



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-Compartirigual 2.5 Perú](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/).

Vea una copia de esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN -TARAPOTO

FACULTAD DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

**CONCURSO DE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN PARA TESIS A
NIVEL DE PREGRADO 2018**



**Optimización del proceso de transesterificación convencional del aceite de
piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) aplicando nuevos parámetros de
concentración de metanol e hidróxido de sodio**

Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Agroindustrial

AUTOR:

Yoel Guerrero Chuquilin

ASESOR:

Ing. Dr. Thony Arce Saavedra

Tarapoto – Perú

2019

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN -TARAPOTO

FACULTAD DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AGROINDUSTRIAL

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

**CONCURSO DE PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN PARA TESIS A
NIVEL DE PREGRADO 2018**



**Optimización del proceso de transesterificación convencional del aceite de
piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) aplicando nuevos parámetros de
concentración de metanol e hidróxido de sodio**

AUTOR:

Yoel Guerrero Chuquilin

Sustentada y aprobada el 10 de mayo de 2019, por los siguientes jurados:



Ing. M. Sc. Alejandro Alberto Cruz Rengifo
Presidente



Ing. M. Sc. Juan José Salazar Díaz
Secretario



Ing. Dr. Ricardo Raul Layza Castañeda
Miembro



Ing. Dr. Thony Arce Saavedra
Asesor

Declaratoria de autenticidad

Yoel Guerrero Chuquilin, con DNI N° 47238331, egresado de la Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Nacional de San Martín - Tarapoto, con la tesis titulada: **Optimización del proceso de transesterificación convencional del aceite de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) aplicando nuevos parámetros de concentración de metanol e hidróxido de sodio.**

Declaramos bajo juramento que:

1. La tesis presentada es de nuestra autoría.
2. Hemos respetado las normas internacionales de citas y referencias para las fuentes consultadas. Por tanto, la tesis no ha sido plagiada ni total ni parcialmente.
3. La tesis no ha sido auto plagiado; es decir, no ha sido publicada ni presentada anteriormente para obtener algún grado académico previo o título profesional.
4. Los datos presentados en los resultados son reales, no han sido falseados, ni duplicados, ni copiados y por tanto los resultados que se presenten en la tesis se constituirán en aportes a la realidad investigada.

De considerar que el trabajo cuenta con una falta grave, como el hecho de contar con datos fraudulentos, demostrar indicios e plagio (al no citar la información con sus autores), plagio (al presentar información de otros trabajos como propios), falsificación (al presentar la información e ideas de otras personas de forma falsa), entre otros, asumo las consecuencias y sanciones que de mi acción se deriven, sometiéndome a la normatividad vigente de la Universidad Nacional de San Martín - Tarapoto.

Tarapoto, 10 de mayo de 2019.



Yoel Guerrero Chuquilin
DNI N° 47238331



Formato de autorización NO EXCLUSIVA para la publicación de trabajos de investigación, conducentes a optar grados académicos y títulos profesionales en el Repositorio Digital de Tesis.

1. Datos del autor:

Apellidos y nombres:	Guerrero Chuquillin Yoel		
Código de alumno :	092118	Teléfono:	949655844
Correo electrónico :	yoel.g.ch@gmail.com	DNI:	47238331

(En caso haya más autores, llenar un formulario por autor)

2. Datos Académicos

Facultad de:	Ingeniería Agroindustrial
Escuela Profesional de:	Ingeniería Agroindustrial

3. Tipo de trabajo de investigación

Tesis	(X)	Trabajo de investigación	()
Trabajo de suficiencia profesional	()		

4. Datos del Trabajo de investigación

Título:	Optimización del proceso de transesterificación convencional del aceite de piñón blanco (<i>Jatropha curcas</i> L.) aplicando nuevos parámetros de concentración de metanol e hidróxido de sodio
Año de publicación:	2019

5. Tipo de Acceso al documento

Acceso público *	(X)	Embargo	()
Acceso restringido **	()		

Si el autor elige el tipo de acceso abierto o público, otorga a la Universidad Nacional de San Martín – Tarapoto, una licencia **No Exclusiva**, para publicar, conservar y sin modificar su contenido, pueda convertirla a cualquier formato de fichero, medio o soporte, siempre con fines de seguridad, preservación y difusión en el Repositorio de Tesis Digital. Respetando siempre los Derechos de Autor y Propiedad Intelectual de acuerdo y en el Marco de la Ley 822.

En caso que el autor elija la segunda opción, es necesario y obligatorio que indique el sustento correspondiente:

--

6. Originalidad del archivo digital.

Por el presente dejo constancia que el archivo digital que entrego a la Universidad Nacional de San Martín - Tarapoto, como parte del proceso conducente a obtener el título profesional o grado académico, es la versión final del trabajo de investigación sustentado y aprobado por el Jurado.

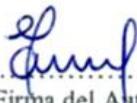
7. Otorgamiento de una licencia *CREATIVE COMMONS*

Para investigaciones que son de acceso abierto se les otorgó una licencia *Creative Commons*, con la finalidad de que cualquier usuario pueda acceder a la obra, bajo los términos que dicha licencia implica

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>

El autor, por medio de este documento, autoriza a la Universidad Nacional de San Martín - Tarapoto, publicar su trabajo de investigación en formato digital en el Repositorio Digital de Tesis, al cual se podrá acceder, preservar y difundir de forma libre y gratuita, de manera íntegra a todo el documento.

Según el inciso 12.2, del artículo 12° del Reglamento del Registro Nacional de Trabajos de Investigación para optar grados académicos y títulos profesionales - RENATI "**Las universidades, instituciones y escuelas de educación superior tienen como obligación registrar todos los trabajos de investigación y proyectos, incluyendo los metadatos en sus repositorios institucionales precisando si son de acceso abierto o restringido, los cuales serán posteriormente recolectados por el Repositorio Digital RENATI, a través del Repositorio ALICIA**".



Firma del Autor

8. Para ser llenado en la Oficina de Repositorio Digital de Ciencia y Tecnología de Acceso Abierto de la UNSM – T.

Fecha de recepción del documento:

14 / 10 / 2019



Firma del Responsable de Repositorio Digital de Ciencia y Tecnología de Acceso Abierto de la UNSM – T.

***Acceso abierto:** uso lícito que confiere un titular de derechos de propiedad intelectual a cualquier persona, para que pueda acceder de manera inmediata y gratuita a una obra, datos procesados o estadísticas de monitoreo, sin necesidad de registro, suscripción, ni pago, estando autorizada a leerla, descargarla, reproducirla, distribuirla, imprimirla, buscarla y enlazar textos completos (Reglamento de la Ley No 30035).

** **Acceso restringido:** el documento no se visualizará en el Repositorio.

Dedicatoria

A Dios, por todo.

A mi esposa Katerin Amasifuén Alvarado, mi hija Cattleya Guerrero Amasifuén, mis padres Angel Guerrero Mayta y Cristina Chuquilin Vásquez y mis hermanos Mercy Guerrero Chuquilin y Yan Guerrero Chuquilin, quienes aún en las situaciones más difíciles que he pasado, han sido mi amparo y el motivo para poder llegar a esta parte de mi formación profesional. Los amo.

A mis amigos Ander Maldonado Cubas, Vanessa Sánchez Ventura, Leydi Valdez Cayao, Eladio Neira Choquehuanca y otros que me dieron su ayuda incondicional, además por los buenos momentos que compartimos durante el tiempo que demoró terminar nuestra carrera.

Yoel.

Agradecimiento

Agradezco al Ing. Dr. Thony Arce Saavedra, asesor de esta tesis, por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de este estudio.

Al Programa Nacional de Innovación Agraria (PNIA), al Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) – Estación Experimental Agraria (EEA) “El Porvenir” y al Instituto de Investigación y Desarrollo de la Universidad Nacional de San Martín, por el financiamiento otorgado a este trabajo.

Al Ing. Ronal G. Echevarría Trujillo, director del INIA – EEA “El Porvenir” y co-asesor de este trabajo, por las facilidades otorgadas y por su valiosa orientación y apoyo que brindó durante el tiempo que duró la ejecución de este proyecto de investigación en dicha institución.

A mi amiga, la Ing. Thais Ñique Mesía, responsable técnico del proyecto PNIA PI_087 “Optimización de la producción de biodiésel a partir de semillas de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) en la región San Martín”, por todo el aval y ayuda durante el desarrollo de esta tesis. Además, por sus consejos y el trato que siempre me ha brindado.

A todos ellos, muchas gracias.

Índice general

Resumen	xiii
Abstract.....	xiv
Introducción.....	1
CAPÍTULO I: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	3
1.1. Piñón blanco (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	3
1.1.1. Taxonomía	3
1.1.2. Botánica	3
1.1.3. Usos históricos y actuales	4
1.2. Antecedentes sobre biodiésel de piñón blanco.....	5
1.3. Proceso de producción de aceite de piñón blanco	7
1.3.1. Cosecha.....	7
1.3.2. Despulpado de los frutos	7
1.3.3. Secado de la semilla.....	7
1.3.4. Extracción de aceite	8
1.3.5. Decantado y filtrado del aceite	8
1.4. Composición de aceites y grasas	8
1.5. Proceso de producción del biodiésel	10
1.5.1. Preparación del metóxido (mezcla del alcohol y/o catalizador).....	10
1.5.2. Proceso de reacción de transesterificación	11
1.5.3. Separación de fases por decantación	11
1.5.4. Purificación.....	11
1.6. Propiedades fisicoquímicas de aceites y del biodiésel	13
1.6.1. Índice de acidez	13
1.6.2. Índice de yodo.....	14
1.6.3. Índice de peróxido	14
1.6.4. Índice de saponificación	14
1.6.5. Cenizas sulfatadas.....	14
1.7. Aceites y combustibles	15
1.8. Reacción de transesterificación	15
1.8.1. Reactantes	17
1.8.2. Catalizador.....	18
1.8.3. Productos	19

1.9. Variables que afectan la reacción de transesterificación.....	21
1.9.1. Presencia de Ácidos Grasos Libres.....	21
1.9.2. Contenido de agua	22
1.9.3. Efecto de la relación molar y el tipo de alcohol	23
1.9.4. Efecto del tipo de catalizador y la concentración	25
1.9.5. Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción.....	27
1.9.6. Intensidad de mezcla.....	28
1.9.7. Pureza de los reactivos.....	28
CAPÍTULO II: MATERIAL Y MÉTODOS.....	30
2.1. Tipo y nivel de investigación	30
2.2. Diseño de investigación.....	30
2.3. Población y Muestra.....	31
2.3.1. Población	31
2.3.2. Muestra	31
2.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos	32
2.4.1. Procedimiento experimental para optimizar el proceso de transesterificación	32
2.5. Técnicas de procesamiento y análisis de datos	38
2.6. Material y métodos.....	38
2.6.1. Material.....	38
2.6.2. Métodos	39
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1. Análisis fisicoquímico del aceite de piñón blanco	41
3.2. Pruebas de optimización del proceso de transesterificación del aceite de piñón blanco	42
3.3. Análisis fisicoquímico del biodiésel de piñón blanco	50
3.3.1. Determinación del índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres del biodiésel de piñón blanco.....	50
3.3.2. Determinación del contenido ceniza sulfatada del biodiésel de piñón blanco..	52
3.3.3. Propiedades del biodiésel de piñón blanco	54
CONCLUSIONES.....	58
RECOMENDACIONES	59
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
ANEXOS	71

Índice de tablas

Tabla 1. Perfil de ácidos grasos del aceite de jatropha del ecotipo Totorillayco producido en el INIA.....	10
Tabla 2. Características de los aceites y producción de biodiésel.....	18
Tabla 3. Especificaciones del biodiésel (B100).....	20
Tabla 4. Rango experimental y niveles de los factores	30
Tabla 5. Plan de experimentación (DCCR).....	31
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas del aceite de piñón blanco	41
Tabla 7. Arreglo de DCCR de optimización del proceso de transesterificación y respuestas de rendimiento de la reacción	43
Tabla 8. Análisis de varianza para el modelo cuadrático del rendimiento de la reacción de transesterificación.....	45
Tabla 9. Resumen del modelo para rendimiento de la reacción de transesterificación.....	46
Tabla 10. Coeficientes de regresión para el rendimiento de la reacción de transesterificación	46
Tabla 11. Índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres del biodiésel de piñón blanco.....	51
Tabla 12. Ceniza sulfatada del biodiésel de piñón blanco.....	53
Tabla 13. Propiedades del biodiésel de piñón blanco.....	55

Índice de figuras

Figura 1. Partes del fruto de piñón blanco.....	4
Figura 2. Usos de la planta y productos de la jatropha.....	5
Figura 3. Estructura molecular de los triglicéridos, di glicéridos y mono glicéridos.....	9
Figura 4. Estructura molecular de los ácidos grasos saturados e insaturados.	9
Figura 5. Reacciones generales de transesterificación.	16
Figura 6. Transesterificación de triglicéridos con alcohol.	16
Figura 7. Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina.	17
Figura 8. Reacciones secundarias indeseables en la síntesis de biodiésel.....	22
Figura 9. Ecuación general de hidrólisis.	23
Figura 10. Diagrama de proceso experimental para optimizar el proceso de transesterificación.	33
Figura 11. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rendimiento de la reacción de transesterificación (%), $\alpha = 0,05$	47
Figura 12. Efectos principales para rendimiento de la reacción de transesterificación: relación molar metanol/aceite, concentración de NaOH y tiempo de reacción..	48
Figura 13. Contornos de la superficie de respuesta estimada de rendimiento de la reacción de transesterificación (%), en función de los factores de relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol) y concentración de NaOH (%) con tiempo de reacción constante de 45 minutos..	49
Figura 14. Superficie de respuesta estimada de rendimiento de la reacción de transesterificación (%), en función de los factores de relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol) y concentración de NaOH (%) con tiempo de reacción constante de 45 minutos..	49
Figura 15. Gráfica de optimización del rendimiento de la reacción de transesterificación.	50

Listado de siglas o abreviaturas

AGL	: Ácidos Grasos Libres
ASTM	: American Society for Testing and Materials
AOCS	: American Oil Chemists' Society
DCCR	: Diseño Compuesto Central Rotacional
EN	: European Norm
IA	: Índice de Acidez
INIA	: Instituto Nacional de Innovación Agraria
IP	: Índice de Peróxido
IS	: Índice de Saponificación
IY	: Índice de Yodo
MSR	: Método de Superficie de Respuesta
NTP	: Norma Técnica Peruana
SGS	: Sociéte Générale de Surveillance
UNE	: Asociación Española de Normalización
m/m	: Proporción másica de una sustancia en relación a otra
v/v	: Proporción volumétrica de una sustancia en relación a otra
m/v	: Proporción de masa de una sustancia en relación con el volumen de otra

Resumen

La transesterificación alcalina es uno de los procesos más baratos y simples para la conversión de aceite vegetal a biodiésel, que es una fuente energética renovable y una opción potencial para lograr la independencia energética de muchos países. Siendo así, este trabajo de investigación tuvo como objetivo optimizar el proceso de transesterificación convencional del aceite de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) del ecotipo Totorillayco mediante el estudio del efecto de las variables relación molar metanol/aceite, concentración del catalizador NaOH y tiempo de reacción. Para ello, se utilizó el arreglo de diseño compuesto central rotacional (DCCR) de segundo orden, cuyos resultados fueron analizados a través del método de superficie de respuesta (MSR). Se encontró que el máximo rendimiento previsto de la reacción es de 92,3675% con condiciones optimizadas de relación molar metanol/aceite 11:1, concentración de NaOH de 0,5891% y tiempo de reacción de 34,770 minutos, mientras que el mayor rendimiento obtenido en los tratamientos fue de 90,53%, con condiciones de relación molar metanol/aceite de 12:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% y tiempo de reacción de 45 minutos. Además, el contenido de éster de la muestra de biodiésel del tratamiento con el mayor rendimiento excede el 96,5% como mínimo exigido por la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2018, demostrando que hubo buena conversión de aceite a biodiésel y que el proceso de purificación seca con arcilla activada aplicado en este estudio fue muy eficiente.

Palabras clave: transesterificación, optimización, *Jatropha curcas*, Totorillayco, superficie de respuesta.

Abstract

Alkaline transesterification is one of the cheapest and simplest processes for the conversion of vegetable oil to biodiesel, which in turn, as a renewable energy source, is a potential option to achieve energy independence in many countries. Thus, this research work aimed to optimize the conventional transesterification process of the white pinion oil (*Jatropha curcas* L.) of the Totorillayco ecotype by studying the effect of the variables methanol / oil molar ratio, NaOH catalyst concentration and time of reaction. To do this, the second order central composite rotational design (CCRD) arrangement was used, whose results were analyzed through the response surface methodology (RSM). It was found that the maximum expected yield of the reaction is 92.3675% with optimized conditions of molar ratio methanol/oil 11:1, NaOH concentration of 0.5891% and reaction time of 34.770 minutes, while the higher yield obtained in the treatments was 90.53%, with conditions of molar ratio methanol/oil of 12:1, concentration of the NaOH catalyst of 0.6% and reaction time of 45 minutes. In addition, the ester content of the biodiesel sample of the treatment with the highest yield exceeds the 96.5% minimum required by the UNE-EN 14214:2013 V2 + A1:2018 standard, demonstrating good conversion of oil to biodiesel and that the dry purification process with activated clay applied in this study was very efficient.

Keywords: transesterification, optimization, *Jatropha curcas*, Totorillayco, response surface.



Introducción

La energía es la fuerza impulsora del desarrollo de la sociedad. Problemas como el cambio climático, la dependencia cada vez mayor del petróleo y sus derivados, así como el aumento de los costos energéticos en general, nos obliga a estudiar alternativas para suplir en parte la demanda de combustibles fósiles desde fuentes energéticas renovables (Alvarez, Pacheco, & Urquizo, 2011).

El biodiésel, cuyo proceso de obtención más simple y más utilizado es el proceso de transesterificación alcalina (Castro, Coello, & Castillo, 2007), puede ser una opción para lograr la independencia energética en el Perú, asociado además a la generación de trabajo y recursos económicos para las regiones menos beneficiadas del país (Binda, Guerra, Ocaña, Torres, & Trigoso, 2007). En ese sentido, el Gobierno regional de San Martín instituyó el Programa de Biocombustibles en el 2008, considerando el alto costo que significaba las importaciones de hidrocarburos en ese período, desempleo y necesidad de recuperación de suelos degradados y deforestados. Si bien es cierto, actualmente hubo una reducción en el precio internacional del petróleo y sus derivados, pero surgió la importación de biodiésel (B100) para aplicación y uso como B5 a precios inferiores a los costos de producción nacional, lo que se convierte en un desafío para el mercado interno. Por otro lado, según Fuels from Agriculture in Communal Technology (FACT) [2009] y Echeverría et al. (2013), el biodiésel, además de ser un combustible renovable, genera menor contaminación que el diésel, y su producción a gran escala podría ampliar el nivel de ocupación laboral en el sector rural, agroindustrial, así como mejorar el ingreso económico de los productores.

Visto así, es importante contribuir con el desarrollo de la cadena de valor de una alternativa promisoría de fuente energética en el mundo, como es el cultivo de piñón blanco. El piñón es una planta rústica, adaptada a las condiciones del trópico, y utilizada por los agricultores y ganaderos de la región como cerco vivo para delimitar sus parcelas (Echeverría et al., 2013), pero que como cualquier cultivo agroindustrial se precisa elevar la productividad en el campo, mejorar los ecotipos, poner en práctica las labores culturales y en lo posible, aplicación de tecnologías de riego.

En la región San Martín existen aproximadamente unas 205 hectáreas de piñón blanco sin mantenimiento adecuado y oportuno, con producción promedio de 2 T de semilla hectárea/año, y de éstas, 200 hectáreas son propiedad de la empresa Verdal R.S.M. Perú S.A.C., ubicadas en la provincia de Picota. Las restantes 5 hectáreas, son de propiedad del

Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) San Martín, ubicadas en la provincia de San Martín.

Para este estudio, las semillas de piñón blanco del ecotipo Totorillayco producidas en la estación experimental del INIA – Juan Guerra se utilizaron para la extracción de aceite y su procesamiento en biodiésel en el Laboratorio de Poscosecha y Agroindustria de dicha institución, en el marco del proyecto institucional “Optimización de la producción de biodiésel a partir de semillas de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) en la región San Martín”, financiado con fondos del Programa Nacional de Innovación Agraria (PNIA) y el Instituto de Investigación y Desarrollo de la Universidad Nacional de San Martín.

En ese sentido, para este trabajo de investigación se planteó la hipótesis de que es posible optimizar el proceso de transesterificación convencional del aceite de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) del ecotipo Totorillayco mediante el estudio del efecto de las variables tiempo, relación molar metanol/aceite y concentración de catalizador.

Así mismo, para probar dicha hipótesis se trazó el objetivo general de optimizar el proceso de transesterificación convencional del aceite de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.) del ecotipo Totorillayco mediante el estudio del efecto de las variables relación molar metanol/aceite, concentración del catalizador (NaOH) y tiempo de reacción, para lo cual se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar los principales factores que afectan el rendimiento de la reacción de transesterificación convencional (relación molar, concentración de NaOH y tiempo) por el MSR.
- Determinar las mejores condiciones de tiempo, relación molar y concentración de NaOH que permitan obtener el mayor rendimiento de la reacción de transesterificación.
- Determinar la calidad del biodiésel obtenido del tratamiento de mayor rendimiento.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Piñón blanco (*Jatropha curcas* L.)

La *Jatropha curcas* L. tiene muchos nombres locales, como: Bagani (en la Costa de Marfil y Mali), Pourghère (Francés), Physic nut (Inglés), Tabanani (Senegal), Makaen/ Mmbono (Tanzania), Piñón o Tempate (Latinoamérica), Purgeernoot (Holanda), y Sketnoto (Surinam). Es un arbusto alto que puede crecer hasta 6 metros de altura, pertenece a la familia Euphorbiaceae y su tiempo de vida es de aproximadamente 50 años. El árbol es de hoja caduca; sus hojas caen bajo condiciones de estrés (FACT, 2009).

