



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas L.* para la producción de biodiésel

Andrea Viviana Yate Segura

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá, Colombia
2013

Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas L.* para la producción de biodiésel

Andrea Viviana Yate Segura

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:

Dr. Paulo César Narváez Rincón

Codirector:

Dr. Álvaro Orjuela Londoño

Línea de investigación:

Biorefinerías - biocombustibles

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2013

No tenemos la oportunidad de hacer muchas cosas, por lo que cada cosa que hagamos debe ser excelente.

Steve Jobs

Agradecimientos

De manera especial agradezco al Dr. Paulo César Narváz Rincón, por la dirección de esta investigación, por su interés, su confianza y sus aportes siempre acertados.

Al Dr. Álvaro Orjuela Londoño por su orientación, asesoría y contribución para el cumplimiento de los objetivos.

A Adriana Hernández Carrillo por su apoyo y colaboración en la experimentación.

A la Universidad Nacional de Colombia por la financiación y por brindar sus instalaciones y equipos requeridos para el desarrollo de este trabajo.

A Carbones del Cerrejón y Colciencias por la financiación de la investigación.

A todas aquellas personas que no se mencionan pero que de alguna manera hicieron posible este trabajo.

Resumen

La búsqueda de energías alternativas que reduzcan la dependencia petrolera y los problemas asociados a las materias primas de primera generación empleadas en la obtención de biocombustibles, motivan la investigación de la extracción del aceite de *Jatropha curcas L.* como materia prima para la producción de biodiésel.

En esta tesis de maestría se caracterizó la semilla de *Jatropha* y se estudió el efecto de algunas variables de los procesos de extracción por solventes y mecánica sobre el rendimiento del aceite y la eficiencia de la extracción. Así mismo, se establecieron las condiciones más favorables de cada proceso de extracción a partir de la optimización a partir de funciones de segundo orden que representan apropiadamente los resultados experimentales. La calidad del aceite obtenido se midió a través de propiedades como el índice de saponificación, contenido de humedad y valor ácido. Para el aceite extraído mecánicamente se evaluaron sus características mediante pruebas comúnmente empleadas en la industria de combustibles y se realizó un análisis costo – beneficio preliminar de cada proceso de extracción.

Se determinaron las condiciones óptimas de proceso para iniciar un proceso de escalado para la extracción del aceite de *Jatropha*, con eficiencias de extracción máximas de 90,93% para la extracción por solventes y 56,78% para la extracción mecánica. Se obtuvo biodiésel a partir del aceite de extraído mecánicamente, las características evaluadas del biodiésel cumplieron con las definidas por la normatividad actual de biocombustibles, lo que permite establecer la posibilidad del uso del aceite de *Jatropha* en la producción de biodiésel sin ningún o pocos pre-tratamientos.

Palabras claves: *Jatropha curcas L.*, extracción, biodiésel

Abstract

The search of alternative energy resources in order to reduce the petroleum dependence and some concerns associated to first generation biofuels had motivated the research about *Jatropha* oil as biodiesel feedstock. In this study, *Jatropha* oil extraction was studied by solvent and mechanical extraction. The effect of some extraction parameters were established on oil yield and extraction efficiency. The most favorable conditions for each extraction process were established. The characteristics of the oil extracted mechanically were studied under the parameters established for biodiesel use.

The optimum conditions of extraction process were established to initiate the scale-up of *Jatropha* oil extraction process. Extraction efficiencies of 90,93% for solvent extraction and 56,78% for mechanical extraction were obtained. The results of the production of biodiesel from *Jatropha* oil as well as the biodiesel properties determined experimentally indicated that it is possible to produce that biofuel without any treatment after the oil filtration stage.

Keywords: *Jatropha curcas L.*, oil extraction, biodiesel.

Contenido

1. Extracción de aceite para producción de biodiésel.....	5
1.1 Biodiésel a nivel mundial	5
1.2 Legislación e iniciativas de producción	6
1.3 Materias primas para la producción de biodiésel	8
1.3.1 Materias primas de primera generación.....	9
1.3.2 Materia prima de segunda generación.....	11
1.4 <i>Jatropha</i> como materia prima en la producción de biodiésel.....	11
1.4.1 Usos de <i>Jatropha</i>	12
1.5 Métodos de extracción del aceite.....	13
1.5.1 Preparación de la materia prima	13
1.5.2 Extracción mecánica.....	14
1.5.3 Extracción por solventes.....	15
1.6 Calidad del aceite para la producción de biodiésel	16
1.7 Estado del arte	17
2. Planteamiento del problema.....	23
2.1 Objetivos.....	24
2.1.1 General.....	24
2.1.2 Específicos	24
2.1.3 Metodología.....	25
3. Extracción por solventes.....	27
3.1 Procedimiento experimental.....	27
3.1.1 Materiales y reactivos	27
3.1.2 Caracterización de la semilla	27
3.1.3 Estudio del proceso de extracción por solventes	29
3.1.4 Procedimiento.....	33
3.1.5 Análisis estadístico	34
3.2 Resultados y discusión	34

3.2.1	Caracterización de la semilla.....	34
3.2.2	Factores significativos en la extracción por solventes.....	36
3.2.3	Efecto del solvente sobre el rendimiento del aceite	37
3.2.4	Efecto del tamaño de partícula	39
3.2.5	Efecto de la relación semilla:solvente	40
3.2.6	Calidad del aceite	41
3.2.7	Optimización	43
4.	Extracción mecánica	45
4.1	Procedimiento experimental	45
4.1.1	Características iniciales de la semilla	45
4.1.2	Estudio del proceso de extracción mecánica.....	45
4.1.3	Procedimiento	51
4.1.4	Análisis estadístico.....	52
4.2	Resultados y discusión.....	52
4.2.1	Factores significativos en la extracción mecánica	52
4.2.2	Efecto de la velocidad angular y temperatura en la zona de compresión sobre el rendimiento	53
4.2.3	Efecto del diámetro de la boquilla de salida sobre el rendimiento.....	56
4.2.4	Capacidad de extracción	56
4.2.5	Energía requerida.....	58
4.2.6	Calidad del aceite.....	58
4.2.7	Contenido de aceite en la torta.....	59
4.2.8	Optimización del proceso	61
5.	Caracterización del aceite de <i>Jatropha</i>	65
5.1	Procedimiento experimental	65
5.1.1	Materiales y reactivos.....	65
5.1.2	Caracterización del aceite	65
5.2	Resultados y discusión.....	68
5.2.1	Caracterización del aceite	68
5.2.2	Propiedades en función de la temperatura	70
5.2.3	Producción de biodiésel	74
6.	Análisis costo - beneficio.....	77
6.1	Estimación de costos.....	77

6.1.1	Costos tecnológicos.....	77
6.1.2	Costos fijos	78
6.1.3	Costo de la materia prima y precio de venta de los productos	80
6.2	Análisis de resultados	81
7.	Conclusiones y recomendaciones.....	83
7.1	Conclusiones	83
7.2	Recomendaciones	85
8.	Bibliografía	99

Lista de figuras

Figura 1.1 Producción anual de biodiésel (barras) y evolución de la inversión mundial en energías limpias (línea).....	6
Figura 1.2 Materia prima empleada en la producción de biodiésel.....	9
Figura 1.3 Aplicaciones de la planta de <i>Jatropha c.</i>	13
Figura 3.1 Dimensiones seleccionadas para cada semilla de <i>Jatropha</i>	28
Figura 3.2 Sistema de extracción tipo Soxhlet empleado en el estudio de extracción por solventes.....	29
Figura 3.3 Rendimiento de aceite en función del tamaño de partícula. Extracción con n-hexano, tiempo de extracción 5 horas, relación semilla a solvente 1:6 g/mL.....	31
Figura 3.4 Efecto del tiempo de extracción sobre el rendimiento de aceite a tamaños de partícula 1.15mm (■), 2.79mm (●) y 9.79mm (▲). Extracción con n-hexano, tiempo de extracción 5 horas, relación semilla a solvente 1:6 g/mL.....	32
Figura 3.5 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando n-hexano.....	38
Figura 3.6 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando etanol.....	38
Figura 3.7 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando metanol.....	39
Figura 3.8 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con n-hexano como solvente.....	41
Figura 3.9 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con etanol como solvente.....	42
Figura 3.10 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con metanol como solvente.....	43
Figura 4.1 Extractora <i>expeller</i> empleada en el estudio de extracción mecánica. Modificado de (Inducam 2012).....	46
Figura 4.2 Dimensiones del tornillo y cilindro de extracción empleados.....	47
Figura 4.3 Estabilización del flujo de aceite (●) y torta (■) de la extracción mecánica a 90°C, 60rpm y diámetro de boquilla de 13mm.....	48

Figura 4.4 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 50°C.....	54
Figura 4.5 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 70°C.....	54
Figura 4.6 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 90°C.....	55
Figura 4.7 Superficie de respuesta de la capacidad de extracción a 50°C de temperatura en la zona de compresión del equipo.....	57
Figura 4.8 Semillas enteras (izquierda) y almendras de <i>Jatropha</i> (derecha)	61
Figura 4.9 Aceites extraídos empleando la semilla entera (izquierda) y con la almendra de <i>Jatropha</i> (derecha).....	62
Figura 5.1 Densidad del aceite de <i>Jatropha</i> en función de la temperatura.	71
Figura 5.2 Viscosidad del aceite de <i>Jatropha</i> en función de la temperatura a velocidad de deformación 10/s.	72
Figura 5.3 Termograma del aceite de <i>Jatropha</i> en un intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C.....	73
Figura 5.4 Capacidad calorífica del aceite en función de la temperatura.....	73
Figura 5.5 Cromatografía de gases del biodiésel de <i>Jatropha</i>	75
Figura 5.6 Termograma del biodiésel de <i>Jatropha</i> en un intervalo de temperatura de 25°C a 400°C.....	75
Figura 5.7 Capacidad calorífica del biodiésel de <i>Jatropha</i> en función de la temperatura.	76

Lista de tablas

Tabla 1.1 Plantas productoras de biodiésel en operación en Colombia.....	10
Tabla 1.2 Propiedades de la semilla de <i>Jatropha c.</i> reportadas en la literatura	18
Tabla 1.3 Propiedades del aceite de <i>Jatropha c.</i> reportadas en la literatura.....	20
Tabla 3.1 Diseño de experimentos para el estudio de la extracción por solventes del aceite de <i>Jatropha</i>	33
Tabla 3.2 Características de las semillas de <i>Jatropha</i>	35
Tabla 4.1 Dimensiones del tornillo y cilindro de extracción empleados.....	46
Tabla 4.2 Diseño de experimentos para el estudio de la extracción mecánica del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	50
Tabla 4.3 Comportamiento de la capacidad y rendimiento del aceite al aumentar el diámetro de boquilla.	57
Tabla 4.4 Energía requerida promedio a cada temperatura y velocidad angular estudiadas.....	58
Tabla 4.5 Índice de saponificación promedio del aceite de <i>Jatropha</i> a cada temperatura de extracción estudiada.....	59
Tabla 4.6 Aceite en la torta e índice de saponificación	60
Tabla 4.7 Comportamiento de la extracción empleando semilla con pre tratamiento.....	62
Tabla 5.1 Características del biodiésel de <i>Jatropha</i> evaluadas	68
Tabla 5.2 Características del aceite de <i>Jatropha</i>	69
Tabla 5.3 Perfil de ácidos grasos del aceite de <i>Jatropha</i>	70
Tabla 5.4 Caracterización del biodiésel de <i>Jatropha</i> y normatividad actual de biodiésel	74
Tabla 6.1 Maquinaria requerida para la extracción de 244t de aceite de <i>Jatropha</i>	78
Tabla 6.2 Costos fijos anuales para la producción de aceite de <i>Jatropha</i>	79

Tabla 6.3 Costos propios del proceso para la extracción de 244t de aceite de <i>Jatropha</i> .	80
Tabla 6.4 Balance de materia para la extracción de 244t de aceite de <i>Jatropha</i>	81
Tabla 6.5 Análisis costo beneficio en millones \$, de la extracción de aceite de <i>Jatropha</i> por extracción por solventes.	82
Tabla 6.6 Análisis costo beneficio en millones \$, de la extracción de aceite de <i>Jatropha</i> por extracción mecánica	82

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
<i>a</i>	Tornillo de extracción		Figura 4.2
<i>b</i>	Cilindro de salida del aceite		Figura 4.2
<i>C</i>	Capacidad de extracción	$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$	Ec. 4.1
<i>C</i>	Contenido de carbohidrato	%	Ec. 3.1
<i>d</i>	Diámetro de tornillo y orificios de salida	mm	Tabla 4.1
<i>d</i>	Diámetro de boquilla	mm	
<i>E</i>	Energía	$\frac{\text{kW h}}{\text{kg}}$	Ec. 4.6
<i>e</i>	Ancho de la cresta del tornillo	mm	Tabla 4.1
<i>F</i>	Distancia entre crestas	mm	Tabla 4.1
<i>I</i>	Intensidad de corriente	Amperios	Ec. 4.2
<i>L</i>	Longitud del tornillo y cilindro de extracción	mm	Tabla 4.1
<i>M</i>	Masa	Kg	
<i>r</i>	Distancia entre crestas	mm	Tabla 4.1
<i>T</i>	Temperatura	°C	
<i>t</i>	Tiempo	min	
<i>v</i>	Voltaje	Voltios	Ec. 4.2
<i>X</i>	Variable independiente		Sección 3.1

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
δ	Parámetro de solubilidad	(cal.cm ⁻³) ^{0.5}	Sección 3.1
γ	Rendimiento del aceite	%	Sección 3.1
H	Eficiencia de la extracción	%	Sección 3.1
τ	Torque	Nm	Ec. 4.3
ω	Velocidad angular del tornillo	Rpm	Sección 4.1

Subíndices

Subíndice	Término
M	Motor
r	Motorreductor
S	Semilla
T	Tornillo

Abreviaturas

Abreviatura	Término
DSC	Análisis calorimétrico de barrido diferencial
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (Por sus siglas en inglés)
FAME	Metil ésteres de ácidos grasos (por sus siglas en inglés)
IS	Índice de saponificación
MINMINAS	Ministerio de minas y energía
NFPA	Asociación Nacional de protección contra incendios (por sus siglas en inglés)
TGA	Análisis termo gravimétrico
VPN	Valor Presente Neto
TIR	Tasa Interna de Retorno

Introducción

En la última década, la industria de los biocombustibles ha experimentado un crecimiento continuo debido al aporte que pueden representar en la independencia y seguridad energética, factores de preocupación mundial debido a la reducción gradual de las reservas de petróleo, la preocupación por el cambio climático y al aumento en el consumo de energía (Drapcho y otros 2008). El biodiésel es una mezcla de mono-alcil ésteres derivados de aceites con características similares al diésel. Aunque ha sido considerado como un combustible limpio, su uso en motores diésel presenta inconvenientes técnicos que han limitado su uso directo (Benjumea y otros 2009, Lele 2008).

