 4.6).



Figura 4.6: Sistema de reacción

Mientras el aceite alcanza la temperatura de reacción, se prepara la mezcla de catalizador y alcohol, disolviendo en caliente y con agitación el hidróxido sódico en metanol, de forma que se consiga la concentración de catalizador y la relación molar metanol/aceite deseada en cada experimento.

Después se agrega al sistema de reacción y se deja transcurrir el tiempo fijado. Una vez finalizado el tiempo de reacción, los productos se introducen en un embudo de decantación, donde se deja reposar la mezcla al menos 24 horas para que ocurra la separación de las fases: biocombustible (fase superior) y glicerina (fase inferior).

Ya se ha comentado que esta separación puede ser complicada y uno de los métodos para mejorarla es añadir en este momento glicerina para que por afinidad se produzca la separación de fases.

4.2.5 Separación y purificación del producto de reacción

Equipo empleado

- Embudo de decantación de 100 ml.
- Probeta de 50 ml.
- Centrífuga-evaporadora (Figura 4.7).



Figura 4.7: Centrífuga-evaporadora

Además de todo el equipamiento descrito también se ha usado material típico de laboratorio como espátulas, vasos de precipitados de distintos tamaños y placa calefactora con agitación.

Procedimiento experimental

Una vez terminada la reacción y pasadas las 24 horas de los productos de reacción en el embudo de separación se procede a separar las fases y se lava directamente el biocombustible. En el caso de utilizar glicerina comercial para ayudar a la separación ésta se agrega a la mezcla de los productos de reacción, en un 0,5% en relación a la masa del aceite inicial, se agita y se deja decantar la muestra durante 12 horas, finalmente se separa la fase inferior (glicerina comercial-glicerina de la reacción) y se purifica la fase superior de biocombustible, como se describe a continuación.

En el producto de reacción puede haber ésteres, glicerina, agua, parte de los reactivos no convertidos, catalizador y jabones. Para purificar el biocombustible se realizan tres lavados con agua acidulada (disolución al 3% de ácido fosfórico) y siete lavados con agua destilada a 40°C.

Con los lavados de agua acidulada se neutralizan los restos del hidróxido y además los jabones se transforman en sales solubles en agua. Los lavados con agua destilada arrastran las sales formadas y los posibles jabones residuales. El volumen para cada lavado será la mitad del volumen de la muestra a lavar.

El procedimiento de lavado, Figura 4.8, consiste en agregar el agua acidulada o destilada, agitar el embudo de decantación y abrirlo para sacar los gases. Se deja reposar y cuando se aprecia la formación de las dos fases se separan y se continúa lavando hasta terminar el proceso.



Figura 4.8: Lavado del biodiesel

Al finalizar los lavados, la muestra se introduce en la centrifuga- evaporadora durante una hora sin temperatura y con vacío. Trascurre la hora, se aprecian dos fases, siendo la superior la de mayor contenido en biocombustible que se centrifuga a 70°C con vacío durante dos horas. Con esta última centrifugación se eliminan los posibles restos de metanol presentes en el biocombustible. El biocombustible purificado, Figura 4.9, se caracteriza, realizando medidas de densidad, viscosidad, acidez y contenido en FAME's por IR.



Figura 4.9: Biodiesel centrifugado

Por último, el biodiesel es almacenado en un frasco de cristal de topacio a temperatura ambiente.

4.2.6 Experimentos de obtención de biocombustible

En la Tabla 4.4 se describen las condiciones de reacción de los experimentos planteados.

Tabla 4.4: Experimentos planteados

Experimento	Aceite de partida	Desgomado	Glicerina añadida	T (°C)	Cantidad de catalizador (%)
BP1	SM	No	No	65	0,50
BP2	SG	No	Si	40	0,85
BPD1	SG	Si (sal y sosa)	No	60	0,50
BPD2	SG	Si (sal)	No	60	1,00
BSP1	SP	No	Si	65	0,50
BSM1	SM	No	Si	65	0,50
BSG1	SG	No	Si	65	0,50
BSP2	SP	No	Si	60	1,00
BSM2	SM	No	Si	60	1,00
BSG2	SG	No	Si	60	1,00

En todos los experimentos se emplea una relación molar metanol/aceite 19/1, hidróxido sódico como catalizador y un tiempo de reacción de 2 horas.

Los experimentos BP1, BP2, BDP1 y BDP2 corresponden a los experimentos previos realizados para definir las variables a utilizar en el estudio de las diferentes semillas. Estos experimentos se realizaron en su mayoría con el aceite extraído de la especie de mayor tamaño de la cual se disponía en mayor cantidad en el laboratorio.

En el experimento BP1 se ha realizado la separación normal entre las fases del producto final y en el BP2, en otras condiciones de reacción propuestas por la bibliografía, se ha añadido glicerina para mejorar dicha separación. En los experimentos BDP1 y BDP2 se ha utilizado el desgomado previo del aceite.

De estos experimentos previos se seleccionaron las condiciones de reacción para estudiar el efecto de la especie de semilla y son el resto de los experimentos presentados en la Tabla 4.4.

4.3 Métodos de caracterización

Tanto los aceites extraídos como los biocombustibles obtenidos son caracterizados por varias técnicas para determinar así sus propiedades. A continuación se describen las propiedades medidas, los equipos utilizados y el procedimiento experimental que se lleva a cabo en cada caso.

Densidad

La densidad es la relación existente entre la masa y el volumen de una sustancia a una temperatura dada.

La densidad para los aceites se ve afectada por el tiempo, enranciamiento y cualquier tratamiento especial al que sea sometida la muestra (Bernal, 1993). En cuanto al biocombustible este parámetro debe estar comprendido entre valores de 860 y 900 kg/m³ a 15°C según la Norma EN 14214, para que sea considerado biodiesel.

Equipo empleado

El equipo empleado para medir la densidad es un densímetro portátil Meter Toledo Densito 30PX. Este dispositivo indica el valor de la densidad en g/cm³ así como la temperatura de la muestra (Figura 4.10).

La gran ventaja de usar un densímetro portátil radica en la poca cantidad de muestra que necesita para medir la densidad.



Figura 4.10: Densímetro portátil

Procedimiento experimental

Antes de iniciar todo el proceso, es necesario limpiar el equipo, para ello se succiona etanol y se vacía. Este paso se repetirá tres veces entre cada medición y al finalizar para evitar posibles daños en el equipo.

Tras el lavado se procede a succionar el aceite, previamente calentado en un baño termostático, se aguarda a que la temperatura esté en 40°C y se anota el valor de la densidad. El proceso se repite hasta que los valores sean reproducibles.

Para el biodiesel se realiza el mismo procedimiento, pero las medidas se llevan a cabo a 40°C y a 15°C (Norma UNE EN 14214), para la segunda se emplea la nevera para enfriar la muestra.

Viscosidad

La viscosidad es la resistencia que ofrece un fluido al desplazamiento de unas capas sobre otras. También se define como la relación existente entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Estas definiciones pertenecen a la viscosidad dinámica.

Además de esta, se conoce la viscosidad cinemática que se define como la relación entre la viscosidad dinámica del fluido y su densidad a la misma temperatura según:

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad [4.2]$$

En este trabajo la viscosidad cinemática se presenta en cSt, ρ la densidad en g/cm^3 y μ la viscosidad dinámica en cP. Las dos últimas medidas a 40°C , temperatura a la cual se reportan en la Norma los valores para el biodiesel.

El cálculo de la viscosidad cinemática del biodiesel se rige por las normas: UNE EN ISO 3104 e ISO 3105.

Equipo empleado

Se emplea un viscosímetro rotacional Visco Star plus L equipado con: un husillo TL5, una camisa calefactora conectada a un baño termostático y un recipiente cilíndrico en donde se colocará la muestra (Figura 4.11 y Figura 4.12).



Figura 4.11: Viscosímetro rotacional



Figura 4.12: Husillo TL5, recipiente y camisa calefactora

Procedimiento experimental

Se enciende el baño termostático para garantizar que el agua que circula por la camisa esté a 40°C. Se conecta el husillo al equipo y se introduce la muestra en el recipiente cilíndrico, de tal forma que cubra el husillo y se acopla a la camisa. Seguidamente, se conecta la camisa al viscosímetro por medio de una placa.

Por último se enciende el viscosímetro y se seleccionan los parámetros para realizar la medida. Se selecciona el husillo TL5 y la velocidad de giro. Para el aceite de ricino se selecciona 12 rpm y para el biocombustible 200 rpm. Se deja que se estabilice y se toma la medida.

Con el dato de viscosidad dinámica y densidad a 40°C se calcula la viscosidad cinemática según la ecuación [4.2], mostrada anteriormente.

Índice de acidez

El índice de acidez es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. Así mismo, la medida de la acidez para el biodiesel se rige por la norma UNE EN 14104.

Equipo empleado

Para la medida del índice de acidez se emplea un valorador automático, de la marca Metrohm modelo Titrino 794, tal como se ve en la Figura 4.13:



Figura 4.13: Valorador automático

El valorador está equipado con un electrodo y un dosificador del agente valorante. Tiene una zona de agitación para mantener la muestra homogénea, así como un soporte para colocar tanto el electrodo como el dosificador.

Procedimiento experimental

Para determinar el índice de acidez el valorador automático realiza una valoración con un patrón conocido, una disolución de hidróxido de potasio en isopropanol 0,1 N, hasta que el electrodo detecta el punto final de la valoración por diferencia de potencial.

El primer paso es pesar la muestra a valorar, la cantidad a pesar dependerá del rango de I.A. en el que esté la muestra (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Cantidad de muestra a pesar en relación al rango de I.A.

Rango de I.A.(mg KOH/g)	Masa de muestra (g)
0,06-1,00	5,000
1,00-5,00	1,250
5,00-20	0,250
20-100	0,063
100-200	0,025

Seguidamente se le agregan 25 ml de una disolución previamente preparada al 50% de éter dietílico y 50% de etanol al 95%. Se le introduce un agitador magnético y se sitúa en la zona de agitación del valorador. Se colocan el dosificador y el electrodo en el soporte de tal forma que estén sumergidos en la muestra, pero no toquen las paredes o el agitador.

Seguidamente, se carga el método de acidez y se introduce el peso exacto de la muestra. A continuación el valorador titula la muestra hasta que detecta el punto final y muestra el valor de índice de acidez.

El electrodo y el dosificador deben ser lavados con etanol y secados con papel tres veces tras cada medición.

Espectroscopía infrarroja (IR)

Es un tipo de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$, dividiéndose en tres regiones: IR cercano o NIR, IR medio e IR lejano. De las tres regiones, el IR medio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) es el de mayor uso en lo que se refiere a aplicaciones analíticas. Si bien, el IR cercano ha experimentado un innegable auge debido a las ventajas que presenta: apenas requiere preparación de la muestra y proporciona un análisis cuantitativo sin destruirla.

En este trabajo de investigación se han realizado dos tipos de análisis: cualitativo y cuantitativo. El primero de ellos con la finalidad de identificar grupos funcionales presentes en la muestra.

El segundo, para conocer las concentraciones de FAME's en las muestras de biocombustible obtenidos.

Equipo empleado

Se utilizó un espectrómetro pequeño de infrarrojo intermedio, marca Agilent Cary 630 FTIR. Las dimensiones de la unidad óptica principal son de 16 x 22 x 13 cm (6,3 x 8,7 x 5,1 in) y su peso es de 2,9 kg (6,3 lb).

Este espectrómetro emplea espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Un haz de luz infrarroja atraviesa la muestra y llega al detector que calcula la cantidad de luz absorbida por la muestra, lo que crea una huella espectral única que se utiliza para identificar la estructura molecular de la muestra y calcular la cantidad exacta de un compuesto determinado en una mezcla. El espectrómetro está controlado por ordenador y utiliza el software Microlab PC de Agilent. Otro Software disponible es el Resolutions Pro, este Software no tiene control sobre el equipo Cary 630 FTIR, pero se utiliza para realizar post-análisis de los espectros obtenidos, las integraciones que se realizan en este trabajo se llevan a cabo con este Software.

El espectrómetro dispone además de dos módulos que permiten realizar un análisis cualitativo (Figura 4.14 A) o uno cuantitativo (Figura 4.14 B):

- Reflectancia total atenuada (ATR) de cristal de diamante (Figura 4.14 A): para el análisis químico de líquidos, polvos, pastas y geles.
- DialPath (Figura 4.14 B): para el análisis químico rápido de líquidos en condiciones ambientales, con tres longitudes de trayectoria configuradas que permiten elegir la sensibilidad necesaria para el análisis.



Figura 4.14: Módulos de espectroscopía

Además del espectrómetro, se empleó una balanza analítica y dos micropipetas (100-1000 μ l y 10-100 μ l).

Procedimiento experimental

Para garantizar que en el biocombustible no hay restos de agua se le añade sulfato sódico y se centrifuga. Tras la centrifugación, se toma la fracción sobrenadante, libre de sulfato sódico anhidro, y se comienza la preparación de las muestras.

En el método cuantitativo, se prepara una disolución de 75 μl de muestra y 925 μl de disolvente. Se toma el valor del peso de los 75 μl de muestra para utilizarlo en los cálculos. El disolvente empleado es heptano ya que es capaz de disolver la muestra, no da señal en la zona de medida por estar exento de ésteres, y además es el que ha dado mejores resultados en trabajos previos (Fuentes, 2014). Debido a la toxicidad y volatilidad del heptano se empleó una máscara para la preparación de las disoluciones.

Las disoluciones se preparan en un vial con la ayuda de dos micropipetas, desechando las puntas entre cada toma.