1.1.1. Taxonomía

Alfonso (2008), hace la siguiente clasificación taxonómica del piñón blanco:

Reino: Plantae

Sub reino: Tracheobionta

División: Magnoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Sub clase: Rosidae

Orden: Euphorbiales

Familia: Euphorbiaceae

Género: *Jatropha*

Especie: *curcas*

1.1.2. Botánica

Uno de los aspectos importantes en el cultivo del piñón blanco es la floración. Ésta es monoica, presentándose los órganos masculino y femenino en la misma planta, las inflorescencias se forman terminalmente en el axial de las hojas en las ramas. Cada inflorescencia cuajada muestra un racimo de aproximadamente 5 frutos a 10 frutos. Los frutos son cápsulas drupáceas y ovoides con diámetro de 1,5 cm a 3 cm. Al inicio son carnosas, pero dehiscentes cuando se secan. El desarrollo del fruto toma entre 60 días y 120 días, por lo general 90 días, desde la floración hasta la madurez de la semilla según las variedades, la reproducción se detiene al inicio del periodo de lluvias (Alfonso, 2008).

El fruto es en general trilobular con una semilla en cada cavidad, y está constituido por un pericarpio o cáscara resistente, lechosa encerrando 1, 2 o 3 semillas por una membrana divisoria que corresponde a una sutura exterior de la cápsula (Figura 1) [Echeverría et al., 2013].

La semilla es relativamente grande (Figura 1); cuando está seca mide de 1,5 cm a 2 cm de largo y 1 cm a 1,3 cm de diámetro (Alfonso, 2008). Las semillas secas que tienen un contenido de humedad de alrededor del 7% contienen un rango de 25% a 35% de aceite bruto extraído en prensa de tornillo sin fin (Echeverría et al., 2013), estas semillas contienen componentes tóxicos como la curcina, ésteres diterpenos (ésteres de forbol), inhibidores de tripsina y lectinas (Echeverría et al., 2013; Martínez-Herrera, Siddhuraju, Francis, Dávila-Ortíz, & Becker, 2006).



Figura 1. Partes del fruto de piñón blanco (Echeverría et al., 2013).

1.1.3. Usos históricos y actuales

Los registros históricos muestran que la *Jatropha* fue utilizada por los indios nativos de Centroamérica y quizás de América del Sur en la medicina herbaria. Ya en el año de 1836 las semillas de *Jatropha* se producían comercialmente en las islas de Cabo Verde. Las semillas fueron exportadas a Portugal y Francia y el aceite se utilizaba para el alumbrado de las calles y para la producción de jabón. Debido a la toxicidad de las hojas y su rápido crecimiento y resistencia, la *Jatropha* se empleó frecuentemente como una protección o cerco vivo, ya que no era afectada por el ganado (FACT, 2009). Los principales usos del piñón blanco se muestran en la Figura 2.

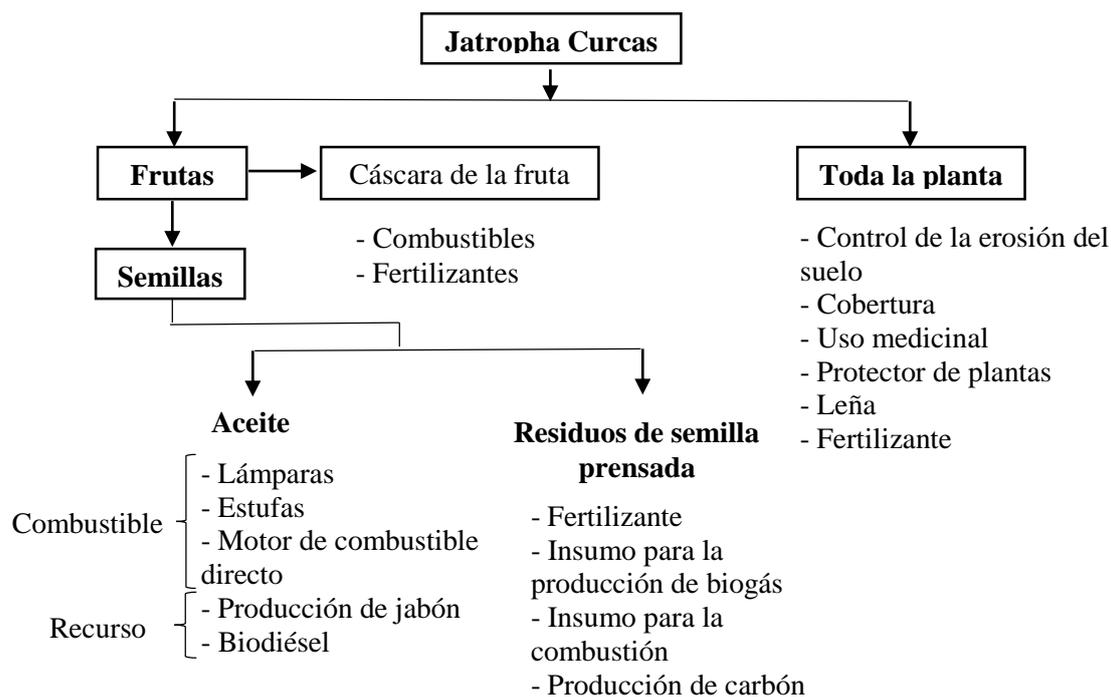


Figura 2. Usos de la planta y productos de la jatropha (FACT, 2009).

Por otro lado, Echeverría et al. (2013) destacan las principales características favorables del cultivo de piñón blanco:

- No compite con mercados de alimentos.
- Se desarrolla bien en suelos de escasa fertilidad.
- La planta tiene la capacidad de combatir la desertificación y restaurar la cubierta vegetativa.
- Es resistente a la sequía, dependiendo del método de cultivo.
- En su madurez produce grandes cantidades de semillas.
- Capacidad de revitalizar los suelos que han perdido su fertilidad.

1.2. Antecedentes sobre biodiésel de piñón blanco

En estudios realizados en el mundo encontramos que Kumar, A., Kumar, A. & Raheman (2007) estudiaron la producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha curcas* con alto contenido de ácidos grasos libres (AGL), para ello inicialmente aplicaron la etapa de esterificación ácida con metanol y H_2SO_4 y, luego el proceso de transesterificación. Encontraron que los valores críticos optimizados de proporción metanol: aceite resultaron

en 0,16 v/v y tiempo de reacción de 24 min, obteniendo un rendimiento de biodiesel mayor a 99 %.

Igualmente, Singh & Padhi (2009) esterificaron aceite de *Jatropha* con H₂SO₄ y metanol para después refinarlo y transesterificarlo. Lograron un rendimiento de esteres metílicos de 97 % en relación al aceite, con una viscosidad a 40 °C de 4.84 mm²/s, índice de acidez de 0.24 mg KOH/g y sin contenido de agua ni cenizas.

Huerga, Carrizo, Brizuela & Querini (2010) también esterificó previamente aceite de *Jatropha* con alto contenido de ácidos grasos libres utilizando H₂SO₄ y metanol, para seguidamente realizar el proceso de transesterificación. Obtuvieron los siguientes parámetros optimizados: relación molar metanol: aceite (6:1), concentración de catalizador (NaOH) de 0,73 a 1,35 % en peso de aceite, 65 °C de temperatura, 90 minutos de reacción y agitación violenta, así, el biodiésel obtenido cumplió con los parámetros de calidad establecidos por normas europeas (EN 14214).

Mostafijur, Mashud, Roknuzzaman & Al (2010) llevaron a cabo la transesterificación del aceite de piñón blanco en dos etapas y consiguieron 900 ml de biodiésel a partir de 1 litro de aceite con una viscosidad cinemática a 30 °C de 5.34 mm²/s.

Por otro lado, Raja, Smart & Robert (2011) deshidrataron el aceite de *Jatropha* con NaOH y solución de HCl, luego filtraron este aceite hasta que obtuvieron un bajo contenido de ácidos grasos libres, luego realizaron la reacción de transesterificación. Encontraron que la viscosidad a 40 °C del biodiésel obtenido era de 4.82 mm²/s.

Barua (2011) extrajo aceite de las semillas molidas de *Jatropha curcas* con éter de petróleo y luego lo transesterificó, las características del biodiésel que encontró fue: humedad en peso de 0.2765 %, viscosidad (cSt) de 9,02 y acidez de 0,75 mg KOH/g.

Además, Bobade, Kumbhar & Khyade (2013) realizaron primero una esterificación de aceite de *Jatropha* con metanol y ácido sulfúrico, seguidamente hicieron la transesterificación, obtuvieron un biodiésel con una viscosidad cinemática a 30 °C de 0.8796 cSt y humedad de 0,02 %.

Por último, en Trujillo (Perú) Del Águila, Mendocilla, & Vásquez (2011) evaluaron las variables de tiempo y temperatura en la transesterificación del aceite de piñón blanco con metanol y catalizador hidróxido de potasio (KOH), encontrándose niveles óptimos de

temperatura entre 65 y 75 °C y tiempo de 55 a 70 minutos, con un rendimiento final de 86,80 % en el biodiésel.

1.3. Proceso de producción de aceite de piñón blanco

1.3.1. Cosecha

Se recomienda realizar la cosecha manual utilizando morrales o alforjas de tela, yute o polipropileno de 5 Kg a 10 Kg, además es importante la determinación visual del color como parámetro de maduración en el fruto de piñón blanco antes de la cosecha, ya que los colores de los frutos van desde el color verde completamente, verde pintón, amarillo, amarillo con puntos marrones, marrón café y finalmente gris. La recomendación de cosecha es cuando el fruto se encuentre entre los colores amarillo y marrón café (Echeverría et al., 2013; Garay, Hidalgo, Alegría, & Mendieta, 2012) ya que se obtienen el mayor contenido de aceite (51,19% a 51,53%), con bajo IA (menor a 1,52 mg KOH/g aceite) [Garay et al., 2012] .

Por último, Echeverría et al. (2013) añaden que no se debe cosechar durante o después de una lluvia, de lo contrario, despulpar y secar la semilla rápidamente para evitar el incremento de la acidez del aceite, que disminuye el rendimiento del biodiésel. Asimismo, el fruto del piñón después de cosechado continúa su proceso natural de maduración.

1.3.2. Despulpado de los frutos

El despulpado consiste en separar la cáscara de las semillas, que es aproximadamente el 33% del fruto (Echeverría et al., 2013). El despulpado mecánico consiste en provocar presión y fricción de los frutos en el despulpador provocando la soltura de la cáscara y liberación de las semillas. Existen diferentes tipos de despulpadores, desde los operados manualmente hasta los mecanizados (FACT, 2009).

1.3.3. Secado de la semilla

El más práctico de esta etapa, es el secado al sol, que consiste en colocar las semillas despulpadas sobre parihuelas o mantas negras de polipropileno ubicadas en lozas de cemento (Echeverría et al., 2013). El secado bajo el sol directo tiene un efecto negativo sobre la viabilidad de las semillas, por lo que se deben secar a la sombra (FACT, 2009). Dependiendo de las condiciones climáticas de la zona se logra disminuir el contenido de humedad

esperado, de 6% a 8% en un tiempo de 1,5 días a 2 días. En el secado artificial a temperaturas de 60 °C por 16 horas se obtiene porcentajes de humedad de 6% a 8%, reduciendo considerablemente el tiempo de secado (Echeverría et al., 2013).

1.3.4. Extracción de aceite

Hay diferentes tecnologías para extraer el aceite de semillas oleaginosas. Una forma es mediante el uso de una máquina que ejerce presión sobre las semillas para extraer el aceite. Otro método es el uso de solventes, que se añaden a las semillas trituradas para que se disuelva el aceite y luego el solvente es recuperado. En las fábricas industriales de aceite, los dos procesos se combinan para obtener mayores rendimientos (FACT, 2009).

El contenido de aceite del piñón blanco puede alcanzar hasta 58% cuando se realiza a través del éter de petróleo en equipo Soxhlet, sin embargo la extracción mecánica con prensa de tornillo sin fin (prensa KEK – P0020) a una velocidad de giro de 22 revoluciones por minuto (rpm) y un precalentamiento de la semilla de 15 minutos a 20 minutos oscila entre el 29% y 31%, obteniendo un aceite crudo sin filtrar. El rendimiento del aceite crudo filtrado resulta el 20% de la extracción total de las semillas de piñón blanco (Echeverría et al., 2013), no obstante, Ñique (2015) obtuvo 23,83% de aceite bruto filtrado a partir de las semillas del ecotipo Tatorillayco precalentadas a 70 °C y prensadas en la misma prensa a 28 rpm.

1.3.5. Decantado y filtrado del aceite

Una vez prensado las semillas, se obtiene una mezcla de aceite e impurezas. La precipitación total de las impurezas se da en un tiempo aproximado de 1,5 días. Luego, el aceite crudo obtenido de la separación de las impurezas durante el proceso de decantado es filtrado con papel filtro (en laboratorio) [Echeverría et al., 2013; Ñique, 2015]. Durante esta etapa se pierde aproximadamente 2% de aceite, por esta razón existen filtros prensa industriales que facilitan el proceso de obtención de aceite de piñón blanco (Echeverría et al., 2013).

1.4. Composición de aceites y grasas

Las grasas y aceites están formados principalmente por triglicéridos (95%), ésteres de glicerol tales como di-glicéridos (0,1% - 2%), mono-glicéridos (0,1% - 2%) y ácidos grasos (0,3% - 4%). Los términos mono, di y triglicéridos (Figura 3) se refieren al número de ácidos grasos que están unidos al glicerol (Avila, 2006).

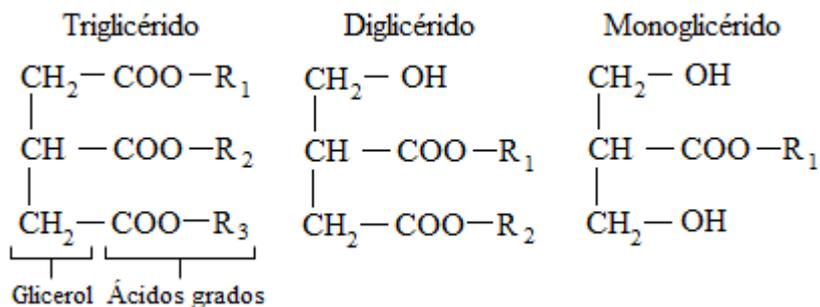


Figura 3. Estructura molecular de los triglicéridos, di glicéridos y mono glicéridos (Avila, 2006).

Los ácidos grasos son compuestos carboxílicos terminales (terminan con un radical carboxilo – COOH) de cadena abierta alifática de C8 a C24 de longitud (Figura 4) [Arango, 2002].

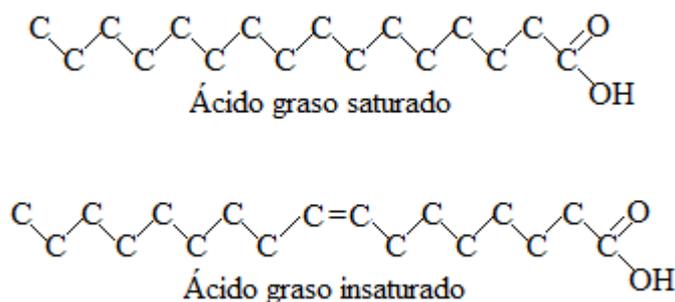


Figura 4. Estructura molecular de los ácidos grasos saturados e insaturados (Avila, 2006).

Avila (2006) afirma que la naturaleza y la proporción de los ácidos grasos que están unidos a la glicerina determinan las propiedades fisicoquímicas de las grasas y los aceites, y que las diferencias están dadas por:

- El número de átomos de carbono: los típicos van desde el C12 (láurico) al C18 (esteárico).
- La presencia de uno o más dobles enlaces en la molécula: Esto da lugar a la clasificación en ácidos saturados (“sebos” o “mantecas”, son sólidos a temperatura ambiente) y no saturados (grasas líquidas a la temperatura ambiente como los “aceites”).
- La existencia o no de conjugación de los dobles enlaces; cuando hay más de uno influye decisivamente sobre la resistencia del aceite a solidificar a bajas

temperaturas, debido a que a mayor cantidad de dobles enlaces, menor punto de fusión.

- La presencia de algún grupo polar en la cadena grasa, como lo son OH (hidroxilo) o CO (carbonilo).
- Las isomerías de situación del doble enlace y las de tipo cis-trans como la que se da en el ácido oleico.

En la Tabla 1 se muestra el perfil de ácidos grasos del aceite de las semillas de jatropha del ecotipo Totorillayco provenientes de las parcelas del INIA San Martín.

Tabla 1

Perfil de ácidos grasos del aceite de jatropha del ecotipo Totorillayco producido en el INIA

Ácido graso	Nomenclatura	Composición (%)
16:0	Palmítico	13,1
16:1	Palmitoleico	0,6
18:0	Esteárico	6,5
18:1	Oleico	43,4
18:2	Linoleico	35,8
18:3	Linolénico	0,2
20:0	Araquídico	0,2
20:1	11-Eicosanóico	0,1
	Σ Saturados	19,8
	Σ Insaturados	80,2
	M (g/mol)	866,2

M: masa molar media.

Fuente: Arce Saavedra (2018).

1.5. Proceso de producción del biodiésel

1.5.1. Preparación del metóxido (mezcla del alcohol y/o catalizador)

Para la obtención de rendimientos satisfactorios de la reacción de transesterificación en cuanto a biodiésel se debe considerar el grado de acidez del aceite menor a 2 mg KOH/g, utilizando como catalizadores hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH), luego se mezcla con alcohol metílico, 20% del peso total del aceite (Echeverría et al., 2013). Por otro lado, Torossi (2006) preparó el metóxido colocando en un erlenmeyer de 250 ml 1

g de KOH (1% [m/m] de aceite) con 30 ml de CH₃OH (relación molar alcohol/aceite 6:1), luego puso la tapa y agitó hasta la disolución completa del KOH.

1.5.2. Proceso de reacción de transesterificación

En esta etapa se procede a calentar el aceite hasta una temperatura de 60 °C con agitación constante, luego se agrega el metóxido sin dejar de agitar. Este proceso tiene una duración aproximadamente de 2 horas (Echeverría et al., 2013). Además, Del Águila, Mendocilla, & Vásquez (2011), dicen que la reacción de transesterificación se realiza en un reactor, agitando la masa reaccional con un agitador a 820 rpm a tiempo controlado.

1.5.3. Separación de fases por decantación

Después de la reacción de transesterificación ocurre una separación espontánea de fases debido a su inmiscibilidad; entre ellas el glicerol (fase inferior) debe ser retirado y se puede hacer por simple decantación o centrifugado (Avellaneda, 2010). Cantero & Faber (2010) señalan que en una reacción completa y exitosa, el glicerol comienza a separarse inmediatamente y la decantación se completa, en la mayoría de las veces en una hora. Arbeláez & Rivera (2007) mencionan que para la separación por decantación del biodiésel se utiliza un embudo de separación con capacidad de un litro. Una vez cumplido el tiempo de reacción se vierten los productos en el embudo y se dejan un tiempo mínimo de 12 horas, para garantizar la buena separación entre fases, a una temperatura de 25 °C y presión de 0 psi. Se forman dos fases, la fase superior de color rojizo son los metilésteres (biodiésel), y la fase inferior de color café es la glicerina. Por otra parte, García-cota et al. (2009), después de concluido el tiempo de reacción, enfriaron la mezcla resultante a temperatura ambiente y la separaron por gravedad durante 24 horas.

La velocidad de separación depende de varios factores. Si la agitación intensa sigue durante el resto de la reacción, el glicerol puede ser dispersado en finas gotitas en toda la mezcla. Esta dispersión necesita entre una y varias horas para permitir a las gotitas unirse hasta formar una fase distinta de glicerol (Hervé, 2007).

1.5.4. Purificación

La etapa de purificación es esencial. La muestra de biodiésel no tratado contiene impurezas como: glicerina libre, jabones, metales, metanol, ácidos grasos libres (AGL), agua del

catalizador, y de glicéridos (Andrade-Durán, Castillo-Tellez, Ovando-Sierra, & Castillo-Tellez, 2016).

Hay dos métodos generalmente aceptados para purificar biodiésel: purificación húmeda y purificación seca (Andrade-Durán et al., 2016). El método de lavado con agua tiene muchas desventajas, entre ellas, la pérdida considerable de producto debido a la retención en la fase acuosa, favorecida por la presencia de jabones. Es un método no amigable con el ambiente debido a la descarga masiva de aguas de desecho, que posteriormente se traduce en un mayor costo económico por el de tratamiento de efluentes (Atadashi, Aroua, & Aziz, 2011).

El lavado en seco reemplaza el agua con bentonita, resina de intercambio iónico, gel de sílice o polvo de silicato de magnesio para neutralizar las impurezas (Andrade-Durán et al., 2016). Esta técnica ha ido tomando fuerza debido a una serie de ventajas como los bajos costos, fácil integración dentro del proceso global, menor tiempo de operación, y ausencia de aguas residuales (Maddikeri, Pandit, & Gogate, 2012).

La bentonita es el nombre genérico comercial de un grupo de minerales arcillosos cuyo componente principal lo constituyen las esmectitas. Estos minerales son aluminosilicatos laminares bidimensionales. Su estructura básica está formada por dos capas de arreglos tetraedros y una capa octaédrica. La activación mediante un tratamiento ácido y térmico aumenta su área expuesta, y lo más importante es que genera centros ácidos que lo convierte en un potencial material para ser empleado en adsorción (Tuesta, Vivas, Rosario, & Gutarra, 2005), además su característica catalítica, así como su capacidad de intercambio iónico, son propiedades de gran importancia (Barrios, 2012).