El interés en la sustitución total o parcial del diésel es impulsado por políticas y leyes que establecen la obligatoriedad del uso de biocombustibles y criterios de sostenibilidad. El Consejo del Parlamento Europeo aprobó un objetivo obligatorio de una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía y un objetivo mínimo del 10% obligatorio para alcanzar la cuota de biocarburantes en combustibles de transporte y consumo de diésel en 2020 (European Council Parliament 2009). Estados Unidos estableció que el volumen de biocombustibles debía alcanzar 36 billones de galones para el año 2022 (Environmental Protection Agency 2010). Así mismo, Argentina estableció como objetivo nacional el uso de mezcla del 5% de biodiésel en gasóleo y bioetanol en gasolina a partir del 2010, porcentaje que podría modificarse en función de la variación del mercado interno (Huerga 2010). Colombia, por su parte, estableció que después de 2013 el porcentaje de combustibles renovables debía crecer gradualmente por encima del 10% de acuerdo con la disponibilidad y viabilidad nacional (MINMINAS 2007). Estos objetivos y los incentivos asociados han sido de gran aporte para que la industria de biodiésel prospere. Sin embargo, la incertidumbre por la sostenibilidad económica a largo plazo hace necesario que problemas como la eficiencia del proceso

de producción y la reducción de costos de la materia prima sean resueltos (Elbehri y otros 2013, Quil y otros 2011).

Las materias primas de primera generación empleadas en la producción de biocombustibles, entre las que se encuentran los aceites de canola, colza, soya y palma han demostrado tener altos rendimientos, aunque su alto costo hace la producción a partir de estas fuentes menos competitiva con respecto al diésel (Quil y otros 2011). Por otro lado, el acelerado crecimiento de la producción de biocombustibles a partir de aceites comestibles ha sido ampliamente cuestionado por su efecto negativo sobre la seguridad alimentaria y los impactos sobre el ambiente, incluyendo pérdida de la biodiversidad. Con el fin de mejorar la competitividad de los biocombustibles se investigan nuevas tecnologías y materias primas capaces de reducir el costo del proceso de producción. En este sentido, semillas oleaginosas no aptas para consumo han atraído la atención. *Jatropha curcas L.* es un arbusto resistente a la sequía perteneciente a la familia *Euphorbiaceae* (Karaj y Müller 2009), sus características tóxicas y de adaptación a terrenos áridos, además de su bajo costo al no competir con alimentos hacen de esta una materia prima atractiva para la producción de biodiésel (Akbar y otros 2009, Karaj y Müller 2011).

En Colombia, con el objetivo de impulsar los avances en el campo de los biocombustibles, se han planteado proyectos de carácter agro-energético involucrando todas las etapas del ciclo de vida de la semilla de *Jatropha curcas L.*, iniciando con la plantación y cultivo de la oleaginosa, recolección de la semilla, extracción del aceite y la logística y almacenamiento asociado (Gobernación del Huila, 2008). Adicionalmente, entidades privadas, particularmente Carbones del Cerrejón, complejo de minería y transporte integrado, han impulsado la financiación de investigaciones y desarrollos tecnológicos en convenio con el Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación - COLCIENCIAS, sobre el uso de *Jatropha curcas L.* como combustible alternativo para motores encendidos por compresión, de las cuales hace parte este trabajo.

Aunque en los últimos años se han generado múltiples avances en el uso del aceite de *Jatropha* como materia prima para la producción de biodiésel, su investigación aún no se encuentra ampliamente desarrollada lo que limita su uso a nivel industrial. Por ello, para establecer cultivos de *Jatropha* en el país, es necesaria la investigación de los procesos

de extracción y transformación para generar la información requerida para el diseño y desarrollo de los procesos a nivel industrial. Además, se requiere la determinación de las características del aceite obtenido para su uso directo o para su transformación a biodiésel. Adicionalmente, es indispensable establecer la factibilidad y las condiciones de proceso adecuadas para Carbones del Cerrejón en la extracción de las semillas de *Jatropha* para su uso en la generación de energía.

En este sentido, el presente proyecto explora la semilla de *Jatropha* como materia prima para la producción de biodiésel de segunda generación, ampliando la diversidad de las actualmente empleadas y permitiendo así, reducir las afectaciones generadas por las materias primas de primera generación. Así mismo, según la literatura encontrada existe la posibilidad que la calidad del aceite obtenido sea apto para su transformación a biodiésel con ningún o pocos pre-tratamientos.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar el efecto de las variables de proceso sobre la extracción del aceite de *Jatropha*, tanto por extracción con solventes como por extracción mecánica. Los resultados obtenidos de la investigación se presentan con la siguiente estructura:

El capítulo 1 presenta información general sobre la producción de biodiésel, las características del cultivo y de las semillas de *Jatropha*, y las bases teóricas de los métodos de extracción por solventes y mecánico. En este capítulo también se presenta el resultado de la revisión bibliográfica en el tema de extracción del aceite de semillas de *Jatropha* para la producción de biodiésel. El capítulo 2 presenta la problemática de la investigación, los objetivos de la tesis y la metodología implementada para alcanzarlos.

El capítulo 3, presenta los resultados de la caracterización de las semillas de *Jatropha* empleadas en esta investigación, así como, el estudio experimental de las variables de proceso de la extracción por solventes, que tiene como objetivo establecer los efectos del tipo de solvente, tamaño de partícula y relación semilla/solvente sobre el rendimiento y la eficiencia de la extracción.

De igual forma, la metodología y los resultados de estudio de la extracción mecánica del aceite de *Jatropha* para definir las mejores condiciones que permitan el máximo rendimiento de aceite y eficiencia, se presentan en el capítulo 4. Los ensayos experimentales se realizaron empleando una prensa tipo *expeller*, en la que se

estudiaron los efectos del diámetro de la boquilla de salida de la torta de extracción, velocidad rotacional y temperatura en la zona de compresión sobre el rendimiento de aceite, la eficiencia y la energía consumida por el proceso.

En el capítulo 5 se presenta la caracterización del aceite de *Jatropha* obtenido por extracción mecánica, estableciendo los procesos requeridos para su transformación a biodiésel. El análisis costo-beneficio y la conveniencia para ser empleado a nivel industrial se presenta en el capítulo 6.

Finalmente, se establecen las conclusiones y recomendaciones para futuras investigaciones y la implementación de los resultados a nivel industrial. Los resultados del estudio del efecto de las variables de proceso de extracción permitieron establecer el máximo rendimiento de aceite obtenido a las condiciones de extracción estudiadas y la calidad del aceite obtenido a partir de las cuales se puede iniciar el escalado del proceso y el estudio de la transformación del aceite a biodiésel.

1. Extracción de aceite para producción de biodiésel

1.1 Biodiésel a nivel mundial

El interés en el uso de biodiésel como fuente de energía alternativa durante la última década, ha sido impulsado por la necesidad de reducir la dependencia del petróleo y sus impactos ambientales negativos, factores cada vez más apremiantes debido al aumento en el consumo de energía, el rápido crecimiento de la población y el desarrollo económico (Gui y otros 2008). El biodiésel es una mezcla de mono-aquil ésteres derivados de aceites y grasas, con características similares al diésel derivado del petróleo. Usualmente se produce por transesterificación, reacción en donde un alcohol, comúnmente metanol, reacciona con los triglicéridos presentes en la materia prima (Gui y otros 2008, Raja y otros 2011). El biodiésel ha demostrado tener algunas ventajas sobre los combustibles provenientes del petróleo, entre las que se incluyen la reducción de la mayoría de las emisiones presentes en los gases de escape de motores de combustión interna, su origen renovable y mejorar la lubricidad, aunque se degrada cuatro veces más rápido que el diésel. Por otro lado, se ha comprobado que puede ser empleado en motores de diésel convencionales. A pesar de que el biodiésel causa un incremento en las emisiones de NO_x , se ha establecido que disminuye las emisiones de material particulado, hidrocarburos y monóxido de carbono (Serrano 2012, Akbar y otros 2009, Parawira 2010, Soo-Young 2011).

La producción mundial anual de biodiésel y la evolución de la inversión mundial en energía limpia se presentan en la Figura 1.1. En ella puede observarse que existe una relación entre la producción de biodiésel y la inversión en energía limpia, con los mayores valores en el año 2011.

La industria de biocombustibles ha prosperado, en gran parte, por las leyes que establecen la obligatoriedad de su uso y subsidios para su producción, por lo que la

sostenibilidad económica a largo plazo, es incierta (Elbehri y otros2013). Para que los biocombustibles se establezcan y continúen en el mercado algunos problemas del proceso de producción deben resolverse, entre ellos el mejoramiento de la eficiencia del proceso de producción y la reducción del costo de la materia prima (Quil y otros 2011). En general los costos de materia prima representan la mayor parte de los costos de la producción de los biocombustibles, con sólo dos excepciones: el etanol derivado de la caña de azúcar en Brasil y la remolacha azucarera en la Unión Europea (Elbehri y otros2013).

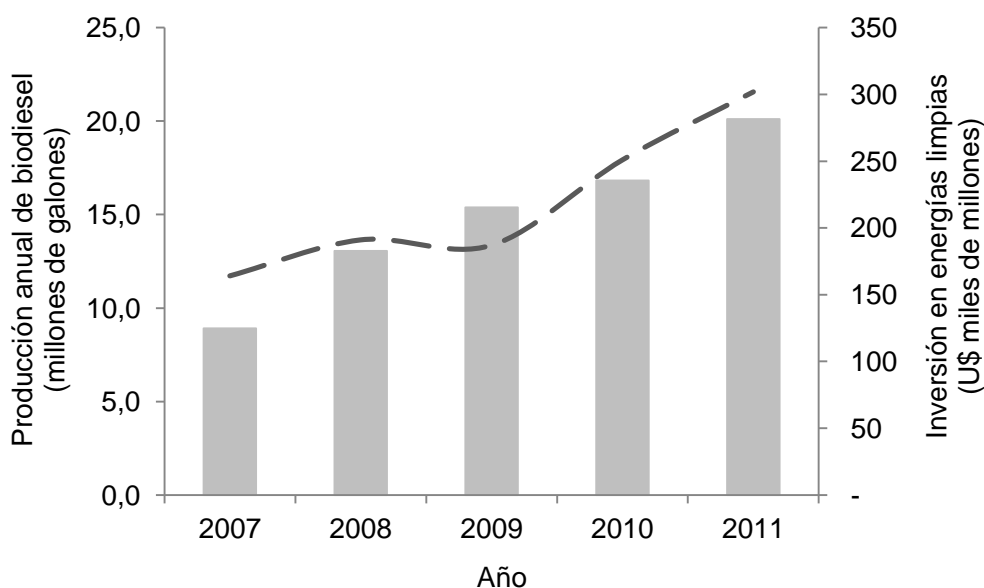


Figura 1.1 Producción anual de biodiésel (barras) y evolución de la inversión mundial en energías limpias (línea)¹.

1.2 Legislación e iniciativas de producción

Con el fin de promover el desarrollo de los biocombustibles y debido a las crecientes críticas sobre su impacto ambiental y social, varios países han generado y ampliado políticas y leyes que incluyen criterios de sostenibilidad. En este sentido, los Países Bajos seguidos por el Reino Unido y Alemania fueron los primeros países europeos en

¹ Construida a partir de los datos reportados en la Agencia de Información de la Energía de los Estados Unidos de América (EIA 2013) y por el Centro de Información Bloomberg New Energy Finance (Bloomberg 2013)

generar este tipo de iniciativas, así como metas nacionales para el consumo de biocombustibles.

Los Países Bajos reportaron en el 2007 seis categorías de sostenibilidad entre las que se encontraban las emisiones de gases de efecto invernadero, la competitividad entre alimentos y biocombustibles, biodiversidad, efectos ambientales, prosperidad en economía local y el bienestar social (Elbehri y otros 2013). Aunque no era considerado como una condición para la comercialización de biocombustibles en los Países Bajos, las compañías de suministro de biocombustibles en el mercado holandés y las que usan biomasa en la generación de energía están obligadas a reportar la información del rendimiento del carbono y el desempeño de la sostenibilidad del producto. Así mismo, se iniciaron mezclas de biocombustibles con combustibles fósiles de 2% (v/v), aunque en el proceso para alcanzar metas han tenido que reajustar los porcentajes estipulados. En el 2010 se alcanzó un porcentaje de mezcla del 4% (v/v). De igual forma, el Reino Unido estableció la Obligación de Combustibles Renovables para el transporte (RTFO por sus siglas en inglés) basado en un sistema de certificación que debe ser adquirido por aquellas organizaciones que suministren más de 450.000 litros de combustible fósil durante el año (Elbehri y otros 2013). Adicionalmente, el Consejo del Parlamento Europeo aprobó un objetivo obligatorio de una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo total de energía y un objetivo mínimo del 10% obligatorio para alcanzar la cuota de biocarburantes en combustibles de transporte y consumo de diésel en 2020 (European Council Parliament 2009).

En Estados Unidos, desde 2007, la sostenibilidad de los biocombustibles es controlada por el Consejo sobre Producción Sostenible de Biomasa, que es una organización multisectorial creada para desarrollar normas voluntarias de sostenibilidad para la producción de biomasa y productos derivados de bioenergía (Elbehri y otros 2013). Adicionalmente, bajo el programa de combustibles renovables (RFS1) se presentó la política nacional de combustibles con bajo contenido de carbono, que estableció como meta nacional que el total de gasolina vendida en el país debía contener 7,5 miles de millones de galones de combustibles renovables para el 2012 (Environmental Protection Agency 2007). En mayo de 2010 por medio del RFS2 se determinó que las emisiones de gases de efecto invernadero de tres categorías de combustibles, incluyendo combustibles celulósicos y biocombustibles avanzados debían ser inferiores a las

reportadas para el año 2005 y que el volumen de biocombustibles debía alcanzar los 36 billones de galones para el año 2022 (Environmental Protection Agency 2010).