Una vez preparadas las muestra se homogenizan. Se enciende el equipo, utilizando el módulo B, se abre el software en el ordenador y se carga el método, se utilizará el método de análisis *Beatriz 50 microns* obtenido en trabajos previos del grupo de investigación (Fuentes, 2014), cuyas condiciones se detallan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Condiciones del Método IR

Nombre del método	Beatriz 50 microns.
Tipo de método	Análisis de componentes.
Background	Establece un fondo al principio y lo reestablece cada 240 min.
Eje X	Número de onda (cm^{-1}).
Eje Y	Absorbancia.
Parámetros del instrumento	El instrumento recolecta los datos desde 4000 hasta 650.
Background Scans	8
Simple Scans	8
Resolución (cm^{-1})	4
Zero Fill Factor	Fill Factor 8
Phase Correction	Mertz
Apodization	Happ-Genzel
Force Method Gain	Verdadero Set to 220
Sampling Technology	DialPath

Seguidamente se limpia la celda con acetona, una vez que se limpia, el equipo crea un background, es decir, un fondo. Cuando se ha creado el fondo se puede proceder a pasar las muestras por el infrarrojo colocándolas con ayuda de una pipeta Pasteur. Cada muestra se pasa

por el IR un mínimo de 3 veces y en función de los valores que se obtengan, se pasarán o no más veces. Se debe limpiar la celda con acetona entre cada experiencia.

Por último se abre el software Resolution Pro que permite ver el resultado e integrar el área bajo la curva. El contenido en metil ésteres se localiza entre las longitudes de onda 1222 y 1148 cm^{-1} . En la Figura 4.15 se muestra el área a integrar delimitada con dos líneas verticales, y una línea base que une los puntos de corte entre las líneas verticales y el espectro.

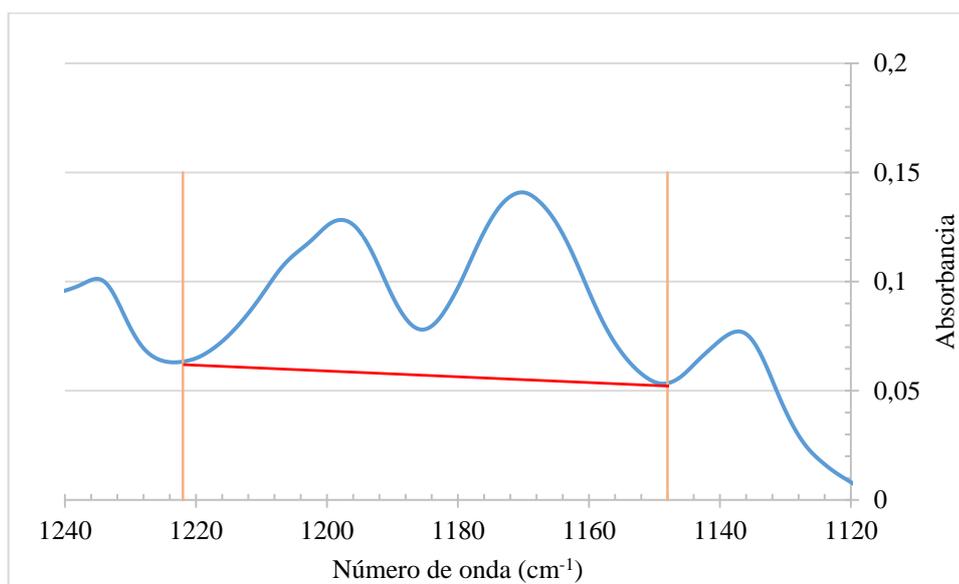


Figura 4.15: Integración del área

Finalmente se relaciona el área bajo la curva con la cantidad en peso de los FAME's en la muestra, a través de la ecuación [4.3], encontrada en trabajos previos del grupo de investigación (Fuentes, 2014):

$$W_b = 0,0173 \cdot AT + 0,0093 \quad r^2 = 0,999 \quad [4.3]$$

Donde W_b representa la masa en gramos de FAME's y AT el área bajo la curva.

Finalmente el contenido en FAME's en la muestra por IR se calcula según la ecuación [4.4]:

$$\% \text{ FAME's} = \frac{W_b}{\text{Masa real de Muestra}} \cdot 100 \quad [4.4]$$

En el análisis cualitativo no es necesario diluir las muestras, estas se pasan directamente por el equipo de forma similar que en el caso del análisis cuantitativo, pero utilizando el módulo correspondiente, es decir, se cambia el módulo al A, se limpia la celda con acetona, se establece el fondo con un background y se pasan las muestras por IR directamente con la ayuda de una pipeta Pasteur. En este caso solo es necesario pasar las muestras una sola vez y se obtiene el

espectro con todos sus picos característicos, al igual que en el caso anterior se debe limpiar la celda con acetona entre cada experiencia.

5. Resultados y discusión

En este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la posibilidad de obtener biocombustible a partir de semillas de tártago de tres especies plantadas en el Sur de la Isla de Tenerife. Se ha visto en primer lugar el rendimiento que dichas semillas presentan en la extracción de su aceite, así como su calidad, intentando hacer un análisis comparativo entre ellas.

Con objeto de sentar las bases de un estudio de variables en trabajos posteriores, y de proponer que cultivo sería más idóneo para utilizar sus semillas para obtener biodiesel, se ha llevado a cabo la obtención de biocombustible mediante la reacción de transesterificación de dicho aceite con metanol por catálisis homogénea básica. Para ello se han utilizado varias de las condiciones propuestas por la bibliografía con algunos de los aceites y posteriormente con la selección de condiciones elegida se ha realizado una comparación entre los tres aceites obtenidos en este trabajo.

5.1 Obtención de Aceite

Se ha obtenido aceite a partir de las tres especies de semillas de ricino comentadas en el Capítulo de Metodología cuyos tamaños oscilan entre 0,97 y 1,57 cm de longitud.

Del estudio bibliográfico realizado se ha seleccionado el n-hexano como solvente por sus parámetros específicos en cuanto a pureza y facilidad para la eliminación, tanto del aceite como de la torta (Sánchez y Huertas, 2012 y Dias et al., 2013). La extracción se llevó a cabo a la temperatura de reflujo durante cinco horas al igual que Sánchez y Huertas 2012, pero empleando una relación semillas (g)/n-hexano (ml) de 1/7,5, inferior a la utilizada por estos autores pero que había sido ensayada previamente por el grupo de investigación con mejores rendimientos.

Se han realizado seis extracciones siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.2.2 de esta Memoria y en la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos junto con el rendimiento en porcentaje de aceite extraído a partir de la semilla con cáscara calculado según la fórmula [5.1].

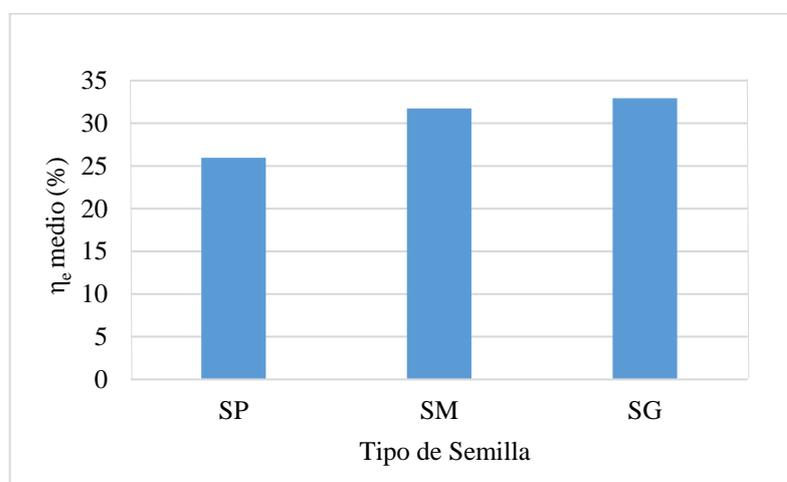
$$\eta_e = \frac{m_A(g)}{m_S(g)} \cdot 100 \quad [5.1]$$

donde m_A representa la masa de aceite extraído y m_S la masa de semilla utilizada.

Tabla 5.1: Rendimiento de extracción de aceite

Experimento	Semilla	m_s (g)	m_A (g)	η_e (%)
EXT 1	SP	200,10	54,80	27,39
EXT 2	SP	200,02	49,04	24,52
EXT 3	SM	200,17	57,37	28,66
EXT 4	SM	200,01	69,65	34,82
EXT 5	SG	200,22	66,44	33,18
EXT 6	SG	200,05	65,41	32,70

En la Figura 5.1 se muestra la variación del rendimiento medio de la extracción de aceite con el tamaño de las semillas.

**Figura 5.1: Comparación de rendimientos de extracción**

Se observa que el rendimiento de extracción de aceite es mayor cuanto mayor es el tamaño de las semillas siendo la diferencia más acusada entre la pequeña y la mediana. Esto puede deberse a la menor influencia de la cáscara en las semillas grandes ya que se encuentra en menor proporción y por tanto resulta más fácil la extracción.

5.1.1 Caracterización del aceite

La caracterización del aceite es un indicador de la calidad del mismo, ya que de sus propiedades dependerá en gran medida tanto, la facilidad de ocurrir las reacciones necesarias para obtener biocombustible a partir de ellas, como las propiedades del producto final obtenido.

Se han medido la viscosidad dinámica y la densidad a 40°C, así como el índice de acidez de los diferentes aceites obtenidos según los métodos descritos en el apartado 4.3 del Capítulo de Metodología, y los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.2 junto con los valores medios para cada tipo de semilla.

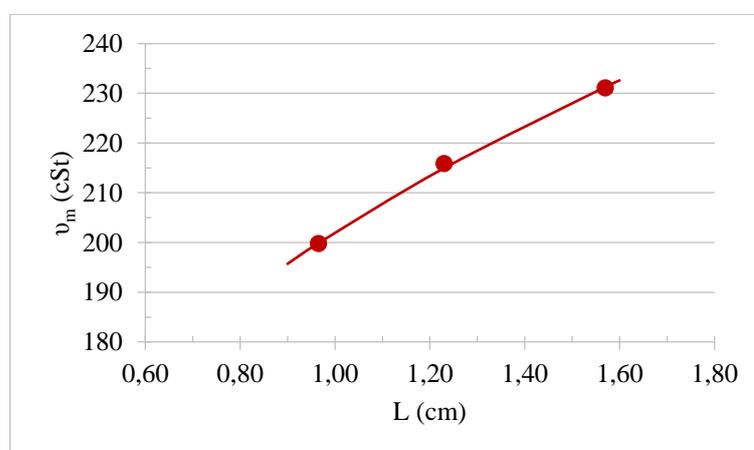
Tabla 5.2: Propiedades del aceite

Semilla	ρ 40°C (g/cm ³)	ρ_m 40°C (g/cm ³)	μ 40°C (cP)	μ_m a 40°C (cP)	I.A. (mg KOH/g)	I.A. _m (mg KOH/g)
SP	0,9365		178,0		1,14	
SP	0,9415	0,9390	197,2	187,6	0,99	1,07
SM	0,9368		187,4		0,85	
SM	0,9416	0,9392	218,3	202,9	0,85	0,85
SG	0,9416		214,7		0,62	
SG	0,9408	0,9412	220,2	217,5	0,85	0,74

En lo referente a la densidad apenas se aprecian variaciones entre los aceites de las distintas semillas. Si bien hay un ligero aumento a medida que aumenta el tamaño de la semilla, se puede considerar que todo el aceite obtenido presenta una densidad media a 40°C de $0,9398 \pm 0,0012$ g/cm³. En comparación con la bibliografía, Rodríguez et al. 2012 obtienen para sus semillas, valores de densidad a 40°C ligeramente inferiores, 0,933 g/cm³, pero una mayor densidad mejora el contenido térmico del aceite, lo que hace más idóneo el aceite encontrado en este trabajo.

La viscosidad dinámica, μ , al igual que la densidad, presenta un aumento con el tamaño de la semilla, pero en este caso es más pronunciado, y sus valores son muy superiores a los de la mayoría de los aceites vegetales comúnmente utilizados en la obtención de biodiesel que se encuentran en el intervalo aproximado de 20 a 60 cP, lo que hará más complicado los procesos de agitación de la reacción.

A partir de los datos de densidad y viscosidad dinámica a la misma temperatura se puede obtener la viscosidad cinemática, ν , según la ecuación [4.2] y en la Figura 5.2 se presentan los valores medios de dicho parámetro en función del tamaño de las semillas expresado por su longitud en centímetros.

**Figura 5.2: Variación de la viscosidad cinemática con el tamaño**

● Valor experimental — Tendencia

Se observa que la viscosidad cinemática del aceite aumenta a medida que aumenta el tamaño de la semilla de la que procede, relacionándose con la longitud según la ecuación:

$$v_m = 202 \cdot L^{0,3} \quad r^2 = 0,998 \quad [5.2]$$

donde la viscosidad cinemática está en cSt y la longitud en cm.

En cualquier caso los valores no presentan gran diferencia, siendo ésta de aproximadamente un 15%, encontrándose en el intervalo reportado en la bibliografía para una gran variedad de semillas de ricino 200-250 cSt (Sánchez y Huertas, 2012 y Rodríguez et al., 2012).

La acidez del aceite presenta un comportamiento inverso al de la viscosidad, es decir, disminuye cuando el tamaño de la semilla aumenta, oscilando sus valores medios entre 1,07 y 0,74 mg KOH/g aceite, que se presentan frente a la longitud de la semilla en la Figura 5.3.