Luego de la decantación, Estrada (2011) trató 100 g de biodiésel con bentonita (arcilla) y otros minerales adsorbentes, agregando el 1% de mineral y dejando en contacto con el mineral por 2 horas con agitación constante, luego procedió a filtrar las muestras con papel Whatman. Además, también realizó el lavado de 1 L de biodiésel crudo separado en tres porciones, con 50 ml de agua desmineralizada, cada porción fue lavada de 8 a 10 veces hasta que la fase acuosa se encontraba completamente cristalina, luego estas muestras fueron calentadas por 1 hora a 80 °C. Los resultados de los porcentajes de humedad para el biodiésel tratado con arcilla fueron de 0,077%, mientras que para el biodiésel lavado y secado fueron finalmente de 0,039%. Respecto a la utilización de adsorbentes como coadyuvantes en la eliminación de glicerina, se observó una mayor eficiencia de eliminación de glicerina con el

uso de un procedimiento postlavado con uso de arcilla. El procedimiento menos eficiente para la eliminación de glicerina ensayado fue el lavado simple con agua.

Por otro lado, Banga, Varshney, Kumar, & Pal (2014), estudiaron la purificación del biodiésel con diferentes adsorbentes orgánicos en diferentes condiciones y los compararon entre sí, así como con el lavado con agua ácida para la purificación del biodiésel de *Jatropha curcas* como resultado de la transesterificación alcalina. Para ello, el biodiésel no purificado se calentó y se agitó lentamente hasta alcanzar los 65 °C. En este punto 1%, 2% y 3% (m/m) de cada adsorbente (Amberlite BD 10 DRY, Purolite PD-206 y Tulison T-45 BD), añadieron en relación a la masa de biodiésel mantenido a 65 °C. A esta temperatura, las muestras se agitaron durante 25 minutos. Otro conjunto de purificación se llevó a cabo por agitación de la muestra de biodiésel con 10% (m/m) del adsorbente a temperatura ambiente usando los tres adsorbentes por separado. Además otras muestras de biodiésel no purificado se lavaron a fondo con agua ácida. El agua ácida se preparó añadiendo 10% (proporción volumétrica de una sustancia en relación a otra [v/v]) de ácido fosfórico al agua destilada. Esta etapa de lavado se realizó con agitación constante durante 5 minutos. Después, la mezcla se transfirió a un embudo de separación donde se separaron las fases de biodiésel. Se retiró la capa inferior (aguas residuales) y el biodiésel se lavó tres veces con porciones de 10% (v/v) de agua. Los resultados obtenidos fueron que con el tratamiento con agua ácida la cantidad de jabón en el biodiésel era bajo en comparación con los adsorbentes, a excepción del biodiésel purificado con Amberlite 3% a 65 °C a 25 minutos de agitación, mientras que el contenido de agua en la muestra lavada con agua ácida fue muy superior al resto de tratamientos. Al aumentar la concentración de adsorbente, todos los adsorbentes mostraron tendencia similar para la eliminación de impurezas. La investigación mostró que el aumento de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 65 °C resulta en disminución en el tiempo de contacto, así como la concentración de adsorbente. Con todos los adsorbentes orgánicos (en un 3% [m/m] de concentración) y tiempo de agitación de 25 minutos a 65 °C, los valores de potasio libre, metanol residual, glicerol libre y unido se encontraron dentro de los límites máximos EN 14214.

1.6. Propiedades fisicoquímicas de aceites y del biodiésel

1.6.1. Índice de acidez

El índice de acidez (IA) es el número de mg de KOH necesario para neutralizar los AGL (que no se encuentran unidos a un glicérido) de 1 g de aceite. Se determina mediante la

titulación o valoración del aceite disuelto en alcohol con una solución estándar de KOH. El valor del IA refleja el contenido de AGL, producto de la hidrólisis (Arango, 2002).

El IA determinado en el biodiésel es importante para determinar el nivel de AGL o ácidos presentes, pues refleja la calidad del biodiésel, ya que si este índice es alto, incrementa los depósitos en el sistema de combustión e incrementan la potencialidad de corrosión del sistema (NTP-321.125:2008).

1.6.2. Índice de yodo

El índice de yodo (IY) es el número de miliequivalentes o partes de yodo absorbido por 100 partes de peso de sustancia. Este valor da una idea del número de insaturaciones de los ácidos grasos en el aceite. Un aceite totalmente saturado poseerá un IY igual a 0, mientras que a mayor cantidad de insaturaciones se fijará en ellos una cantidad proporcional de yodo, incrementándose este índice (Arango, 2002).

1.6.3. Índice de peróxido

El índice de peróxido (IP) mide el grado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite. Los peróxidos son los productos de descomposición primaria de la oxidación de las grasas. Se forman en los dobles enlaces de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos (Castro et al., 2007). Este índice permite determinar todas las sustancias que oxidan el yoduro de potasio en condiciones de la prueba, en términos de miliequivalentes de peróxido por 1000 gramos de muestra (American Oil Chemists' Society [AOCS] Official Method Cd 8b-90, 2003b).

1.6.4. Índice de saponificación

El índice de saponificación (IS) de un aceite es el número de miligramos de hidróxido de potasio (KOH) necesarios para saponificar 1 gramo de aceite. Desde que los triglicéridos son los componentes mayoritarios de los aceites, y que cada triglicérido necesita 3 moléculas de KOH para saponificarse, el IS puede ser usado para calcular aproximadamente el peso molecular promedio del aceite (Castro et al., 2007).

1.6.5. Cenizas sulfatadas

Las cenizas sulfatadas son el residuo restante después de que la muestra se ha carbonizado, tratado con ácido sulfúrico y calentado hasta que el peso sea constante (American Society

for Testing and Materials [ASTM] D874-00, 2000). El contenido de cenizas sulfatadas describe la cantidad de contaminantes inorgánicos, tales como sólidos abrasivos y residuos de catalizador y la concentración de jabones metálicos solubles contenidas en el combustible. Estos compuestos se oxidan durante el proceso de combustión para formar ceniza, lo que contribuye al desgaste del inyector, de la bomba de combustible, del pistón y del anillo, y también a la formación de depósitos en el motor (Sarin, 2012).

1.7. Aceites y combustibles

Los aceites extraídos a partir de las semillas oleaginosas pueden emplearse como combustible mezclado con diésel en baja proporción, o directamente en motores adaptados. Los aceites deben pasar por una etapa de desengomado y filtrado antes de su utilización. Los ácidos grasos poli insaturados tienden a polimerizarse originando gomas que no se queman totalmente, generando depósitos carbonados y espesamiento del aceite lubricante, que pueden causar problemas en los motores. Además, a este inconveniente se suma la propia naturaleza viscosa de los aceites, que dificulta el bombeo del carburante (Alvarez et al., 2011). En general gran parte de los problemas asociados a los aceites vegetales se deben a su alta viscosidad (hasta 15 veces mayor a la del diésel) y su baja volatilidad, lo que causa la formación de depósitos en el motor debido a la combustión incompleta y a las inadecuadas características de vaporización (Avila, 2006).

Para reducir los problemas que causa en el motor el uso directo de los aceites vegetales se los transforma químicamente mediante el proceso de transesterificación, originando el combustible biodiésel, de características fisicoquímicas y energéticas más similares al diésel (Alvarez et al., 2011).

1.8. Reacción de transesterificación

La transesterificación es un término general que se utiliza para designar a las reacciones orgánicas en las cuales se produce un intercambio o sustitución del grupo acilo o alquilo de un éster. Si un éster interactúa con un alcohol para sustituir su grupo alquilo por el del alcohol, la reacción se llama alcoholisis; si el éster reacciona con un ácido carboxílico para sustituir su grupo acilo por el del ácido se conoce como acidólisis, y si se da un intercambio entre los grupos acilo y alquilo de dos ésteres diferentes, la reacción se define como interesterificación, tal como se puede observar en la Figura 5 (Torossi, 2006). En este trabajo el término transesterificación se utilizará para referirse a la alcoholisis.

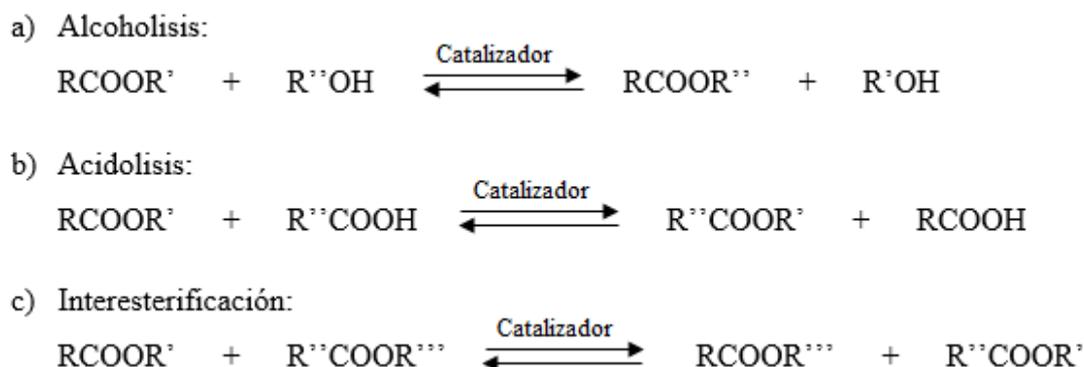


Figura 5. Reacciones generales de transesterificación (Aliseda, 2002).

La transesterificación (alcoholisis), consiste en transferir un ácido graso esterificado a un alcohol formándose un segundo éster y un segundo alcohol. La transesterificación para la producción de biodiésel se realiza a partir de triglicéridos (Avila, 2006). Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de triglicérido transesterificado se necesitan tres moles de alcohol y se obtienen tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina tal como se muestra en la Figura 6 (Aliseda, 2002). Esta reacción es reversible, por lo cual es necesario utilizar un exceso de alcohol para forzar el equilibrio hacia el lado de los productos (biodiésel y glicerina). Únicamente se pueden utilizar alcoholes simples como, metanol, etanol, propanol y butanol (Avila, 2006). La reacción de transesterificación comúnmente se realiza con catálisis básica homogénea (Arias, 2014) y es el proceso más simple y más utilizado para fabricar biodiésel (Castro et al., 2007).

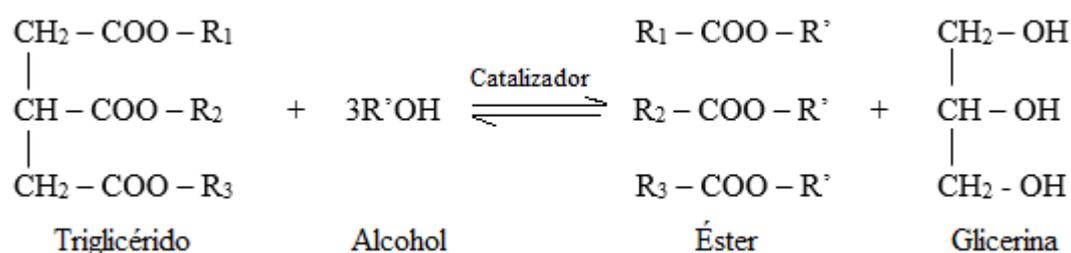


Figura 6. Transesterificación de triglicéridos con alcohol (Avila, 2006).

La reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta tiene tres etapas consecutivas y reversibles en las que el triglicérido se transforma sucesivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina (Freedman, Butterfield, & Pryde, 1986). En la Figura 7 se puede apreciar la secuencia de las etapas del proceso de transesterificación de aceite vegetal con metanol.

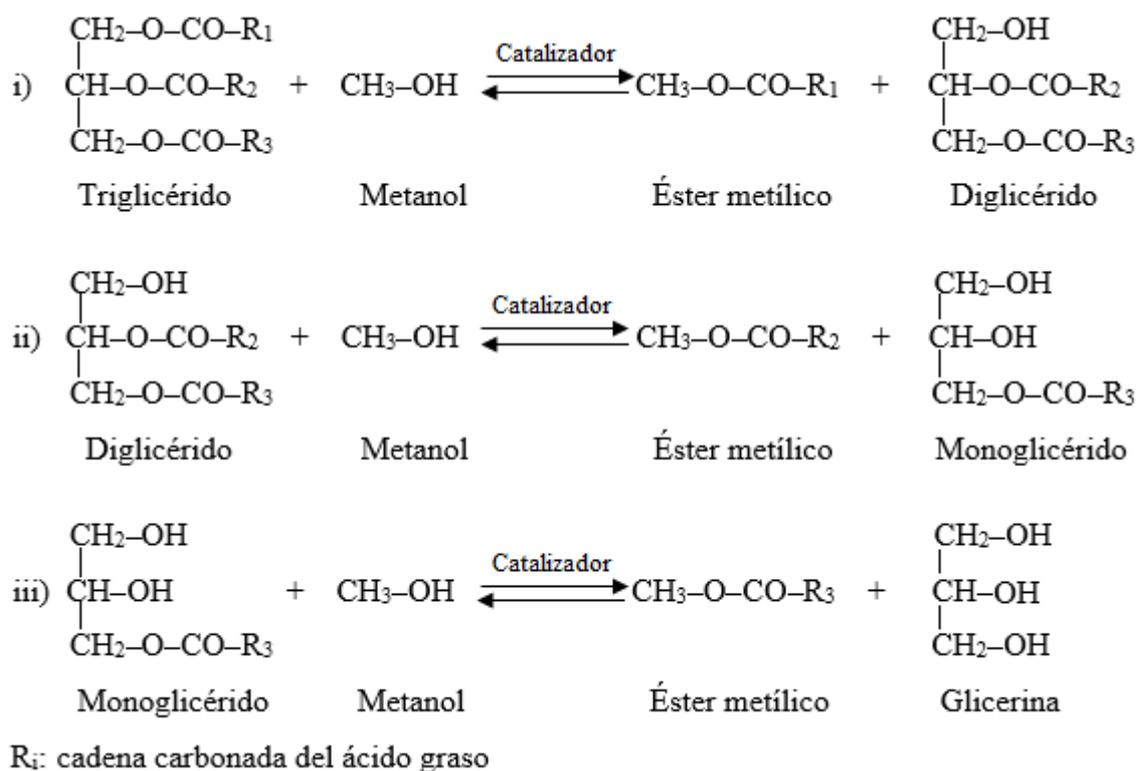


Figura 7. Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina (Aliseda, 2002; Vicente, A., 2012).

1.8.1. Reactantes

1.8.1.1. Aceite vegetal

La caracterización del aceite facilita el posible tratamiento previo, con la finalidad de evitar problemas durante el proceso y obtener un producto que cumpla con los estándares de calidad (Martínez, Zamarripa, Solís, & López, 2011). La transesterificación alcalina requiere un aceite con bajo contenido de AGL, agua y otras impurezas (Montenegro, Sierra & Guerrero, 2012). Como referencia, en la norma peruana NTP-CODEX STAN 210:2014 se contempla que un aceite vegetal comestible no debe tener un IA mayor de 0,6 mg KOH/g de aceite. Si el aceite es de mala calidad, puede en principio procesarse como biodiésel pero el rendimiento en la producción de biodiésel será menor (Leiva, 2011).

En la Tabla 2, se detalla las características de los aceites que deben cumplir para la producción de biodiésel y su calidad.

Tabla 2*Características de los aceites y producción de biodiésel*

Efectos sobre el proceso de producción		
IA	Alta acidez interfiere en la transesterificación alcalina, produciendo jabones	
Contenido de fósforo	Genera emulsiones durante la producción y purificación del biodiésel	Definen tipo de
Contenido de agua	Genera hidrólisis del aceite, producción de AGL y, en presencia del catalizador, producción de jabones	pretratamiento
Efectos sobre la calidad del biodiésel		
IP	Alto IP indica proceso de oxidación en marcha. Biodiésel ya en proceso de degradación oxidativa	
IY	Alto IY puede indicar menor punto de fusión y mejores propiedades de flujo en frío. Bajo IY indica mejor estabilidad a la oxidación y polimerización (menor riesgo de formación de sólidos), y mayor número de cetano (mejor calidad de combustión).	
Contenido de insolubles	Insolubles en el aceite resultan en insolubles en el biodiésel, que pueden causar problemas en el motor	

Fuente: Castro et al. (2007).

1.8.1.2. Alcohol

El alcohol es el insumo principal para la producción de biodiésel. En volumen, representa alrededor del 10% al 15% de los insumos consumidos (Castro et al., 2007). Los alcoholes que más se utilizan son el metanol y el etanol. Se puede utilizar otros alcoholes – propanol, isopropanol, butanol y pentanol – pero son mucho más sensibles a la contaminación con agua (es decir, la presencia de agua en mínimas cantidades inhibe la reacción) [Bradshaw & Meuly, 1942]. No obstante, el metanol (CH₃OH), también conocido como alcohol metílico o alcohol de madera es el más sencillo y más usado en la producción de biodiésel, con punto de ebullición de 65 °C y densidad a 20 °C de 0,791 g/ml (Marina, 2001).

1.8.2. Catalizador

Los catalizadores conocidos para llevar a cabo la reacción de transesterificación de los triglicéridos son:

- Catalizadores alcalinos: transesterificación catalizada por base – hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metilato de sodio (NaOMe) [Castro et al., 2007].

- Catalizadores ácidos: transesterificación por ácido – ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfónico (Castro et al., 2007).
- Catalizadores enzimáticos: transesterificación por enzimas – lipasas (Castro et al., 2007).

1.8.2.1. Catalizadores alcalinos

En el caso de la catálisis alcalina, es muy importante que los catalizadores se mantengan en un estado anhidro. Debe evitarse el contacto prolongado con el aire, ya que disminuye su efectividad debido a la interacción con la humedad y con el dióxido de carbono (Meher, Vidya Sagar & Nayk, 2006).

El proceso de transesterificación se cataliza por alcóxidos de metales alcalinos y los hidróxidos tanto como con los carbonatos de sodio o potasio (Sánchez & Huertas, 2012). El NaOH se comercializa en forma de cristales y se disuelven en metanol antes de la transesterificación. Es un producto barato, pero es cáustico e irritante, por lo que su manipulación directa debe hacerse con protección respiratoria y para la piel (Castro et al., 2007).

1.8.3. Productos

1.8.3.1. Biodiésel

La norma peruana NTP 321.125:2008 define al biodiésel como un combustible compuesto por ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivado de aceites o grasas vegetales o animales, designado como B100.

El término bio - hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diésel tradicional derivado del petróleo; por su parte, el término diésel alude a su uso en motores de este tipo. El biodiésel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diésel y lo hace con ventaja ecológica ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero (Uribe, 2010).

El biodiésel puro (B100), como se conoce en la nomenclatura técnica de varios países, donde B representa al biodiésel y 100 representa al porcentaje de mezcla con diésel – en este caso 100 porque la «mezcla» es 100% de biodiésel y 0% de diésel; tiene propiedades físicas y químicas similares al diésel, por lo tanto puede ser utilizado con los mismos equipos y motores que el diésel con poca o ninguna modificación (Castro et al., 2007).

La calidad del biodiésel es generalmente controlada en base a ciertos parámetros físicos y químicos establecidos por normas técnicas aprobadas en cada país. Las principales normas técnicas para el biodiésel son la europea (EN 14214) y la estadounidense (ASTM D6751-07). Es importante acentuar que aunque es necesario garantizar una adecuada calidad para que los usuarios se animen a consumir el producto, los estándares de calidad deben estar de acuerdo con la realidad nacional. Copiar estándares extranjeros puede constituir una barrera, ya que en muchos casos estos estándares son diseñados con el objetivo de controlar el mercado en lugar de facilitar su implementación (Matthews & O'connor, 2006). Las especificaciones de calidad del biodiésel se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3

Especificaciones del biodiésel (B100)

Propiedad	Biodiésel B100	Unidades
Contenido de calcio y magnesio, combinado	5 Máx.	ppm ($\mu\text{g/g}$)
Punto de inflamación. (Copa cerrada)	93 Mín.	$^{\circ}\text{C}$
Control de Alcohol (uno de los siguientes debe ser cumplido:)		
1. Contenido de Metanol	0,2 Máx.	% v/v
2. Punto de inflamación	130 Mín.	$^{\circ}\text{C}$
Agua y sedimento	0,050 Máx.	% v/v
Viscosidad cinemática a 40 $^{\circ}\text{C}$	1,9 – 6,0 (b)	mm^2/s
Ceniza sulfatada	0,020 Máx.	% m/m
Azufre (c)	0,005 Máx. (50)	% m/m (ppm)
Corrosión a la lámina de cobre	N $^{\circ}$ 3	
Número Cetano	47 Mín.	
Punto nube	Reportar (d)	$^{\circ}\text{C}$
Residuo de carbón (e)	0,050 Máx	% m/m
Número acidez	0,50 Máx.	mg KOH/g
Glicerina libre	0,020 Máx.	% m/m
Glicerina total	0,240 Máx.	% m/m
Contenido de fósforo	0,001 Máx	% m/m
Temperatura de destilación.	360 Máx.	$^{\circ}\text{C}$
Temperatura del 90% de recuperado equivalente a presión atmosférica.		
Contenido de sodio y potasio, combinado	5 Máx.	ppm ($\mu\text{g/g}$)
Estabilidad a la oxidación	3 Mín.	Horas

Fuente: norma NTP 321.125:2008.

1.8.3.2. Glicerina y otros subproductos

Constituye la fase inferior que se separa por decantación, tiene un rendimiento del 10%, es decir, de cada 100 litros de aceite se obtiene 10 litros de glicerol crudo o impuro que contienen un promedio de 50% a 60% de glicerol puro (1,2,3 - propanotriol) y entre 20% y 25% de metanol y el resto es residuo consistente en agua, catalizador alcalino, jabones, restos de aceite y alquil ésteres (Morales, Polich, Sequeira, Chamorro, & Herrero, 2010).