Así mismo, Argentina estableció como objetivo nacional el uso de mezclas de 5% de biodiésel en gasóleo y bioetanol en gasolina a partir del 2010, porcentaje que podría ser modificado en función de la variación del mercado interno (Huerga 2010). Colombia por su parte, estableció en el año 2008 que la flota de gasolina y diésel debía usar un combustible que tuviera entre 5% y 10% de combustibles renovables, y mediante el documento CONPES 3510, estableció los lineamientos para la producción de biocombustibles sostenibles mediante 10 estrategias. Tres años después, mediante el decreto 4892, se estableció que después del 2013 el porcentaje de combustibles renovables debía crecer gradualmente por encima del 10% de acuerdo con la disponibilidad y viabilidad nacional (MINMINAS 2007).

Otros continentes con un papel importante en el desarrollo de biocombustibles sostenibles, son África, en la generación y promoción de etanol, y Asia, en la generación de biodiésel. Países como Malasia e Indonesia han desarrollado sistemas de certificación forestal e indicadores de sostenibilidad sobre el aceite de palma. Además, India planifica la certificación de los procedimientos para los biocombustibles bajo el marco de la política de biocombustibles nacional. La sostenibilidad de los biocombustibles también ha sido promovida por China, país que sólo genera expansión de biocombustibles si estos provienen de cultivos no comestibles y en Europa, los proveedores de biocombustibles de Suiza deben demostrar que la materia prima empleada en el proceso creció bajo condiciones sostenibles para acceder a los subsidios ofrecidos por el gobierno (Elbehri y otros 2013).

1.3 Materias primas para la producción de biodiésel

Las materias primas empleadas en la producción de biodiésel puede clasificarse en cuatro categorías: aceite vegetal, grasa animal, aceites extraídos de algas y materiales de bajo valor tales como aceite de cocina, grasas y jabones (Serrano 2012). Generalmente, los aceites y grasas más abundantes en una región particular son la materia prima a emplear (Moser 2009, Soo-Young 2011). Por ejemplo, en Europa la producción de biodiésel es principalmente a partir de colza y aceite de girasol, el aceite

de palma predomina en países tropicales y el aceite de soya y la grasa animal son más comunes en Estados Unidos (Lakon y Peterson 2008). Los aceites vegetales son miscibles en diésel y pueden ser usados en diferentes proporciones (Raja y otros 2011). Por otro lado, para evadir problemas de mono-cultivos la materia prima del biodiésel debe ser tan diversificada como sea posible, dependiendo del clima y las propiedades del terreno (Fargione y otros 2010).

1.3.1 Materias primas de primera generación

La materia prima de primera generación es aquella que se emplea tanto en la producción de energía como en la de alimentos (Findlater y Kandlikar 2011). Dentro de esta categoría están los aceites de soya, colza, palma, maíz, girasol, algodón, maní y coco (Moser 2009). Estas materias primas permiten altos rendimientos de biodiésel fácilmente, debido al bajo contenido de ácidos grasos libres presentes en los aceites crudos (Quil y otros 2011).

La Figura 1.2 muestra la cantidad de aceites vegetales comestibles empleados en el año 2012 para la producción mundial de biodiésel según las perspectivas reportadas por el Instituto de Investigación de Combustible y Política Agrícola (FAPRI 2011). La colza y la soya son la materia prima más usada siendo sus principales productores Estados Unidos, Argentina, Brasil, la Unión Europea y Canadá (Duffield 2011, FAPRI 2011).

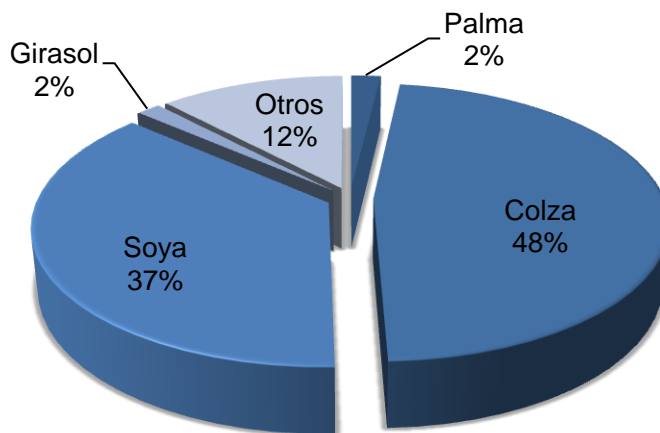


Figura 1.2 Materia prima empleada en la producción de biodiésel².

² Construida a partir de los datos reportados en (FAPRI 2011)

Se han reportado rendimientos hasta de 6.000 litros de aceite de palma por hectárea, mayor a los rendimientos obtenidos para la soya, 446 litros, y el maíz, 172 litros (Lakon y Peterson 2008). La disponibilidad de la mayoría de las materias primas para biodiésel son específicas para cada región y en algunos casos no es posible tener suficiente cantidad en un sólo lugar, razón por la cual se han realizado investigaciones con mezclas de aceites con el fin de determinar las características finales y comportamiento del biodiésel obtenido. Por ejemplo, Fengxian y colaboradores (2011), investigaron la producción de biodiésel por transesterificación de mezcla de aceites de soya y colza, determinando que las propiedades del biodiésel obtenido eran adecuadas respecto el diésel comercial.

Colombia, inició producción a nivel industrial de biodiésel a partir del 2008 con el establecimiento de la planta de biodiésel Oleoflores. Actualmente, cuenta con nueve compañías productoras de biodiésel las cuales emplean aceite de palma como materia prima. En el 2012 la producción fue 489,99 miles de toneladas de biodiésel, aproximadamente 45% más que el producido en 2010 (Fedebiocombustibles 2013). La Tabla 1.1 presenta los productores de biodiésel en Colombia, cuya capacidad instalada es 506.000 t por año.

Tabla 1.1 Plantas productoras de biodiésel en operación en Colombia³.

Región	Compañía	Capacidad (t/año)	Área sembrada (ha)
Norte, Codazzi	Oleoflores	70.000	23.000
Norte, Santa Marta	Biocombustibles sostenibles del Caribe	100.000	33.300
Norte, Barranquilla	Romil de la Costa	10.000	-
Norte, Galapa	Biodiésel de la Costa	10.000	-
Norte, Santa Marta	Odin Energy	36.000	-
Este, Facatativá	Bio D	100.000	33.300
Central, B/bermeja	Ecodiésel de Colombia	100.000	33.300
Oriental, Meta	Biocastilla	15.000	-
Oriental, Meta	Aceites Manuelita	100.000	33.300
TOTAL		506.000	168.200

³ Construida a partir de los datos reportados por (Fedebiocombustibles 2013)

1.3.2 Materia prima de segunda generación

Aunque las materias primas de primera generación han contribuido sustancialmente en la generación de nuevas energías alternativas, su rápida expansión ha generado preocupaciones sobre la seguridad alimenticia (Quil y otros 2011), que ha impulsado la búsqueda de fuentes alternativas que no compitan con la producción de alimentos, por lo tanto, tengan menos influencia sobre el precio de los mismos.

El biodiésel de segunda generación es aquel que proviene de materias primas que no son aptas para uso en alimentación, incluyendo residuos vegetales. En diferentes regiones pueden encontrarse árboles, arbustos y hierbas a partir de las cuales pueden extraerse aceites vegetales no comestibles. Entre los investigados están los cultivos de *Jatropha*, *Karania*, *Tabacco*, árboles de caucho y linaza (Balat 2011, Soo-Young 2011). Estos cultivos tienen, normalmente, buena adaptación en suelos áridos y semiáridos, y requieren baja humedad y fertilizantes para su crecimiento.

La torta de la semilla obtenida después de la extracción del aceite puede ser empleada como fertilizante para enriquecer el suelo o en la producción de enzimas industriales a través de procesos de fermentación (Soo-Young 2011, Nithiyantham y otros 2012, Brittain y Litaladio 2010).

1.4 *Jatropha* como materia prima en la producción de biodiésel

Jatropha curcas L. es un arbusto de 5 a 7m de alto, perteneciente a la familia *Euphorbiacea* con más de 3.500 especies agrupadas en 210 géneros. Esta familia se conoce por la producción de fitotoxinas y sabia blanca lechosa, además de sus propiedades purgativas (FACT 2010). Históricamente es originaria de América Central y México pero actualmente crece en áreas tropicales alrededor del mundo (Soo-Young 2011, FACT 2010, Atabani y otros 2013, Achten y otros 2008, Brittain y Litaladio 2010). Es una planta resistente a la sequía, altas y bajas temperaturas, se adapta a condiciones de suelo árido y semiáridos y puede crecer con condiciones moderadas de sodio, sal, suelos degradados y erosionados (FACT 2010, Cardona y otros 2009).

Todas las partes de la planta de *Jatropha* contienen toxinas como curcinas e inhibidores de tripsina, pero la semilla ha sido considerada como la parte más tóxica de la planta

debido a la presencia de ésteres de forbol, compuestos conocidos por ser co-cancerígenos (Devappa y otros 2010). La toxicidad de la planta ha sido explotada en la medicina tradicional como purgante y desparasitante. Sin embargo, hay variedades que no son tóxicas para animales y humanos (Devappa y otros 2010, Brittain y Litaladio 2010).

Todos los productos obtenidos de *Jatropha* son tóxicos por ingestión, incluidos el aceite, biodiésel y la torta de extracción. El aceite de *Jatropha* puede ser adecuado para consumo humano después de eliminar su toxicidad. Aunque el proceso de desintoxicación no ha sido completamente investigado, su desarrollo no es sencillo y se cree poco probable que sea viable económicamente (Nithiyantham y otros 2012, Brittain y Litaladio 2010)..

1.4.1 Usos de *Jatropha*

La planta de *Jatropha* ha sido históricamente empleada por indígenas en aplicaciones medicinales. Fue producida comercialmente en la isla de Cabo Verde y exportada a Portugal y Francia, en donde el aceite se usó como combustible en lámparas y como materia prima para la producción de jabones. En India, debido a la toxicidad de las hojas, la emplean para alejar plagas, mientras que en África, países como Madagascar y Uganda la emplean para proveer soporte físico a las plantas de vainilla (Brittain y Litaladio 2010, FACT 2010). La Figura 1.3 muestra un resumen de las múltiples aplicaciones de la planta de *Jatropha* y sus productos (FACT 2010).

El uso de *Jatropha* como combustible sustituto inició durante la Segunda Guerra Mundial en Madagascar, Benín y Cabo Verde, y, su glicerina era valiosa en la producción de nitroglicerina (Brittain y Litaladio 2010). Durante los últimos años, su cultivo ha sido considerado como una alternativa adecuada en la producción de biocombustibles debido a características de cultivo tales como resistencia a la sequía, rápido crecimiento, fácil propagación y alto contenido de aceite (Akbar y otros 2009, Baroi y otros 2009, Jingura 2011, Kamarudin y otros 2009). Arbak y colaboradores (2009) estudiaron las características y composición del aceite de *Jatropha*, reportando un contenido de aceite de 63,16%, superior al de la soya y la palma que tienen 18,35% y 44,60%, respectivamente. La adaptación de la semilla de *Jatropha* a gran variedad de condiciones ambientales aumenta su potencial como materia prima para biodiésel. Adicionalmente,

los residuos generados pueden emplearse como fertilizantes o en la producción de biogás, considerando su uso como un ciclo limpio (Abhilash y otros 2011).

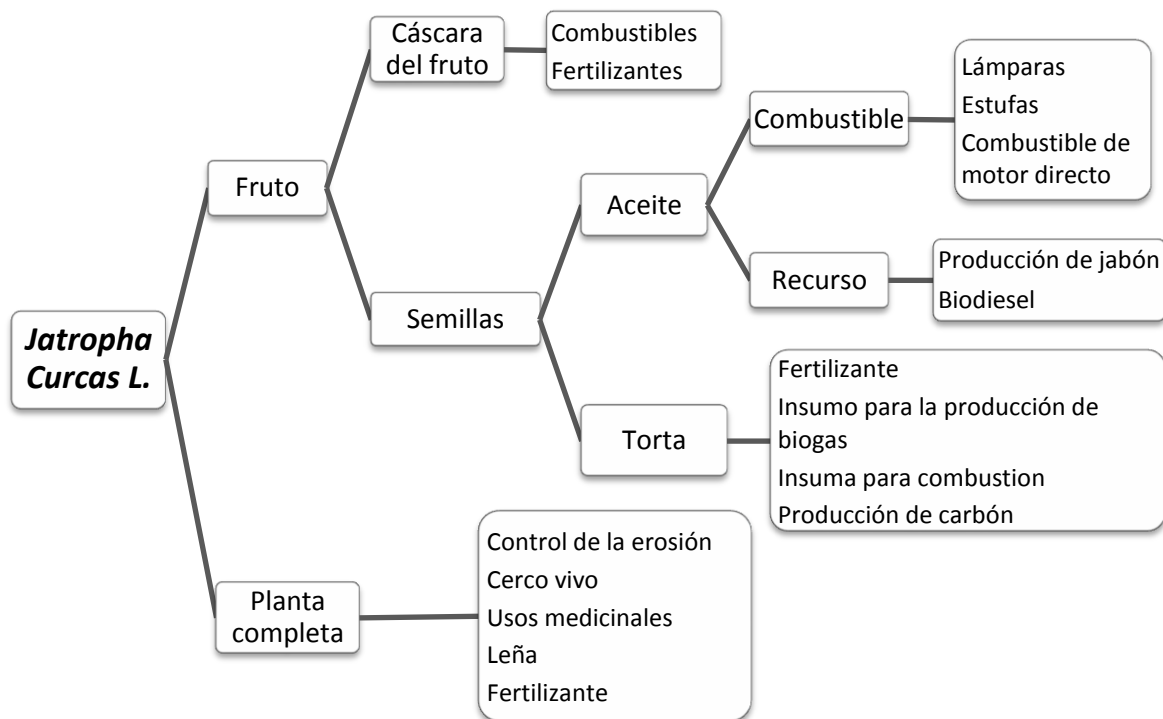


Figura 1.3 Aplicaciones de la planta de *Jatropha c*⁴.

1.5 Métodos de extracción del aceite

El aceite de *Jatropha* se extrae por dos técnicas: por extracción mecánica y por solventes. La extracción mecánica es preferida para plantas pequeñas debido a la baja inversión requerida. Comúnmente las plantas de extracción que procesan menos de 100 t/día emplean extracción mecánica y las plantas que procesan más de 300 t/día emplean extracción por solventes (Gerpen y otros 2006).

1.5.1 Preparación de la materia prima

Antes de realizar la extracción del aceite la limpieza de las semillas debe controlarse, lo que involucra la remoción de hojas, piedras, arena y trozos de madera, entre otros.