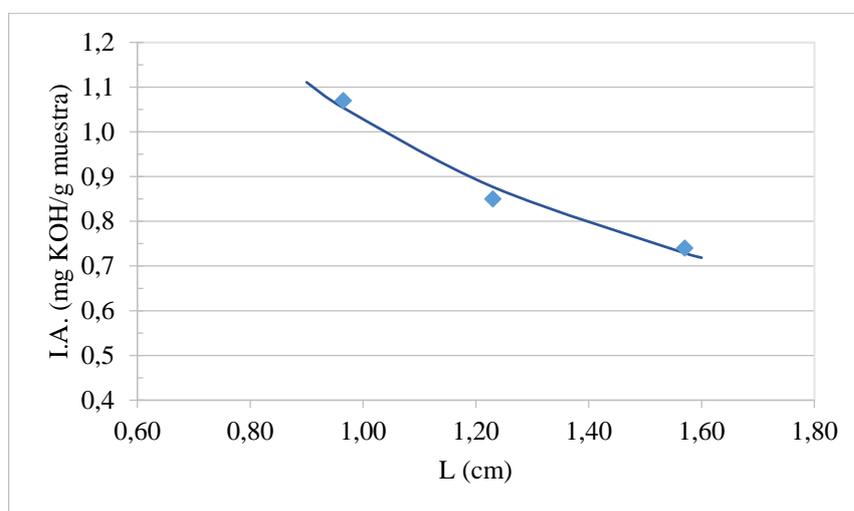


Figura 5.3: Variación del índice de acidez con el tamaño

◆ Valor experimental —Tendencia

De nuevo la acidez del aceite se puede correlacionar con la longitud de la semilla mediante una ecuación potencial según:

$$I.A._m = 1,03 \cdot L^{-0,76} \quad r^2 = 0,979 \quad [5.3]$$

Por tanto, la especie de la semilla influye de una manera más clara en la acidez del aceite extraída que en su densidad o viscosidad y los índices de acidez obtenidos son en general inferiores a los encontrados por Cabrales et al. 2011 para distintas especies de tártago 0,93-1,79 mg KOH/g. Sin embargo Sánchez y Huertas 2012 obtuvieron valores de 0,5 mg KOH/g de índice de acidez para otra especie por lo que se refuerza la idea de que la acidez del aceite extraído va ligada a la especie de la semilla utilizada, también de acuerdo con los resultados de Moretto y Fett 1998.

Además de las propiedades comentadas, se ha intentado ver si existe alguna diferencia en la composición del aceite de tártago respecto a otros aceites vegetales, y entre diferentes especies de ricino. Para ello se ha realizado un análisis por espectroscopia infrarroja tanto a los tres aceites obtenidos como a otros aceites vegetales, tal como se explicó en el apartado 4.3.

En la Figura 5.4 se presentan de forma consecutiva los espectros de los tres aceites obtenidos para poder realizar un análisis comparativo, observándose que no existen diferencias significativas entre ellos.

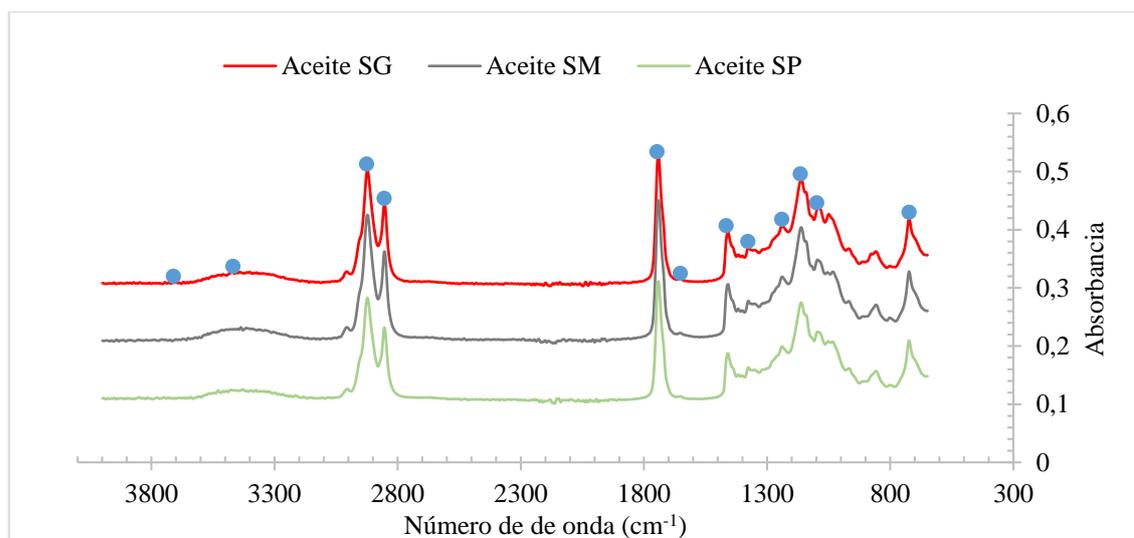


Figura 5.4: Espectro IR comparativo de los tres aceites

En la Tabla 5.3 se muestran los diferentes grupos funcionales presentes en el aceite y los números de onda a la que aparecen, al objeto de poder identificarlos en los espectros obtenidos como se muestra en la Figura 5.4 donde están señalados con un punto azul.

Tabla 5.3: Grupos funcionales presentes en la muestra

Número de onda (cm ⁻¹)	Absorbancia	Grupos funcionales
723,13	0,21	-C-H bend(CH ₂)
1097,95	0,23	-C-O stretch (alcohol)
1164,28	0,27	-C-O stretch (ácidos)
1239,46	0,20	-C-H bend (CH ₃)
1377,79	0,16	-C-H bend (CH ₃)
1465,32	0,19	C-H bend (CH ₂)
1652,02	0,11	-C=C stretch (alquenos) y -C=C(aromáticos)
1746,48	0,31	-C=O stretch(éster)
2854,28	0,23	-C-H stretch (CH ₂)
2925,38	0,28	-C-H stretch (CH ₂)
3468,05	0,12	-O-H(ácidos/alcohol)
3710,00	0,11	Agua

Pinto et al., 2013.

El espectro muestra la práctica ausencia de agua en el aceite, número de onda 3710 cm^{-1} , algo que será de gran importancia en la etapa de producción de biodiesel ya que aumenta el rendimiento y simplifica las etapas de purificación.

En la Figura 5.5 se muestran los espectros IR de varios aceites vegetales, observándose que no existen diferencias apreciables en los grupos funcionales que pueden ser detectados por infrarrojo entre el aceite de tártago y el resto de los aceites vegetales comúnmente utilizados en la obtención de biodiesel.

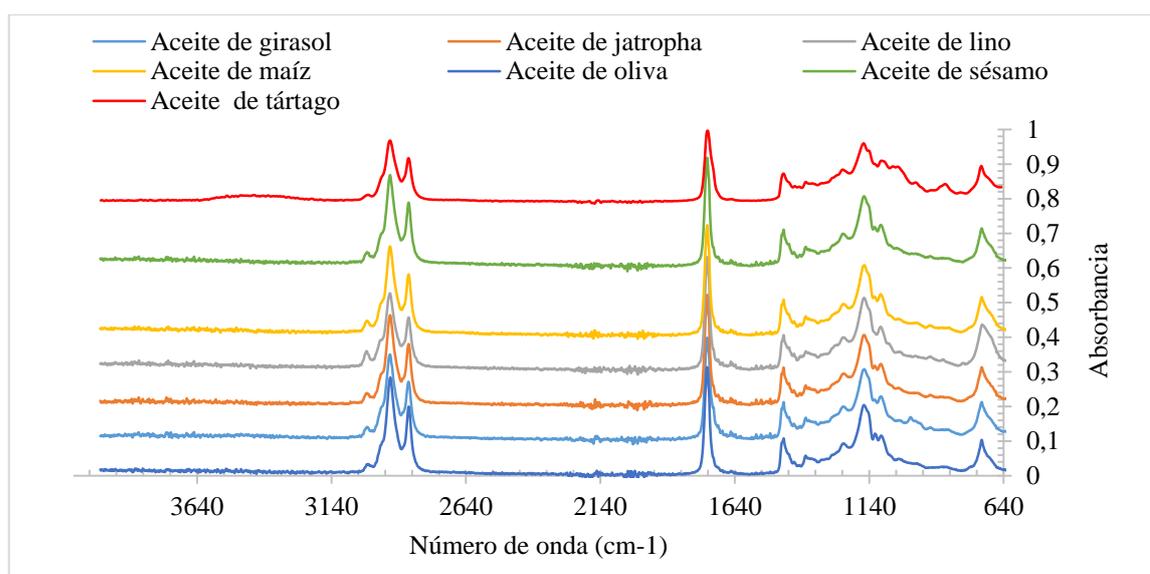


Figura 5.5: Espectros de diferentes aceites vegetales

Debido al poco tiempo disponible para la realización de un Trabajo Fin de Grado no se ha podido determinar la composición en ácidos grasos de los aceites, por lo que se ha realizado un estudio bibliográfico de la composición del aceite obtenido por diferentes autores, de distintas especies de ricino cultivadas en distintas condiciones. Así en la Tabla AII.1 del Anexo II se presenta el contenido en ácidos grasos que diferentes autores han encontrado para varios aceites de ricino.

Se encuentra que el ácido mayoritario es el ricinoleico, $C_{18:1}(OH)$, con un intervalo en su composición de 83 a 94%.

Se han calculado valores medios y desviación estándar de composición en ácidos grasos para las distintas especies de aceite de ricino y se presentan en la Tabla 5.4 junto con el contenido total de ácidos grasos saturados, monoinsaturados e insaturados.

Tabla 5.4: Composición media según diversas fuentes

Ácido graso	Media (%)	Desviación estándar
Mirístico	0,18	0,24
Dihidroestreárico	1,05	0,64
Palmítico	1,17	0,48
Esteárico	2,32	1,85
Total saturados	4,72	-
Oleico	5,89	1,55
Linoleico	3,87	1,50
Linolénico	0,65	0,38
Ricinoleico	86,75	3,75
Gadoleico	0,30	-
Total monoinsaturados	92,94	-
Total insaturados	97,46	-

En general respecto a los ácidos grasos saturados, el ácido mirístico presenta un contenido despreciable en todos los aceites de ricino reportados, frente a los demás ácidos grasos saturados, presentando mayor proporción el esteárico. El aceite de ricino en la mayoría de las especies tiene un bajo contenido en ácidos saturados, con una media de 4,72%, presentando mayoritariamente ácidos monoinsaturados, 92,94%, puesto que los poliinsaturados solo representan un 4,52%. El ácido monoinsaturado presente en mayor proporción, como ya se comentó, es el ricinoleico con un 86,75% de composición media, seguido del oleico con un 5,89%.

Por tanto, se puede aceptar que los aceites obtenidos de las diferentes semillas utilizadas en este trabajo presentan aproximadamente la misma composición suponiendo que es el valor medio presentado en la Tabla 5.4.

5.2 Obtención de biodiesel

El aceite extraído de las tres especies ha sido utilizado para obtener biodiesel, al tener una composición sus triglicéridos que justifica su utilización. Además, como ya se ha comentado, la presencia del radical $-OH$ del ácido ricinoleico, aumenta la solubilidad en alcohol del aceite lo que mejorará el contacto entre los reactivos de la reacción de transesterificación, aunque su viscosidad es mayor que la de la mayoría de los aceites utilizados para obtener biodiesel lo que hará necesaria una mayor potencia de agitación.

El estudio se ha llevado a cabo en dos partes, en la primera se han utilizados condiciones de reacción encontradas en la bibliografía para este proceso y en la segunda se ha estudiado la influencia del tipo de semillas partiendo de los resultados obtenidos en el apartado anterior.

5.2.1 Estudios preliminares

Se ha utilizado la reacción de transesterificación del aceite con metanol mediante catálisis homogénea básica en diferentes condiciones.

Del estudio bibliográfico realizado se han seleccionado unas condiciones de reacción de 65°C de temperatura, una relación molar metanol/aceite de 19/1, tiempo de reacción de dos horas y 0,5% de catalizador, en este caso hidróxido sódico. Todo ello para realizar un estudio previo del sistema de reacción con el aceite procedente de las semillas medianas.

Los resultados obtenidos respecto al rendimiento y las propiedades del biocombustible obtenido, que corresponde al experimento BP1, se presentan en la Tabla 5.5, donde las condiciones de los experimento se encuentran en la Tabla 4.4 del Capítulo de Metodología.

Tabla 5.5: Propiedades y rendimiento de los biocombustibles Experimentos previos

Experimento	η_B (%)	ρ 15°C (g/cm ³)	ν 40°C (cSt)	I.A. (mg KOH/g)	FAME's (%)
BP1	51,4	0,9257	12,8	0,97	81,9
BPD1	12,0	-	-	-	82,1
BPD2	18,0	-	-	-	81,8
BP2	70,7	0,9289	12,7	2,34	71,4

En ella se observa que todos los parámetros analizados, densidad, viscosidad cinemática e índice de acidez, están dentro del rango que se encuentra en la bibliografía, con valores que están fuera de los establecidos por la norma UNE EN 14214 de la comercialización del biodiesel.

El contenido en metilésteres del producto final se ha determinado por espectroscopia infrarroja según se comentó en el Capítulo de Metodología. Una comprobación cualitativa de que existe conversión a metilésteres durante la reacción puede realizarse comparando los espectros obtenidos de muestras de aceite y del biocombustible final obtenido. Esta comparación se muestra en la Figura 5.6.

Analizando la gráfica, se observa que existen picos comunes entre el aceite y el biocombustible: una banda en torno a 2980 cm⁻¹ y 2850 cm⁻¹ que se corresponde con el enlace C-H tanto del -CH₂ como del -CH₃, el pico de 1750 que se corresponde con el doble enlace C=O y el pico de 3468 cm⁻¹ que se corresponde con el grupo -OH del ácido ricinoleico y el -OH del ricinoleato de metilo.