Glicerina es el nombre para el compuesto químicamente puro y glicerol es denominada a las cantidades técnicas. El compuesto puro es un líquido incoloro, transparente, viscoso, higroscópico, de sabor dulce (Arias, 2014).

1.9. Variables que afectan la reacción de transesterificación

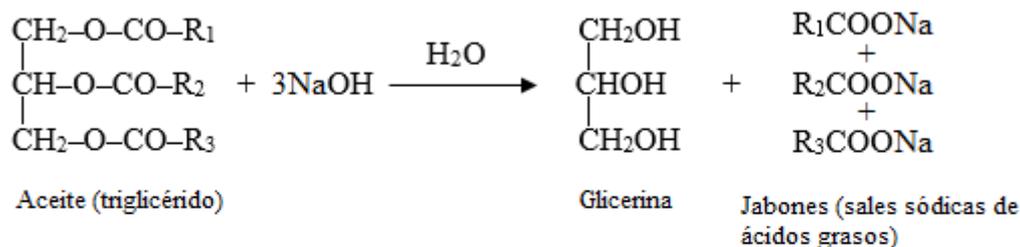
Según Sánchez & Huertas (2012), los principales factores que afectan la reacción de transesterificación y consecuentemente el rendimiento en ésteres metílicos son:

- Presencia de AGL
- Contenido de agua
- Relación molar de alcohol/aceite
- Tipo de alcohol
- Tipo de catalizador y la concentración
- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción e intensidad de mezcla (agitación)
- Pureza de los reactivos

1.9.1. Presencia de Ácidos Grasos Libres

Los ácidos grasos libres (AGL) y el contenido de humedad son parámetros clave para la determinación de la viabilidad del proceso de transesterificación de aceite vegetal. En la transesterificación, los AGL y el agua siempre producen efectos negativos, como la formación de jabón, consumen catalizador y reducen la efectividad del mismo, dificultad en la separación de glicerol y en la prevención de la purificación del biodiésel crudo, todo esto conlleva a una conversión baja. Los AGL reaccionan con el catalizador alcalino para producir jabones que incrementan la solubilidad de los ésteres metílicos en la glicerina, produciéndose una emulsión que dificulta la separación y purificación del biodiésel con agua (Figura 8) [Atadashi, Aroua, & Aziz, 2011; Balat, M. & Balat, H., 2008; Torossi, 2006].

Reacción de saponificación de aceites o grasas



Reacción de neutralización de AGL

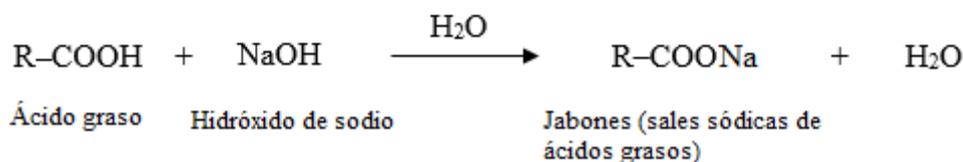


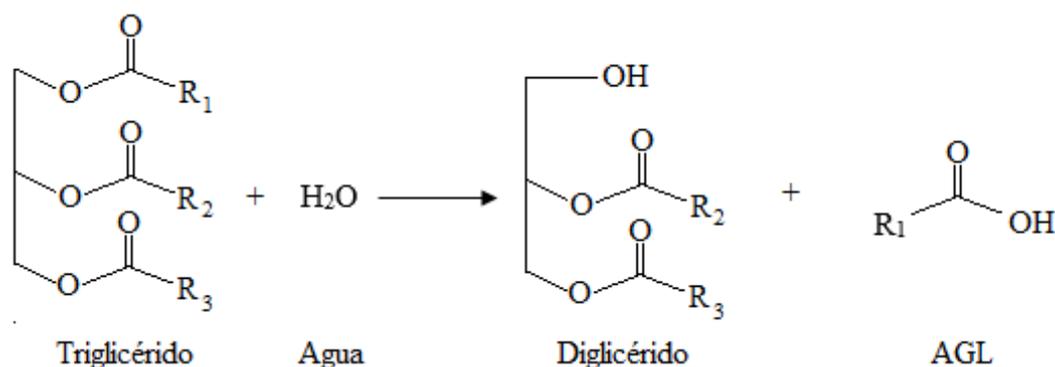
Figura 8. Reacciones secundarias indeseables en la síntesis de biodiésel (Torossi, 2006; modificado por el autor).

Cuando se utiliza transesterificación por catálisis básica, el material de alimentación utilizado no debe contener más de 1% (m/m) de AGL (Freedman, Pryde, & Mounts, 1984). M. Balat & H. Balat (2008) y Demirbas (2002) explican que para llevar la reacción catalizada por base hasta la culminación; se necesita un valor de AGL menor que 3%. Van Gerpen (2005), recomienda un valor inferior al 5% AGL, mientras que Knothe, Krahl & Van Gerpen (2005), establecen que para un resultado satisfactorio en ésteres, los AGL no deben superar el 2%. Los límites dependen del tipo de tecnología que se aplica en el proceso de producción del biodiésel. En fábricas continuas, la acidez de la materia prima se especifica en menos de 0,1%. En pequeñas fábricas discontinuas, los valores de 3% o 4% son perfectamente admisibles, y puede producirse el biodiésel cumpliendo todos los estándares de calidad (Martínez et al., 2011). De esa manera, Loiza (2003) sugiere siempre un valor de IA menor a 1 que debe tener el aceite, y todos los reactivos deben ser anhidros.

1.9.2. Contenido de agua

La presencia de agua tiene un mayor efecto negativo en la transesterificación que la de los AGL, especialmente a temperaturas elevadas, se pueden hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos y formar un AGL. Sin embargo, la presencia de agua a temperaturas medias conduce a la formación excesiva de jabón. Cuando un catalizador alcalino tal como el hidróxido de sodio o potasio está presente, el AGL va a reaccionar para formar un producto

saponificado (Figura 8). La formación de productos saponificados de ácidos grasos saturados tiende a compactarse a temperatura ambiente y la mezcla de reacción puede gelificarse y formar una sustancia semisólida que es muy difícil de recuperar (Balat, M. & Balat, H., 2008; Demirbas, 2002). También, el agua formada durante la reacción de saponificación retarda la reacción de transesterificación mediante la reacción de hidrólisis (Figura 9) [Leung, D., Wu & Leung, M., 2010].



R₁, R₂ y R₃ son hidrocarburos de cadena larga, algunas veces llamados cadenas de ácidos grasos

Figura 9. Ecuación general de hidrólisis (Leung et al., 2010).

Demirbas (2009), sostiene que incluso una pequeña cantidad de agua (0,1%) en la reacción de transesterificación reduciría la conversión de éster de metilo de aceite vegetal.

1.9.3. Efecto de la relación molar y el tipo de alcohol

Una de las variables más importantes que afectan el rendimiento del biodiésel es la relación molar de alcohol a triglicérido. La relación estequiométrica para la transesterificación requiere tres moles de alcohol y una mol de triglicérido para producir tres moles de ésteres de ácidos grasos de alquilo y una mol de glicerol. Sin embargo, la transesterificación es una reacción de equilibrio en la que se requiere un gran exceso de alcohol para conducir la reacción hacia la derecha. Para la máxima conversión del éster, es necesaria una relación de 6:1. La relación molar no tiene efecto en el valor ácido, índices de peróxido, saponificación y de yodo de los ésteres de metilo. La alta relación molar de alcohol a aceite vegetal interfiere con la separación de la glicerina porque hay un aumento de la solubilidad. Cuando la glicerina permanece en solución, ayuda a conducir el equilibrio hacia la izquierda, bajando el rendimiento de los ésteres (Sánchez & Huertas, 2012).

Loaiza (2003) metanolizó aceite de semillas de rape usando 1% de NaOH o KOH, encontrando que la relación molar de 6:1 de metanol a aceite da una buena conversión.

También Freedman et al. en 1984 , estudiaron el efecto de la relación molar desde 1:1 hasta 6:1 sobre la conversión del éster con aceites vegetales de soya, girasol, cacahuete y algodón, concluyendo que éstos aceites se comportan similarmente y alcanzan altas conversiones (93% a 98%) a una relación molar 6:1. Sin embargo Barnwal y Sharma (2005), refieren que la constante de equilibrio favorece la formación de ésteres metílicos de manera que sólo una relación molar de 5:1 de metanol/triglicéridos es suficiente para obtener un rendimiento de entre 95% a 98% de éster.

La relación molar alcohol/aceite es asociada al tipo de catalizador empleado. Catálisis ácidas necesitan más cantidad de alcohol que catálisis básicas para tener el mismo porcentaje de conversión, en el mismo tiempo de reacción (Ma & Hanna, 1999; Meher et al., 2006).

En los actuales procesos industriales de obtención de biodiésel se suele utilizar una relación molar metanol/aceite de 6:1, esto conlleva a que al inicio de la reacción el sistema esté constituido por un medio bifásico, ya que el alcohol no se solubiliza en los triglicéridos en proporciones molares mayores de 3:1. No obstante, el alcohol sí es soluble en los productos de reacción y, a su vez, los ésteres metílicos son solubles en los triglicéridos; por lo que con el avance de la reacción desaparece la interfase dando lugar a un sistema monofásico, siempre y cuando se utilicen catalizadores homogéneos. Sin embargo, a medida que progresa la reacción, aumenta la concentración de glicerina, siendo esta sustancia insoluble tanto en los ésteres como en los triglicéridos. Así, a medida que la reacción va llegando a su fin, vuelven a formarse dos fases (Vicente, A., 2012).

El cambio en el número de fases del sistema provoca que, inicialmente, la velocidad de reacción pueda estar controlada por la difusión de los reactivos entre las dos fases y tener por ello un valor bajo. Mientras al final, la formación de las dos fases es un fenómeno doblemente positivo dado que mejora el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiésel y facilita la separación de los productos de reacción. Por este motivo, la concentración inicial de alcohol no debe ser muy alta, debiéndose llegar a una situación de compromiso entre la necesidad de una alta velocidad, y, paralelamente, una alta conversión de triglicéridos, y la necesidad de separar el producto final (Vicente, G., Matrínez, & Aracil, 2001).

La formación de etilésteres catalizada por una base es complicada en comparación con la formación de ésteres de metilo. La formación de una emulsión estable durante la etanolólisis es un problema. El metanol y el etanol son inmiscibles con los triglicéridos a temperatura

ambiente, por lo que las mezclas de reacción normalmente son agitadas mecánicamente para mejorar la transferencia de masa. Durante la reacción, usualmente se forman emulsiones. En el caso de la metanólisis, estas emulsiones rápida y fácilmente se descomponen para formar una capa inferior rica en glicerol y una capa superior rica en éster metílico. En la etanólisis, estas emulsiones son más estables y complican severamente la separación y purificación de los ésteres. Las emulsiones son causadas en parte por la formación de los intermediarios monoglicéridos y diglicéridos, los cuales tienen grupos polares hidroxilo y cadenas de hidrocarburos no polares. Estos intermediarios son agentes fuertemente activos. En el proceso de alcoholisis, el catalizador, hidróxido de sodio o de potasio se disuelve en la fase polar del alcohol, en la que los triglicéridos deben transferirse con el fin de reaccionar. La reacción es inicialmente de transferencia de masa controlada y no se ajusta a una cinética homogénea. Cuando la concentración de estos compuestos intermediarios alcanza un nivel crítico, se forman las emulsiones. El mayor grupo no polar del etanol, en relación con el metanol, se supone que es el factor crítico en la estabilización de las emulsiones. Sin embargo, las concentraciones de mono- y di-glicéridos son muy bajas, por lo cual las emulsiones se vuelven inestables. Esto enfatiza la necesidad de que la reacción sea lo más completa posible, reduciendo las concentraciones de mono- y di-glicéridos (Meher et al., 2006).

Entre los alcoholes, el metanol y el etanol son los que se utilizan con más frecuencia. El metanol, por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas, ya que puede reaccionar a baja temperatura y con rapidez con los triglicéridos, es el más utilizado. Además, los catalizadores alcalinos se disuelven fácilmente en el metanol (Leung et al., 2010). En el caso del etanol, si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos (productos intermedios de la transesterificación), los cuales cristalizan muy fácilmente en el biodiésel y pueden causar taponamiento de los filtros y otros problemas en el motor (Castro et al., 2007), estudios indican que una razón molar de 9:1 sería la más apropiada (Meher et al., 2006).

1.9.4. Efecto del tipo de catalizador y la concentración

Los catalizadores utilizados para la transesterificación de triglicéridos se clasifican como ácidos, alcalinos y enzimáticos o heterogéneos, entre los cuales los catalizadores alcalinos como el hidróxido de sodio, el metóxido de sodio, el hidróxido de potasio, el metóxido de potasio son los más eficaces. Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y agua, la

transesterificación catalizada por ácido es la adecuada. Los ácidos pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfónico. Con el catalizador metóxido de sodio es necesario un aceite de alta calidad. Por otro lado, este catalizador causa la formación de varios subproductos, principalmente sales de sodio, que han de ser tratados como residuos (Meher et al., 2006).

Alcóxidos de metales alcalinos (como CH_3ONa para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que proporcionan rendimientos elevados (mayor a 98%) en tiempos de reacción cortos (30 minutos), incluso si se aplican en bajas concentraciones molares (0,5%). Estos catalizadores requieren la ausencia de agua. Los hidróxidos de metales alcalinos (KOH y NaOH) son más baratos que los alcóxidos metálicos, pero menos activos. No obstante, son una buena alternativa ya que pueden proporcionar conversiones altas aumentando la concentración de catalizador al 1% o 2%. Sin embargo, incluso si se utiliza una mezcla de aceite/alcohol libre de agua, siempre se produce algo de agua en el sistema por la reacción del hidróxido con el alcohol (Schuchardt, Sercheli & Vargas, 1998).

Si se usa NaOH y KOH como catalizador, la mayor conversión de aceite en biodiésel es cuando se utiliza el catalizador NaOH (López, Bocanegra, & Malagón-Romero, 2015).

En el proceso de metanólisis alcalina, se han usado como catalizadores principalmente el hidróxido de sodio o de potasio, en concentraciones de 0,4% a 2% (m/m) de aceite. Los aceites crudos y refinados con 1% de hidróxido de sodio o de potasio como catalizador dieron una conversión exitosa. La metanólisis de aceite de soya con 1% de hidróxido de potasio como catalizador ha dado los mejores rendimientos y viscosidades de los ésteres (Tomasevic & Marikovis, 2003).

Los catalizadores alcalinos se prefieren en los procesos industriales porque son menos corrosivos para el equipo industrial. Se ha encontrado que una concentración en el rango de 0,5% a 1% (m/m) se obtienen rendimientos entre 94% y 99% en la conversión de aceites vegetales, y un aumento en la concentración del catalizador no afecta la conversión pero añade costos extra porque el catalizador necesita ser eliminado de la mezcla después de que se complete la reacción (Barnwal & Sharma, 2005).

Para el caso de aceite de piñón blanco, Del Águila et al. (2011) realizaron la transesterificación utilizando 1% (proporción de volumen de una sustancia en relación con la masa de otra [m/v]) de hidróxido de potasio (KOH) con respecto a la cantidad de aceite,

obteniendo un rendimiento de reacción de 86,80%, por otro lado Huerga et al. (2010), efectuaron la transesterificación con hidróxido de sodio (NaOH) a una concentración entre 0,73% y 1,35% en peso de aceite, obteniendo biodiésel que cumple con los parámetros de calidad establecidos por normas europeas (EN 14214).

1.9.5. Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

La temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del biodiésel. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. Sin embargo cuando la temperatura de reacción aumenta por encima del nivel óptimo, la conversión en biodiésel disminuye porque elevadas temperaturas de reacción aceleran la reacción de saponificación de los triglicéridos. La temperatura de reacción debe ser menor que el punto de ebullición del alcohol para asegurar que este no se pierde por vaporización (Leung et al., 2010; Sharma & Singh, 2009).

La velocidad de reacción está fuertemente influenciada por la temperatura de reacción. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del metanol (60 °C a 70 °C) a presión atmosférica durante un tiempo. Tales condiciones de reacción requieren la eliminación de los AGL del aceite mediante refinado o pretratamiento. Por lo tanto, el aceite desgomado y desodorizado se utiliza como materia prima (Barnwal & Sharma, 2005).

La tasa de conversión aumenta con el tiempo de reacción (Sánchez & Huertas, 2012). Freedman et al., (1984) transesterificaron aceites de cacahuete, algodón, girasol y soya bajo las condiciones de relación molar de metanol-aceite de 6:1, 0,5% de metóxido de sodio como catalizador y 60 °C. Obtuvo un rendimiento aproximado de 80% después de 1 minuto para los aceites de soya y girasol. Después de 1 hora, la conversión fue casi la misma para los cuatro aceites (93% – 98%).

Aliseda (2002), estudió la influencia del tiempo de reacción de transesterificación del aceite de fritura usado, a 25 °C, 700 rpm, KOH 1,5% y relación molar metanol/triglicérido (MeOH/TG [mol]) de 6:1, obteniendo un tiempo mínimo para obtener una pureza del 100% de esteres metílicos de 90 minutos.

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas, dependiendo del aceite usado (Meher et al., 2006). Para el piñón blanco, Del Águila et al. (2011) obtuvieron un

rendimiento de reacción de 86,80% a temperaturas de transesterificación entre 50 °C y 90 °C a tiempos de entre 40 minutos a 90 minutos.

1.9.6. Intensidad de mezcla

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. A medida que los triglicéridos se convierten en ésteres de ácidos grasos (biodiésel), disminuye la viscosidad de la mezcla de reacción, produciéndose un aumento en la velocidad de la misma, y según avanza la reacción y más ésteres alquílicos se producen, se forma una única fase. Los efectos de la mezcla disminuyen, el régimen de la reacción cambia a control cinético y la velocidad de reacción estará controlada principalmente por la temperatura. Por tanto, incrementando el grado de mezcla y la temperatura se obtendrán altas velocidades de reacción (Saraf & Thomas, 2007).

Los reactivos intervinientes, así como los que se producen en el transcurso de la reacción, constituyen un sistema heterogéneo que requiere de una constante y eficiente agitación de 600 rpm (Alcantara et al., 2000). De esta forma, el efecto del mezclado en la cinética del proceso de transesterificación constituye la base para el aumento de la escala y el diseño del proceso (Barnwal & Sharma, 2005).

1.9.7. Pureza de los reactivos

Como la neutralización de los AGL conlleva a una saponificación es recomendable partir de aceites de baja acidez. La transesterificación en medio básico requiere de reactivos anhidros, por lo que la previa eliminación del agua de los aceites y la utilización de hidróxido de potasio y metanol de alta pureza son condiciones necesarias para una eficiente transesterificación (Torossi, 2006). Así Ma & Hanna (1999) ya recomendaban utilizar el alcohol para la reacción de transesterificación con un contenido en agua menor a 0,3%.

CAPÍTULO II

MATERIAL Y MÉTODOS

2.1. Tipo y nivel de investigación

La investigación fue de nivel básico y de tipo experimental.

2.2. Diseño de investigación

El diseño experimental que se utilizó fue un DCCR de segundo orden con resultados en el MSR. Se realizó un planeamiento factorial completo 2^k , aumentado con $2k$ puntos axiales y tres puntos centrales ($k = 3$, por ser tres variables independientes) obteniendo 17 tratamientos, los que se realizaron por triplicado, totalizando 51 unidades experimentales. El número de corridas en el centro y la distancia de los puntos axiales (α) se escogió para un diseño rotatable donde $\alpha = (F)^{1/4}$, siendo F el número de puntos de la parte factorial, es decir 8, entonces $\alpha = (8)^{1/4} = 1,682$ (Gutiérrez & De la Vara, 2008). La ecuación polinómica de segundo orden que se utilizó fue la siguiente.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{<j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (1)$$

Donde Y es la respuesta (porcentaje de rendimiento de la reacción); x_i y x_j son las variables independientes y β_0 , β_i , β_{ii} y β_{ij} son los parámetros del modelo que se conocen como coeficientes de regresión y ε es el error aleatorio.

La Tabla 4 muestra los valores del rango experimental y niveles de los factores para este estudio, basados en investigaciones previas como la de Huerga et al. (2010) y Del Águila et al. (2011).

Tabla 4

Rango experimental y niveles de los factores

Variables naturales	Variables codificadas	Rangos y niveles				
		-1,682	-1	0	1	1,682
M: Relación molar metanol/aceite	X_1	4:1	6:1	9:1	12:1	14:1
C: Concentración catalizador (%)	X_2	0,4	0,6	0,9	1,2	1,4
T: Tiempo de reacción (min)	X_3	35	45	60	75	85

El plan de experimentación que fue utilizado en el estudio se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5*Plan de experimentación (DCCR)*

Tratamiento	Variables naturales			Variables codificadas			Respuesta
	M	C	T	X ₁	X ₂	X ₃	y: rendimiento
1	6:1	0,6	45	-1	-1	-1	y ₁
2	12:1	0,6	45	1	-1	-1	y ₂
3	6:1	1,2	45	-1	1	-1	y ₃
4	12:1	1,2	45	1	1	-1	y ₄
5	6:1	0,6	75	-1	-1	1	y ₅
6	12:1	0,6	75	1	-1	1	y ₆
7	6:1	1,2	75	-1	1	1	y ₇
8	12:1	1,2	75	1	1	1	y ₈
9	4:1	0,9	60	-1,682	0	0	y ₉
10	14:1	0,9	60	1,682	0	0	y ₁₀
11	9:1	0,4	60	0	-1,682	0	y ₁₁
12	9:1	1,4	60	0	1,682	0	y ₁₂
13	9:1	0,9	35	0	0	-1,682	y ₁₃
14	9:1	0,9	85	0	0	1,682	y ₁₄
15	9:1	0,9	60	0	0	0	y ₁₅
16	9:1	0,9	60	0	0	0	y ₁₆
17	9:1	0,9	60	0	0	0	y ₁₇

M: Relación molar metanol/aceite.