⁴ Construido a partir de la información reportada en (FACT 2010)

Comúnmente estas impurezas se retiran con una trilladora o tamiz vibratorio, dependiendo de la capacidad de producción (FACT 2010).

Después de la limpieza las semillas se descascaran, debido a que las cáscaras son abrasivas y tienen un bajo contenido de aceite (menor al 1%) (Lele 2008). Sin embargo, las semillas sin cáscaras, en algunos casos, se convierten en una pasta que en la extracción mecánica se adhiere al tornillo dentro de las prensas estándar, lo que implica la adaptación de la prensa al aumento de la fricción en la cámara de prensado (FACT 2010). Para mejorar la extracción se calienta la semilla lo que permite separar las semillas de la cáscara más fácilmente y generar ruptura de las células que contienen el aceite permitiendo que este fluya facilitando su extracción (Gerpen y otros 2006).

1.5.2 Extracción mecánica

En el proceso de extracción por prensado el material se somete a presión en prensas operadas por lotes o en forma continua. Algunos de los equipos industriales son: tornillo sin fin de alta o de baja presión, extractor tipo *expeller*, extractor centrífugo, extractor tipo *decanter* y rodillos de prensa (Sánchez 2009). En el proceso general de extracción, inicialmente se pela el fruto para obtener la semilla de *Jatropha* envuelta en una cubierta pergaminosa de color grisáceo, que es necesario eliminar (FACT 2010).

Posterior a la limpieza de las semillas, se llevan a la prensa que las comprimirá a altas presiones permitiendo la salida del aceite por medio de ranuras de drenaje y la torta por la boquilla de restricción de salida. En la extracción mecánica el control de la humedad es importante para mantener una temperatura adecuada. Si la humedad es muy alta la semilla será suave y el aceite extraído contendrá exceso de material sólido, y si la humedad es muy baja las semillas se sobrecalentarán. Lo ideal es que las semillas contengan entre 2 y 3% de humedad para la extracción completa y entre 4 y 6% para pre extracción (Gerpen y otros 2006).

Al finalizar el proceso de extracción es necesaria una etapa de purificación que consiste inicialmente en la sedimentación para eliminar el 25% de las impurezas en el volumen total del aceite crudo, seguido de las siguientes etapas (Cardona y otros 2009, Gerpen y otros 2006):

- **Refinación:** La refinación permite la remoción de fosfolípidos y ácidos grasos libres del aceite crudo. La principal razón por la que es necesario retirar los fosfolípidos, es que algunos de sus compuestos, particularmente sales de magnesio y calcio de ácido fosfatídico y lisofosfatídico son altamente emulsificantes. La refinación consiste en dos pasos, el primero es el desgomado del aceite, en el cual se hidratan los fosfolípidos y gomas para volverlos insolubles en el aceite, estos son posteriormente separados por decantación, filtración o centrifugado. El segundo paso, si la refinación es química, es la neutralización que permite eliminar los ácidos grasos libres presentes en el aceite crudo. Esta se realiza por reacción con álcali produciendo jabones fácilmente separables del aceite por medio de lavado con agua. Si la refinación es física, los ácidos grasos libres se destilan por arrastre con vapor a baja presión, junto con compuestos que confieren un olor no deseado en el producto. La refinación física también se conoce como desodorización.
- **Blanqueo:** El principal propósito del blanqueo es remover el color del aceite, e igualmente ayuda a la remoción del jabón remanente, trazos de metales, fosfátidos y componentes de azufre.

La torta obtenida contiene algunos componentes tóxicos que una vez eliminados, son un excelente alimento balanceado para el ganado porcino y aves, ya que tiene un contenido proteínico superior al 50%, además puede ser empleado fertilizantes.

1.5.3 Extracción por solventes

En la extracción por solventes el material debe ser laminado o molido, sin sufrir extracción, para permitir mayor área de contacto entre el sólido y el solvente (Cardona y otros 2009, Gerpen y otros 2006). Los sistemas modernos de extracción por solventes parecen ser complejos, sin embargo, esta complejidad se debe en gran parte a los sistemas de control, automatización y recuperación de energía. La tecnología básica de extracción por solventes consta de cuatro funciones principales: extracción, remoción del solvente del aceite, destilación y recuperación del solvente, siendo el n-hexano el más comúnmente empleado (NFPA 2011).

El proceso de extracción por solventes requiere movimiento continuo del solvente, en el caso de la extracción empleando extractor tipo Soxhlet se requiere reflujos constantes, para lograr mejor eficiencia en la operación. Los solventes se recuperan por destilación y

pueden ser reutilizados (Sánchez 2009). La eficiencia de la extracción depende del equilibrio entre el solvente y la micela (mezcla de aceite y solvente) fuera del material oleaginoso (Ofori y otros 2012). Entre los parámetros que afectan el desempeño de los extractores por solventes, se encuentran el tiempo de contacto, tamaño de partícula, temperatura del extractor y número de etapas (Bailey 2005).

El tiempo total que pasa el material oleaginoso en el extractor es el tiempo de residencia. Este se subdivide en tiempo de lavado y el tiempo de drenaje, que corresponden al tiempo que dura el material bajo el inyector del extractor y el tiempo que dura el material drenando antes de la descarga, respectivamente. El tiempo de descarga puede distribuirse igualmente en dos, tiempo de contacto y latente. El tiempo de contacto es el tiempo que dura una partícula del material en la zona del lavado del extractor donde se encuentra en contacto con la micela. La extracción solo ocurre durante el tiempo de contacto. El tiempo latente es el tiempo que dura una partícula de material oleaginoso en la zona de lavado donde no está en contacto con la micela. Un tiempo de contacto adecuado es crítico para maximizar la eficiencia de la extracción y minimizar la cantidad de aceite contenido en el residuo (Ibídem).

En la extracción por solventes generalmente se realiza reducción del tamaño de partícula con el propósito de reducir la distancia que necesita la micela para difundirse en los cuerpos de aceite, así como incrementar el área de contacto. Así mismo, al aumentar la temperatura de la micela se incrementa la velocidad de transferencia a través de la pared celular. Al finalizar la extracción, el solvente se destila de la micela y se recupera para su recirculación (Bailey 2005, Gerpen y otros 2006).

1.6 Calidad del aceite para la producción de biodiésel

La calidad y composición del aceite son factores determinantes en la optimización del proceso de transformación, de modo que la calidad del aceite obtenido es un indicativo de la calidad del biodiésel (Bailey 2005, Brittain y Litaladio 2010). Cuando la producción de biodiésel se realiza con aceite obtenido a partir de una semilla vegetal o pulpa, se debe iniciar estableciendo las propiedades de la semilla (Brossard y otros 2010). Las propiedades físicas y químicas de la semilla de *Jatropha*, como alto contenido de humedad y/o inadecuadas condiciones almacenamiento pueden promover la producción

de ácidos grasos. Generalmente, para obtener un aceite adecuado para la producción de biodiésel es necesario asegurar baja contaminación, bajo valor ácido, alta estabilidad a la oxidación y bajo contenido de fósforo, cenizas y agua (Brittaine y Lutaladio 2010, Brossard y otros 2010).

Los contaminantes comunes de los aceites incluyen ácidos grasos, monoacilgliceroles, fosfolípidos, material no saponificable y agua. Los ácidos grasos reaccionan con el catalizador alcalino formando jabones catalíticamente inactivos, que promueven la formación de geles que dificultan las operaciones de separación y purificación. La presencia de monoacilgliceroles en el aceite puede, principalmente, aumentar la viscosidad y punto de fusión (Bailey 2005). Los fosfolípidos se remueven, generalmente, antes del proceso de transformación a biodiésel. El material no saponificable, por otro lado, está conformado por alcoholes e hidrocarburos que en general no afectan la reacción de transesterificación. Finalmente, el contenido de agua debe controlarse, porque puede actuar negativamente promoviendo la formación de jabones por saponificación de los triacilgliceroles o desactivando el catalizador cuando es metóxido o hidróxido de sodio o potasio.

1.7 Estado del arte

La *Jatropha* ha sido ampliamente estudiada como materia prima para la producción de biodiésel de segunda generación (Akbar y otros 2009, Baroi y otros 2009, Jingura 2011, Kamarudin y otros 2009, Quil y otros 2011). Las características de cultivo y la toxicidad de la semilla hacen de ésta, una materia prima más atractiva que las comúnmente empleadas para la producción de biodiésel, como soya, palma y canola, cuyo costo las hace menos competitivas (Qian y otros 2010, Akbar y otros 2009).

Actualmente existen investigaciones en las que se caracterizan las semillas y el aceite de *Jatropha* provenientes de lugares como Malasia (Akbar y otros 2009), Argentina y Paraguay (Montes y otros 2011) e India (Singh y Padhi 2009), entre otros países. Las propiedades de la semilla y del aceite de *Jatropha* reportadas en la literatura se presentan en las Tabla 1.2 y Tabla 1.3, respectivamente. El análisis fisicoquímico desarrollado por Aminul y colaboradores (2011), muestra que la variabilidad de las propiedades puede depender del origen de la semilla.

El aceite de *Jatropha* se caracteriza por su bajo contenido de ácidos grasos libres, lo que mejora la estabilidad durante el almacenamiento. El alto contenido de ácidos grasos insaturados permite que a bajas temperaturas el aceite permanezca líquido. Además tiene bajos contenidos de azufre lo que reduce las emisiones de dióxido de azufre (Nrittaine y Lutaladio 2010). Arbak y colaboradores (2009), Montes y colaboradores (2011) y Brossard y colaboradores (2010), encontraron que los triglicéridos que conforman este aceite tienen alta proporción de radicales correspondientes a los ácidos oleico, linoleico, palmítico y esteárico.

Tabla 1.2 Propiedades de la semilla de *Jatropha* reportadas en la literatura

Propiedad	Condiciones	Valor	Referencia
Cenizas (%)	-	3,89 ± 0,08	Brossard y otros 2010
	Base seca	4,50 ± 0,05	Montes y otros 2011
Contenido de aceite (%)	-	33,40	Kaul y otros 2010
	Base seca	34,2 ± 0,3	Montes y otros 2011
Contenido de lípidos (g/100 g)	éter - 8 hrs	32,24 ± 1,55	Brossard y otros 2010
Humedad (%)	130°C - 2 horas	9,35 ± 2,06	Brossard y otros 2010
	-	4,05	Kaul y otros 2010
	-	6,05 ± 0,10	Montes y otros 2011
Proteínas (%)	-	16,05 ± 0,20	Brossard y otros 2010
	Base seca	22,57 ± 0,13	Montes y otros 2011

Aunque existen investigaciones que abordaron la caracterización tanto de las semillas, como del aceite y el biodiésel de *Jatropha*, estas se limitan a propiedades específicas, sin evaluar los comportamientos en función de la temperatura. Veny y colaboradores (2009) presentan, probablemente, el único reporte de la densidad del aceite de *Jatropha* y del biodiésel producido en función de la temperatura y describen un método de estimación de la densidad basado en su composición química y estructura.

Así mismo, existen investigaciones basadas en procesos de extracción del aceite tanto mecánica como por solventes reportando rendimientos de aceite empleando diferentes configuraciones de prensas para extracciones mecánicas y solventes y tamaños de partícula en extracciones por solventes. Brossard y colaboradores (2010) reportaron que la extracción empleando etanol como solvente genera rendimientos superiores a los obtenidos con n-hexano y por extracción mecánica, el tiempo de 4 horas estudiado para

la extracción por solventes permitió que el solvente polar extrajera mayor cantidad de sustancias que las extraídas por el n-hexano y la extracción mecánica, las cuales corresponden a sustancias ajenas a aceite como carbohidratos y pigmentos.

Diferentes tipos de prensas mecánicas se han estudiado con el fin de establecer las que producen un mejor rendimiento. Los resultados concluyen que las prensas tipo *expeller* son las más adecuadas para extraer el aceite de la semilla de *Jatropha* (FACT 2010). Las extractoras tipo *expeller* pueden a su vez ser de tipo cilindro o filtro. Las primeras presentan agujeros en una sección del cilindro de extracción para salida del aceite mediante el aumento de compresión en la zona de la boquilla de salida de la torta. Las tipo filtro tienen salida del aceite sobre la longitud completa de la prensa que funciona como colador, el filtro es una cavidad cilíndrica construida de barras horizontales separados o anillos verticales dispuestos en un pequeño espacio intermedio (FACT 2010). El estudio de los dos tipos de prensa *expeller* ha sido igualmente tema de investigación. Beerens (2007) reportaron una eficiencia máxima de aceite de *Jatropha* del 89% empleando los dos tipos de prensa *expeller*. Sin embargo, un estudio realizado por Fuels Agricultural in Communal Technology (FACT 2010), indicó que el rendimiento es mayor en prensas tipo cilindro, aunque las características de uso y resistencia al desgaste de las prensas tipo filtro hacen que estas sean preferidas sobre las tipo cilindro. Por otro lado, Karaj y Müller (2009) estudiaron la optimización de la extracción mecánica empleando una prensa *expeller* tipo cilindro, a través del aumento en la eficiencia de recuperación del aceite, empleando combinaciones con diferentes tamaños de tornillo, cilindros prensa, boquillas y velocidad de rotación, estableciendo que la recuperación de aceite disminuye al aumentar la velocidad de rotación.

La energía requerida ha sido igualmente tema de interés para la optimización del proceso de extracción de *Jatropha*. Herak y colaboradores (2010) establecieron como principales factores del cálculo de la demanda de energía en la extracción mecánica de aceites, la forma y distribución de la curva de deformación de la semilla. Así mismo Ofori y colaboradores (2012) basaron su estudio en la exergía (destrucción de energía útil) del aceite obtenido por extracción mecánica y por solventes, encontrando mayor eficiencia termodinámica, 96%, en la extracción mecánica. La eficiencia en la extracción con n-hexano fue 79%.