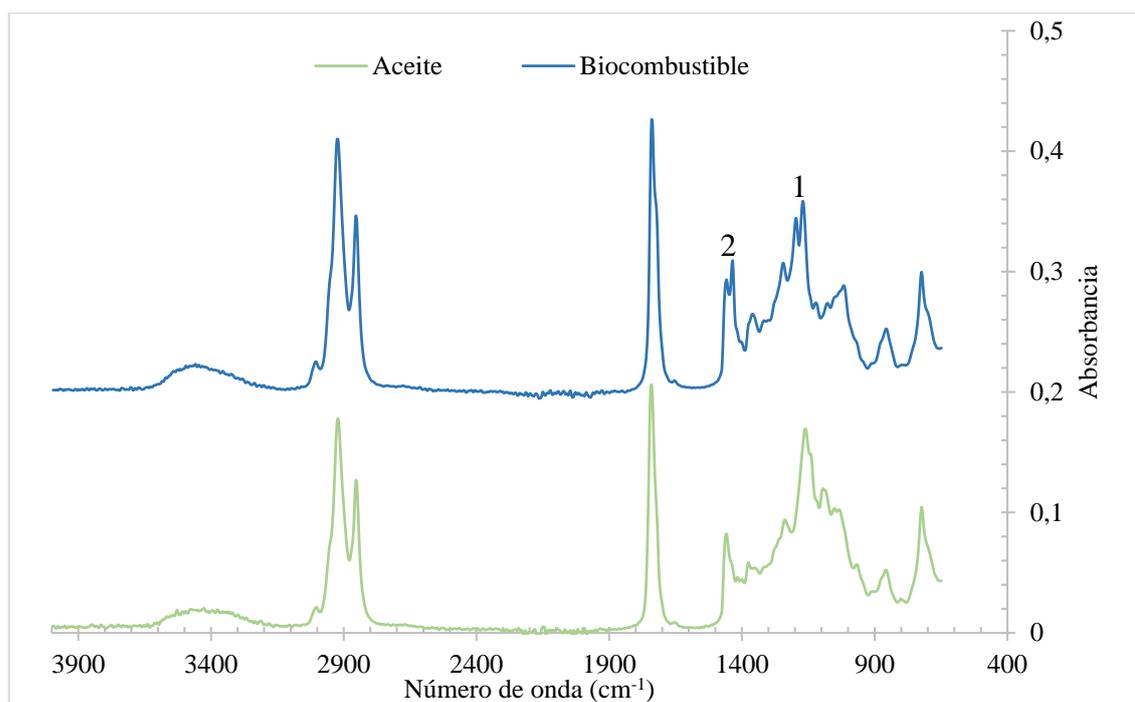


Figura 5.6: Espectros de aceite y biocombustible del experimento BP1

Para el biocombustible los espectros muestran la aparición de dos dobletes, a 1200 cm^{-1} (marcado por 1) y a 1445 cm^{-1} (marcado por 2), que no aparecen en el aceite y que son característicos de los grupos metilésteres. Por tanto durante la reacción de transesterificación se han formado FAME's, pero este método solo permite determinar su existencia pero no su cantidad. La determinación cuantitativa se lleva a cabo según se detalló en el apartado 4.3 del Capítulo de Metodología, y para este biocombustible se obtiene un 81,9% en FAME's, inferior al mínimo establecido por la norma UNE EN 14214 de 96,5%.

Este experimento constató la dificultad de separación de la fase de glicerina por la afinidad de ésta con el producto de reacción, debido a la presencia del grupo -OH del ácido ricinoleico lo que da lugar a un bajo rendimiento del proceso de producción de biodiesel, $\approx 51\%$, definido como:

$$\eta_B = \frac{m_B}{m_A} \cdot 100 \quad [5.4]$$

donde m_B representa la masa de biodiesel obtenido y m_A la cantidad de aceite utilizado en la reacción.

La bibliografía ofrece dos posibilidades de mejora del rendimiento del proceso, un tratamiento de desgomado del aceite previo a la reacción de transesterificación (AL-Harbawy y AL-Mallah, 2014; Sánchez y Huertas, 2012), o bien añadir glicerina al producto final para facilitar su separación (García-Cota et al., 2009).

Como ya se comentó en el Capítulo de Metodología se han realizado dos procesos de desgomado del aceite procedente de semillas grandes, uno con hidróxido sódico y cloruro sódico (AL-Harbawy y AL-Mallah, 2014) y el otro solo con cloruro sódico (Sánchez y Huertas, 2012). El aceite resultante se ha utilizado en la reacción de transesterificación homogénea básica en las mismas condiciones que el experimento anterior, Tabla 4.4, identificando los experimentos por BPD1 y BPD2. Los resultados de rendimiento de las reacciones y propiedades del biocombustible obtenido se muestran en la Tabla 5.5.

Se observa que el contenido en FAME's de los productos finales, 82,1 y 81,8%, es prácticamente igual en las dos reacciones, con un valor medio de 81,9%, coincidente con el obtenido en el experimento anterior con el aceite sin desgomar. Ahora bien, los rendimientos del proceso son sensiblemente inferiores 12,0% y 18,0%, probablemente debido a las pérdidas de aceite durante el proceso de desgomado.

Por tanto, el desgomado del aceite no parece añadir ninguna ventaja al proceso por lo que se decidió probar la segunda opción, añadir glicerina al producto final de reacción. Para ello se realizó un experimento con la misma relación molar metanol/aceite y tiempo de reacción que los anteriores, pero a una temperatura de 40°C y 0,85% de hidróxido sódico como catalizador, ya que estas eran otras condiciones que algunos autores como Chalita et al. 2007, dan como óptimas cuando se utiliza aceite de tártago en la reacción de transesterificación y en este caso se añade glicerina en el momento de separación de fases del producto de reacción.

Los resultados se encuentran en la Tabla 5.5, experimento BP2, y en ellos se observa que los valores de viscosidad y densidad son los mismos que se han encontrado en el experimento a mayor temperatura, 12,7 cSt y 0,9289 g/cm³, mientras que el rendimiento en biocombustible del proceso aumenta a un 70,7%, lo que demuestra la mejor separación de fases debido a la adicción de glicerina. Esta mejora del rendimiento no va acompañada en una mejora de la calidad del biocombustible, ya que su acidez, 2,34 mg KOH/g biocombustible, es muy superior a la anterior y además está muy por encima del límite establecido por la Norma UNE En 14104 y además la concentración de metilésteres disminuye con relación al experimento a mayor temperatura, BP1, alejándose aún más del mínimo establecido por la Norma. Por lo que las condiciones del experimento BP1 son las que dan lugar a mejores resultados.

Para comprobar la buena separación de las fases biocombustible y glicerina en el producto final en la Figura 5.7 se presentan los espectros de IR tanto del biocombustible como de la fase glicerina y de la glicerina comercial.

Se puede observar que el espectro de la fase glicerina coincide con el de la glicerina comercial mostrando todos los picos característicos de este alcohol y no aparecen ninguno de los dobletes correspondientes a los ésteres del biocombustible, mientras que en la fase de biocombustible

no se detectan los picos correspondientes a la glicerina a pesar de haber añadido ésta en la etapa final del proceso, lo que demuestra la buena separación de las fases.

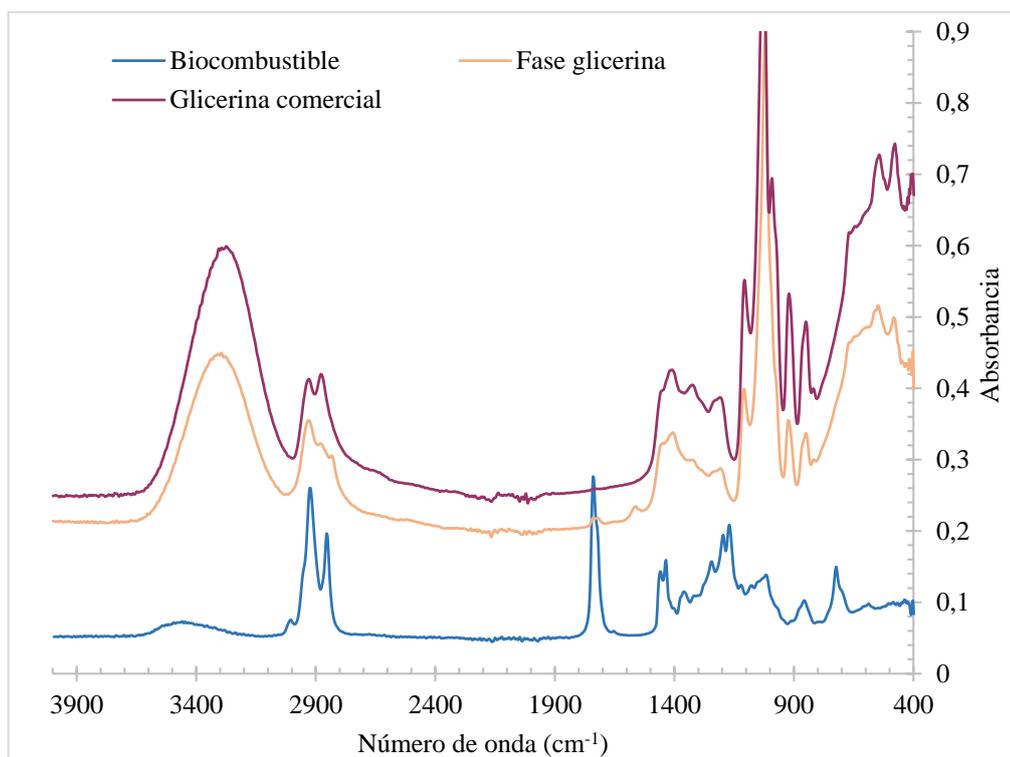


Figura 5.7: Análisis del biocombustible y de la fase glicerina. Experimento BP2

Por tanto, para realizar el estudio de la influencia de la especie de tártago en la obtención de biocombustible, se han seleccionado las condiciones de reacción de una temperatura de 65°C, con una relación molar metanol/aceite 19/1, una concentración de catalizador de 0,5% en hidróxido sódico y dos horas de tiempo de reacción. Además se ha optado por la adición de glicerina al producto de reacción para mejorar la separación de fases.

5.2.2 Influencia de la especie del tártago

El estudio de la influencia de la especie del tártago en la obtención de biocombustible se ha realizado en las condiciones encontradas en el estudio previo (experimentos BSP1, BSM1 y BSG1) y además a 60°C con una relación molar de metanol/aceite de 19/1, una concentración de catalizador de 1% en hidróxido sódico y durante dos horas (experimentos BSP1, BSM2 y BSG2). Estas segundas condiciones se han seleccionado para comprobar si la reacción se produce con la misma conversión o superior a temperaturas inferiores, ya que esto sería un ahorro energético importante. Para compensar el efecto de la disminución de temperatura se ha aumentado la concentración de catalizador a un 1%. Análogamente a la serie anterior se ha optado por la adición de glicerina al producto de reacción para facilitar la separación.

Las seis reacciones mencionadas se identifican en la Tabla 4.4 del Capítulo de Metodología y en la Tabla 5.6 se presentan los resultados obtenidos respecto al rendimiento de la reacción y las propiedades del biocombustible final.

**Tabla 5.6: Propiedades y rendimiento de los biocombustibles
Influencia de la especie de Tártago**

Experimento	η_B (%)	ρ 15°C (g/cm ³)	v a 40°C (cSt)	I.A. (mg KOH/g)	FAME's (%)
BSP1	64,6	0,9199	12,6	0,00	85,2
BSM1	57,9	0,9199	12,7	0,07	86,9
BSG1	68,6	0,9204	12,8	0,54	85,8
BSP2	71,8	0,9189	12,6	1,53	85,2
BSM2	63,4	0,9207	12,6	1,48	86,3
BSG2	62,5	0,9208	12,6	1,96	85,0

En la Figura 5.8 se muestra la variación del rendimiento de las reacciones realizadas en las diferentes condiciones con el tamaño de las semillas representadas por su longitud.

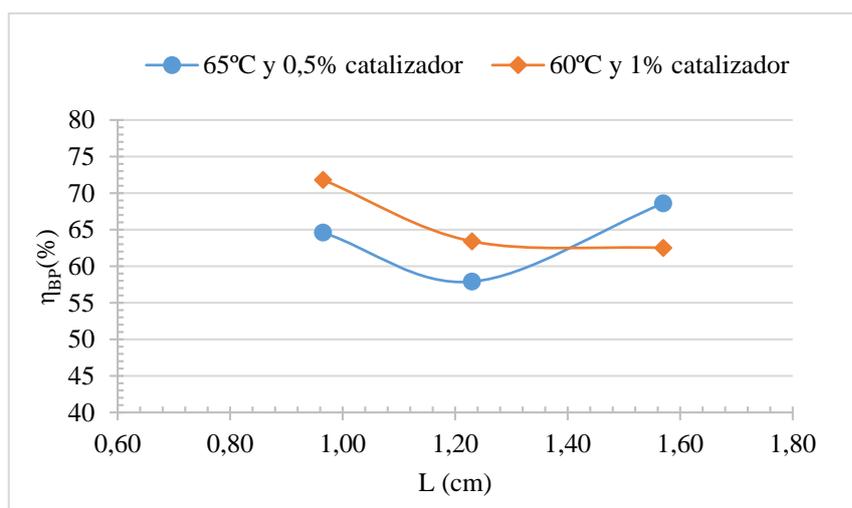


Figura 5.8: Variación del rendimiento de reacción con la longitud de la semilla

En general los rendimientos para estas especies son bajos cuando se comparan con los datos de la bibliografía. Así, en condiciones similares Chalita et al. 2007 obtuvieron rendimientos del 97%.

En los experimentos a mayor temperatura el rendimiento de obtención de biocombustible disminuye a medida que aumenta el tamaño de la semilla solo entre la pequeña y la mediana, mientras que entre ésta y la grande se observa un aumento de su valor dando lugar al máximo obtenido de un 68,6%. El descenso de rendimientos entre las semillas de 0,97 cm de longitud y las de 1,23 cm es de un 10%, mientras que el aumento entre ésta última y la de 1,57cm es de un

16%. La semilla de mayor tamaño da rendimientos superiores incluso a los de la más pequeña, con un aumento del 6% respecto a esta.

En los experimentos a menor temperatura el rendimiento disminuye a medida que aumenta el tamaño de la semilla, aunque el efecto es mucho menor entre las medianas y las grandes. Así, se aprecia una bajada de rendimiento de un 12% al aumentar la longitud de las semillas de 0,97 a 1,23 cm y solo de un 1% al aumentar el tamaño de 1,23 a 1,57 cm.

En general se observa una disminución del rendimiento cuando se aumenta la temperatura de reacción, probablemente debido a la disminución de la concentración del catalizador. Solo se encuentra el efecto contrario para las semillas de mayor tamaño.