C: Concentración catalizador (%).

T: Tiempo de reacción (min).

2.3. Población y Muestra

2.3.1. Población

La población vegetal en estudio fue el piñón blanco (*Jatropha curcas* L.), ecotipo Totorillayco de las parcelas de la Estación Experimental Agraria “El Porvenir” del INIA distrito de Juan Guerra, región San Martín.

2.3.2. Muestra

Aceite bruto de piñón blanco (*Jatropha curcas* L.), proveniente de las semillas del ecotipo Totorillayco, almacenado durante 6 meses desde su extracción en envases cerrados y en ausencia de luz que mantiene bajo el contenido de AGL (menor a 1% [m/m] expresado como

porcentaje de ácido oleico). Se establecieron estas condiciones debido a que el aceite fresco obtenido en el periodo en el que se necesitaba para los ensayos de este estudio, rápidamente incrementaba su acidez, posiblemente debido a que las semillas eran recolectadas en épocas de lluvias.

En el marco de los objetivos de este proyecto de investigación, se dio más importancia al bajo IA antes que al elevado IP para elegir la muestra, ya que la alta acidez en el aceite afecta en mayor medida la reacción, consecuentemente el rendimiento en biodiésel. M. Balat & H. Balat, (2008) y Atadashi et al. (2011) mencionan que en la transesterificación, los AGL (responsables de la acidez) y el agua siempre producen efectos negativos que conlleva a una conversión baja en biodiésel.

Las muestras de aceite fueron analizadas en el Laboratorio de Poscosecha y Agroindustria de la Estación Experimental Agraria “El Porvenir”, San Martín, Tarapoto.

2.4. Técnicas e instrumentos de recolección de datos

2.4.1. Procedimiento experimental para optimizar el proceso de transesterificación

El proceso experimental que se siguió para optimizar la reacción de transesterificación se muestra en la Figura 10.

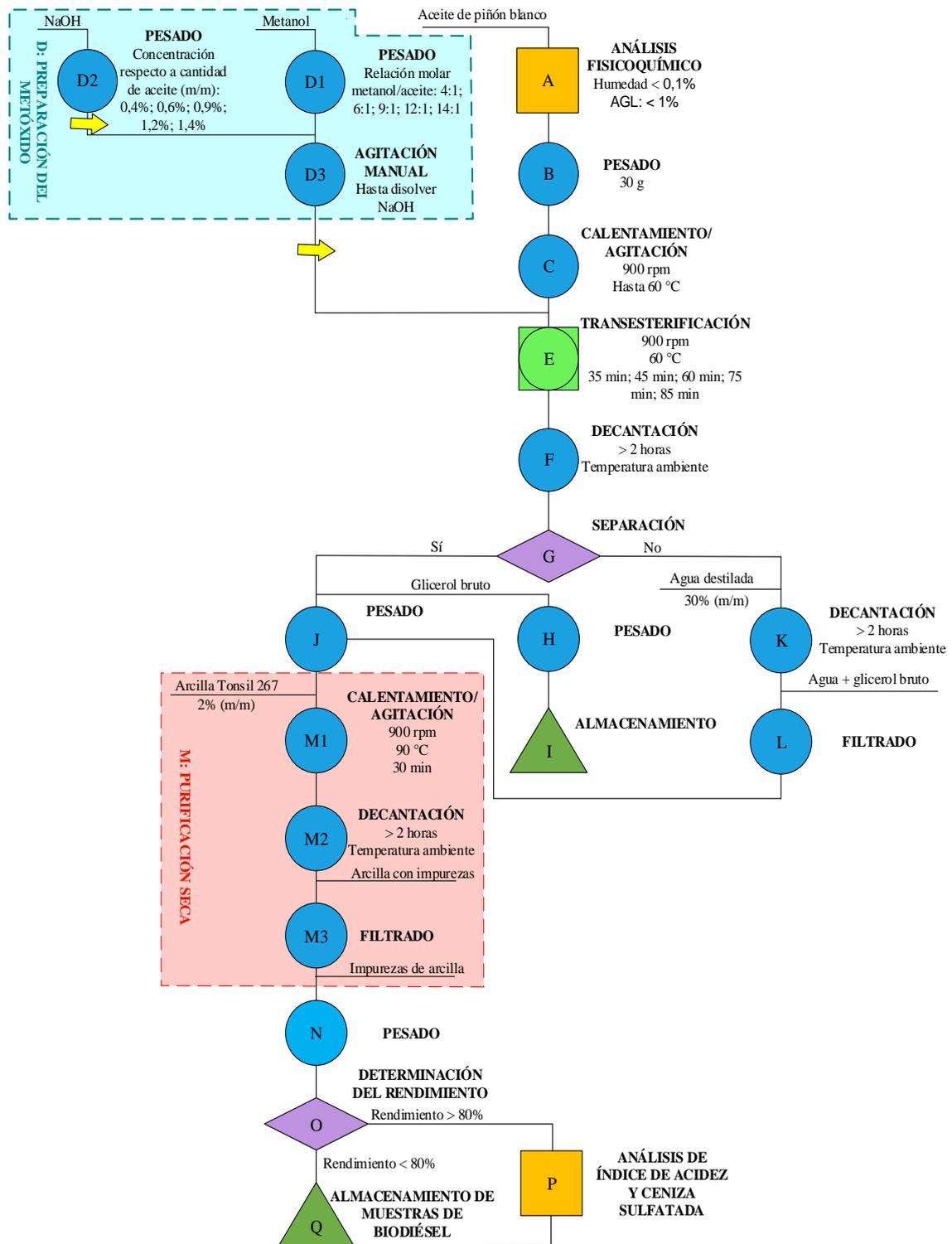


Figura 10. Diagrama de proceso experimental para optimizar el proceso de transesterificación.

A continuación se da la descripción de cada proceso de la Figura 10.

A. Análisis fisicoquímico de aceite de piñón blanco

Se ejecutó los análisis fisicoquímicos del aceite de piñón blanco de la sección 2.6.2.1, con el fin de conocer y asegurar su calidad.

Los principales indicadores de calidad que se establecieron para que las muestras de aceite puedan ser usadas en los ensayos subsecuentes de optimización de la reacción de transesterificación fueron: humedad menor a 0,1% (m/m) y AGL menor a 1% (m/m).

B. Pesado del aceite

El pesado de la muestra de aceite se realizó en una balanza analítica, vertiendo el aceite en un matraz erlenmeyer de 100 ml. Se usaron 30 g de aceite para cada ensayo.

C. Calentamiento/agitación del aceite

El calentamiento y agitación del aceite se realizó colocando el matraz con el aceite y una barra magnética de 5 cm sobre un agitador magnético con calefacción y se graduó a 60 °C y 900 rpm (esto constituye las condiciones de reacción). El aceite alcanzó los 60 °C en unos pocos minutos, esto se verificó utilizando un termómetro infrarrojo digital.

D. Preparación del metóxido

Paralelo al calentamiento/agitación del aceite se preparó el metóxido (hidróxido de sodio disuelto en metanol).

D1. Pesado del metanol

El metanol se pesó en un matraz erlenmeyer de 100 ml según las cantidades expresadas en la Tabla 1A para cada relación molar metanol/aceite (4:1; 6:1; 9:1; 12:1 y 14:1).

D2. Pesado del hidróxido de sodio

El pesado del hidróxido de sodio (NaOH) granular se hizo en una balanza analítica usando un vaso precipitado. La cantidad de NaOH para cada experimento se pesó de acuerdo al porcentaje de concentración establecido respecto a la masa de aceite utilizado (0,4%; 0,6%; 0,9%; 1,2%; 1,4%). Inmediatamente después se adicionó al metanol presente en el matraz.

D3. Agitación manual de la mezcla de metanol e hidróxido de sodio

Manteniendo sellado el matraz que contenía la mezcla (metanol + NaOH) se agitó manualmente hasta que se disuelva totalmente el NaOH.

E. Transesterificación

El metóxido fue agregado al aceite caliente en agitación, rápidamente fue sellado con una tapa de goma para evitar la pérdida de metanol por evaporación. Se mantuvieron estas condiciones de reacción durante 35 min, 45 min, 60 min, 75 min u 85 min.

F. Decantación

Al término del tiempo de reacción se vertió la masa reaccional en un embudo de decantación de 100 ml sostenida en un soporte universal. Se dejó en reposo por un tiempo no menor a 2 horas para la formación de fases: biodiésel (superior) y glicerol (inferior).

G. Separación

En los ensayos en las que se observó definidamente las fases de biodiésel y de glicerol, se procedió a abrir la válvula del embudo de decantación para extraer el glicerol bruto en un envase previamente tarado. Cuando se observó que no existía formación de fases, se procedió según lo indicado en la sección K (decantación con agua).

H. Pesado del glicerol

El peso del glicerol bruto fue registrado para efectos del balance de masa.

I. Almacenamiento del glicerol

El glicerol fue colocado finalmente en tubos de ensayo, sellado con parafina y almacenados al medio ambiente.

J. Pesado del biodiésel

El biodiésel fue recepcionado en matraces para luego ser pesado y posteriormente seguir según la sección M1 (calentamiento/agitación con arcilla).

K. Decantación con agua

La cantidad de agua a agregar se determinó preliminarmente luego de repetir dos veces el primer ensayo en el que el biodiésel y el glicerol no se habían separado, a los cuales se les agregó el 30% y el 40% de agua destilada en relación al peso de la masa reaccional inicial (aceite y metóxido). Luego, se retiró los embudos de decantación de los soportes universales y se agitó lentamente de forma manual de 5 a 8 segundos, con el fin de liberar las moléculas de biodiésel atrapadas en compuestos generados en la etapa de transesterificación. En seguida se dejó decantar por 2 horas en la que se observó que el ensayo con 30% de agua logró una mejor separación. Posteriormente, la fase inferior conformada por agua y glicerol fue retirada. El procedimiento de decantación con 30% de agua se realizó con los ensayos en los que se observó que la fase biodiésel y la fase glicerol no se habían formado. El agua tiene la ventaja de solubilizar las sales de sodio residual, jabones, glicerina y metanol (Andrade-Durán et al., 2016).

L. Filtrado del biodiésel separado con agua

Se colocó papel filtro sobre un embudo que se instaló en un soporte universal, debajo se colocó un matraz de 100 ml previamente tarado, después se vertió el biodiésel bruto del embudo de decantación sobre el papel filtro y se dejó filtrar. Seguidamente se pesó el matraz conteniendo el biodiésel, como se muestra en la Figura 10.

M. Purificación seca

La purificación seca del biodiésel bruto se realizó utilizando arcilla activada Tonsil 267.

M1. Calentamiento/agitación con arcilla

Se colocó 2% de arcilla activada en relación al peso del biodiésel bruto contenido en un matraz, al cual también se colocó una barra magnética de 5 cm, luego se calentó y agitó éste a 90 °C y 900 rpm por 30 minutos en un agitador magnético con calefacción, manteniéndolo abierto para eliminar el metanol residual del biodiésel bruto (adaptado de Banga et al., [2014] y Estrada, [2011]).

M2. Decantación de arcillas

La decantación de la mezcla de biodiésel bruto y la arcilla se realizó en un embudo de decantación por un tiempo mayor a 2 horas, luego la arcilla precipitada fue retirada.

M3. Filtrado del biodiésel

Para retirar las partículas de arcilla y otras que hubieran quedado suspendidas en el biodiésel, éste se vació en un papel filtro que estaba colocado en un embudo de plástico, recolectándolo en un matraz previamente tarado.

N. Pesado del biodiésel purificado

Se pesó el matraz conteniendo el biodiésel y se anotó el peso.

O. Determinación del rendimiento de la reacción de transesterificación

El rendimiento de la reacción de transesterificación se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rendimiento de la reacción} = \frac{\text{Peso de biodiésel (g)}}{\text{Peso muestra de aceite (g)}} \times 100 \quad (2)$$

P. Análisis de índice de acidez y contenido de ceniza sulfatada

El índice de acidez (IA) y contenido de ceniza sulfatada solo se realizaron a las muestras de biodiésel de los ensayos que superaron el 80% (m/m) de rendimiento de la reacción de transesterificación. Los métodos empleados para estos análisis se mencionan en la sección 2.6.2.2.

Para los análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos, contenido de metanol, contenido de glicerina total, agua y sedimentos, azufre total y residuo de carbón, se prepararon muestras de biodiésel del tratamiento con mayor rendimiento de reacción (tratamiento 2 de la Tabla 7, con relación molar metanol/aceite 12:1, concentración del NaOH de 0,6% [m/m] y tiempo de reacción de 45 minutos) producido a partir de aceite almacenado y fresco, así como del tratamiento 5 (relación molar metanol/aceite 6:1, concentración del NaOH de 0,6% [m/m] y tiempo de reacción de 75 minutos) para determinar el contenido de ésteres metílicos. Todos estos análisis fueron realizados por el laboratorio acreditado SGS del Perú S.A.C.

Q. Almacenamiento de las muestras de biodiésel

Finalmente las muestras fueron almacenadas en refrigeración previamente recubiertas de papel aluminio.

2.5. Técnicas de procesamiento y análisis de datos

El análisis de los datos se realizó usando el programa estadísticos Statgraphics Centurion XVI. La interpretación de los datos obtenidos se realizó contrastándolos con datos reportados en la literatura.

2.6. Material y métodos

2.6.1. Material

2.6.1.1. Instrumentos

- Material de laboratorio habitual
- Embudo de decantación de 100 ml y 500 ml
- Crisoles
- Barra magnética de 5 cm
- Perilla de succión
- Papel filtro (marca Filter-Lab para análisis cuantitativo, filtración muy lenta, gramaje de 100 g/m², espesor de 0,2 mm, diámetro de 125 mm y poro de 1-3 µm)
- Arcilla marca Tonsil 267 (con humedad máxima de 16%, acidez residual menor a 0,8%, malla + 63 µ menor a 50%, pH [suspensión al 10%] menor a 5,5 y densidad aparente mínima de 500 g/L)

2.6.1.2. Equipos

- Equipo Soxhlet marca Thermo Scientific, modelo 5000-1
- Estufa marca Binder
- Horno de mufla marca Thermo Scientific, modelo FB1410M
- Cocina eléctrica marca Finezza, modelo FZ-201D1S
- Agitador magnético con calefacción marca Velp científica con código F20530162
- Termómetro infrarrojo digital marca Traceable
- Balanza analítica marca mrc, modelo ASB-220-C2-V2

2.6.1.3. Reactivos

- Fenolftaleína
- Alcohol etílico 96%

- Metanol al 99,5%
- Cloroformo
- Ácido acético glacial
- Ioduro de Potasio (KI)
- Tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- Almidón
- Tetracloruro de carbono
- Reactivo de wij's
- Hidróxido de potasio (KOH)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Solución alcohólica de KOH 0,5 N
- Ácido clorhídrico (HCL)

2.6.2. Métodos

2.6.2.1. Métodos para el análisis fisicoquímico del aceite de piñón blanco

- Método oficial AOCS Ca 2c-25 (1997) – para análisis de humedad y materia volátil
- Método oficial AOCS Cd 8b-90 (2003) – para análisis de IP
- Método oficial AOCS Ca 5a-40 (2003) – para análisis de IA y porcentaje de AGL (m/m), expresado como porcentaje de ácido oleico
- Método oficial AOCS Cd 1d-92 (2003) – para análisis de IY
- Método oficial AOCS Cd 3-25 (2003) – para análisis de IS

2.6.2.2. Métodos para el análisis fisicoquímicos del biodiésel

- Método oficial AOCS Ca 5a-40 (2003) – para análisis de IA y porcentaje de AGL (m/m), expresado como porcentaje de ácido oleico
- Método oficial ASTM D874-00 (2000) – para análisis de ceniza sulfatada
- Método oficial UNE-EN-14103:2011 (2011) - para análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos
- Método oficial UNE-EN-14110:2003 (2003) - para determinación del contenido de metanol
- Método oficial ASTM D 6584 – 17 (2017) - para análisis de contenido de glicerina total

- Método oficial ASTM D 2709 – 16 (2016) - para análisis de contenido de agua y sedimentos
- Método oficial ASTM D 5453 – 16e1 (2016) - para determinación de azufre total
- Método oficial ASTM D 189 – 06 (2014) - para análisis de residuo de carbón

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis fisicoquímico del aceite de piñón blanco

En la Tabla 6 se muestra las propiedades fisicoquímicas del aceite de piñón blanco que se usó como materia prima para la optimización del proceso de transesterificación. El aceite resultó sin humedad y materia volátil, en comparación con el contenido de humedad de 1,35% (m/m) encontrado por Cedeño (2014) en el aceite de jatropha. Para una efectiva reacción de transesterificación y calidad de biodiésel se requiere la ausencia de humedad en el aceite (Demirbas, 2009; Van Gerpen, Shanks, & Prusko, 2004).

Tabla 6

Propiedades fisicoquímicas del aceite de piñón blanco

Propiedad	Resultado experimental	Valores reportados en la literatura		Unidades
		Valor	Autor	
Contenido de humedad y materia volátil	0,00	1,35	Cedeño (2014)	% m/m
Índice de acidez	1,30	1,22	Del Águila et al. (2011)	mg KOH/g
Contenido de AGL	0,65	0,61	Del Águila et al. (2011)	% ácido oleico (m/m)
Índice de peróxido	81,94	10,24	Ñique (2015)	mg O ₂ /Kg
Índice de yodo	19,21	95,47-113,17	Ñique (2015)	g yodo/100 g
Índice de saponificación	181,52	184,17-199,77	Ñique (2015)	mg KOH/g

El IA y el contenido de AGL resultaron en valores por encima de lo encontrado por Del Águila et al. (2011) de 1,22 mg KOH/g y 0,61 % respectivamente en aceite de piñón blanco, sin embargo estos valores están por debajo de lo recomendado por Freedman et al. (1984) que afirman que cuando se realiza transesterificación alcalina, el aceite no debe contener más de 1% (m/m) de AGL y Arias (2014) que dice que los valores de acidez del aceite deben ser menores a 2 mg KOH/g. De esta manera se esperaba una mínima formación de jabones y fácil separación y purificación del biodiésel (Arias, 2014).

El IP (81,94 mg O₂/Kg de aceite) resultó elevado comparado con el IP de 10,24 mg O₂/Kg encontrado por Ñique (2015) para el aceite de piñón blanco obtenido de las parcelas del INIA San Martín. Esta diferencia podría deberse al tiempo de almacenamiento (seis meses) del aceite en estudio, lo que llevaría a tal grado de oxidación. Esto confirma lo observado por Cedeño (2014) al declarar que el aceite de jatropha tiene baja estabilidad oxidativa.

Por otro lado, Araiza et al. (2015) expresa que si el IP del aceite es elevado (mayor de 5 mg O₂/Kg), éste repercutiría en la formación de polímeros de alto peso molecular (gomas) en el biodiésel, de esta manera formaría depósitos sólidos en el motor y contribuiría al deterioro del aceite lubricante (Martínez et al., 2011; Vicente, A., 2012).

En relación al IY, la muestra de aceite contiene un valor muy bajo comparado con los valores reportados por Ñique (2015) referidos al aceite bruto fresco de jatropha de 95,47 g yodo/100 g de aceite a 113,17 g yodo/100 g, del mismo modo con los encontrados por Araiza et al. (2015) de 98,82 g yodo/100 g a 102,61 g yodo/100 g. El bajo valor del índice de yodo podría ser el reflejo del grado de oxidación que redujo el número de dobles enlaces (Martínez et al., 2011; Tyagi & Vasishtha, 1996; Vicente, A., 2012).

Finalmente, se puede observar en la Tabla 6 que el IS fue de 181,52 mg KOH/g, resultado relativamente por debajo de los valores reportados por Yate (2013) y Ñique (2015), entre 197,96 mg KOH/g y 204,22 mg KOH/g; y entre 184,17 mg KOH/g y 199,77 mg KOH/g, respectivamente. El IS de la muestra de aceite estudiada, al estar por debajo de tales rangos, se puede decir que la cantidad de jabón, así como la presencia de otras reacciones competitivas que se formaría en el proceso de transesterificación sería mínima, lo que repercutiría en rendimientos satisfactorios de biodiésel (Montoya, 2009). Por otro lado, el valor del IS nos lleva a definir que el peso molecular del aceite resultaría en un valor mayor a las muestras estudiadas por Yate (2013) y Ñique (2015), ya que el IS está relacionado con el peso molecular promedio, de manera que cuanto menor sea el IS, más alto será dicho peso (Vicente, A., 2012).

3.2. Pruebas de optimización del proceso de transesterificación del aceite de piñón blanco

En la Tabla 7 se puede observar el arreglo de DCCR realizado por triplicado de las variables más importantes que afectan la reacción de transesterificación, que son la relación molar de metanol/aceite (M), concentración del catalizador NaOH respecto a la cantidad de aceite utilizado (C) y tiempo de reacción (T), además se muestra también el resultado del porcentaje de rendimiento de la reacción (variable respuesta) obtenido al realizar los diferentes tratamientos. Los tratamientos en los que se observó que el glicerol y el biodiésel no formaron dos fases durante la decantación, siendo necesario agregar 30% de agua

destilada con respecto al peso del aceite y el metóxido utilizado, fueron los tratamientos 3, 7, 9, 12 y 14.