Tabla 1.3 Propiedades del aceite de *Jatropha* reportadas en la literatura

Propiedad	Condiciones	Valor	Referencia
Carbón residual (%)	-	0,30	Singh y Padhi 2009
Cenizas (%)	-	0,70	Singh y Padhi 2009
Contenido de sulfuro (%)	-	0,02	Singh y Padhi 2009
Densidad (g/ml)	20°C	0,90	Akbar y otros 2009
	15°C - 90°C	0,89	Veny y otros 2009
	20°C	0,92	Aminul y otros 2011
	15°C	0,92	Singh y Padhi 2009
Gravedad especifica	-	0,88	Kywe y otros 2009
Humedad (%)	-	0,04	Kaul y otros 2010
	105 - 110°C / 1h	0,20	Kywe y otros 2009
Índice de saponificación (mg KOH/g)	-	193,55	Akbar y otros 2009
	-	180,60	Montes y otros 2011
	-	193,50	Aminul y otros 2011
	-	208,27	Kywe y otros 2009
	-	194,00	Singh y Padhi 2009
Índice de yodo	-	103,62	Arbak y otros 2009
	-	135,90	Aminul y otros 2011
	-	100,10	Kywe y otros 2009
	-	112,40	Montes y otros 2011
	-	101,00	Singh y Padhi 2009
Materia no saponificable (%)	-	10,05	Montes y otros 2011
Valor ácido (mg KOH/g)	-	12,50	Brossard y otros 2010
	-	9,00	Brossard y otros 2010
	-	26,75	Montes y otros 2011
	-	11,00	Singh y Padhi 2009
	-	6,02	Rathbauer y otros 2012
	-	7,59	Rathbauer y otros 2012
índice de cetano	-	23,00	Singh y Padhi 2009
Poder calorífico (MJ/kg)	-	33,00	Singh y Padhi 2009
Punto de fluidez (°C)	-	-6	Singh y Padhi 2009
Punto de inflamación (°C)	-	186,00	Singh y Padhi 2009
Viscosidad (cp)	T. Ambiente - 10 rpm	42,88	Arbak y otros 2009
Oleico (%)	-	44,70	Arbak y otros 2009
	-	50,30	Kaul y otros 2010

Propiedad	Condiciones	Valor	Referencia
	-	30,20	Montes y otros 2011
	-	38,46	Rathbauer y otros 2012
	-	35,01	Rathbauer y otros 2012
	-	42,91	Brossard y otros 2010
Linoleico (%)	-	32,80	Arbak y otros 2009
	-	23,20	Kaul y otros 2010
	-	34,61	Rathbauer y otros 2012
	-	35,14	Rathbauer y otros 2012
	-	53,30	Montes y otros 2011
	-	34,96	Brossard y otros 2010
Palmitico (%)	-	18,22	Rathbauer y otros 2012
	-	19,68	Rathbauer y otros 2012
Poliinsaturados (%)	-	33,00	Arbak y otros 2009
	-	53,30	Montes y otros 2011

Aunque los datos reportados en la literatura corresponden a diferentes condiciones de extracción, métodos de determinación y variedades de semillas, algunas propiedades del aceite presentan valores similares, lo que permite establecer valores aproximados esperados, como es el caso de la densidad del aceite, que en promedio es $0,91 \pm 0,02$ g/ml en el intervalo de temperatura de 15 a 90°C. Por otro lado, el índice de saponificación tiene un mínimo de 180,60 mgKOH/ g de aceite y un máximo de 208,27 mgKOH/ g de aceite. Si bien, la variación es de 27,67 mgKOH/g, puede establecerse que el valor mínimo presentado se debe a la presencia de sustancias ajenas al aceite como gomas, pigmentos y carbohidratos, las cuales pueden ser extraídas debido al tamaño de partícula empleado en la extracción mecánica ya que la semilla fue previamente sometida a doble molienda.

El contenido de ácidos grasos libres en el aceite presentado mediante el valor ácido no permite obtener un valor referencia debido a su amplia variabilidad, la mayoría de los valores reportados se encuentran por encima de 6 mg KOH/g de aceite, valor que podría reducir considerablemente el rendimiento del biodiésel, ya que durante el proceso de transformación de aceite a biodiésel la presencia de sodio o potasio con este valor ácido permitirá la formación de jabones (Rathbauer y otros 2012). Otra característica determinada por diferentes investigadores sobre el aceite de *Jatropha* ha sido el perfil de ácidos grasos, predominando el ácido oleico y linoleico.

2. Planteamiento del problema

En esta Tesis de Maestría se estudiarán los procesos más comúnmente empleados para la extracción del aceite contenido en las semillas de *Jatropha*, como primera etapa para la producción de biodiésel. Teniendo en cuenta que la industria de biocombustibles ha prosperado gracias a la obligatoriedad de su uso y a los subsidios gubernamentales, para que la industria se consolide cuando estos no se tengan, es necesario mejorar todas las etapas del proceso, iniciando por el cultivo y extracción de las materias primas, las cuales constituyen el mayor de los costos en la producción de biodiésel.

Se ha comprobado que el aceite de *Jatropha* es apropiado para producir biocombustibles de segunda generación. Esto ha hecho que la industria de los biocombustibles se interese en el desarrollo de los cultivos y de los procesos de extracción y transformación, esperando, además de reducir la dependencia del petróleo, evitar los impactos negativos sobre la seguridad alimentaria de los biocombustibles de primera generación, que son los más producidos en la actualidad.

Aunque se han realizado investigaciones empleando aceite de *Jatropha* en la producción de biodiésel, la mayoría de estudios abarcan la caracterización del aceite o su proceso de extracción pero no la relación que existe entre las propiedades del aceite y el tipo de extracción. Es decir, por ejemplo, que las investigaciones sobre la extracción por solventes, generalmente, estudian el efecto de las condiciones de operación sobre el rendimiento y la eficiencia, con un solo solvente, sin involucrar el análisis de las mismas sobre las características del aceite obtenido. Por otro lado, de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada en este estudio, se encontraron solo dos investigaciones cuyo objetivo era optimizar las condiciones de operación de una extractora *expeller* las cuales fueron realizadas por los mismos autores (Karaj y Müller 2009, Karaj y Müller 2011), que al igual que en las investigaciones de extracción por solventes no estudian la relación de las condiciones de operación, con las características del aceite obtenido.

Así, en esta investigación, además de estudiar el efecto de las condiciones de operación de los procesos de extracción por solventes y mecánica sobre el rendimiento, la eficiencia, y en el último caso, sobre la energía consumida, se estudió el efecto sobre la calidad del aceite extraído, medida a través de propiedades como el índice de saponificación, el contenido de humedad y el valor ácido, según el caso.

A continuación se plantean los objetivos, general y específicos del proyecto de la evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas L.* para la producción de biodiésel y se plantea la metodología general implementada para alcanzarlos.

2.1 Objetivos

2.1.1 General

Estudiar el efecto de las variables de proceso sobre la extracción del aceite de *Jatropha curcas L.*

2.1.2 Específicos

- Estudiar el efecto de las variables de proceso sobre la extracción del aceite de *Jatropha* por extracción por solventes.
- Seleccionar y poner en marcha una prensa mecánica de nivel laboratorio para la extracción del aceite de *Jatropha*.
- Estudiar el efecto de las variables de proceso sobre la extracción del aceite de *Jatropha* por extracción mecánica.
- Realizar un estudio costo-beneficio de los tipos de extracción anteriormente señalados.
- Establecer teóricamente los procesos necesarios para ajustar la calidad del aceite a la requerida para la producción de biodiésel.

2.1.3 Metodología

La estrategia empleada para el desarrollo del proyecto y cumplimiento de los objetivos se dividió en cuatro etapas: La primera es la caracterización de la semilla y el estudio de la extracción por solventes, la segunda es el estudio de proceso de extracción mecánica, la tercer etapa corresponde a la caracterización del aceite obtenido por extracción mecánica y la cuarta etapa es el análisis costo beneficio preliminar para determinar la viabilidad de las extracciones estudiadas.

- Caracterización y estudio de la extracción por solventes

En esta etapa se realizó la caracterización fisicoquímica de la semilla y se estudiaron los efectos de las variables del proceso sobre la extracción por solventes, lo que incluye, la selección de los solventes a emplear, el tiempo de extracción, diferentes diámetros de partícula de la semilla molida y la relación semilla/solvente. Una vez seleccionadas las variables y los niveles a emplear se realizó un diseño de experimentos para evaluar el efecto de éstas sobre el rendimiento, la eficiencia y el índice de saponificación del aceite. Adicionalmente, se generaron ecuaciones para cada una de las variables de respuesta en función de las variables independientes estudiadas.

- Estudio de la extracción mecánica

La segunda etapa del proyecto fue el estudio de las variables de extracción mecánica, incluyendo, la selección del tipo de extractora a emplear. Una vez seleccionada, se seleccionó un diseño de experimentos para estudiar el efecto del diámetro de boquilla de restricción de salida, temperatura en la zona de compresión y velocidad angular del tornillo, sobre el rendimiento del aceite y eficiencia de la extracción.

- Caracterización del aceite obtenido

El aceite obtenido por extracción mecánica fue filtrado y caracterizado. Las características obtenidas se compararon con las actualmente estipuladas en la normatividad de biocombustibles. Adicionalmente, se verificó la estabilidad del aceite evaluando algunas de sus características en función de la temperatura. Se realizó la transformación del aceite a biodiésel, teniendo en cuenta que el objetivo

de esta fase no fue el estudio del proceso de transformación, sino determinar las propiedades típicas del biodiésel obtenido.

- Análisis costo – beneficio de los procesos

Para evaluar la conveniencia de la inversión en un proyecto de extracción de aceite de *Jatropha* se planteó un análisis costo beneficio preliminar, que tiene como alcance establecer, los costos de mayor afectación en el proceso. Se estableció un tiempo de depreciación de la inversión de no más de 5 años con una tasa de descuento de 15%.

3. Extracción por solventes

3.1 Procedimiento experimental

3.1.1 Materiales y reactivos

Para este estudio se emplearon semillas de *Jatropha*, variedad Cabo Verde, suministradas por CODECAMPO S.A.S. (Cali, Colombia). Las semillas fueron sembradas durante dos años en vivero bajo condiciones controladas y trasladadas a sitio a su ubicación definitiva en el año 2010. Las semillas recolectadas fueron trasladadas al Municipio Olaya Herrera en donde se desarrolló una parcela demostrativa de hectárea y media, que corresponden a las semillas empleadas en este estudio. El cultivo se desarrolló a una temperatura media de 26°C, humedad relativa de 87% y germinación del 95%. Se usó metanol, etanol, n-hexano y éter de petróleo grado analítico MERCK (Darmstadt, Alemania).

3.1.2 Caracterización de la semilla

Contenido de semillas en el fruto completo y almendra en la semilla: Para determinar el contenido de semillas en el fruto se usó una balanza METTLER TOLEDO PJ 4000 (Buchs, Suiza) con resolución de 0,1 g, siguiendo el procedimiento descrito en el método *Physical Analysis of Tung Fruit* AOCS Ad4-52, en el cual se retira la cáscara y el endocarpio del fruto, se pesan y se calcula el porcentaje en peso de las semillas presentes. De igual forma se determinó el contenido de almendras en la semilla.

Dimensiones y peso: Se seleccionaron aleatoriamente cien semillas y cada una se pesó en una balanza analítica METTLER TOLEDO AB204 (Buchs, Suiza) con resolución de 0,1 mg. El ancho y largo de cada semilla se midió de la forma que se muestra en la Figura 3.1 empleando un calibrador VWR International (Radnor, PA, USA) con 0,01mm

de resolución. Con los datos obtenidos para las cien semillas se calculó el peso y las dimensiones promedio con su respectiva desviación estándar.

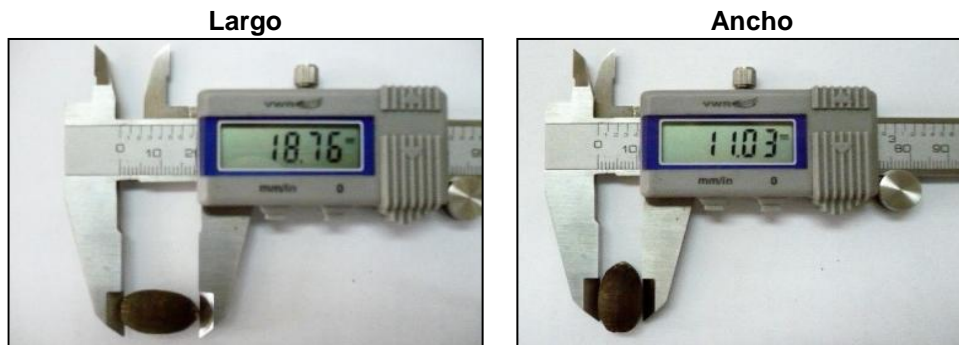


Figura 3.1 Dimensiones seleccionadas para cada semilla de *Jatropha*

Contenido de humedad: El contenido de humedad de las semillas se midió en un horno THELCO HRN-002-112 (Thelco Corporation, USA) equipado con un controlador SHIMADEN SR-91 (Shimaden Co. Ltd, Japón) capaz de controlar $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, de acuerdo con el procedimiento establecido en *Moisture and Volatile Matter* AOCS Ab2-49.

Cenizas totales: Fueron determinadas siguiendo el procedimiento *Ash* AOCS Bc5-49. Inicialmente, las semillas se quemaron en un crisol de porcelana aumentando la temperatura gradualmente hasta 50°C , con el fin de asegurar quemado interno completo. Luego, las semillas quemadas se introdujeron en una mufla HOSKINS ELECTRIC FUNACE MFI-001-112 (Hoskins Electric Furnace, Detroit, Mich, USA) a 600°C . La mufla está equipada con un controlador SHIMADEN SR-1 (Shimaden Co. Ltd., Japón) capaz de controlar $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Contenido de aceite: El contenido de aceite se midió empleando un extractor tipo Butt y éter de petróleo como solvente. El procedimiento de la determinación fue el descrito en el método *Oil Content in Seeds* AOCS Ad5-52. El solvente se retiró empleando un rotoevaporador IKA HB10 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Alemania) bajo las siguientes condiciones: velocidad angular en 50rpm, temperatura de 55°C y presión absoluta de 4plg de Hg.

Contenido de proteína: La determinación del contenido de proteína se hizo mediante el método Kjeldahl siguiendo el procedimiento definido en AOAC *Official Methods of Analysis 13th Edition* (1996), en la cual se realiza digestión ácida, destilación y titulación.

Contenido de carbohidratos: Los valores medidos de contenido de humedad (M), cenizas totales (A), contenido de aceite (O), y contenido de proteína (P) se usaron para calcular el contenido de carbohidratos (C) usando la Ecuación 3.1.

$$C(\%) = 100\% - (M + A + O + P)(\%) \quad 3.1$$

3.1.3 Estudio del proceso de extracción por solventes

Equipo: El estudio del proceso de extracción se realizó empleando cuatro extractores liquido/sólido tipo Soxhlet, cada uno con capacidad total de 100 ml, que pueden operarse en forma independiente o simultánea. El diagrama del extractor se muestra en la Figura 3.2.