Calidad del biocombustible

Cuando se analiza la calidad del biocombustible obtenido los resultados se muestran en la Tabla 5.6. Se observa que la densidad y la viscosidad cinemática del biocombustible se ven poco afectadas por la especie de las semillas o las condiciones de reacción, presentando valores medios de $0,9201 \pm 0,0007 \text{ g/cm}^3$ y $12,7 \pm 0,1 \text{ cSt}$ respectivamente.

Los valores de la densidad se encuentran dentro del rango reportado por la bibliografía desde $0,920 \text{ g/cm}^3$ (Chasig, 2012) a $0,9279 \text{ g/cm}^3$ (Conceição et al., 2005). En lo que respecta a la viscosidad cinemática a 40°C sus valores, $\approx 12,6 \text{ cSt}$, son inferiores a los encontrados en la bibliografía entre 13,34 y 20,02 cSt por Cvengros et al. 2006 y Ramezani et al. 2010, lo que indica que es un biocombustible de mejor calidad, pero que aún no cumple la Norma de comercialización del Biodiesel.

Una idea de la conversión de la reacción se puede obtener comprobando cuánto ha disminuido la viscosidad del aceite de partida y esta comparación se muestra en la Figura 5.9.

En ella se presenta las viscosidades del aceite y el biocombustible obtenido a partir de ellas y se observa una disminución significativa para todos los aceites, independientemente de la especie de la semilla de la que proceden, llegando a ser de hasta un 94,5%, aunque en el peor de los casos ya es una reducción elevada, un 93,6%. Por tanto la reacción ha tenido lugar con una alta conversión.

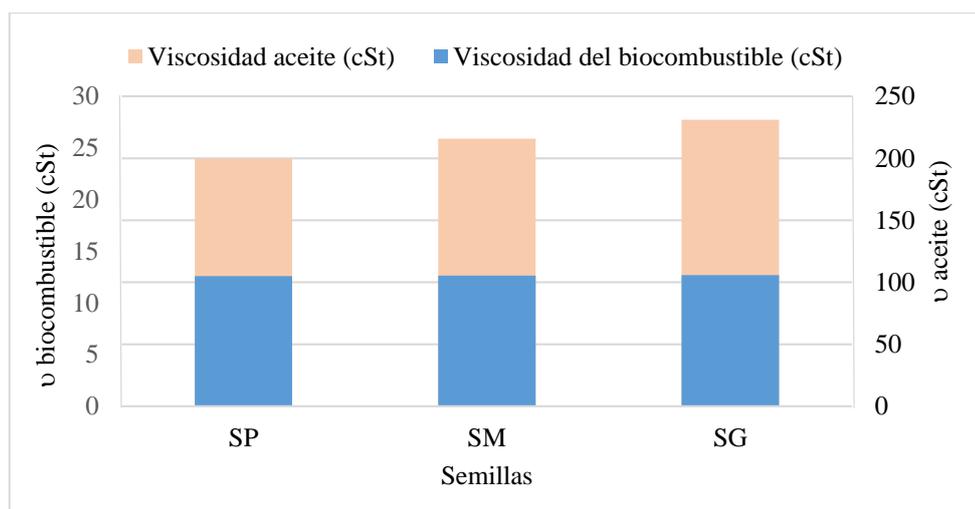


Figura 5.9: Diferencias entre la viscosidad del aceite y la del biocombustible

Otra de las propiedades importantes en lo referente a la calidad del biodiesel es su composición en metilésteres y como ya se ha comentado, ésta se puede analizar de forma cualitativa a partir de sus espectros IR. Con objeto de comprobar si existe alguna diferencia cualitativa entre los seis biocombustibles obtenidos, en la Figura 5.10 se muestran juntos sus espectros IR.

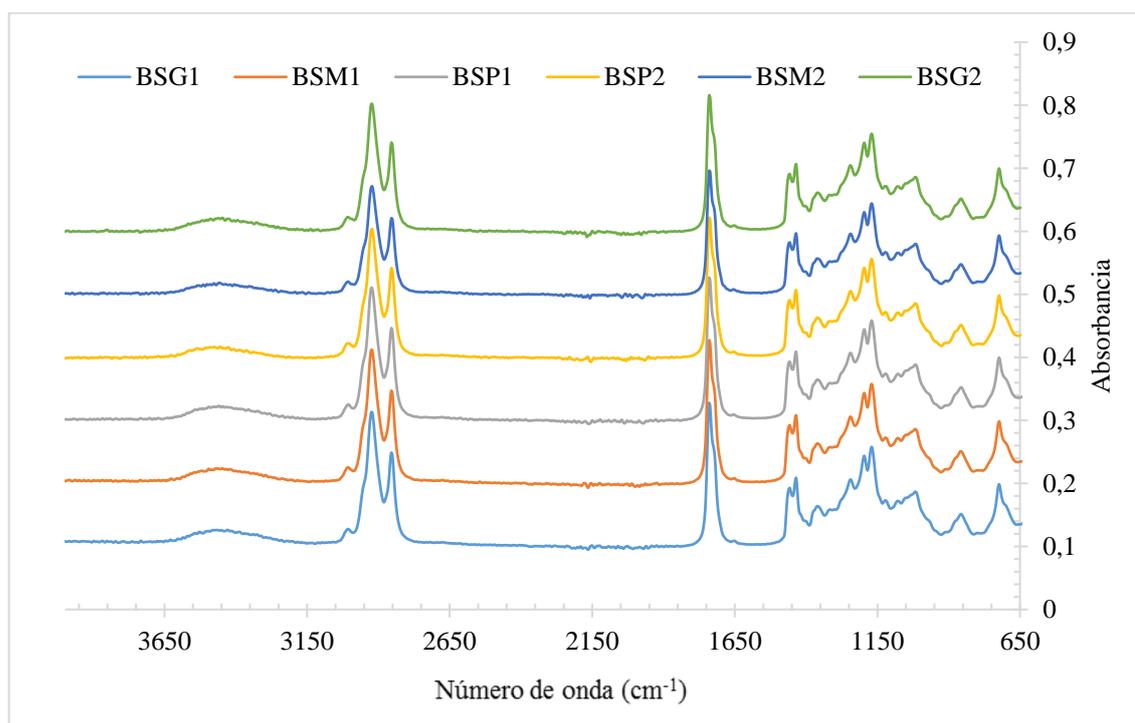


Figura 5.10: Espectros IR de los diferentes biocombustibles

No se encuentra ninguna diferencia significativa entre los espectros, observándose los dobletes indicativos de la presencia del biodiesel en todos ellos, así como la ausencia de los picos característicos de la glicerina lo que indica una buena separación de fases.

El análisis cuantitativo se ha realizado según el procedimiento mostrado en el apartado 4.3 y en la Tabla 5.6 se muestran los porcentajes de FAME's en los biocombustibles obtenidos para cada

uno de los experimentos, encontrándose todos los datos de los análisis en la Tabla AIII.2 del Anexo III. Esta concentración de FAME's se presenta en la Figura 5.11 en función del tamaño de la semilla representado por su longitud.

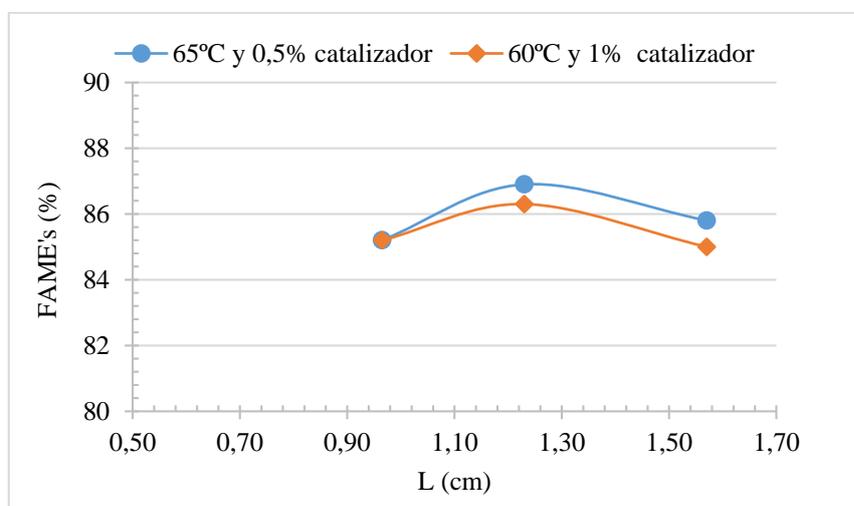


Figura 5.11: Variación de la composición de FAME's

Para las dos condiciones de reacción, el porcentaje en FAME's en los biocombustibles obtenidos presentan el mismo comportamiento relativo a su longitud: un aumento de la concentración de FAME's al aumentar la longitud de 0,97 a 1,23 cm, que disminuye al aumentar el tamaño a 1,57 cm. Esta disminución es ligeramente menos acusada en los experimentos a mayor temperatura, pero la concentración en metilésteres en el biocombustible cuando se utiliza la semilla mayor es superior a cuando se utiliza la más pequeña. Las condiciones de reacción a 65°C y 0,5% de catalizador dan lugar a biocombustibles con una mayor concentración de FAME's excepto para los procedentes de la semilla más pequeña que presentan la misma calidad respecto a este parámetro.

Los porcentajes de metiléster encontrados, aunque están por debajo del mínimo permitido por la Norma UNE EN 14214, son relativamente altos, 85,0-86,9%, cuando se comparan con los encontrados en la bibliografía entre 48,7%-83,8% (Dias et al., 2013).

Por tanto, desde el punto de vista de la concentración en FAME's las condiciones de reacción idóneas son 65°C de temperatura y 0,5% de catalizador, con mejor calidad para el biocombustible obtenido del aceite procedente de la semilla mediana.

En la Figura 5.12 se presentan los valores del índice de acidez de los diferentes biocombustibles en función de la longitud de la semilla de procedencia del aceite, donde la línea de puntos representa el límite máximo de acidez permitido por la Norma de comercialización del Biodiesel.

En los experimentos a mayor temperatura la acidez del producto final aumenta cuando lo hace la longitud de las semillas de las que procede, con una mayor influencia para las semillas de mayor tamaño y prácticamente todos iguales o menores al máximo permitido por la Norma UNE, 0,5 mg KOH /g biodiesel.

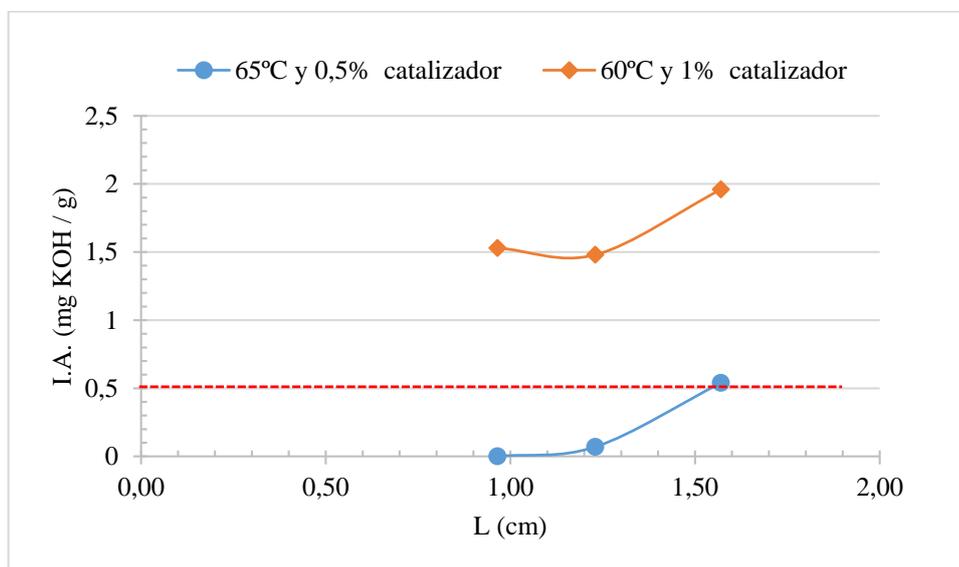


Figura 5.12: Variación del índice de acidez

En los experimentos a menor temperatura se observa un mínimo de acidez para el biocombustible procedente de la semilla intermedia, y el máximo lo da el de las semillas mayores. El intervalo de índice de acidez es de 1,53-1,96 (mg KOH/g), valores que están todos por encima del máximo permitido por la Norma.

En la bibliografía se reportan valores de índice de acidez entre 0,92-1,87 mg KOH /g (Dias et al., 2013) que si se comparan con los de este trabajo, se observa que prácticamente en todos los casos, los biocombustibles obtenidos presentan un índice de acidez que no supera el valor superior de ese intervalo, pero si existen biocombustibles con valores inferiores al mínimo.

Por tanto, en todos los casos los biocombustibles obtenidos a menor temperatura y mayor concentración de catalizador presentan una acidez excesiva, mientras que los obtenidos a mayor temperatura y menor concentración de catalizador presentan una acidez dentro del valor permitido por la norma.

Posibilidad de la obtención de biocombustible a partir de semillas de tártago

Del estudio realizado se evidencia la posibilidad de obtener biodiesel a partir de las semillas de tártago realizando un estudio detallado de las condiciones de extracción y reacción que permitan mejorar el rendimiento y la calidad del producto final

Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, se puede proponer como mejores condiciones de reacción, de las dos propuestas, la que utiliza un 0,5% de catalizador y 65°C de temperatura, ya que da lugar a biocombustibles dentro de la Norma UNE de comercialización de Biodiesel respecto a la acidez y la concentración en FAME's es superior para todos los aceites utilizados. El único parámetro que presenta mejores valores en las reacciones a menor temperatura es el rendimiento en biodiesel aunque las diferencias solo son, en el peor de los casos, de un 10%.

Para intentar mejorar este rendimiento sería interesante variar la relación de glicerina que se añade en el proceso de separación de fases para descartar que este bajo rendimiento sea debido a dicho proceso.

Otra variable de reacción que no se ha modificado en este trabajo ha sido la relación molar metanol/aceite, que puede influir no solo en la velocidad de la reacción, sino también en la mayor o menor facilidad de agitación y por tanto en la mayor o menor influencia de las resistencias difusionales en la reacción. Por tanto, se propone realizar un estudio a diferentes relaciones molares manteniendo constante el resto de las variables encontradas como idóneas en este trabajo.