Tabla 7

Arreglo de DCCR de optimización del proceso de transesterificación y respuestas de rendimiento de la reacción

Tratamiento	Réplica	Tipo de punto	Variables naturales			Variables codificadas			Respuesta Y: Rendimiento (%)
			M	C	T	X ₁	X ₂	X ₃	
1	a	Fact	6:1	0,6	45	-1	-1	-1	85,92
	b	Fact	6:1	0,6	45	-1	-1	-1	81,62
	c	Fact	6:1	0,6	45	-1	-1	-1	81,62
2	a	Fact	12:1	0,6	45	1	-1	-1	88,84
	b	Fact	12:1	0,6	45	1	-1	-1	90,53
	c	Fact	12:1	0,6	45	1	-1	-1	87,62
3	a	Fact	6:1	1,2	45	-1	1	-1	56,94
	b	Fact	6:1	1,2	45	-1	1	-1	58,26
	c	Fact	6:1	1,2	45	-1	1	-1	58,91
4	a	Fact	12:1	1,2	45	1	1	-1	79,82
	b	Fact	12:1	1,2	45	1	1	-1	82,15
	c	Fact	12:1	1,2	45	1	1	-1	83,81
5	a	Fact	6:1	0,6	75	-1	-1	1	86,32
	b	Fact	6:1	0,6	75	-1	-1	1	82,57
	c	Fact	6:1	0,6	75	-1	-1	1	82,84
6	a	Fact	12:1	0,6	75	1	-1	1	87,02
	b	Fact	12:1	0,6	75	1	-1	1	88,49
	c	Fact	12:1	0,6	75	1	-1	1	87,89
7	a	Fact	6:1	1,2	75	-1	1	1	60,17
	b	Fact	6:1	1,2	75	-1	1	1	56,46
	c	Fact	6:1	1,2	75	-1	1	1	59,20
8	a	Fact	12:1	1,2	75	1	1	1	80,18
	b	Fact	12:1	1,2	75	1	1	1	80,00
	c	Fact	12:1	1,2	75	1	1	1	77,88
9	a	Axial	4:1	0,9	60	-1,682	0	0	59,04
	b	Axial	4:1	0,9	60	-1,682	0	0	59,33
	c	Axial	4:1	0,9	60	-1,682	0	0	58,50
10	a	Axial	14:1	0,9	60	1,682	0	0	87,83
	b	Axial	14:1	0,9	60	1,682	0	0	85,85
	c	Axial	14:1	0,9	60	1,682	0	0	82,25

11	a	Axial	9:1	0,4	60	0	-1,682	0	88,70
	b	Axial	9:1	0,4	60	0	-1,682	0	89,12
	c	Axial	9:1	0,4	60	0	-1,682	0	85,63
12	a	Axial	9:1	1,4	60	0	1,682	0	55,87
	b	Axial	9:1	1,4	60	0	1,682	0	55,68
	c	Axial	9:1	1,4	60	0	1,682	0	58,11
13	a	Axial	9:1	0,9	35	0	0	-1,682	87,72
	b	Axial	9:1	0,9	35	0	0	-1,682	86,46
	c	Axial	9:1	0,9	35	0	0	-1,682	83,35
14	a	Axial	9:1	0,9	85	0	0	1,682	74,97
	b	Axial	9:1	0,9	85	0	0	1,682	77,90
	c	Axial	9:1	0,9	85	0	0	1,682	77,89
15	a	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	79,21
	b	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	78,30
	c	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	85,04
16	a	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	83,26
	b	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	76,79
	c	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	83,48
17	a	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	78,04
	b	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	83,59
	c	Central	9:1	0,9	60	0	0	0	83,75

M: Relación molar metanol/aceite.

C: Concentración catalizador (%).

T: Tiempo de reacción (min).

El máximo rendimiento de la reacción de transesterificación (90,53% [m/m] respecto al aceite) se consiguió en el tratamiento 2 a condiciones de relación molar metanol/aceite de 12:1, catalizador NaOH 0,6%, tiempo de reacción de 45 minutos, 60 °C y 900 rpm. El rendimiento resultó mayor al obtenido por Del Águila et al. (2011) que trabajó en condiciones parecidas en aceite de *jatropha* (20% [v/v], de metanol en relación al aceite [relación molar \approx 5:1], 1% [m/v] de KOH en relación al aceite y 65 minutos de reacción a 70 °C) alcanzando el mayor rendimiento de 88% en uno de sus tratamientos. Posiblemente se debe a la mayor actividad catalítica del NaOH y la mayor relación molar metanol/aceite usada en la reacción. Sin embargo, Sánchez & Huertas (2012) y Vicente (2012) sostienen que la alta relación molar de alcohol a aceite disminuye el rendimiento, ya que interfiere con la separación de la glicerina aumentando la solubilidad y formando una solución. No obstante, para el tratamiento 2 no se presentó inconvenientes en la formación y separación de las fases de biodiésel y glicerina.

Para ver el grado de significancia de las variables sobre los rendimientos de la reacción alcanzados en los tratamientos, en la Tabla 8 se expresa el análisis de varianza. Se encontró que todos los factores independientes son significativos según el modelo lineal, ya que tienen un valor p menor a 0,05; mientras la única interacción que resultó significativa es la relación molar metanol/aceite con la concentración de NaOH, además que las variables cuadráticas significativas son la relación molar metanol/aceite y la concentración de NaOH, indicando que la superficie de respuesta contiene una curvatura.

Tabla 8

Análisis de varianza para el modelo cuadrático del rendimiento de la reacción de transesterificación

Fuente	SC	GL	CM	Razón-F	Valor-P
M: Relación molar metanol/aceite	2143,76	1	2143,76	259,69	0,0000
C: Concentración de NaOH	3080,06	1	3080,06	373,11	0,0000
T: Tiempo de reacción	66,1042	1	66,1042	8,01	0,0073
MM	228,649	1	228,649	27,70	0,0000
MC	454,14	1	454,14	55,01	0,0000
MT	10,14	1	10,14	1,23	0,2745
CC	225,444	1	225,444	27,31	0,0000
CT	1,03335	1	1,03335	0,13	0,7254
TT	15,1661	1	15,1661	1,84	0,1831
Bloques	1,40584	2	0,70292	0,09	0,9185
Error total	321,948	39	8,25507		
Total (corr.)	6563,11	50			

F: Estadístico de prueba usado para determinar si el término está asociado con la respuesta.

GL: Grados de libertad.

CM: Cuadrados medios.

P: Probabilidad.

SC: Sumas de los cuadrados.

Según la Tabla 9 los valores del coeficiente de determinación (R^2) y del coeficiente de determinación ajustado (R^2_{aj}) obtenidos en este estudio son 95,0946% y 93,711% respectivamente. Gutiérrez & De la Vara (2008) afirman que el mejor criterio cuantitativo para evaluar la calidad del ajuste del modelo es el que proporcionan el R^2 y el R^2_{aj} , cuyos valores son deseables que se aproximen a 100. Por lo tanto, en cuanto al R^2 se puede decir que el 95,0946% de la variación observada en el rendimiento de la reacción de

transesterificación es explicada por el modelo, ya que la relación entre los factores de relación molar metanol/aceite, concentración de NaOH y tiempo de reacción es descrita adecuadamente en los niveles estudiados para la variable respuesta de rendimiento de reacción, de manera que la calidad del ajuste en este estudio es satisfactorio. Por otro lado, de acuerdo con Gutiérrez & De la Vara (2008) el valor del R^2_{aj} de 93,711% al ser mayor a 70% indica que el modelo es adecuado para predecir el rendimiento de la reacción, existiendo una adecuada correlación entre los valores observados y estimados de la respuesta.

Tabla 9

Resumen del modelo para rendimiento de la reacción de transesterificación

S	R ²	R ² _{aj}
2,87316	95,0946 %	93,711 %

R²: Coeficiente de determinación.

S: Desviación estándar de los residuos.

La Tabla 10 muestra las estimaciones de los coeficientes de regresión de la ecuación de segundo orden para el rendimiento de la reacción de transesterificación.

Tabla 10

Coefficientes de regresión para el rendimiento de la reacción de transesterificación

Coefficiente	Estimado
Constante	83,0027
Lineal	
M: Relación molar metanol/aceite	4,18588
C: Concentración de NaOH	-18,4814
T: Tiempo de reacción	-0,268884
Cuadrático	
MM	-0,288903
CC	-28,6872
TT	0,00297622
Interacción	
MC	4,83333
MT	-0,0144444
CT	-0,0461111

Utilizando los coeficientes de regresión de la Tabla 10 en función de los factores no codificados (reales), la ecuación que explica el comportamiento del rendimiento de la reacción es:

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 83,0027 + 4,18588 * M - 18,4814 * C - 0,268884 * T - 0,288903 \\ & * M^2 + 4,83333 * M * C - 0,0144444 * M * T - 28,6872 * C^2 \\ & - 0,0461111 * C * T + 0,00297622 \\ & * T^2 \end{aligned} \quad (3)$$

En la Figura 11, se observa que mientras más sea la longitud de cada barra, mayor será el impacto de cada término en la respuesta. Los términos de las barras que sobrepasan la línea vertical azul son estadísticamente significativos en el nivel de significancia de 5%. Como se pudo constatar en la Tabla 8 de análisis de varianza, la concentración de NaOH y la relación molar metanol/aceite resultaron ser estadísticamente más significativas que el tiempo en la reacción de transesterificación para el rendimiento. Por otro lado, los términos cuadráticos de relación molar metanol/aceite y concentración de NaOH son estadísticamente significativos en igual proporción, mientras que la única interacción de factores que fue significativa es la relación molar metanol/aceite y la concentración de NaOH.

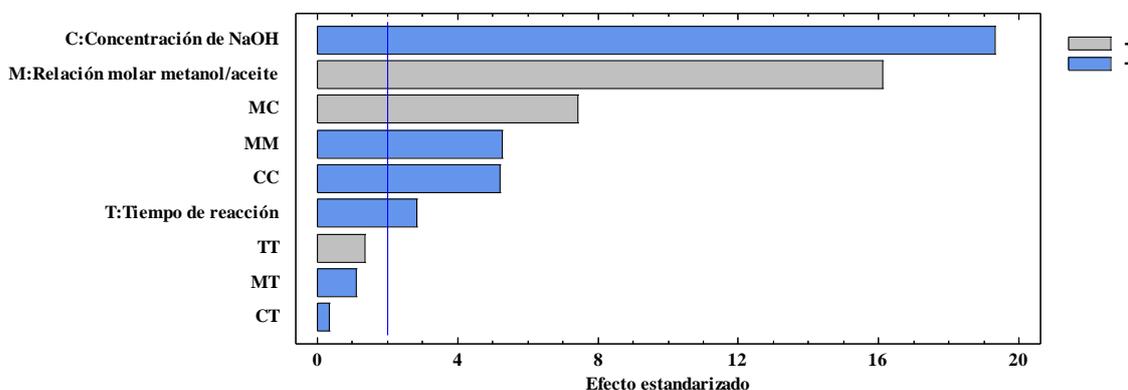


Figura 11. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rendimiento de la reacción de transesterificación (%), $\alpha = 0,05$.

En la Figura 12 también se puede ver que los factores que causan más efecto en la variable respuesta de rendimiento de la reacción de transesterificación son la relación molar metanol/aceite y la concentración de NaOH, mientras que el tiempo de reacción solo afecta ligeramente. Se observa que a medida que aumenta la relación molar metanol/aceite (moles de exceso de metanol) de 6:1 a 12:1, aumenta el rendimiento de la reacción de 71% a 86%,

mientras que con el aumento de la concentración del catalizador NaOH de 0,6% a 1,2%, el rendimiento de la reacción disminuye de 87% a 70%, sucediendo lo mismo aunque en poca medida con el tiempo de reacción, que con el aumento de 45 minutos a 75 minutos, el rendimiento de la reacción disminuye de 83% a 80%.

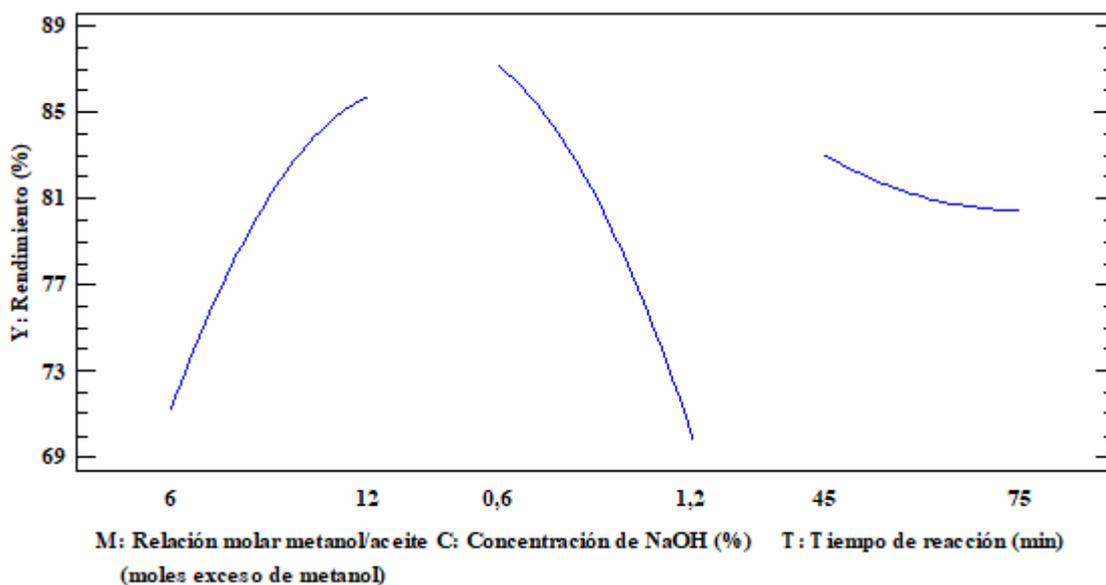


Figura 12. Efectos principales para rendimiento de la reacción de transesterificación: relación molar metanol/aceite, concentración de NaOH y tiempo de reacción.

A partir del modelo cuadrático de la ecuación de segundo orden, que explica el comportamiento del rendimiento de la reacción, se obtuvo la Figura 13 de contornos de la superficie de respuesta, y la Figura 14 de superficie de respuesta, en ellas se ilustra el efecto de la relación molar metanol/aceite y concentración de NaOH (cuya interacción es estadísticamente significativa, como se vio en la Tabla 8 y Figura 11) sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación. Se observa que cuando se lleva a cabo la reacción de transesterificación con una concentración de NaOH entre 0,3% y 1,1% (m/m) respecto a la cantidad de aceite y una relación molar metanol/aceite entre 6:1 y 15:1 se consigue un rendimiento de la reacción superior a 88% respecto a la cantidad de aceite, tal como se observa en la Figura 13. En la Tabla 7 se pudo notar que el máximo rendimiento de la reacción de 90,53%, fue a una relación molar metanol/aceite de 12:1 y concentración de NaOH de 0,6%, punto que se encuentra dentro de la región de rendimiento de la reacción superior a 88% de la Figura 13. Estos resultados no coinciden con los encontrados por Huerga et al. (2010), que luego de una esterificación, obtuvieron los siguientes parámetros optimizados para la reacción de transesterificación del aceite de jatropha: relación molar

metanol: aceite de 6:1, concentración de catalizador (NaOH) de 0,73% a 1,35% en peso de aceite, 65 °C de temperatura, 90 minutos de reacción y agitación violenta; así, el biodiésel obtenido cumplió con los parámetros de calidad establecidos por normas europeas (EN 14214).

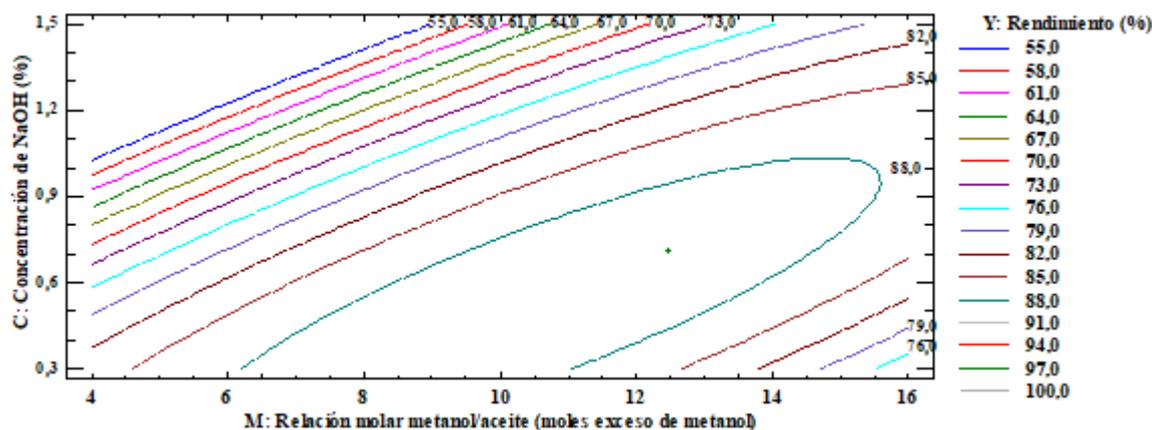


Figura 13. Contornos de la superficie de respuesta estimada de rendimiento de la reacción de transesterificación (%), en función de los factores de relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol) y concentración de NaOH (%) con tiempo de reacción constante de 45 minutos.

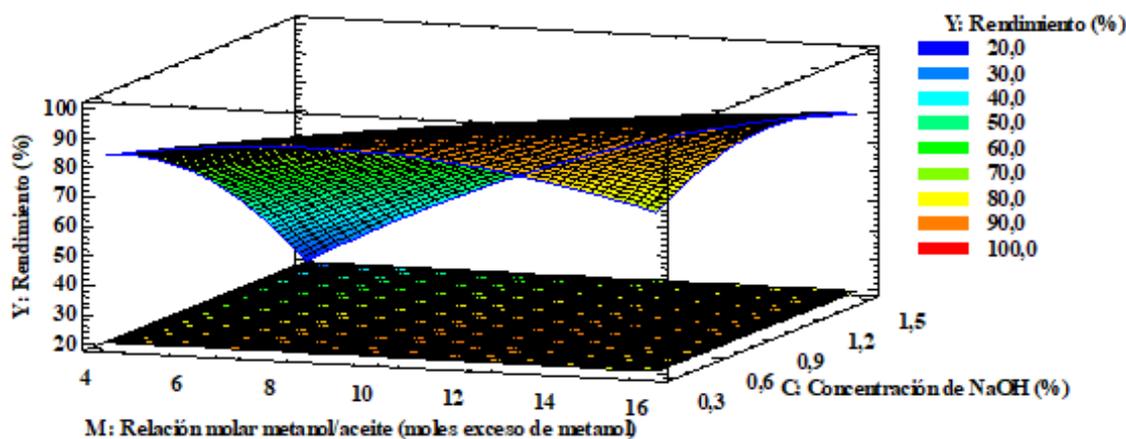


Figura 14. Superficie de respuesta estimada de rendimiento de la reacción de transesterificación (%), en función de los factores de relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol) y concentración de NaOH (%) con tiempo de reacción constante de 45 minutos.

Las condiciones óptimas de relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol), concentración de NaOH y tiempo de reacción fueron estimadas por el método de deseabilidad (Figura 15), teniendo como meta maximizar el rendimiento de la reacción de transesterificación del aceite de piñón blanco del ecotipo Totorillayco, con un valor máximo

de deseabilidad ($d = 1,00$). Se encontró que dichas condiciones óptimas son: relación molar metanol/aceite (moles exceso de metanol) de 11,1898 (\approx relación molar de 11:1), concentración de NaOH de 0,5891% (m/m), tiempo de reacción de 34,770 minutos, a 60 °C y 900 rpm, para obtener un rendimiento de la reacción de transesterificación estimado de 92,3675% (m/m) en relación al aceite. Éste valor maximizado de rendimiento de la reacción de transesterificación resultó mayor al reportado por Del Águila et al. (2011), que encontró un rendimiento de la reacción previsto a través del MSR de 86,80%, realizando la transesterificación del aceite de piñón blanco entre 65 °C y 75 °C, tiempo de transesterificación entre 65 minutos a 75 minutos, con 20% [v/v] de metanol en relación al aceite [relación molar \approx 5:1] y 1% [m/v] de KOH.

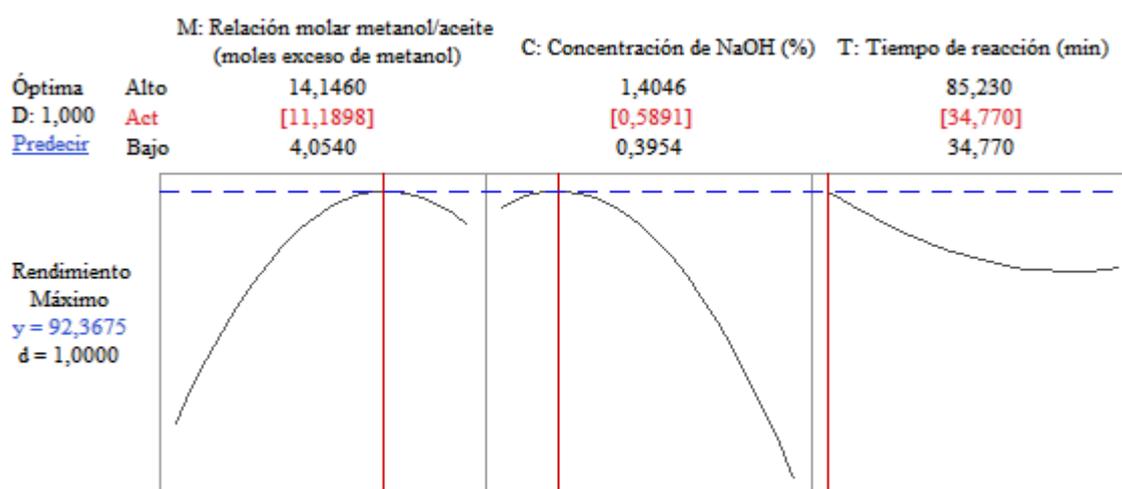


Figura 15. Gráfica de optimización del rendimiento de la reacción de transesterificación.