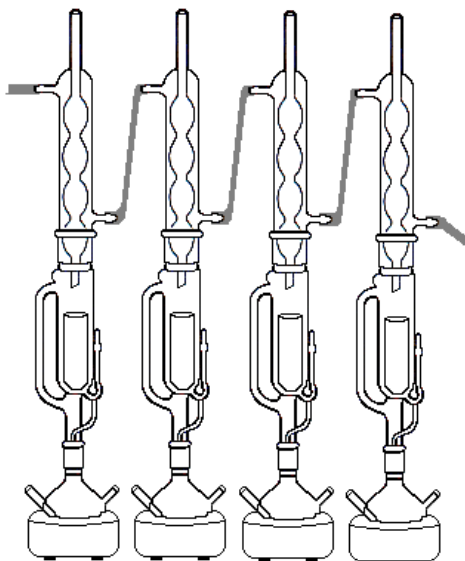


Figura 3.2 Sistema de extracción tipo Soxhlet empleado en el estudio de extracción por solventes

Para realizar la extracción, se introdujeron dedales de celulosa de 33 x 100 mm en cada extractor, el cual, está conectado a un balón de 250 mL fondo redondo de tres bocas, en el que se carga el solvente. El extractor se conecta a un condensador cuyo fluido de enfriamiento es agua a temperatura cercana a los 2°C. La energía requerida para el

proceso se suministra por medio de mantos de calentamiento marca GLAS-COL® (USA) con potencia 200W. Cada balón está equipado con una termocupla tipo K y un controlador de temperatura SHIMADEN SR-91 (Shimaden Co, Ltd., Japón), capaz de controlar $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Diseño experimental: El objetivo de este diseño experimental es evaluar algunas variables que afectan el desempeño de la extracción por solventes. Se estudió el efecto del tipo de solvente, el tamaño de partícula de la semilla y la relación semilla solvente, sobre el rendimiento, la eficiencia y la calidad del aceite extraído, esta última evaluada a través del índice de saponificación.

Se seleccionó n-Hexano como solvente debido a que es el comúnmente empleado en los procesos de extracción, etanol y metanol los cuales de presentar buenos rendimientos de extracción podrían simplificar el proceso de transformación a biodiésel. En este diseño de experimentos cada solvente se asociará a su parámetro de solubilidad de Hildebrand δ , que son 7,24, 12,92 y 14,28 $(\text{cal}\cdot\text{cm}^{-3})^{1/2}$, respectivamente (Xin y otros 2005). Las extracciones se realizaron a la temperatura de ebullición de cada solvente.

Las relaciones peso de semilla (g) a volumen del solvente (mL), X_1 , seleccionadas son 1:4, 1:6 y 1:8, con el fin de evaluar un valor superior y uno inferior al establecido para esta variable en el método de determinación del contenido de aceite AOCS Ad5-52 y a los resultados de Sayyar y colaboradores (2009), quienes estudiaron la extracción de aceite de *Jatropha* empleando hexano y éter de petróleo como solventes en un intervalo semilla solvente 1:4 a 1:7 y establecieron que la relación semilla/solvente óptima es 1:6 para ambos solventes, que corresponde exactamente a la relación semilla/solvente empleada en el método AOCS Ad5-52.

La selección del tamaño de partícula y el tiempo de extracción se realizó de acuerdo con los resultados de un conjunto de ensayos en los que se usó una relación semilla/solvente de 1:6 (g/mL), n-hexano como solvente, $66,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ y cinco horas de extracción. Los ensayos se realizaron siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Inicialmente se molieron 500 g de semillas empleando un molino universal que permite molienda sin extracción de aceite. Las semillas molidas se tamizaron usando un conjunto de cinco tamices estándar ASTM con apertura de malla desde 0,30 mm a 2,36 mm y un

agitador mecánico RO-TAP 17682 (Tyler Company, Cleveland, Ohio, USA), de acuerdo con el procedimiento definido en el método ASTM D6913-04, que estipula un tiempo de tamizado de 10 min. Muestras de 25 g del material retenido en cada tamiz se emplearon en las extracciones para establecer los tamaños de partícula a emplear. Al finalizar cada extracción, el aceite fue separado del solvente empleando un rotoevaporador, tal y como se describió para la determinación del contenido de aceite en la semilla. El aceite obtenido se pesó y se almacenó para análisis posteriores.

La cantidad de aceite extraído respecto la semilla procesada, denominado rendimiento de aceite, al finalizar las cinco horas de extracción del material retenido en cada tamiz se presenta en la Figura 3.3, en donde se observa que las semillas tomadas de los tamices con aperturas 0,59 mm e inferiores tuvieron rendimientos de aceite superiores al contenido de aceite presente en la semilla, 33,24%, lo que puede deberse a la extracción de otros compuestos presentes en la semilla. Así mismo, de acuerdo con la desviación estándar, para las semillas retenidas en los tres tamices de menor apertura el rendimiento es el mismo. Con el fin de estudiar tamaños de partícula en los que se observen diferencias en el rendimiento de la extracción, se evaluarán los intervalos de apertura <0,59mm, 0,59mm a 1,65mm y >1,65mm, los cuales se incluirán en el diseño empleando el tamaño de partícula X_2 : 1,15mm, 2,79mm y 9,79mm, respectivamente, calculados a partir del diámetro medio superficie volumen determinado con los datos obtenidos a través del análisis granulométrico

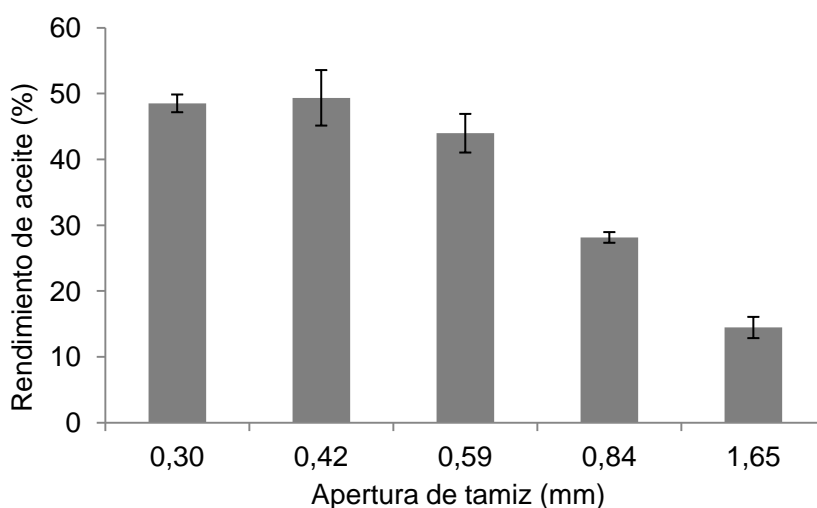


Figura 3.3 Rendimiento de aceite en función del tamaño de partícula. Extracción con n-hexano, tiempo de extracción 5 horas, relación semilla a solvente 1:6 g/mL

Una vez establecidos los tamaños de partícula, se realizaron extracciones empleando 25 g de cada material durante 5 h, tomando muestras de la micela de $1,3 \pm 0,1$ g cada 20 min (que corresponden aproximadamente a dos ciclos). El aceite contenido en la muestra se determinó separando el solvente en una balanza de humedad ADAM AMD50 (Adam Equipment, Danbury, CT, USA) a 50°C . Los datos del rendimiento de aceite en función del tiempo y del tamaño de partícula se presentan en la Figura 3.4. Para los tamaños de partícula 1,15 mm y 2,79 mm el rendimiento fue constante después de 80 min de extracción, mientras que para el tamaño de partícula 9,79mm la estabilización ocurrió luego de 50 min. Por esta razón, se seleccionaron 2 h como tiempo de extracción, con el fin de asegurar la máxima extracción de aceite posible en el sistema empleado.

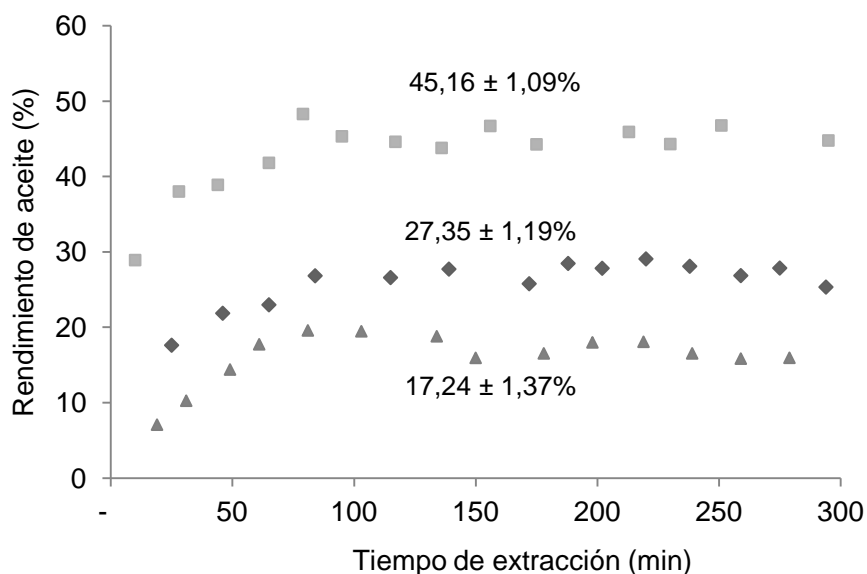


Figura 3.4 Efecto del tiempo de extracción sobre el rendimiento de aceite a tamaños de partícula 1,15 mm (■), 2,79 mm (●) y 9,79 mm (▲). Extracción con n-hexano, tiempo de extracción 5 horas, relación semilla a solvente 1:6 g/mL

Las variables de respuesta se definen a continuación:

El aceite extraído de las semillas M_0 respecto al peso de semilla procesada M_s usualmente llamada rendimiento de aceite Y , calculado de acuerdo con la Ecuación 3.2.

$$y = \frac{M_0}{M_s} \times 100$$

3.2

La eficiencia de la extracción del aceite η se calculó dividiendo el rendimiento de aceite con el contenido de aceite presente en la semilla S_0 , conforme la Ecuación 3.3.

$$\eta = \frac{y}{S_0} \times 100 \quad 3.3$$

Para cumplir con el objetivo del estudio se empleó un diseño de experimentos por la metodología de superficie de respuesta tipo Box-Behnken para tres variables independientes en tres niveles. La Tabla 3.1 muestra el diseño de experimentos, que tiene un total de 15 ensayos que se realizaron por duplicado.

Tabla 3.1 Diseño de experimentos para el estudio de la extracción por solventes del aceite de *Jatropha*.

X_1 , g/mL	X_2 , mm	δ , (cal*cm ⁻³) ^{0.5}
1:6	1,15	14,28
1:8	2,79	14,28
1:6	1,15	7,24
1:8	9,79	12,92
1:8	2,79	7,24
1:4	9,79	12,92
1:6	9,79	7,24
1:6	2,79	12,92
1:4	2,79	14,28
1:6	2,79	12,92
1:8	1,15	12,92
1:6	2,79	12,92
1:4	1,15	12,92
1:4	2,79	7,24
1:6	9,79	14,28

3.1.4 Procedimiento

Muestras de 25 g a 30 g de semillas de *Jatropha* se introdujeron en el dedal de celulosa de 33 x 100 mm, de acuerdo con la relación semilla solvente a evaluar. El solvente a emplear se cargó en el balón de fondo redondo y se inició el calentamiento hasta la temperatura de ebullición. El tiempo de extracción empezó a registrarse en el momento de finalizar el primer ciclo del solvente.

Después de cada extracción, la mezcla de solvente y aceite se dejó enfriar y se llevó al rotoevaporador IKA HB10 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Alemania) ajustado a una velocidad de rotación de 50 rpm, 55 °C y 4 plg de Hg de presión absoluta. Con el fin de reducir las pérdidas de aceite extraído, el matraz que contenía la mezcla aceite solvente se lavó dos veces con el solvente empleado y se cargó al rotoevaporador. Finalmente, el aceite obtenido se pesó en una balanza analítica METTLER TOLEDO AB204 (Buchs, Suiza) con resolución de 0,1 mg, y se almacenó en un lugar seco a temperatura ambiente.

El índice de saponificación se midió para cada muestra extraída siguiendo el procedimiento descrito en el método AOCS Cd3-25. Los resultados se analizaron tomando como referencia el valor calculado a partir de la cromatografía de gases del aceite de *Jatropha* extraído mecánicamente (empleando la misma semilla). La determinación del perfil de ácidos grasos se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania) equipado con un puerto de inyección Split/splitless, con relación de división de flujo 25:1. Se empleó una columna capilar DB-23 de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent, USA), un estándar FAME SUPELCO Mix RM6 (Sigma Aldrich, USA). Se usó N₂ como gas de arrastre a un flujo de 2,30 mL/s.

3.1.5 Análisis estadístico

Los datos de rendimiento del aceite, eficiencia e índice de saponificación fueron procesados empleando un *software* estadístico comercial Statgraphics XV Centurion (Statgraphics Inc. Warreton, USA). Este se usó para realizar el análisis de varianza (ANOVA), ajuste del polinomio de segundo orden para los datos experimentales, el análisis de regresión y la optimización. La optimización del proceso de extracción por solventes se direccionó a encontrar la combinación del tamaño de partícula, tipo de solvente y relación semilla/solvente, que maximice el rendimiento del aceite.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Caracterización de la semilla

Las semillas de *Jatropha* empleadas pesaron $0,75 \pm 0,04$ g, con $19,44 \pm 0,49$ mm de largo y $10,81 \pm 0,22$ mm de ancho, el contenido de semillas en el fruto y de almendras en

la semilla fueron 76,64% y 61,93%, respectivamente. Las características de la semilla de *Jatropha* se presentan en la Tabla 3.2. Las semillas presentaron valores similares a los reportados en la literatura (Brossard y otros 2010, Montes y otros 2011).

Tabla 3.2 Características de las semillas de *Jatropha*

Característica	Unidad	Valor	Método
Contenido de humedad	%	7,44 ± 0,12	AOCS Ab2-49
Cenizas totales	%	4,55 ± 0,48	AOCS Bc5-49
Contenido de aceite	%	33,24 ± 0,80	AOCS Ad5-52
Contenido de proteína	%	15,10	AOAC 1996
Carbohidratos	%	39,67	

El rendimiento promedio luego de alcanzada la estabilidad en los ensayos realizados para la selección del tamaño de partícula y el tiempo de extracción, con semillas de tamaño de partícula de 1,15mm, fue 44,73%, valor superior al reportado en la Tabla 3.2. Teniendo en cuenta que el tamaño de partícula es el mismo en esta determinación y en la realizada siguiendo el procedimiento descrito en AOCS Ad5-52, la diferencia observada puede atribuirse al tipo de extractor empleado o al solvente. Los resultados concuerdan con los obtenidos por Sayyar y colaboradores (2009) quienes obtuvieron un rendimiento máximo de aceite de 47,3% empleando un extractor tipo Soxhlet, n-hexano, relación semilla/solvente 1:6 y 8 h de extracción, mientras que Brossard y colaboradores (2010) reportaron rendimiento de aceite de 31,44% con un extractor tipo Butt, empleando el mismo solvente y relación semilla solvente durante 4 h de extracción.