El rendimiento global del proceso, η_{BG} , desde la semilla al biocombustible es decir, teniendo en cuenta el proceso de extracción, se puede definir como la relación del biocombustible obtenido a la cantidad de semilla utilizada, según:

$$\eta_{BG} = \frac{m_B}{m_S} \cdot 100 = \eta_B \cdot \eta_e \cdot 100 \quad [5.5]$$

Los resultados obtenidos para este rendimiento en los experimentos realizados en las condiciones de reacción seleccionadas se presentan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7: Rendimiento global del proceso

Experimento	η_{BG} (%)
BSP1	16,8
BSM1	18,4
BSG1	22,6

En ella se observa un ligero incremento del rendimiento global a medida que aumenta el tamaño de la semilla, aunque todos ellos son bajos, debido al pobre rendimiento del proceso de extracción, por lo que se propone realizar un estudio de las variables que influyen en este proceso, como cantidad y molienda de la semilla y la relación semilla/disolvente.

Desde el punto de vista del tipo de semillas, si se desea orientar sobre cuál de dichas especies parece más adecuado plantar si se quiere utilizar la semilla del tártago para obtener biocombustible, de este estudio preliminar parece desprenderse que la mejor es la especie de tamaño mediano, la cual debería identificarse desde el punto de vista botánico. Esta selección se debe a que la semilla de menor tamaño presenta los peores valores en todos los parámetros de los productos obtenidos y aunque la mayor da lugar a rendimientos ligeramente superiores, la acidez del producto final obtenido es muy alta.

Evidentemente, este es solo un estudio preliminar para orientar la futura investigación detallada de variables de los procesos de extracción y reacción con objeto de poder diseñar los equipos necesarios en una planta de proceso de Biodiesel a partir de las semillas de tártago cuyo esquema se presenta en la Figura 5.13.

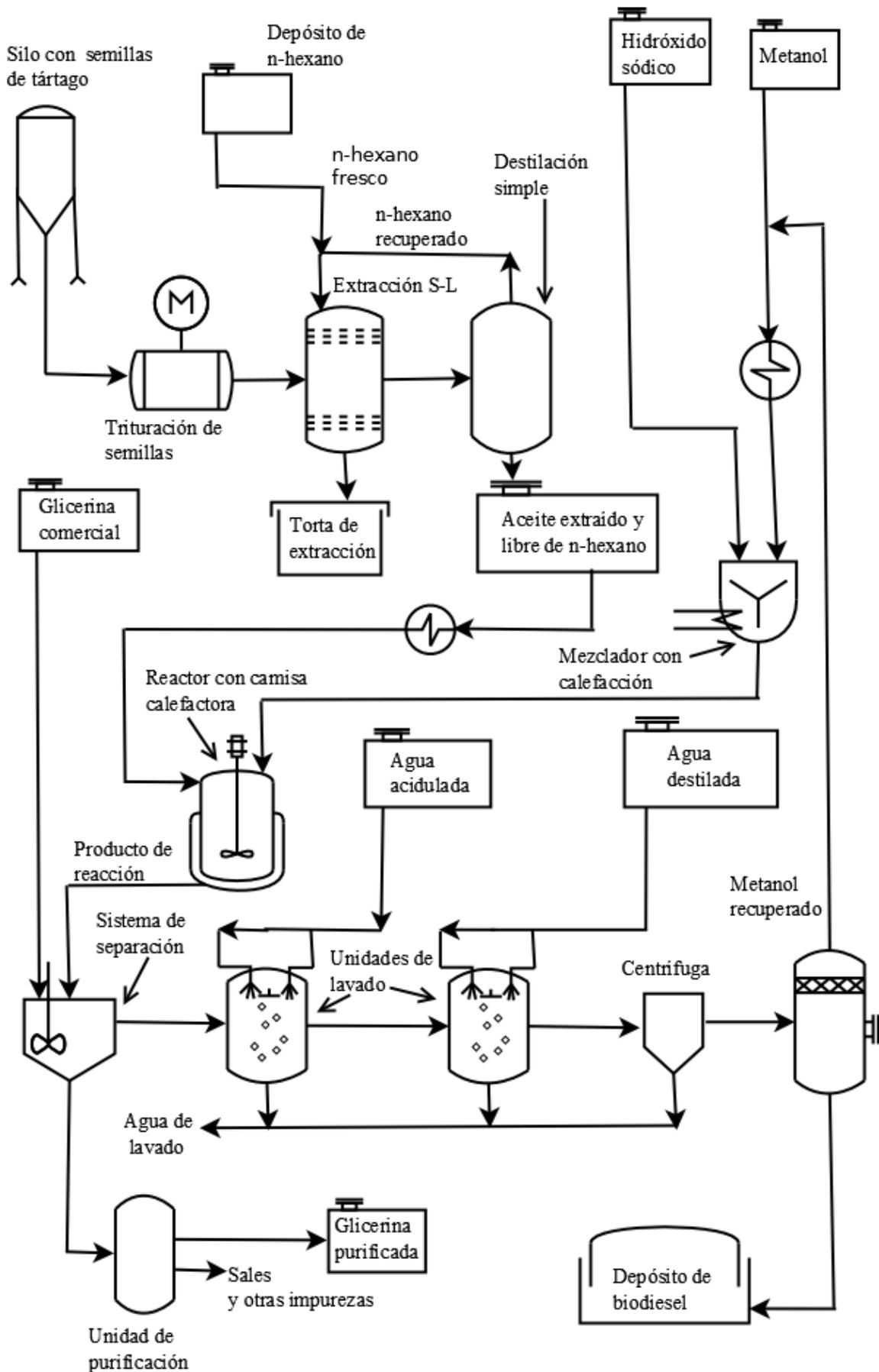


Figura 5.13: Proceso de obtención de biodiesel a partir de semillas de tártago

6. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

Las conclusiones extraídas del presente Trabajo Fin de Grado son:

1. Las tres especies de semillas de tártago se han caracterizado geométricamente, obteniéndose longitudes de 0,97, 1,23 y 1,57 cm y diámetros equivalentes respecto al volumen de 0,63, 0,99 y 1,43 cm.

2. Cuando se realiza la extracción del aceite, usando n-hexano como disolvente con una relación 7,5 ml n-hexano/g semilla durante 5 horas, los rendimientos de la extracción del aceite de las tres especies de semillas está comprendido entre 25 y 35%, presentando mayor rendimiento cuanto mayor es el tamaño de las semillas.

3. El aceite obtenido presenta una viscosidad dinámica elevada, en el intervalo de 187,6 a 217,5 cP, variando la cinemática en cSt con la longitud de la semilla en cm según la ecuación:

$$v_m = 202 \cdot L^{0,3} \quad r^2 = 0,998$$

4. El índice de acidez es mayor cuanto menor es el tamaño de las semillas según la ecuación:

$$I. A_m = 1,03 \cdot L^{-0,76} \quad r^2 = 0,979$$

alcanzando un valor máximo de 1,14 mg KOH/g de aceite, lo cual es una característica favorable ya que valores bajos evitan tener que realizar la reacción de transesterificación en dos etapas.

5. Los diferentes espectros IR de los aceites extraídos presentan los picos característicos de los aceites vegetales comúnmente utilizados en la obtención de biocombustibles, con la diferencia de una alta proporción de ácido ricinoleico.

6. La composición del aceite la hace idónea para ser utilizada en la reacción de transesterificación homogénea con metanol utilizando NaOH como catalizador. La separación de las fases biocombustible/glicerina del producto final es difícil debido a la presencia del grupo -OH en el ácido ricinoleico.

7. Los procesos de desgomado no han sido los adecuados para la correcta separación de fases ya que dan lugar a rendimientos bajos.

8. La adición de glicerina comercial al producto de reacción en un 0,5% respecto a la masa inicial de aceite da lugar a una buena separación de las fases.

9. De las condiciones estudiadas en este trabajo, las que dan lugar a mayores concentraciones de metilésteres, 86,9%, y menor acidez en el producto final, $\leq 0,59$ mg KOH/g, son: 65°C de temperatura, 2 horas de tiempo de reacción, relación molar metanol/aceite de 19/1 y un 0,5% de hidróxido sódico como catalizador. Aunque el rendimiento de la reacción es un 10% más bajo.

10. Los biocombustibles obtenidos en estas condiciones se encuentran dentro de la Norma UNE EN 14214 de comercialización de Biodiesel respecto a la acidez, pero no de concentración en FAME's, siendo el aceite de las semillas medianas las que dan lugar al mayor porcentaje en metilésteres.

11. No se aprecian grandes diferencias ni en la densidad ni en la viscosidad cinemática de los distintos biocombustibles obtenidos.

12. La semilla de menor tamaño presenta los peores valores en todos los parámetros de los productos obtenidos y aunque la mayor da lugar a rendimientos ligeramente superiores, la acidez del producto final obtenido es muy alta.

13. Como resultado preliminar se puede indicar que la mejor especie es la de tamaño mediano, la cual debería identificarse desde el punto de vista botánico.

14. Del estudio realizado se evidencia la posibilidad de obtener biodiesel a partir de las semillas de tártago realizando un estudio detallado de las condiciones de extracción y reacción que permitan mejorar el rendimiento y la calidad del producto final.

Recomendaciones

Ante los resultados obtenidos en esta investigación, se proponen las siguientes recomendaciones:

1. Intentar identificar las especies de tártago utilizadas en el estudio.
2. Se propone realizar pruebas combinando extracción mecánica y química con el fin de mejorar el rendimiento de la extracción del aceite y reducir los tiempos de extracción.
3. Realizar un estudio de las variables que influyen en el proceso de extracción de aceite, como la molienda de la semilla y la relación semilla/disolvente.
4. Realizar un estudio de la composición de triglicéridos de los aceites de tártago obtenidos para poder determinar una posible influencia de la composición de éstos sobre el proceso de obtención de biocombustible.

5. Para intentar mejorar el rendimiento del proceso de obtención de biocombustible, sería interesante variar la relación de glicerina que se añade en el proceso de separación de fases para mejorar la separación.
6. Realizar un estudio de la influencia de la relación molar metanol/aceite en la reacción de transesterificación de los diferentes aceites, manteniendo constante el resto de las variables encontradas como idóneas en este trabajo.

Conclusions

The conclusions of this Final Year Project are the following:

1. The three species of castor seeds have been characterized geometrically, obtaining lengths of 0.97 cm, 1.23 cm and 1.57 cm and equivalent diameters based on the volume of 0.63 cm, 0.99 cm and 1.43 cm.
2. When the oil is extracted, using n-hexane as the solvent with a ratio of 7.5 ml n-hexane/g seed for 5 hours, the yield of the extraction of oil for the three species of seeds are between 25% and 35%, showing greater yield as the size of the seeds increases.
3. The oil obtained presents an elevated dynamic viscosity between 187.6 and 217.5 cP, varying the kinematics viscosity in, cSt, with the length of the seed (in cm) according to the equation:

$$v_m = 202 \cdot L^{0.3} \quad r^2 = 0.998$$

4. The smaller the seeds, the greater the acid value, according to the equation:

$$I. A_m = 1.03 \cdot L^{-0.76} \quad r^2 = 0.979$$

reaching a maximum value of 1.14 mg KOH/g of oil, which is a favourable characteristic since low values of acidity eliminate the necessity to perform a two-stage transesterification reaction.

5. The different IR spectra of the extracted oils present the characteristic peaks of vegetable oils commonly used for the production of biofuels, with the difference being a high proportion of ricinoleic acid.
6. The composition of the oil makes it ideal to be use in homogeneous transesterification reactions with methanol using NaOH as a catalyst. The biofuel/glycerine phase separation of the final product is difficult due to the presence of the –OH group in the ricinoleic acid.
7. The degumming processes have not been adequate for the correct separation of the phases since they lead to low yields.
8. The addition of commercial glycerine to the reaction product, in the proportion of 0.5% with respect to the initial oil mass results in a good phase-separation.
9. Of the conditions studied in this work, those that lead to higher concentrations of methyl esters, 86.9%, and lower acidity in the final product, ≤ 0.59 mg KOH/g are a temperature of

65°C, 2 hour of reaction time, a methanol/oil molar ratio of 19/1 and 0.5% sodium hydroxide as a catalyst. However, the yield of the reaction is 10% lower.

10. The biofuel obtained in these conditions fulfills the European Standard UNE EN 14214 for the commercialization of biodiesel with regard to the acidity, but not in the concentration of FAME's. The oil from the medium size seed leads to a higher percentage of methyl esters.

11. No great differences are either found in the density or in the kinematic viscosity of the various biofuels obtained.

12. The smaller seeds presented worse values in all the parameters of the product obtained and although the larger ones result in somewhat superior yields, the acidity produced in its final product is very high.

13. As a preliminary result, it is possible to indicate that the best variety is the medium size, which should be identified from a botanical point of view.

14. From the study undertaken, it is clear the possibility of obtaining biodiesel from castor seeds after that a detailed study of the conditions of extraction and reaction have been done. This will allow to obtain a better yield and a higher-quality final product.

Recommendations

Considering the results obtained in this research, the following recommendations are proposed:

1. Try to identify the varieties of castor used in the study.
2. It is proposed to carry out tests combining mechanical and chemical extraction with the intention of improving the oil extraction yield and reduce the extraction times.
3. Undertake a study of the variables that influence in the oil-extraction process, such as the milling of the seed and the relation of seed to solvent.
4. Perform a study of the composition in triglycerides of the castor oils obtained in order to determine a possible influence of the composition of them regarding the biofuel production process.
5. To try to improve the yield of the biofuel production process, it would be interesting to vary the relation of glycerine that is added in the phase-separation process in order to improve the separation.

6. Perform a study of the influence of the methanol/oil molar ratio in the transesterification reaction of the different oils, maintaining constant the rest of the variables found in this research as ideals.