3.3. Análisis fisicoquímico del biodiésel de piñón blanco

3.3.1. Determinación del índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres del biodiésel de piñón blanco

En la Tabla 11 se muestra el índice de acidez (IA) y porcentaje de ácidos grasos libres (AGL) de las muestras de biodiésel de los ensayos que superaron el 80% de rendimiento de la reacción de transesterificación. Todos los valores de acidez medidos estuvieron por debajo de 0,5 mg KOH/g, establecido como máximo para el biodiésel puro (B100) por la NTP-321.125:2008.

Tabla 11*Índice de acidez y porcentaje de ácidos grasos libres del biodiésel de piñón blanco*

Tratamiento	Réplica	Rendimiento (%)	M. muestra (g)	Gasto KOH (ml)	IA (mg de KOH/g)	% AGL (% ácido oleico)
1	a	85,92	5,0246	0,3	0,33	0,17
	b	81,62	5,0117	0,2	0,22	0,11
	c	81,62	5,0466	0,2	0,22	0,11
2	a	88,84	5,0441	0,4	0,44	0,22
	b	90,53	5,0111	0,45	0,50	0,25
	c	87,62	5,0285	0,3	0,33	0,17
3	a	56,94	--	--	--	--
	b	58,26	--	--	--	--
	c	58,91	--	--	--	--
4	a	79,82	--	--	--	--
	b	82,15	5,0162	0,3	0,34	0,17
	c	83,81	5,0314	0,5	0,56	0,28
5	a	86,32	5,0381	0,2	0,22	0,11
	b	82,57	5,0299	0,15	0,17	0,08
	c	82,84	5,0091	0,2	0,22	0,11
6	a	87,02	5,0058	0,2	0,22	0,11
	b	88,49	5,0109	0,2	0,22	0,11
	c	87,89	5,0219	0,35	0,39	0,20
7	a	60,17	--	--	--	--
	b	56,46	--	--	--	--
	c	59,20	--	--	--	--
8	a	80,18	5,0045	0,3	0,34	0,17
	b	80,00	5,0134	0,35	0,39	0,20
	c	77,88	--	--	--	--
9	a	59,04	--	--	--	--
	b	59,33	--	--	--	--
	c	58,50	--	--	--	--
10	a	87,83	5,0107	0,7	0,78	0,39
	b	85,85	5,0435	0,5	0,56	0,28
	c	82,25	5,0186	0,2	0,22	0,11
11	a	88,70	5,002	0,15	0,17	0,08
	b	89,12	5,0048	0,25	0,28	0,14
	c	85,63	5,0283	0,45	0,50	0,25
12	a	55,87	--	--	--	--
	b	55,68	--	--	--	--
	c	58,11	--	--	--	--

13	a	87,72	5,021	0,4	0,45	0,22
	b	86,46	5,0024	0,3	0,34	0,17
	c	83,35	5,0291	0,2	0,22	0,11
14	a	74,97	--	--	--	--
	b	77,90	--	--	--	--
	c	77,89	--	--	--	--
15	a	79,21	--	--	--	--
	b	78,30	--	--	--	--
	c	85,04	5,0148	0,1	0,11	0,06
16	a	83,26	5,013	0,1	0,11	0,06
	b	76,79	--	--	--	--
	c	83,48	5,0093	0,1	0,11	0,06
17	a	78,04	--	--	--	--
	b	83,59	5,0171	0,2	0,22	0,11
	c	83,75	5,0158	0,1	0,11	0,06

-- : Medida no realizada.

Los resultados de acidez del biodiésel son parecidos a los obtenidos por Singh & Padhi (2009) y Del Águila et al. (2011) en ésteres metílicos de aceite de jatropha, que encontraron un IA de 0,24 mg KOH/g y 0,347 mg KOH/g respectivamente.

Los valores bajos de IA hallados en las muestras de biodiésel de jatropha son un indicador de la calidad de la reacción de transesterificación, ya que cuanto menor sea la acidez del biodiésel, más eficaz habrá sido la reacción de transesterificación (Bobade, Kumbhar, & Khyade, 2013; Okullo & Tibasiima, 2017). No obstante, estos valores bajos de IA de las muestras de biodiésel de la Tabla 11, comparado con el IA del aceite de partida de la Tabla 6, podrían sugerir que, además del proceso de transesterificación, también tuvo lugar un proceso de esterificación de los ácidos libres presentes en el medio de reacción (Vicente, A., 2012). Además, el IA bajo en el biodiésel también muestra que el tratamiento con arcilla en su purificación fue óptimo (Adhikari, Fernando, & Haryanto, 2009).

3.3.2. Determinación del contenido ceniza sulfatada del biodiésel de piñón blanco

Los resultados del análisis de ceniza sulfatada hecho a las muestras de biodiésel de piñón blanco de los ensayos que superaron el 80% de rendimiento de la reacción de transesterificación se pueden ver en la Tabla 12.

Tabla 12*Ceniza sulfatada del biodiésel de piñón blanco*

Tratamiento	Réplica	Rendimiento (%)	Masa muestra (g)	Masa ceniza (g)	% Ceniza sulfatada
1	a	85,92	10,0047	0,000	0,000
	b	81,62	10,004	0,000	0,000
	c	81,62	10,0003	0,000	0,003
2	a	88,84	10,0158	0,000	0,003
	b	90,53	10,0106	0,000	0,000
	c	87,62	10,0203	0,000	0,002
3	a	56,94	--	--	--
	b	58,26	--	--	--
	c	58,91	--	--	--
4	a	79,82	--	--	--
	b	82,15	10,0376	0,000	0,000
	c	83,81	10,0028	0,000	0,001
5	a	86,32	10,0179	0,000	0,001
	b	82,57	10,0001	0,000	0,000
	c	82,84	10,0063	0,000	0,002
6	a	87,02	10,0231	0,000	0,000
	b	88,49	10,0036	0,000	0,000
	c	87,89	10,0046	0,000	0,000
7	a	60,17	--	--	--
	b	56,46	--	--	--
	c	59,20	--	--	--
8	a	80,18	9,978	0,000	0,003
	b	80,00	10,0001	0,000	0,000
	c	77,88	10,0188	0,000	0,000
9	a	59,04	--	--	--
	b	59,33	--	--	--
	c	58,50	--	--	--
10	a	87,83	10,0022	0,000	0,003
	b	85,85	10,0041	0,000	0,000
	c	82,25	10,0164	0,000	0,000
11	a	88,70	10,0177	0,000	0,002
	b	89,12	10,0022	0,000	0,004
	c	85,63	9,2562	0,000	0,003
12	a	55,87	--	--	--
	b	55,68	--	--	--
	c	58,11	--	--	--
13	a	87,72	10,0066	0,000	0,000
	b	86,46	10,0049	0,000	0,000
	c	83,35	10,3073	0,001	0,006

14	a	74,97	--	--	--
	b	77,90	--	--	--
	c	77,89	--	--	--
15	a	79,21	--	--	--
	b	78,30	--	--	--
	c	85,04	10,0008	0,001	0,007
16	a	83,26	10,0167	0,001	0,007
	b	76,79	--	--	--
	c	83,48	10,0026	0,001	0,006
17	a	78,04	--	--	--
	b	83,59	10,0056	0,001	0,008
	c	83,75	10,0744	0,001	0,007

-- : Medida no realizada.

Puede notarse en la Tabla 12 que aún entre réplicas del mismo tratamiento existe pequeñas diferencias en el contenido de cenizas, no existiendo explicación para ello, por lo que conlleva a pensar que se trata de un error de análisis en su determinación.

Los resultados del contenido de ceniza sulfatada de las muestras de biodiésel obtenido, indican que éste sí se encuentra dentro de los parámetros establecidos por la NTP-321.125:2008, que establece que el contenido de ceniza sulfatada en el biodiésel debe ser menor a 0,02% (m/m). Por lo tanto, estos resultados confirman que hubo poca presencia de sólidos abrasivos, jabones metálicos solubles, catalizador NaOH y residuo de arcilla en el biodiésel, ya que éstos compuestos son formadores de cenizas (NTP-321.125:2008). Esto se debe a la buena calidad de la reacción de transesterificación alcanzado y a la efectividad del proceso de purificación seca con arcilla del biodiésel aplicado en este estudio.

El contenido de ceniza sulfatada de las muestras de biodiésel de la Tabla 12 es comparable al contenido de ceniza del biodiésel de jatropha de 0,0007% reportado por Yate (2013) y 0,01% de ceniza que encontró Ortiz (2012), además concuerdan con los resultados de Del Águila et al. (2011) que hallaron un contenido de ceniza en el biodiésel de piñón blanco menor a 0,01%, también con Huerga et al. (2010), que obtuvieron biodiésel con ceniza entre 0,0054% y 0,0130%, así como con Singh & Padhi (2009) que no encontraron presencia de cenizas en el biodiésel de jatropha.

3.3.3. Propiedades del biodiésel de piñón blanco

La Tabla 13 muestra las propiedades de tres muestras de biodiésel: biodiésel 1, biodiésel 2 y biodiésel 3. El biodiésel 1 fue obtenido a partir de aceite almacenado y el biodiésel 2 fue

hecho a partir de aceite fresco (extraído en el momento); en ambos casos se llevó a cabo la reacción de transesterificación aplicando el tratamiento 2 (relación molar metanol/aceite 12:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% [m/m] del aceite y tiempo de reacción de 45 minutos), con el que se obtuvo el mayor rendimiento de la reacción. En cuanto al biodiésel 3, éste se consiguió a partir de la misma muestra de aceite almacenado que del biodiésel 1, pero con la diferencia de que aquí se aplicó el tratamiento 5 (relación molar metanol/aceite 6:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% [m/m] del aceite y tiempo de reacción de 75 minutos).

Tabla 13

Propiedades del biodiésel de piñón blanco

Propiedad	Resultado			NTP 321.125:2008	Unidades
	Biodiésel 1 ^[1]	Biodiésel 2 ^[2]	Biodiésel 3 ^[3]		
Acidez del aceite	1,7*	0,17*	1,7*	--	mg KOH/g
Peróxido del aceite	82,22*	6,02*	82,22*	--	mg O ₂ /Kg
Rendimiento de la reacción	93,6*	94,4*	87,2*	--	% m/m
Contenido metanol	(< 0,01) [’]	(< 0,01) [’]	--	0,2 Máx.	% v/v (% m/m)
Agua y sedimento	0,02 [’]	0,1 [’]	--	0,050 Máx.	% v/v
Ceniza sulfatada	0,003*	0,003 [’]	--	0,02 Máx.	% m/m
Azufre	< 1,0 [’]	< 1,0 [’]	--	50	ppm
Residuo de carbón	0,02*	0,02 [’]	--	0,05	% m/m
Contenido de éster	97,2 [’]	97 [’]	96,8 [’]	--	% m/m
Glicerina total	0,08 [’]	0,095 [’]	--	0,240 Máx.	% m/m

^[1] Producido a partir de aceite almacenado, relación molar metanol/aceite 12:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% y tiempo de reacción de 45 minutos.

^[2] Producido a partir de aceite fresco, relación molar metanol/aceite 12:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% y tiempo de reacción de 45 minutos.

^[3] Producido a partir de aceite almacenado, relación molar metanol/aceite 6:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6% y tiempo de reacción de 75 minutos.

* Análisis realizado en el Laboratorio de Poscosecha y Agroindustria de la Estación Experimental Agraria “El Porvenir” del INIA.

[’] Análisis realizado en los laboratorios de SGS del Perú S.A.C.

-- : Propiedad no medida o no establecida por la norma.

El biodiésel 1 y el biodiésel 3 por ser obtenidos a partir de aceite almacenado, presentan los mismos valores de IA del aceite de 1,7 mg de KOH/g e IP de 82,22 mg O₂/Kg, mientras que el aceite a partir del cual se obtuvo el biodiésel 2 tiene un IA de 0,17 mg de KOH/g y un IP

de 6,02 mg O₂/Kg, por lo que existe diferencia marcada entre estas dos muestras de aceite en relación a estas dos propiedades.

Al parecer los contenidos relativamente altos de IA e IP en el aceite no afectaron las propiedades del biodiésel como contenido de metanol (menor a 0,01% [m/m]), azufre (menor a 1 mg/Kg), ceniza sulfatada (0,003% [m/m]) y residuo de carbón (0,02% [m/m]); pero si afectó mínimamente el rendimiento de la reacción de transesterificación para el biodiésel 1, ya que tuvo un rendimiento de 93,6%, ligeramente menor que el rendimiento de 94,4% alcanzado en el biodiésel 2. Esto concuerda con lo dicho por Badui (2006) que la acidez y la alta presencia de peróxidos en el aceite disminuye los rendimientos de la reacción de transesterificación. Pero, si comparamos el rendimiento desde el punto de vista del grado de conversión a ésteres metílicos (biodiésel), podemos ver en la Tabla 13 que sucede lo contrario, ya que el contenido de éster del biodiésel 1 de 97,2% es superior al contenido de éster del biodiésel 2 de 97%, no estando conforme además con Aliseda (2002), que encontró que el rendimiento de ésteres metílicos del aceite de fritura usado disminuye desde 98,5% hasta 94% por el aumento del grado de acidez (porcentaje en peso de AGL) del aceite de 0,1% a 1%. De igual forma, ocurre lo contrario a lo esperado con el contenido de agua y sedimento, ya que el biodiésel 1 tiene un contenido de 0,02%; mucho menor que el 0,1% del biodiésel 2 (que es el doble de lo que establece la norma NTP-321.125:2008 de 0,05% [v/v] como máximo), por lo cual se puede decir que la acidez y la alta presencia de peróxido en el aceite de alguna forma favoreció la no presencia de agua y sedimento en el biodiésel. También se observa en la Tabla 13 que el contenido de glicerina total del biodiésel 1 es menor que del biodiésel 2, siendo 0,08% (m/m) y 0,095% (m/m), respectivamente. La norma NTP-321.125:2008 indica que los bajos niveles de glicerina total aseguran que se han logrado altos niveles de conversión de aceites o grasas a sus ésteres mono-alquílicos, por lo que concuerda con lo encontrado en este estudio, ya que el contenido de éster del biodiésel 1 supera al del biodiésel 2.

Asimismo, de las muestras de biodiésel hecho a partir de aceite con alto contenido de peróxidos (biodiésel 1 y biodiésel 3), en la Tabla 13 se observa que la relación molar metanol/aceite 12:1 y el tiempo de reacción de 45 minutos dio como resultado un rendimiento de la reacción de transesterificación superior de 93,6% (m/m) en el biodiésel 1 y favoreció también la mayor formación de ésteres metílicos de 97,2% (m/m), en comparación con el rendimiento de la reacción de 87,2% (m/m) y contenido de éster de 96,8% (m/m) que se formó en el biodiésel 3, que fue transesterificado con una relación molar

metanol/aceite 6:1 y tiempo de reacción de 75 minutos. Esto no concuerda con lo dicho por Freedman et al. (1984), Loaiza (2003) y Sánchez & Huertas (2012) que recomiendan una razón molar de 6:1 para asegurar una conversión máxima de los triglicéridos a ésteres cuando se trabaja con metanol.

Todas las propiedades medidas de las muestras de biodiésel están dentro de los límites exigidos por la norma NTP-321.125:2008, a excepción del contenido de agua y sedimento del biodiésel 2. También el contenido de éster de las 3 muestras de biodiésel excede el 96,5% (m/m) exigido por la norma UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2018 como mínimo, por lo cual podemos decir que hubo una conversión eficiente de aceite a biodiésel y que el proceso de purificación seca usando 2% de arcilla activada respecto al biodiésel bruto fue muy eficiente en la remoción de impurezas.

La utilización de la arcilla activada en la purificación del biodiésel tiene además otras ventajas, como los bajos costos, fácil integración dentro del proceso global de producción, menor tiempo de operación y ausencia de aguas residuales (Maddikeri et al., 2012), en comparación con el proceso de purificación húmeda convencional que utiliza gran cantidad de agua, generando la descarga masiva de aguas de desecho, como Arbeláez y Rivera (2007) que utilizaron la tercera parte del biodiésel obtenido de agua en 4 lavados, Cantero y Faber (2010) que lavaron el biodiésel bruto con una proporción volumétrica del 30% de agua en cada lavado hasta que el agua quedó cristalina, o como Díaz y López (2005) que emplearon en cada lavado una cantidad de agua similar a la cantidad de biodiésel obtenido, también hasta que el agua quedó cristalina.

CONCLUSIONES

La relación molar metanol/aceite y la concentración de NaOH tienen mayor grado de significancia estadística que el tiempo para el rendimiento de la reacción de transesterificación a partir de aceite de piñón blanco del ecotipo Totorillayco. El modelo que define el comportamiento de estas variables se obtuvo mediante el MSR, a partir del cual se pudo construir la superficie de respuesta y obtener las regiones de interés.

Dicho modelo también permitió prever el máximo rendimiento de la reacción de 92,3675%, con condiciones optimizadas de relación molar metanol/aceite 11:1, concentración de NaOH de 0,5891%, tiempo de reacción de 34,770 minutos, 60 °C y 900 rpm. Por otro lado, el mayor rendimiento de la reacción obtenido de forma experimental fue de 90,53% aplicando el tratamiento 2, con condiciones de relación molar metanol/aceite de 12:1, concentración del catalizador NaOH de 0,6%, tiempo de reacción de 45 minutos, 60 °C y 900 rpm.

Por último, las propiedades del biodiésel del tratamiento que se obtuvo el mayor rendimiento (tratamiento 2) están dentro de los límites exigidos por las normas nacionales e internacionales, indicando que hubo una buena conversión de aceite a biodiésel y que el proceso de purificación seca con arcilla activada aplicado en este estudio fue muy eficiente.

RECOMENDACIONES

Realizar un estudio técnico y económico de la producción de biodiésel con los parámetros optimizados por el modelo que define su comportamiento para obtener el mayor rendimiento de la reacción de transesterificación de 92,3675%: relación molar metanol/aceite 11:1, concentración de NaOH de 0,5891% y tiempo de reacción de 34,770 minutos, a 60 °C y 900 rpm.

Realizar otros estudios sobre purificación seca con materiales adsorbentes del biodiésel de piñón blanco comparados con los volúmenes de agua usados en esta etapa.

Desarrollar estudios del proceso de transesterificación del aceite de piñón blanco utilizando etanol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adhikari, S., Fernando, S., & Haryanto, A. (2009). Hydrogen production from glycerol: An update. *Energy Conversion and Management*, 50(10), 2600–2604.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.011>
- Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M. J., & Navarro, A. (2000). Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 18(6), 515–527. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00014-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00014-3)
- Alfonso, J. (2008). Manual para el cultivo de Piñón (*Jatropha curcas*) en Honduras. Cortés, Honduras. Recuperado a partir de https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/gota_verde_jatropha_curcas_manual_es.pdf
- Aliseda, R. (2002). Estudio de la Transesterificación de Aceite vegetal con Metanol. Madrid, España. Recuperado a partir de [https://eciencia.urjc.es/bitstream/handle/10115/686/PFC_ALISEDA MONTERO.pdf;jsessionid=42CE98946CA1A9824561E2B3789ECE3A?sequence=1](https://eciencia.urjc.es/bitstream/handle/10115/686/PFC_ALISEDA_MONTERO.pdf;jsessionid=42CE98946CA1A9824561E2B3789ECE3A?sequence=1)
- Alvarez, M., Pacheco, M., & Urquizo, J. (2011). *Proceso de producción de biodiesel usando aceite de *Jatropha curcas* y su uso en generación térmica de las Islas Galápagos. Aspectos técnicos y económicos*. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil, Ecuador. Recuperado a partir de <https://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/17057/1/PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL USANDO ACEITE DE JATROPHA CURCAS Y SU USO EN GENERACIÓN TÉRMICA DE LAS ISLAS GALÁPAGOS. ASPECTOS TÉCNICOS Y ECONÓMICOS.pdf>
- Andrade-Durán, J., Castillo-Tellez, M., Ovando-Sierra, J., & Castillo-Tellez, B. (2016). Purificación de biodiesel con agua y silicato de magnesio. *Revista de Sistemas Experimentales*, 3(9), 78–87. Recuperado a partir de https://ecorfan.org/bolivia/researchjournals/Sistemas_Experimentales/vol3num9/Revista_de_Sistemas_Experimentales_V3_N9_12.pdf
- AOCS Official Method Ca 2c-25. Moisture and Volatile Matter, in Animal and Vegetable Fats, Air Oven Method (1997). Recuperado a partir de <https://www.aocs.org/attain->

lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111472

AOCS Official Method Ca 5a-40. Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils (2003). Recuperado a partir de <https://www.aocs.org/attain-lab-services/methods/methods/method-detail?productId=111472>

AOCS Official Method Cd 1d-92. Iodine Value of Fats and Oils, Cyclohexane-Acetic Acid Method (2003).

AOCS Official Method Cd 3-25. Saponification Value of Fats and Oils (2003).

AOCS Official Method Cd 8b-90. Peroxide Value, Acetic Acid–Isooctane Method (2003).