Con el fin de demostrar que el tipo de extractor empleado afecta el rendimiento de aceite y teniendo en cuenta que el contenido de aceite reportado en la caracterización de la semilla fue determinado empleando el procedimiento descrito en el AOCS Ad5-52, el cual emplea un extractor tipo Butt y éter de petróleo como solvente, se realizó un ensayo utilizando un extractor tipo Soxhlet bajo las mismas condiciones empleadas en la caracterización de la semilla. Para asegurar flujo constante de 150 gotas/min de solvente, el volumen de este se modificó a 200 ml. El contenido de aceite promedio obtenido fue de 44,73%, que corresponde a 34,56% más de aceite que el obtenido con un extractor tipo Butt. Este comportamiento se debe al tiempo de contacto que tiene la semilla con el

solvente en el extractor tipo Soxhlet, ya que en él, la muestra permanece sumergida en el solvente hasta alcanzar el volumen requerido para realizar cada ciclo (100 ml).

Teniendo en cuenta que la extracción de otras sustancias de la semilla resultaría en rendimientos de aceite superiores a los esperados según la caracterización de la semilla de *Jatropha* (Qian y otros 2010), se verificó la pureza del aceite determinando el índice de saponificación (IS) de las muestras extraídas con ambos extractores. El IS fue 179,79 mg KOH/g de aceite empleando un extractor tipo Butt y 175,41 mg KOH/g de aceite empleando un extractor tipo Soxhlet, que corresponden a 6,5% y 8,8% menos del valor esperado para el IS calculado a partir de sus ésteres metílicos, 192,38 mgKOH/g. El aceite obtenido con el extractor tipo Soxhlet y el tipo Butt presentaron una diferencia de 2,5%, indicando que ambos aceites presentan composiciones similares. Teniendo en cuenta los ensayos del diseño de experimentos se realizaron empleando extractores tipo Soxhlet, los cálculos de eficiencia y demás datos que requieran el contenido de aceite en la semilla se harán empleando 44,73% como el contenido de aceite presente en la semilla.

3.2.2 Factores significativos en la extracción por solventes

Rendimiento y eficiencia del aceite

Los valores experimentales del rendimiento y la eficiencia del aceite fueron explicados satisfactoriamente por los modelos cuadráticos que se presentan en la Ecuación 3.4 y la Ecuación 3.5 con coeficientes de determinación $R^2 = 0,910$ y error absoluto del 2,98 para el rendimiento y 6,68 para la eficiencia. De acuerdo con el análisis de varianza la variable que tiene mayor efecto sobre el rendimiento y la eficiencia del aceite es el tipo de solvente, seguida por el tamaño de partícula y la interacción entre estas ($p < 0.05$). Por el contrario, la relación semilla/solvente no fue estadísticamente significativa con 95% de nivel de confianza. Sin embargo, la interacción de la relación semilla solvente con el tipo de solvente y el tamaño de partícula afectan las variables de respuesta.

$$Y (\%) = 99,506 - 3,683 X_2 - 2,160 X_1 - 8,726 \delta - 0,603 X_2 X_1 + 0,518 X_2 \delta + 0,603 X_1 \delta \quad 3.4$$

$$\eta (\%) = 222,441 - 8,234 X_2 - 4,827 X_1 - 19,507 \delta - 1,349 X_2 X_1 + 1,157 X_2 \delta + 1,347 X_1 \delta \quad 3.5$$

Índice de saponificación

La variación del índice de saponificación fue explicada satisfactoriamente por el modelo presentado en la Ecuación 3.6, con coeficiente de determinación $R^2 = 0,843$ y error absoluto del 15,47. El análisis de varianza indica que la única variable independiente estadísticamente significativa con 95% de nivel de confianza es el tipo de solvente. Así mismo la única interacción entre variables que es significativa a ese nivel de confianza es la correspondiente a la relación semilla solvente – tipo de solvente.

$$I.S (\%) = -767,529 + 7,309 X_2 + 9,978 X_1 + 195,156 \delta - 0,308 X_2 X_1 - 0,547 X_2 \delta - 1,165 X_1 \delta - 9,338 \delta^2$$

3.6

3.2.3 Efecto del solvente sobre el rendimiento del aceite

La superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando n-hexano como solvente junto con los puntos experimentales se presenta en la Figura 3.5, observando que los datos experimentales fueron representados apropiadamente. El máximo rendimiento fue 48,48% (eficiencia 108,39%) y el mínimo de 7,33% (eficiencia 16,39%), ambos empleando relación semilla solvente de 1:8 y tamaño de partícula de 1,15mm y 9,79mm, respectivamente. El máximo rendimiento de aceite obtenido en esta investigación después de 2 h de extracción es similar al reportado por Sayyar y colaboradores (2009), quienes obtuvieron un rendimiento máximo de aceite de 47,3%, con n-hexano, relación semilla solvente 1:6 y 8 h de extracción.

El modelo predice rendimientos de aceite superiores al contenido de aceite en la semilla (44,73%), de 45,46% (eficiencia 101,64%) y 48,48% (eficiencia 108,39%), ambos empleando tamaño de partícula de 1,15mm y relaciones semilla solvente 1:6 y 1:8, respectivamente, debido a que tamaños de partícula muy pequeños y relaciones semilla solvente superiores a 1:4 reducen la selectividad respecto el éter de petróleo, permitiendo la extracción de impurezas presente en la semilla. Esto indica que además del tipo de extractor, el tipo de solvente tiene efecto sobre el rendimiento del aceite, lo que concuerda con investigaciones que reportan rendimientos de aceite inferiores empleando éter de petróleo a los obtenidos con otros solventes como n-hexano e isopropanol (Sayyar y otros 2009, Shivani y otros 2011).

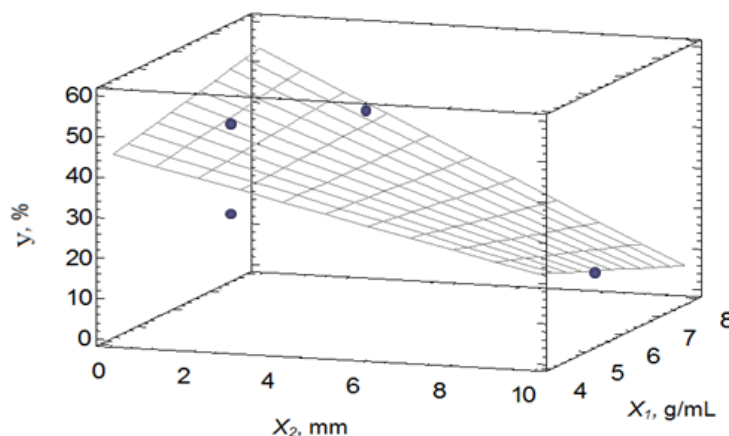


Figura 3.5 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando n-hexano

En la Figura 3.6 se presenta el rendimiento de aceite empleando etanol como solvente. El máximo rendimiento fue 29,69% (66,38% de eficiencia) y el mínimo fue 9,95% (22,25% de eficiencia), valores obtenidos empleando tamaño de partícula de 1,15 mm y relación semilla solvente de 1:8 y 1:4, respectivamente. El máximo rendimiento obtenido fue inferior al reportado por Brossard y colaboradores (2010), 36,75%, quienes emplearon etanol como solvente en un extractor tipo Butt por un periodo de 4 h de extracción. Esta diferencia puede atribuirse al tiempo de extracción empleado por esos investigadores y al carácter polar del etanol. Un mayor tiempo de extracción facilita la solubilización del aceite pero también de pigmentos, gomas y carbohidratos presentes en la semilla. Estos investigadores no determinaron alguna variable que indicara si el extracto del etanol como solvente correspondía en su totalidad a aceite, como por ejemplo el índice de saponificación.

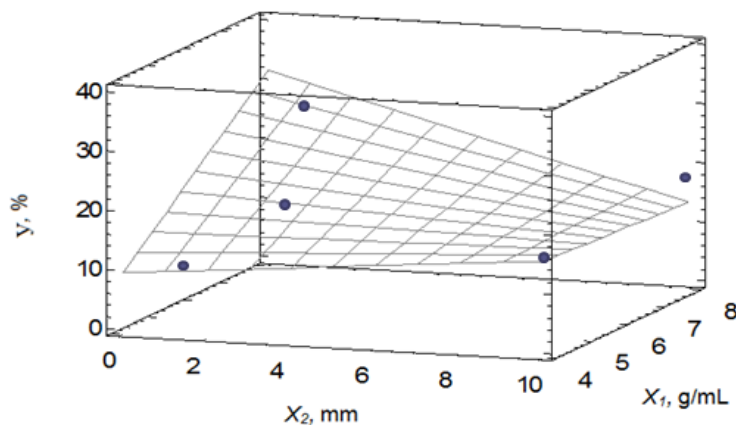


Figura 3.6 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando etanol

El rendimiento de aceite de *Jatropha* empleando metanol como solvente se presenta en la Figura 3.7. El rendimiento de aceite utilizando metanol fue menor al conseguido con etanol, con un máximo de 25,19% (eficiencia de 56,32%) y un mínimo de 2,17% (eficiencia de 4,86%), obtenidos empleando tamaño de partícula de 1,15 mm y relación semilla solvente de 1:8 y 1:4, respectivamente, condiciones igual a las del rendimiento máximo y mínimo obtenidos con etanol como solvente.

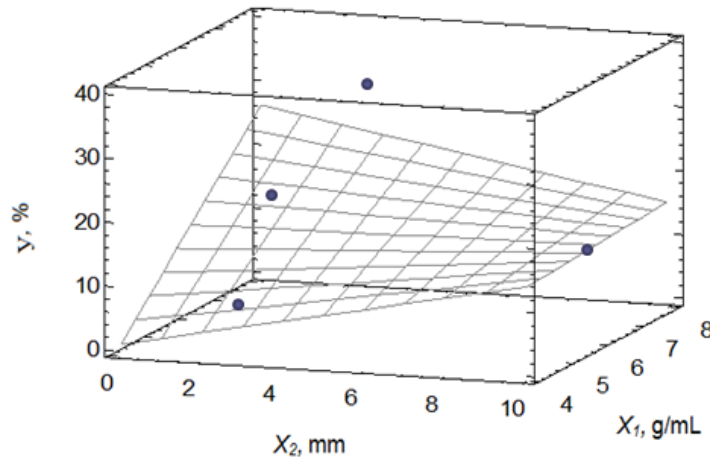


Figura 3.7 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite empleando metanol

Como el mayor rendimiento se obtuvo con n-hexano y teniendo en cuenta que la máxima solubilidad de dos sustancias ocurre cuando el parámetro de solubilidad del soluto en este caso, aceite de *Jatropha* es similar al del solvente (Babcock y otros 2007), es de esperar que el parámetro de solubilidad del aceite de *Jatropha* sea cercano a $7,24 (\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0,5}$. Por consiguiente, el bajo rendimiento obtenido empleando metanol como solvente se debe a la baja compatibilidad de este con el aceite y, probablemente a la condición de temperatura a la que se realizaron los ensayos, que es inferior a la empleada con los otros dos solventes.

3.2.4 Efecto del tamaño de partícula

Los máximos rendimientos de aceite empleando n-hexano, etanol y metanol, se obtuvieron con tamaños de partícula de 1,15 mm. La razón de este comportamiento es que menores tamaños de partícula permiten mayor grado de permeabilidad y penetración del solvente en las moléculas de aceite (Ofori y otros 2012).

Se observó que al aumentar el tamaño de partícula de 1,15 mm a 9,79 mm el rendimiento de aceite fue menor cuando se usó n-hexano, con reducciones de 47,84%, 67,59% y 84,89% para relación semilla solvente 1:4, 1:6 y 1:8, respectivamente. Este comportamiento se presentó también con etanol, para el que la disminución del rendimiento fue 11,73% con relación 1:6 y 32,50% con relación 1:8.

Para el metanol la reducción fue 19,96% con relación semilla solvente 1:8. Sin embargo, el efecto del tamaño de partícula fue diferente para los ensayos con relaciones semilla solvente de 1:4 y 1:6, en los que se necesitaron tamaños de partícula mayores que 1,15mm para que el solvente circulará a través de las semillas y realizará la extracción. Es decir, que al aumentar el tamaño de partícula aumentó el rendimiento de aceite de 2,17% a 13,35% con relación semilla solvente 1:4 y de 13,68% a 14,43% a relación 1:6. Para comprender este comportamiento es necesario analizar la calidad del aceite, ya que el incremento del rendimiento al aumentar el tamaño de partícula a todas las relaciones semilla solvente al emplear metanol, tuvo como resultado reducción del IS, indicativo de que este comportamiento puede atribuirse a que el metanol no tiene alta afinidad con el aceite de *Jatropha*, de modo que al aumentar en conjunto el tamaño de partícula y la relación semilla solvente se extraerá mayor cantidad de material diferente al aceite.

3.2.5 Efecto de la relación semilla:solvente

Aunque el análisis estadístico de los datos indicó que la relación semilla solvente no tiene un efecto significativo sobre el rendimiento y la eficiencia, los datos muestran que a tamaños de partícula de 1,15 mm y 2,79 mm empleando los tres tipos de solvente evaluados, hay incremento en las variables de respuesta al aumentar la relación semilla solvente. Sin embargo, a 9,79 mm al aumentar la relación semilla solvente, disminuyó el rendimiento empleando n-hexano y etanol como solventes, mientras que con el metanol tuvo un incremento de 13,35% a 15,52%, lo que corrobora que el hexano y etanol presentan mayor selectividad de modo que al aumentar el tamaño de partícula tienen menor acceso a las células de aceite y reducen el rendimiento, mientras que el metanol continúa extrayendo material presente en la semilla diferente a aceite.

3.2.6 Calidad del aceite

El máximo índice de saponificación obtenido fue 177,98 mg KOH/g, a una relación semilla solvente de 1:4 y tamaño de partícula de 2,79 mm. El menor 166,17 mg KOH/g, se obtuvo a 1,15 mm y relación 1:6.