7. Nomenclatura

% (w/w)	Porcentaje peso/peso
Deq	Diámetro equivalente
FAME's	Ésteres metílicos de ácidos grasos (fatty acid methyl esters)
FFA	Ácidos grasos libres (free fatty acids)
I.A.	Índice de acidez
I.A.m	Índice de acidez medio
I.C.	Índice de cetano
IR	Infrarrojo
L	Longitud de la semilla
M	Molaridad
m _A	Masa de aceite
m _B	Masa de biodiesel
m _s	Masa de semillas
NFE	Extracto libre de nitrógeno (nitrogen free extract)
r ²	Coefficiente de correlación de Pearson o coeficiente de correlación lineal
SG	Semilla grande
SM	Semilla mediana
SP	Semilla pequeña
T	Temperatura
V. Final	Volumen tras introducir las diez semillas
V. Inicial	Volumen de agua destilada en la probeta al inicio
V.Semilla	Volumen de cada semilla
V _p	Volumen de la partícula
W _b	Masa en gramos de FAME's.
η _B	Rendimiento del proceso de producción del biodiesel.
η _{BG}	Rendimiento global del proceso
η _{desg.}	Rendimiento del desgomado
η _e	Rendimiento de la extracción
μ	Viscosidad dinámica
μ _m	Viscosidad dinámica media
ν	Viscosidad cinemática
π	Número Pi
ρ	Densidad
ρ _m	Densidad media

8. Bibliografía

- Akande T. O., Odunsi A. A., Olabe O. S. y Ojediran T. K.. 2012. Physical and nutrient characterisation of raw and processed castor (*Ricinnus communis* L.) seeds in Nigeria. *World Journal of Agricultural Sciences*, Vol.8, N° 1, pp 89-95.
- AL-Harbawy A. W. and AL-Mallah M. K.. 2014. Production and Characterization of Biodiesel from seed oil of Castor (*Ricinus communis* L.) plants. *International Journal of Science and Technology*, Vol. 3, N° 9, pp 508-513.
- Asmare M. and Gabbiye N.. 2014. Synthesis and characterization of biodiesel from castor bean as alternative fuel for diesel engine. *American Journal of Energy Engineering*, Vol. 2, N° 1, pp 1-15.
- Avellaneda V., Fredy A.. 2010. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Ph.D. Thesis, Departament d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili.
- Barnwal B. K., Sharma M. P.. 2005. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, N° 9, pp 363-378.
- Beisson F., Arondel V., Verger R., 2000. Assaying *Arabidopsis* lipase activity. *Biochem. Soc. Trans*, Vol. 28, N° 6, pp 773-775.
- Benavides A., Benjumea P. y Pashova V.. 2007. El biodiesel de aceite de higuierilla como combustible alternativo para motores diésel, Vol. 74, N° 53, pp 141-150.
- Berman P., Nizri S. and Wiesman Z.. 2011. Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, N° 35, pp 2861-2866.
- Bernal I. D. R.. 1993. Sustancias Grasas, Análisis de alimentos. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Julio Carrizosa Valenzuela. N° 2. pp-314. Santa Fé de Bogotá.
- Borges M. E., Díaz L., Alvarez-Galván M. C., Brito A.. 2011. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperatura. *Applied catalysis B*, Vol. 102, N° 1-2, pp 310-315.
- Brito, M. E. Borges, M. Garín, and A. Hernández. 2009. Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg-Al Layered Double Hydroxide Catalysts. *Energy & Fuels*, Vol. 23, N° 6, pp 2952-2958.
- Cabrales Rodríguez R. A., 2012. Evaluación del rendimiento de semilla y calidad de los aceites de cuatro variedades de Higuierilla (*Ricinus Communis* L.) bajo fertilización con fósforo (DAP) y potasio (KCL) Tipo de producto: Producción técnica. Presentación de trabajo, Conferencia.
- Cabrales Rodríguez R. A., Marrugo Negrete J. L. and Plaza Trujillo. G. A.. 2011. Evaluation of seed yield and oil contents in four materials of *Ricinus communis* L. *Agronomía Colombiana*, Vol. 29, N° 1, pp 43-48.
- Candolle, A.. 1983. Origen de las plantas cultivadas. Editorial Felix Alcan. pp-379.
- Canoira L., García Galeá J., Alcántara R., Lapuerta M., García Contreras R.. 2010. Fatty acid methyl esters (FAME's) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*, Vol. 35, N° 1, pp 208-217.
- Cao W., Han H., Zhang J.. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*, Vol. 84, N° 4, pp 347-351.
- Chalita R., Casalins O., Harold M., Jiménez M.. 2007. Producción Experimental de Biodiesel a Partir de la Reacción de Transesterificación Catalítica del Aceite de Ricino. I Congreso Internacional de Materiales, Energía y Medio Ambiente (CIMEM), Barranquilla, Colombia, Universidad Autónoma del Caribe.

- Chasig Pomboza J.G.. 2012. Diseño de un sistema de producción de biodiesel a partir del aceite de higuierilla. Tesis de grado-ingeniero químico. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba, Ecuador.
- Colunga G.. 2014. Proceso de extracción, refinación y producción de biodiesel y co-productos a partir de semilla de higuierilla. Primer Congreso Internacional de Higuierilla, Méjico.
- Conceição M. M, Candeia R. A, Dantas H. J., Luiz E.B.S., Fernandes J. V. J, Souza A. G.. 2005. Rheological behavior of castor oil biodiesel. *Energy Fuels*, Vol. 19, Nº 5, pp 2185-2188.
- Conceição M. M., Candeia R. A., Silva F. C., Bezerra A.F., Fernandes J. V.J., Souza.A.G..2007. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, Nº 5, pp 964–975.
- Cvangros J, Paligova J, Cvangrosova Z.. 2006. Properties of alkyl esters base on castor oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 108, Nº 8, pp 629-635.
- Delgado C., Pashova V.. 2010. Enzymatic production of ethyl esters from castor oil. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía*, Nº53, pp 9-19.
- Demirbas A. 2006. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, Nº 15-16, pp 2271-2282.
- Demirbas A., 2007. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, Nº1, pp 1-18.
- Demirbas A.. 2003 Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, Vol. 44, Nº 13, pp 2093–2109.
- Desai N. C., Mehta M. H., Dave A. M. and Mehta J. N.. 2002. Degumming of vegetable oil by membrane technology. *Indian journal of chemical technology*, Vol. 9, Nº 6, pp 529-534.
- Di Serio M., Tesser R., Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M., Santacesaria E.. 2005. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 239, Nº 1-2, pp 111-115.
- Dias J. M., Araújo J. M., Costa J. F., Alvim-Ferraz M. C. M , Almeida M. F.. 2013. Biodiesel production from raw castor oil. *Energy*, Vol. 53, pp 58-66.
- Dinis Vicente Pardal A. C.. 2012. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.
- Dmytryshyn S. L., Dalai A. K., Chaudhari S. T., Mishra H. K., Reaney M. J.. 2004. Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties. *Bioresource Technology*, Vol. 92, Nº 1, pp 55-64.
- Eibner, A., Munizing, E.. 1925. *Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, u. Harze*, Vol. 32, pp-166.
- Enweremadu C. C., Mbarawa M. M., 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, Nº 9, pp 2205-2224.
- Fuentes Ares B.. 2014. Análisis de metilésteres por espectroscopía infrarroja: Método y comparación con cromatografía de gases. Proyecto de fin de carrera.
- Ganduglia F., León J. G., Gasparini R., Rodríguez M. E., Huarte G. J., Estrada J. y Filgueiras J. E.. 2009. *Manual de Biocombustibles*. Sección 2, pp 43.
- García-Cota T. N. J., V.M. de la Cruz-Gonzalez, I.Nájera-Martínez, O.Sanchez-Daza, Y.Reyes-Ortega, T.López-Arenas, 2009. Purificación de biodiesel obtenido de aceite de ricinus. *Superficies y vacío*, Vol. 22, Nº 3, pp 20-23.

- Granados M. L., Poves M. D. Z., Alonso D. M., Mariscal R., Galisteo F. C., Moreno-Tost R., Santamaría J., Fierro J. L. G.. 2007. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 73, N° 3, pp 317-326.
- Gupta S.S., Hilditch T. P. and Riley J. P.. 1951. The fatty acids and glycerides of castor oil. *Journal of The Science of Food and Agriculture*, Vol. 2, N° 6, pp 245-251.
- Heiduschka A., Kirsten G.. 1930. *Pharm. Zentralhalle*, Vol.71, pp 81-91.
- Hemerly, F.X. 1981. *Mamona:Comportamento e tendências no Brasil* . Brasília,D.F. Departamento de Informação e Documentação.
- Henley E. J. y Seader J. D.. 1990. *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Editorial Reverté, S.A.
- Hincapié G. M. , Valange S. , Barrault J., Moreno J A., López D.P.. 2014. Effect of microwave-assisted system on transesterification of castor oil with ethanol. *Universitas Scientiarum*, Vol. 19, N° 3, pp 193-200.
- Hincapié G., Moreno A., López D.. 2011. Transesterification of crude castor oil by heterogeneous catalysts - Preliminary study. *Dyna*, Vol. 78, N° 169, pp 176-181.
- Houde A., Kademi A., Leblanc D., 2004. Lipases and their industrial applications: an overview. *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol. 118, N° 1-3, pp 155-170.
- Kaufmann, H. P., Bornhardt, H.. 1939. *Fette u. Seifen*, Vol. 46, pp 444-446.
- Kawashima A., Matsubara K., Honda K.. 2009. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, Vol. 100, N° 2, pp 696-700.
- Kirk-Othmer, 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 5. John Wiley & Sons, New York.
- Knothe G., Steidley K. R.. 2007. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, Vol. 86, N° 16, pp 2560–2567.
- Kuramochi H., Maeda K., Osako M., Nakamura K., Sakai S-i., 2008. Superfast Transesterification of Triolein Using Dimethyl Ether and a Method for High-Yield Transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, N° 24, pp 10076-10079.
- Lang X., Dalai A. K., Bakhshi N. N., Reaney M. J.,Hertz P. B.. 2001. Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, Vol. 80, N° 1, pp 53-62.
- Liu X., Piao X., Wang Y., Zhu S., He H.. 2008. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, Vol. 87, N° 7, pp 1076-1082.
- Ma F., Hanna M. A.. 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, Vol 70, N° 1, pp 1-15.
- Manzano P., Rivera P., Pérez J., Orellana A., Ahumada O., Castillo J., Ruiz O.. 2009 Comparación del porcentaje del aceite y del tamaño de seis ecotipos de semillas de higuera (ricinus communis), de origen sudamericano. *Revista Tecnológica ESPOL - RTE*, Vol. 22, N° 1, pp 15-20.
- Marchetti J. M., Miguel V. U., Errazu A. F.. 2007. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, N° 6, pp 1300-1311.
- Martínez M. y del Rosario M., 2013. Producción de biodiesel a través de la extracción de aceite de higuera. *Desarrollo de habilidades en el uso de las tecnologías de la información y la comunicación (DHTIC)*. Universidad Benemérita de Puebla.
- Martínez M., 1979. *Catálogo de nombres vulgares y científicos de plantas mexicanas*. Fondo de Cultura Económica. México, D.F.
- Meher L. C., Vidya Sagar D., Nayak S. N.. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 10, N° 3, pp 248–268.
- Mejía, Sandra I. 2000. *Generalidades. La higuera*. www.unalmed.edu.co/higuera.

- Meneghetti S. M. P., Wolf M. R., Silva E. C., Lima G. E. S., Silva L., Serra T. M., Cauduro F., Oliveira L. G.. 2006. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis. *Energy & Fuels*, Vol. 20, N° 5, pp 2262-2265.
- Mirarchi, Ferdinando L.. 2004. CBRNE-Ricin, eMedicine's bioterrorism and warfare center, Hamot Medical Center. Drexel University School of Medicine.
- Moretto, E., Fett R. 1998. Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela. pp-144.
- Myddleton W. W., Herchem R. G., Barret, A. W.. 1927. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 49, pp 2265-2265.
- Ogunniyi D. S.. 2006. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, Vol. 97, N° 9, pp 1086–1091.
- Palomino A., Bocanegra C., López J. E.. 2013. Criterios globales de escalamiento y costos preliminares para obtener biodiésel a partir de aceite de higuierilla en una planta piloto. *El Hombre y la Máquina*, N° 41, pp 19-27.
- Panjutin P., Rapoport M.. 1930. *Chem. Umschau Gebiete Fette, Öle, Wachse, u. Harze*, Vol. 37, pp 130-135.
- Panwar N. L., Shrirame H. Y., Rathore N. S., Jindal S., Kurchania A. K.. 2009. Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 30, N° 2, pp 245-249.
- Pinto F., Martins S., Gonçalves M., Costa P., Gulyurtlu I., Alves A., Mendes B.. 2013. Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals. *Applied Energy*, Vol. 102, pp 272-282.
- Purselove J.W.. 1974. *Tropical Crops. Dicotyledons*. Editorial Longman. London.
- Ramezani K., Rowshanzamir S., Eikani M.H.. 2010. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy*, Vol. 35, pp 4142-4148.
- Recalde Posso E. R. y Durán Altisent J. M.. 2009. Cultivos energéticos alternativos. Vol.1. Centro Iberoamericano de Investigación y Transferencia de Tecnología en Oleaginosas (CIITTOL). Ibarra, Ecuador.
- Recinos G., Rodríguez A., Hernández C., Yeomans J.. 2005. Metodología para la fabricación de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elais guineensis*) y aceite de soya usado., *Revista Tierra Tropical*, Vol. 1, pp 51-59.
- Rendón, N., Triviño, J. P.. 2009. Producción y exportación de la higuierilla a Colombia como materia prima para la elaboración de biocombustibles. Trabajo de grado de ingeniero en gestión empresarial internacional. Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral. Facultad de Economía y Negocios. pp-199.
- Riley, J. P.. 1951. *Analyst*, Vol. 76, pp-40.
- Robles, S.R.. 1982. Producción de oleaginosas y textiles. Editorial Limusa. Méjico. pp-675.
- Rodríguez Martínez C., Lafargue Pérez F., Sotolongo Pérez J. A., Rodríguez Poveda A., Chitue de Assuncao Nascimento J.. 2012. Determination of physical properties and critical load of *Jatropha curcas* L vegetable oil. *Ingeniería Mecánica*, Vol. 15, N° 3, pp 170-175.
- Rojas González A. F., Girón Gallego E. y Torres Castañeda H. G.. 2009. Operations variables in the transesterification process of vegetable oil: a review- chemical catalysis. *Ingeniería e investigación*, Vol. 29, N° 3, pp 17-22.
- Rzedowski G. C. de y Rzedowski R.J., 2001. *Flora fanerogámica del Valle de México*. 2ª ed. Instituto de Ecología y Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Pátzcuaro, Michoacán, México.