Araiza, N., Alcaraz-Meléndez, L., Angulo, M., Reynoso-Granados, T., Cruz-Hernández, P., & Ortega-Nieblas, M. (2015). Propiedades fisicoquímicas del aceite de semillas de *Jatropha curcas* de poblaciones silvestres en México. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*, 47(1), 127–137. Recuperado a partir de <http://www.scielo.org.ar/pdf/refca/v47n1/v47n1a09.pdf>

Arango, G. (2002). Metabolitos primarios de interés farmacognóstico. Medellín, Colombia. Recuperado a partir de <http://farmacia.udea.edu.co/~ff/carbohidratos2001.pdf>

Arbeláez, Á., & Rivera, M. (2007). *Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiésel a partir de algunos aceites vegetales colombianos*. Universidad Eafit, Medellín, Colombia. Recuperado a partir de https://repository.eafit.edu.co/bitstream/handle/10784/365/AngelaMaria_ArbelaezMarin_2007.pdf;jsessionid=26E84D3627ECE67507084598230CED09?sequence=1

Arce Saavedra, T. (2018). *Transesterificação alcalina convencional e assistida por ultrassom de misturas binárias dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*)*. Universidade de São Paulo, Paracicaba, Brazil. Recuperado a partir de <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-02082018-094508/>

Arias, J. (2014). *Obtención y uso del aceite de Piñón (*Jatropha curcas*) para elaboración de biodiesel*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador. Recuperado a partir de <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/8697/3/CD-5833.pdf>

ASTM D 189 – 06. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. (2014). Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D189.htm>

ASTM D 2709 – 16. Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate

- Fuels by Centrifuge. (2016). Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D2709.htm>
- ASTM D 5453 – 16e1. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence. (2016). Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D5453.htm>
- ASTM D 6584 – 17. Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography. (2017). Recuperado a partir de <https://www.astm.org/Standards/D6584.htm>
- ASTM D874-00. Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives (2000).
- Atadashi, I., Aroua, M., & Aziz, A. (2011). Biodiesel separation and purification. *Renewable Energy*, 36, 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
- Avellaneda, F. (2010). *Producción y caracterización de biodiésel de palma y de aciete reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*. Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España. Recuperado a partir de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/8588/Tesi.pdf;jsessionid=7802095AEF7B3D65D0DBA9FC1F2A2A83?sequence=1>
- Avila, A. (2006). *Desarrollo de la cinética química de la reacción de transesterificación de la oleína de palma*. Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia. Recuperado a partir de <http://manglar.uninorte.edu.co/bitstream/handle/10584/107/92528862.pdf;jsessionid=3966E9A89170729A3876CB423D3326E0?sequence=1>
- Badui, S. (2006). *Química de los alimentos* (Cuarta Ed). México, México: Pearson Educación.
- Balat, M., & Balat, H. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49, 2727–2741. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.016>
- Banga, S., Varshney, P. K., Kumar, N., & Pal, M. (2014). Optimization of Parameters for Purification of Jatropha Curcas Based Biodiesel using Organic Adsorbents.

- International Journal of Renewable Energy Research*, 4(3), 599–603. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/268435417_Optimization_of_Parameters_for_Purification_of_Jatropha_Curcas_Based_Biodiesel_using_Organic_Adsorbents
- Barnwal, B., & Sharma, M. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 363–378. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>
- Barrios, J. (2012). *Evaluación del método de desmineralización y decoloración de la glicerina de biodiesel en comparación con la glicerina comercial a nivel laboratorio*. Universidad de San Carlos de Guatemala, Ciudad de Guatemala, Guatemala. Recuperado a partir de http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_1231_Q.pdf
- Barua, P. (2011). Biodiesel from Seeds of Jatropha Found in Assam, India. *International Journal of Energy, Information and Communications*, 2(1). Recuperado a partir de <http://www.ijmse.net/uploadfile/2014/0519/20140519020739500.pdf>
- Binda, J., Guerra, R., Ocaña, J., Torres, G., & Trigoso, J. (2007). *Análisis estratégico de la industria del biodiesel en el Perú*. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú. Recuperado a partir de http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/1627/BINDA_GUERRA_OCAÑA_TORRES_TRIGOSO_INDUSTRIA_BIODIESESL.pdf?sequence=1
- Bobade, S., Kumbhar, R., & Khyade, V. (2013). Preparation of Methyl Ester (Biodiesel) from Jatropha Curcas Linn Oil. *Research Journal of Agriculture and Forestry Sciences*, 1(2), 12–19. Recuperado a partir de <http://bhagwantuniversity.ac.in/wp-content/uploads/2015/10/4.pdf>
- Bradshaw, G., & Meuly, W. (1942). Process of making pure soaps. U.S. Patent No. US2271619 A. Recuperado a partir de <http://www.google.ch/patents/US2271619>
- Cantero, K., & Faber, J. (2010). Simulación de un Proceso de Producción de Biodiesel por Lotes a Través de Medios Químicos. *Prospect*, 8(1), 35–42. Recuperado a partir de https://www.uac.edu.co/images/stories/publicaciones/revistas_cientificas/prospectiva/volumen-8-no-1/articulo5-v8n1.pdf
- Castro, P., Coello, J., & Castillo, L. (2007). *Opciones para la producción y uso del Biodiesel en el Perú*. (Soluciones Prácticas - ITDG, Ed.) (Primera Ed). Lima, Perú.

<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Cedeño, M. (2014). *Producción de biodiesel de piñón manso (Jatropha curcas) y palma africana (Elaeis guineensis) por transesterificación enzimática con Callera Trans L.* Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano, Honduras. Recuperado a partir de <https://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/3343/1/AGI-2014-T006.pdf>
- Del Águila, N., Mendocilla, A., & Vásquez, V. (2011). Evaluación por el método de superficie de respuesta del efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de piñón (*Jatropha curcas*). *Agroindustrial Science*, 2(51), 64–75.
<https://doi.org/10.17268/agroind.science.2011.02.03>
- Demirbas, A. (2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2349–2356. Recuperado a partir de [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00170-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00170-4)
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50, 14–34. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- Díaz, C., & López, N. (2005). *Diseño y Construcción de una Planta Piloto de Producción de Biodiesel de Manera Continua.* Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. Recuperado a partir de <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/6146/2/118732.pdf>
- Echeverría, R., Rengifo, L., & Valles, A. (2013). *Manual de producción de Piñón Blanco (Jatropha curcas L.)* (Primera Ed). Lima, Perú: Estilos Gráficos.
- Estrada, E. (2011). *Evaluación del tratamiento de biodiesel con materiales adsorbentes para la eliminación de humedad, glicerina y jabones.* Guatemala. Recuperado a partir de <http://glifos.concyt.gob.gt/digital/fodecyt/fodecyt 2009.07.pdf>
- FACT. (2009). *Manual de Jatropha Versión en Español.* Holanda. Recuperado a partir de <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Manual+de+Jatropa+ha#0>
- Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10), 1375–1380.

Recuperado a partir de <https://pubag.nal.usda.gov/download/23899/PDF>

Freedman, B., Pryde, E. H., & Mounts, T. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *61*, 1638–1643. Recuperado a partir de

<http://link.springer.com/article/10.1007/BF02541649>

Garay, R., Hidalgo, E., Alegría, J. A., & Mendieta, O. W. (2012). Determinación de Periodos Fisiológicos en la Maduración y Calidad del Aceite de Piñón Blanco (*Jatropha curcas* L.). *Información tecnológica*, *23*(4), 53–64.

<https://doi.org/10.4067/S0718-07642012000400007>

García-cota, N., Cruz-González, V., Nájera-Martínez, I., Sánchez-Daza, O., Reyes-Ortega, Y., & López-Arenas, T. (2009). Purificación de biodiesel obtenido de aceite de ricinus. *Superficies y vacío*, *22*(3), 20–23. Recuperado a partir de

<http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v22n3/v22n3a5.pdf>

Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (Segunda Ed). México, D.F., México: McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V.

Hervé, J. (2007). *Diseño conceptual de una planta de biodiesel (Memoria)*. Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile. Recuperado a partir de

http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2007/herve_j/sources/herve_j.pdf

Huerga, I., Carrizo, A., Brizuela, G., & Querini, C. (2010). Producción de biodiesel con aceite de *Jatropha Curcas*, 1–7. Recuperado a partir de

http://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-iir-bc-jc-02-10_biodiesel_con_aceite_de_jatropha.pdf

Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. AOCS Press. United States of America. Recuperado a partir de

http://sin.thecthulhu.com/library/engineering/energy/The_Biodiesel_Handbook_-_Knothe,_van_Gerpen_and_Krahl.pdf

Kumar, A., Kumar, A., & Raheman, H. (2007). Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy*, *31*(8), 569–575. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.03.003>

Leiva, C. (2011). *Subproductos generados en el proceso de producción de biodiésel a partir de aceite de Tempate* (Primera Ed). San Salvador, El Salvador: UFG Editores.

Recuperado a partir de

http://www.ufg.edu.sv/icti/doc/SUBPRODUCTOS_DE_BIODISEL.pdf

Leung, D., Wu, X., & Leung, M. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083–1095. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/222698308_A_review_on_biodiesel_production_using_catalyzed_transesterification

Loaiza, F. (2003). *Cinética de la reacción de transesterificación de aceite de Higuierilla en la obtención de biodiésel*. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia. Recuperado a partir de <https://core.ac.uk/download/files/334/11051421.pdf>

López, L., Bocanegra, J., & Malagón-Romero, D. (2015). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Ing. Univ. Bogotá (Colombia)*, 19(1). <https://doi.org/10.11144/Javeriana.iyu19-1.sprq>

Ma, F., & Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1–15. Recuperado a partir de <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.461.4900&rep=rep1&type=pdf>

Maddikeri, G., Pandit, A., & Gogate, P. (2012). Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-Exchange Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51. <https://doi.org/doi:10.1021/ie3000562>

Marina, L. (2001). *Química orgánica general*. Santiago de Cali, Colombia. Recuperado a partir de http://objetos.univalle.edu.co/files/Origen_importancia_estructura_propiedades_de_compuestos_organicos.pdf

Martínez-Herrera, J., Siddhuraju, P., Francis, G., Dávila-Ortíz, G., & Becker, K. (2006). Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico. *Food Chemistry*, 96(1), 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.059>

Martínez, B., Zamarripa, A., Solís, J., & López, L. (2011). *Calidad fisicoquímica de insumos bioenergéticos para la producción de biodiesel en México* (Primera Ed). Chiapas, México: Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Campo Experimental Rosario Izapa, Tuxtla Chico. Recuperado a partir de

<http://www.bioenergeticos.gob.mx/wp-content/uploads/2015/06/CALIDAD-FISICOQUIMICA-DE-INSUMOS-BIOENERGETICOS-PARA-LA-PRODUCCION-DE-BIODIESEL-EN-MEXICO.pdf>

- Matthews, W., & O'connor, D. (2006). Analizar la Aplicabilidad de los Biocombustibles en el Perú. *Ministerio de Energía y Minas – Dirección General de Hidrocarburos. Peru Hydrocarbon Assistance Project*, 74. Recuperado a partir de http://minagri.gob.pe/portal/download/pdf/especiales/bioenergia/Biodiesel/Documentos_principales/MEM_DGH_-_Matthews_n_Connor_-_Aplicabilidad_biocombustibles_Peru.pdf
- Meher, L., Vidya Sagar, D., & Nayk, S. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248–268. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- Montenegro, M., Sierra, F., & Guerrero, C. (2012). Producción y caracterización de biodiésel a partir de aceite de pollo. *Informador Tecnico (Colombia)*, 76, 62–71. Recuperado a partir de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4364514>
- Montoya, J. (2009). *Modelamiento y simulación de la cinética de transesterificación del aceite de ricino con alcohol etílico, catalizada con NaOH*. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. Recuperado a partir de http://www.bdigital.unal.edu.co/910/1/71536241_2009.pdf
- Morales, W. G., Polich, N., Sequeira, A. F., Chamorro, E., & Herrero, E. (2010). Purificación de glicerol obtenido a partir de síntesis de biodiesel de aceite crudo de algodón. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 14. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/profile/Eduardo_Herrero2/publication/270903786_PURIFICACION_DE_GLICEROL_OBTENIDO_A_PARTIR_DE_SINTESIS_DE_BIODIESEL_DE_ACEITE_CRUDO_DE_ALGODON/links/54d8ee620cf2970e4e7a49f8/PURIFICACION-DE-GLICEROL-OBTENIDO-A-PARTIR-DE-SINTESI
- Mostafijur, K., Mashud, M., Roknuzzaman, M., & Al, A. (2010). Biodiesel from Jatropha Oil as an Alternative Fuel for Diesel Engine. *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS*, 10(03), 1–6. Recuperado a partir de http://ijens.org/103103-0707_IJMME-IJENS.pdf

- Ñique, T. (2015). *Efecto de las condiciones de prensado en el rendimiento y calidad del aceite de las semillas de Piñón blanco (Jatropha curcas L.), en la estación experimental agraria “El Porvenir” distrito de Juan Guerra - Región San Martín*. Universidad Nacional de San Martín, Tarapoto, Perú.
- NTP-321.125:2008. Biocombustibles. Biodiesel. Especificaciones (2008).
- NTP-CODEX STAN 210:2014. Aceites vegetales especificados. Requisitos (2015).
Recuperado a partir de
https://tiendavirtual.inacal.gob.pe/0/modulos/TIE/TIE_DetallarProducto.aspx?PRO=3753
- Okullo, A., & Tibasiima, N. (2017). Process Simulation of Biodiesel Production from Jatropha Curcas Seed Oil Process Simulation of Biodiesel Production from Jatropha Curcas Seed Oil. *American Journal of Chemical Engineering*, 5(4), 56–63.
<https://doi.org/10.11648/j.ajche.20170504.12>
- Ortiz, J. (2012). *Estudio del potencial de biotipos de Jatropha curcas en la producción de biodiesel en el municipio de Guasave, Sinaloa*. Instituto Politécnico Nacional, Sinaloa, México. Recuperado a partir de
http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/13058/JUAN_CARLOS_ORTIZ_OJEDA.pdf?sequence=1
- Raja, A., Smart, R., & Robert, L. (2011). Biodiesel production from jatropha oil and its characterization. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1(1), 81–87. Recuperado a partir de <http://www.isca.in/rjcs/Archives/v1/i1/13.pdf>
- Sánchez, I., & Huertas, K. (2012). *Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de Ricinus communis. (Higuerilla) modificadas genéticamente y cultivadas en el Eje Cafetero*. Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Saraf, S., & Thomas, B. (2007). Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 360–364.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1205/psep07025>
- Sarin, A. (2012). *Biodiesel: Production and Properties*. India: RSCPublishing.
Recuperado a partir de https://s3-ap-southeast-1.amazonaws.com/erbuc/files/5627_51fa109c-543c-4a98-b056-5a1f42dce609.pdf

- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. (1998). Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc*, 9(1), 199–210. Recuperado a partir de <http://www.jbcs.sbq.org.br/imagebank/pdf/v9n3a02.pdf>
- Sharma, Y., & Singh, B. (2009). Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6–7), 1646–1651. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.009>
- Singh, R., & Padhi, S. (2009). Characterization of jatropha oil for the preparation of biodiesel. *Natural Product Radiance*, 8(2), 127–132. Recuperado a partir de http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/4046/1/NPR_8%282%29_127-132.pdf
- Tomasevic, A., & Marikovis, S. (2003). Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technology*, 81, 1–6. Recuperado a partir de https://www.researchgate.net/publication/223258503_Methanolysis_of_Used_Frying_Oil
- Torossi, F. (2006). Reacciones en contexto : la transesterificación en la producción de biodiésel a partir de aceite de fritura usado. *ANALES de la Real Sociedad Española de Química*, 102(3), 43–49.
- Tuesta, E., Vivas, M., Rosario, S., & Gutarra, A. (2005). Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 71(1), 26–36. Recuperado a partir de <http://www.redalyc.org/pdf/3719/371937603005.pdf>
- Tyagi, V., & Vasishtha, A. (1996). Changes in the Characteristics and Composition of Oils During Deep-Fat Frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73(4), 499–506. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF02523926>
- UNE-EN-14103:2011. Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linolénico. (2011). Recuperado a partir de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0048045>
- UNE-EN-14110:2003. Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del contenido de metanol. (2003). Recuperado a partir de <https://www.en.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0030140>

- UNE-EN 14214:2013 V2+A1:2018. Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. (2018). Recuperado a partir de <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0059545>
- Uribe, M. (2010). *Simulación de una planta piloto para la producción de biodiesel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Esiqie*. Instituto Politécnico Nacional, México D.F., México. Recuperado a partir de <http://www.riieeme.mx/docs/tesismoraymabiodiesel2.pdf>
- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097–1107. Recuperado a partir de <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.488.5683&rep=rep1&type=pdf>
- Van Gerpen, J., Shanks, B., & Pruszko, R. (2004). *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory. Recuperado a partir de http://www.global-greenhouse-warming.com/support-files/biodiesel_nrel.pdf
- Vicente, A. (2012). *Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis*. Universidad de Extremadura, Badajoz, España. Recuperado a partir de http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/326/TDUEX_2012_Pardal.pdf?sequence=1
- Vicente, G., Matrínez, M., & Aracil, J. (2001). Biodiesel: Una alternativa real al gasóleo mineral. *Ingeniería Química*, 377(3), 135–145.
- Yate, A. (2013). *Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas* L. para la producción de biodiésel*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Recuperado a partir de <http://www.bdigital.unal.edu.co/45446/1/1015994950.2013.pdf>

ANEXOS

A. CÁLCULO DE LA MASA DE METANOL A PARTIR DE LA RELACIÓN MOLAR METANOL/ACEITE (ADAPTADO DE LEIVA, 2011)

Este procedimiento en general se aplica para cualquier relación molar metanol/aceite de cualquier aceite vegetal.

Base: 30 g de aceite vegetal (aceite de piñón blanco)

La reacción química de transesterificación que se lleva a cabo es la siguiente:

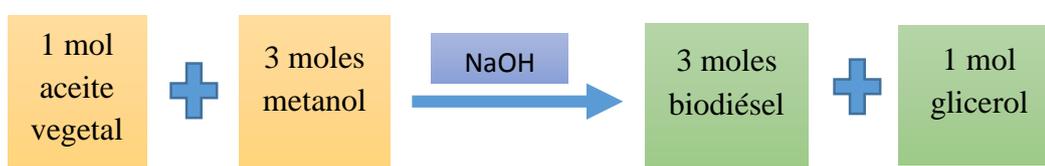


Figura 1A. Reacción de transesterificación.

⇒ **Cálculo de los moles de aceite:**

Peso molecular aceite: $PM_a = 885,46 \text{ g/mol}$.

Masa de aceite: $m_a = 30 \text{ g}$

Moles de aceite = $m_a/PM_a = (30 \text{ g})/(885,46 \text{ g/mol}) = 0,034 \text{ mol}$.

⇒ **Moles de metanol a utilizar:**

Peso molecular del metanol (CH_3OH): $PM = 32,04 \text{ g/mol}$

• **Para una relación molar metanol/aceite de 3:1:**

De acuerdo a la ecuación estequiométrica, deducimos que por cada mol de aceite vegetal se requiere 3 moles de metanol.

1 mol de aceite vegetal	—————>	3 moles de metanol
0,034 moles de aceite vegetal	—————>	X

$X = 0,102 \text{ moles de metanol}$

Por lo tanto, para 0,034 moles de aceite vegetal se requieren 0,102 moles de metanol.

- **Masa de metanol a utilizar:**

$$\text{Masa} = \text{moles de metanol} \times \text{PM} = 0,102 \text{ mol} \times 32,04 \text{ g/mol} = 3,268 \text{ g}$$

• **Para una relación molar metanol/aceite de 4:1:**

$$1 \text{ mol de aceite vegetal} \longrightarrow 4 \text{ moles de metanol}$$

$$0,034 \text{ moles de aceite vegetal} \longrightarrow X$$

$$X = 0,136 \text{ moles de metanol}$$

Por tanto, para 0,034 moles de aceite vegetal se requieren 0,136 moles de metanol.

- **Masa de metanol a utilizar:**

$$\text{Masa} = \text{moles de metanol} \times \text{PM} = 0,136 \text{ mol} \times 32,04 \text{ g/mol} = 4,357 \text{ g}$$

Tabla 1A

Masa de metanol según relación molar metanol/aceite para 30 g de aceite

Relación molar metanol/aceite	Masa de metanol (g)
4:1	4,357
6:1	6,536
9:1	9,804
12:1	13,072
14:1	15,251

B. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LAS ACTIVIDADES REALIZADAS



Figura 1B. Análisis fisicoquímico de aceite de piñón blanco.



Figura 2B. Pesado del aceite.



Figura 3B. Calentamiento/agitación del aceite.



Figura 4B. Pesado del metanol.



Figura 5B. Pesado del hidróxido de sodio.



Figura 6B. Agitación manual de la mezcla de metanol e hidróxido de sodio.



Figura 7B. Transesterificación.



Figura 8B. Decantación.



Figura 9B. Separación.



Figura 10B. Pesado del glicerol.



Figura 11B. Almacenamiento del glicerol.



Figura 12B. Pesado del biodiésel.



Figura 13B. Decantación con agua.

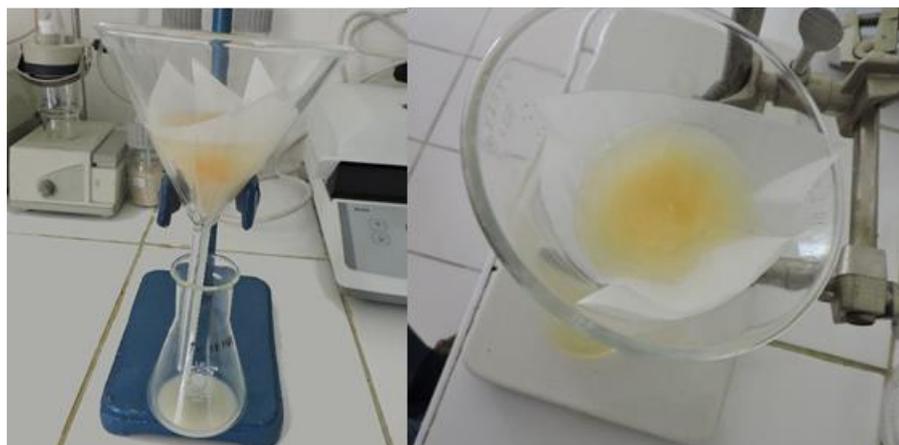


Figura 14B. Filtrado del biodiésel separado con agua.



Figura 15B. Calentamiento/agitación con arcilla.



Figura 16B. Decantación de arcillas.



Figura 17B. Filtrado del biodiésel.



Figura 18B. Pesado del biodiésel purificado.



Figura 19B. Determinación del rendimiento de la reacción de transesterificación.



Figura 20B. Análisis de índice de acidez y contenido de ceniza sulfatada.



Figura 21B. Almacenamiento de las muestras de biodiésel.