- Salimon J., Mohd Noor D. A., Nazrizawati A.T., Mohd Firdaus M. Y. and Noraishah A.. 2010. Fatty acid composition and physicochemical properties of malaysian castor vean *Ricinus communis* L. seed oil. *Sains Malaysiana*, Vol. 39, N° 5, pp 761-764.
- Sánchez Cantú M., Pérez Díaz L. M., Pala Rosas I., Cadena TorrescE., Juárez Amador L., Rubio Rosas E., Rodríguez Acosta M., Valente J. S.. 2013. Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and metanol. *Fuel*, Vol. 110, pp 54-62.
- Sánchez Medina I.A. y Huertas Greco K.. 2012. Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de *Ricinus communis*. Modificadas genéticamente y cultivadas en el eje cafetero. Trabajo de Grao. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Scholz V., da Silva J. N.. 2008. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 32, N° 2, pp 95-100.
- Schuchardt U., Sercheli R. and Vargas R. M.. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc*, Vol. 9, N° 1, pp 199-210.
- Sharma Y.C., Singh B.. 2009. Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, N° 6-7, pp 1646-1651.
- Silva S. D.. 2005. A cultura da Mamona na região de clima temperado: informações preliminares. Documentos 149. Centro de Pesquisa Agropecuária de Clima Temperado.
- Sistema Integrado de Información Taxonómica SIIT*mx. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad.
- Sreenivasan B., Kamath N. R. and Kane J. G.. 1956. Studies on castor oil. I. Fatty Acid Composition of castor Oil. Department of Chemical Technology, University of Bombay, Bombay, India. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 33, N° 2, pp 61-66.
- Sudene, A. 1989. Programa nacional de incentivos à cultura da mamona.
- Távora, F.J. 1982. A cultura da Mamona. Empresa de Pesquisa Agropecuaria do Ceará. Fortaleza. pp-111.
- Trakarnpruk W., Porntangjitlikit S. 2008 Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renewable Energ*, Vol. 33, N° 7, pp 1558-1563.
- Vavilov, N.I. 1992. Origin and Geography of Cultivated Plants. Cambridge: English edition Cambridge University Press.
- Vibrans H. Modificado de Mondragón P. J.. 2009. Malezas de México, Ficha *Ricinus communis*.
- Yin J. Z., Xiao M., Wang A-Q., Xiu Z-L.. 2008. Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. *Energy Conversion and Management*, Vol. 49, N° 12, pp 3512-3516.

Páginas Web consultadas

- <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/S>
- <http://www.castoroil.in/>
- <http://tjf.es/extrusora-pellet-briqueta.php>
- <http://www.biodisol.com/>
- <http://www.astm.org/>
- http://www.medilixir.com.au/Medilixir_Website/Castor_Oil-Ingredient.html
- http://www.botanical-online.com/aceite_de_ricino_composicion.htm

Anexo I

En las Tabla AI.1 se muestran los parámetros geométricos de las tres semillas medidas con un pie de rey. Se realizaron varias medidas para minimizar el error introducido.

Tabla AI.1: Parámetros geométricos de las semillas

Longitud (cm)			Espesor (cm)			Ancho (cm)		
SP	SM	SG	SP	SM	SG	SP	SM	SG
0,93	1,27	1,51	0,14	0,39	0,54	0,31	0,67	1,21
1,01	1,28	1,56	0,15	0,36	0,47	0,34	0,66	1,19
1,00	1,22	1,52	0,17	0,38	0,55	0,34	0,65	1,20
1,00	1,26	1,54	0,16	0,40	0,55	0,32	0,65	1,29
0,95	1,22	1,64	0,15	0,36	0,59	0,32	0,67	1,29
0,92	1,16	1,51	0,11	0,37	0,50	0,28	0,64	1,18
0,96	1,23	1,66	0,15	0,36	0,58	0,32	0,64	1,22
0,99	1,24	1,64	0,16	0,36	0,59	0,34	0,64	1,11
0,94	1,16	1,56	0,14	0,36	0,47	0,32	0,64	1,29
0,95	1,26	1,56	0,13	0,37	0,50	0,31	0,64	1,11

En la Tabla AI.2 se presentan las medidas realizadas para el cálculo del diámetro equivalente, en donde “V. inicial” representa el volumen de agua destilada en la probeta al inicio del experimento, “V. Final” representa el volumen tras introducir las diez semillas, V semilla el volumen de cada semilla y D_{eq} el diámetro equivalente de cada semilla.

Tabla AI.2: Diámetro equivalente

Semilla	V. Inicial (ml)	V. Final (ml)	V. Semilla (ml)	D_{eq} (cm)
SP	5,0	6,6	0,2	0,67
SP	5,0	6,3	0,1	0,63
SP	5,0	6,2	0,1	0,61
SP	5,0	6,3	0,1	0,63
SP	5,0	6,3	0,1	0,63
SP	5,0	6,2	0,1	0,61
SM	10,0	15,0	0,5	0,98
SM	10,0	15,1	0,5	0,99
SM	10,0	15,0	0,5	0,98
SM	10,0	15,0	0,5	0,98
SM	10,0	15,1	0,5	0,99
SM	10,0	15,0	0,5	0,98
SG	25,0	41,0	1,6	1,45
SG	25,0	39,0	1,4	1,39
SG	25,0	40,0	1,5	1,42
SG	25,0	40,0	1,5	1,42
SG	25,0	40,0	1,5	1,42
SG	25,0	41,0	1,6	1,45

Anexo AII

En la Tabla AII.1: se muestra la composición en ácidos grasos del aceite de ricino según diferentes autores.

Tabla AII.1: Revisión bibliográfica de la composición de distintas variedades de ricino

Fuente	Ácidos grasos										
	Mirístico C14	Dihidroesteárico C18 (2xOH)	Palmítico C16	Estearico C18	Oleico C18:1	Linoleico C18:2	Linolénico C18:3	Rinoleico C18:1 (OH)	Gadoléico (C20:1)		
1	-	0,50	1,00	1,00	6,00	5,00	1,00	85,00	-		
2	-	0,50	1,00	1,00	6,00	5,00	1,00	85,00	-		
Eibner et al. 1925	0,35	0,40	0,75	0,75	4,00	3,00	0,75	90,00	-		
Myddleton et al. 1927	-	-	-	3,00	9,00	3,00	-	80,00	-		
Heiduschka y Kirsten 1930	-	1,00	-	8,00	-	7,00	-	84,00	-		
Panjutin y Rapoport, 1930	-	1,30	-	3,60	6,80	1,40	-	82,00	-		
Kaufmann y Bornhardt, 1939	-	1,10	-	0,30	7,20	3,60	-	87,80	-		
Riley 1951	-	0,60	-	2,40	7,40	3,10	-	87,00	-		
Sreenivasan et al. 1956	-	0,85	-	1,50	-	4,75	-	93,15	-		
Sreenivasan et al. 1956	-	2,40	-	3,00	5,40	3,40	-	85,50	-		
Sreenivasan et al. 1956	-	1,90	-	3,60	5,10	3,50	-	86,00	-		
Gupta et al. 1951	-	1,60	-	3,40	5,80	3,60	-	85,70	-		
Conceicao et al. 2007	-	-	-	1,00	-	4,30	-	94,00	-		
Canoira et al. 2010	-	0,50	0,70	0,90	2,80	4,40	0,20	90,20	0,30		
Demirbas 2003	0,01	-	1,64	1,85	5,06	6,42	0,30	82,88	-		
Manzano et al. 2009	-	-	1,10	3,10	4,90	1,30	-	89,60	-		
Salimon et al. 2010	-	-	2,00	1,00	7,00	3,00	-	87,00	-		

1-http://www.botanical-online.com/aceite_de_ricino_composicion.htm ; 2-http://www.medilixir.com.au/Medilixir_Website/Castor_Oil-Ingredient.html

Anexo III

En la Tabla AIII.1 se muestran los datos del proceso de obtención de biocombustible utilizando el proceso de desgomado. La masa de aceite empleada en el desgomado representada por “ m_{Ai} ”, la masa empleada en cada reacción “ m_A ” junto con la masa de biodiesel obtenido “ m_B ” y el rendimiento del desgomado “ $\eta_{desg.}$ ” calculado según la ecuación:

$$\eta_{desg.} = \frac{m_A}{m_{Ai}} \cdot 100$$

Tabla AIII.1: Masa del aceite de partida y del biodiesel obtenido

Experimento	m_{Ai} (g)	m_A (g)	$\eta_{desg.}$ (%)	m_B (g)
BP1	-	30,11	-	15,46
BPD1	27,02	10,13	37,5	3,24
BPD2	30,10	12,30	40,9	5,43
BP2	-	32,35	-	22,88
BSP1	-	30,51	-	19,70
BSM1	-	30,74	-	17,81
BSG1	-	30,81	-	21,12
BSP2	-	30,54	-	21,94
BSM2	-	28,05	-	17,79
BSG2	-	29,57	-	18,47

En la Tabla AIII.2 se presentan los datos obtenidos por IR para la realización de la cuantificación de porcentaje en FAME's, tal como se explica en el capítulo de Metodología. El símbolo m_B representa la masa de biocombustible utilizado y las muestras identificadas con * son desechadas por estar muy alejadas del valor medio.

Tabla AIII.2: Datos del análisis cuantitativo

Experimento	m_B (g)	Área	Media	FAME's (%)	Media FAME's (%)
BP1.1	0,0976	3,981	3,995	80,3	81,9
		4,011			
		3,993			
BP1.2	0,0720	2,867	2,875	82,0	
		2,891			
		2,866			
BP1.3	0,0648	2,556	2,580	83,2	
		2,559			
		2,624			

BPD1.1	0,0724	2,881	2,867	81,4	82,1
		2,858			
		2,863			
BPD1.2	0,0698	2,858	2,806	82,9	
		2,764			
		2,788			
BPD1.3	0,0695	2,812	2,117	66,09*	
		2,096			
		2,13			
BPD2.1	0,0716	2,126	2,840	81,6	
		2,859			
		2,793			
BPD2.2	0,0700	2,867	2,865	84,1	
		2,897			
		2,826			
BPD2.3	0,0713	2,872	2,748	79,72	
		2,721			
		2,775			
BP2.1	0,0943	2,506*	3,397	72,2	
		3,348			
		3,398			
BP2.2	0,0721	3,444	2,404	70,6	
		2,392			
		2,358			
BP2.3	0,1012	2,463	4,542	86,83*	
		4,559			
		4,604			
		4,463			

BSP1.1	0,0777	3,272	3,310	85,7	85,2
		3,300			
		3,358			
BSP1.2	0,0686	2,801	2,845	85,3	
		2,872			
		2,861			
BSP1.3	0,0691	2,825	2,865	85,2	
		2,848			
		2,892			
		2,850			
		2,899			
BSP1.4	0,0721	2,883	2,976	84,3	
		3,060			
		2,986			
BSP1.5	0,0833	3,638	3,653	87,0	
		3,668			
		3,833*			
BSP1.6	0,0771	3,158	3,192	83,7	
		3,242			
		3,176			
BSM1.1	0,0712	3,002	3,026	86,6	
		3,027			
		3,025			
		3,056			
		3,018			
BSM1.2	0,0779	3,394	3,360	86,6	
		3,32			
		3,367			
BSM1.3	0,0710	2,935	3,053	87,5	
		3,008			
		3,11			
		3,019			
		3,11			
		3,135			

BSG1.1	0,0760	3,234	3,251	86,2	85,8
		3,267			
		3,213			
		3,291			
BSG1.2	0,0730	3,025	3,063	85,3	
		3,079			
		3,086			
BSG1.3	0,0735	2,999	3,015	83,6	
		3,031			
		3,129*			
BSG1.4	0,0712	3,083	3,081	87,9	
		3,079			
		3,156*			
BSP2.1	0,0714	2,999	2,997	85,7	
		2,991			
		3,002			
BSP2.2	0,0751	3,078	3,123	84,3	
		3,182			
		3,121			
		3,110			
BSP2.3	0,0796	3,390	3,380	85,1	
		3,370			
		3,681*			
BSP2.4	0,0746	3,237	3,149	85,5	
		3,057			
		3,154			

BSM2.1	0,0704	2,973	3,010	87,2	86,3
		3,024			
		3,032			
		3,029			
		2,993			
BSM2.2	0,0716	3,015	3,043	86,5	
		3,054			
		3,055			
		3,048			
BSM2.3	0,0720	3,009	3,050	86,2	
		3,069			
		3,096			
		3,027			
BSM2.4	0,0700	2,873	2,965	86,6	
		3,056			
		3,449*			
BSM2.5	0,0752	3,135	3,153	84,9	
		3,198			
		3,127			
BSG2.1	0,0739	3,048	3,029	83,5	
		3,001			
		3,019			
		3,049			
BSG2.2	0,0738	2,979	2,984	82,6	
		2,999			
		2,935			
		3,022			
BSG2.3	0,0746	3,091	3,101	85,4	
		3,104			
		3,107			
BSG2.4	0,0723	3,077*	3,286	91,5	
		3,320			
		3,252			
BSG2.5	0,0701	2,821	2,821	82,9	
		2,820			
		3,110*			
BSG2.6	0,0730	2,973	2,821	84,5	
		3,070			
		3,041			