La Figura 3.8 presenta el índice de saponificación del aceite empleando n-hexano en función del tamaño de partícula y la relación semilla – solvente. El índice de saponificación tiene incremento del 11,10% al aumentar el tamaño de partícula de 1,15 mm a 9,79 mm a relación semilla solvente de 1:4, mientras que el aumento en la relación semilla solvente a todos los tamaños de partícula estudiados genera incremento menor o igual al 4%.

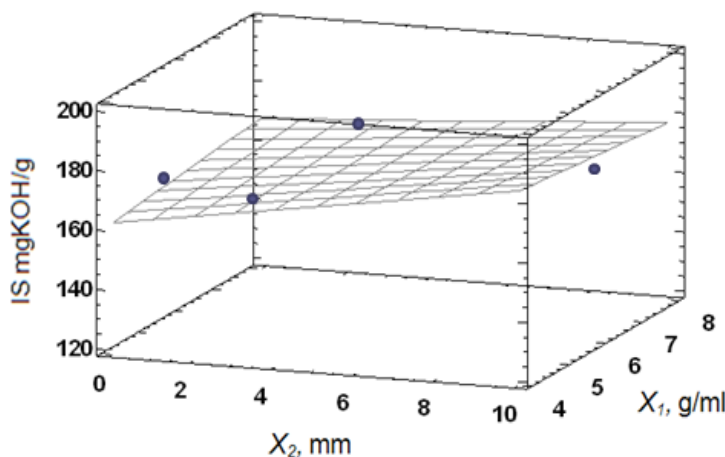


Figura 3.8 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con n-hexano como solvente

La Figura 3.9 presenta el índice de saponificación obtenido empleando etanol como solvente. El mayor índice de saponificación obtenido fue 175,87 mgKOH/g y el menor 147,34 mgKOH/g, ambos a relación semilla solvente de 1:4 y tamaños de partícula de 9,79 mm y 1,15 mm, respectivamente. Tanto el aceite extraído con n-hexano como con etanol, tuvieron índice de saponificación menor al esperado (baja calidad) con tamaños de partícula de 1,15 mm, lo que indica que tamaños de partícula muy pequeños permiten la solubilización de material diferente al aceite contenido en la semilla. Sin embargo, el etanol tiene un comportamiento contrario al hexano, y el índice de saponificación disminuye al aumentar el tamaño de partícula y la relación semilla solvente, lo que significa que además del efecto del tamaño de partícula, otro factor puede jugar un papel importante en la extracción de otras sustancias diferentes al aceite. Este factor puede ser

la polaridad del solvente, ya que esta es mayor para el etanol que para el hexano. Los solventes polares pueden extraer sustancias como pigmentos, gomas y carbohidratos. Este comportamiento podría explicar porque Brossard y colaboradores (2010) obtuvieron mayor rendimiento para etanol que para n-hexano. La diferencia a favor de etanol podría deberse a la extracción de sustancias diferentes al aceite. Infortunadamente, esos investigadores no midieron propiedad alguna relacionada con la calidad del aceite, y por lo tanto no es posible corroborar esta afirmación.

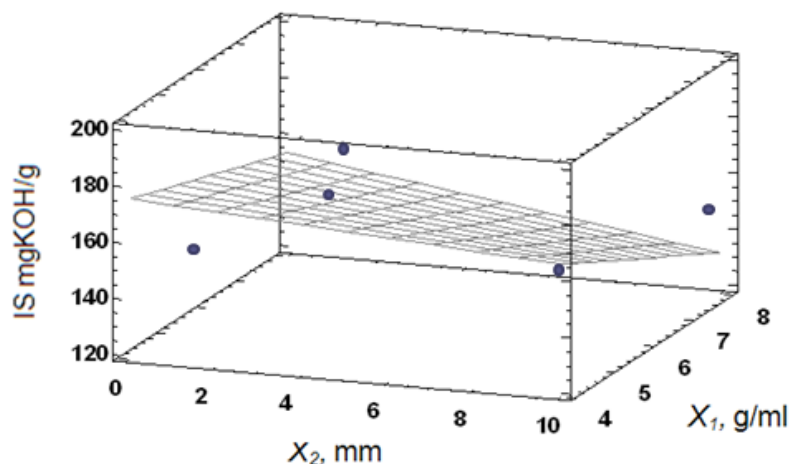


Figura 3.9 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con etanol como solvente.

Los índices de saponificación de los extractos con metanol son menores que los de etanol y n-hexano. De igual forma que para el etanol, la extracción con metanol produce extractos con menores índices de saponificación al aumentar el tamaño de partícula y la relación semilla solvente, como puede observarse en la Figura 3.10. El mayor IS 115,52mg KOH/g, fue 21,60% más bajo que el que se obtuvo con etanol. El extracto con metanol tuvo el menor índice de saponificación, 26,93 mgKOH/g a un tamaño de partícula de 9,79 mm y relaciones semilla solvente de 1:8. La razón de este comportamiento puede asociarse a la alta polaridad del metanol, que es mayor incluso que la del etanol, lo que hace factible la extracción de pigmentos, gomas y carbohidratos, y por ende menos contenido de aceite.

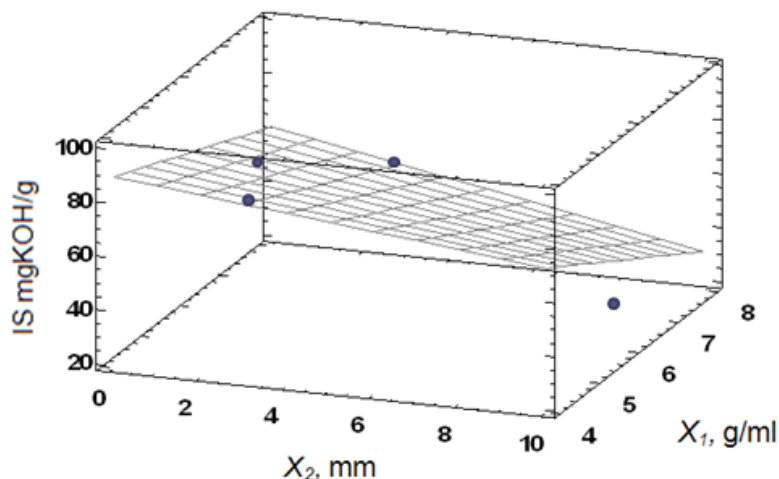


Figura 3.10 Superficie de respuesta del índice de saponificación del aceite extraído con metanol como solvente

La extracción de aceite de *Jatropha* empleando hexano como solvente no sólo presentó el mayor rendimiento de aceite y por ende eficiencia, sino que además generó extractos con mayores índices de saponificación, corroborando la selectividad de la extracción debido a su carácter no polar. El metanol, fue el solvente que extrajo la mayor cantidad de sustancias diferentes al aceite.

3.2.7 Optimización

La optimización de las condiciones de extracción con n-hexano a partir del modelo de segundo orden que predice el comportamiento, indica que el mayor rendimiento se obtiene con relación semilla solvente de 1:8 y tamaño de partícula de 1,15mm, alcanzando eficiencia máxima de 108,39%. A estas condiciones la extracción será mayor al contenido de aceite en la semilla con IS 169,27mg KOH/g, valor inferior al índice de saponificación referencia, 192,38mg KOH/g, lo que indicaría que la eficiencia superior al 100% corresponde a impurezas extraídas de la semilla como pigmentos, gomas y carbohidratos.

El mejor IS obtenido bajo las condiciones estudiadas se presenta a un tamaño de partícula de 9,79mm, relación 1:4 y hexano, con un índice de saponificación de 182,79 mg KOH/g, pero estas condiciones generaron baja eficiencia, 49,49%. Con el fin de obtener la mayor cantidad de aceite, con alto índice de saponificación, se estableció que las mejores condiciones de proceso están dadas a 2,79 mm, relación semilla solvente 1:8 y hexano como solvente, el cual genera eficiencia de 90,93% (86.07%

experimentalmente) e índice de saponificación de 170,71 mg KOH/g de aceite (166.70 mgKOH/g experimentalmente), el cual aunque está por debajo del IS referencia, se encuentra en el intervalo obtenido por el aceite obtenido siguiendo el método de determinación del contenido de aceite en la semilla.

4. Extracción mecánica

4.1 Procedimiento experimental

4.1.1 Características iniciales de la semilla

La evaluación de proceso de extracción mecánica del aceite de *Jatropha* se realizó empleando la semilla entera sin ningún tratamiento, se emplearon semillas de un lote diferente a las empleadas en la extracción por solventes las cuales presentaron un contenido de humedad similar, 8,38%, e igual contenido de aceite en la semilla 44,73%, estos fueron determinados siguiendo los procedimientos descritos en la sección 3.1.2.

4.1.2 Estudio del proceso de extracción mecánica

Selección del equipo: Con el fin de estudiar el proceso de extracción del aceite de *Jatropha* y aportar parámetros de diseño y funcionamiento que puedan emplearse a nivel industrial, y teniendo en cuenta que el objetivo de este estudio es establecer condiciones óptimas para alcanzar el mayor rendimiento de aceite y eficiencia de la extracción, se seleccionó una extractora *expeller* tipo cilindro las cuales presentan rendimientos superiores a las tipo filtro (FACT, 2010).

Así mismo, se decidió emplear una extractora comercial nacional, Inducam LBC1 (Inducam, Colombia), que tiene un sistema de funcionamiento similar a las empleadas por la industria alemana, como la Komet D85-1G (IBG Monforts Oekotec, Alemania). La extractora Inducam LBC1 es accionada mediante un motor eléctrico de 2,2 kW y tiene capacidad máxima de 12 kg/h. Para obtener los datos requeridos para el estudio de las variables que influyen en el rendimiento del aceite y para medir la energía requerida por el proceso, se instalaron los sistemas de medición y control que se describen a continuación: La temperatura en la zona de compresión fue controlada empleando un controlador TE4 (Autonics, Korea), la velocidad rotacional, intensidad y corriente del

motor se controlaron y midieron empleando un variador de frecuencia YASKAWA AC Drive J1000 (Yaskawa American, USA), estos datos fueron empleados en el cálculo del torque del tornillo y energía requerida por el proceso.

La boquilla de restricción de salida de la torta puede ser modificada para evaluar el efecto de su diámetro sobre la extracción. El tamaño del tornillo y orificios del cilindro de extracción que permiten la salida del aceite se presentan en la Figura 4.2 y Tabla 4.1, estos no fueron modificados. El peso de la torta y el aceite se midieron empleando balanzas JAVAR JAV-SP (Javar, Colombia) con resolución de 1 g y Scout Pro (Ohaus Corporation, Pine Brook, USA) con resolución de 0,1 g, respectivamente. La Figura 4.1 presenta un esquema general de la extractora usada en este estudio.

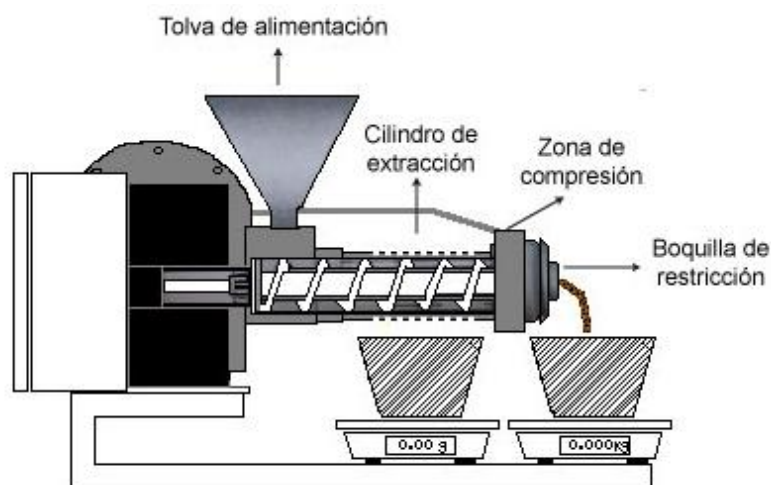


Figura 4.1 Extractora *expeller* empleada en el estudio de extracción mecánica. Modificado de (Inducam 2012)

Tabla 4.1 Dimensiones del tornillo y cilindro de extracción empleados

Tornillo, a	Dimensiones (mm)	Cilindro de presión, b	Dimensiones (mm)
Largo, L	400,00	Largo, L	60,00
Diámetro, d	50,00	Diámetro de orificios, d	2,36
Profundidad de cresta	7,42	Distancia entre orificios, r	7,80
Grosor de cresta, e	5,00		
Distancia entre crestas, f	15,00		



Figura 4.2 Dimensiones del tornillo y cilindro de extracción empleados

Diseño experimental: El objetivo de este estudio es evaluar el efecto de las condiciones del proceso que afectan el rendimiento de aceite y la eficiencia del proceso. Las variables estudiadas fueron: diámetro de la boquilla de salida, velocidad rotacional del tornillo y la temperatura en la zona de compresión.

Aunque no se ha establecido una restricción en la temperatura de extracción de aceites, diferentes investigaciones indican que el incremento en la temperatura de la semilla es resultado del incremento de la temperatura del barril de extracción, generando una tendencia general a aumentar el rendimiento de aceite. Sin embargo, este incremento tiene como consecuencia la disminución en la calidad del aceite aumentando el contenido de fosfolípidos (Savoire y otros 2013). Por tal motivo el prensado en frío ($T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) puede asegurar alta calidad del aceite, al limitar la formación de ácidos grasos libres y la extracción de compuestos que contienen fósforo (FACT 2010). Para el presente estudio se decidió que la temperatura en la zona de compresión, que a su vez transfiere calor al cilindro de extracción, fuera $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La velocidad angular ω , es una variable operacional que no actúa directamente sobre el funcionamiento de la extractora, sino que tiene efecto sobre el cambio de la presión y la temperatura del barril, de modo tal que al aumentar la velocidad angular disminuye la presión e incrementa la temperatura, lo que podría ocasionar aumento o disminución en el rendimiento, dependiendo de la semilla empleada (Savoire y otros 2013). Teniendo en cuenta que los ensayos se realizarán a tres temperaturas, se decidió, de acuerdo con las características del equipo, estudiar el efecto de esta variable sobre el rendimiento de aceite para las semillas de *Jatropha* a 40, 50 y 60 rpm.

De acuerdo con los resultados de un conjunto de ensayos a condiciones específicas de temperatura y velocidad rotacional se determinó que para mantener flujo constante sin generar obstrucción a la salida de la torta empleando la semilla entera, se requieren

diámetros de boquilla por encima de 11 mm. Teniendo en cuenta estos resultados se seleccionaron tres diámetros de boquilla, d , 11, 12 y 13 mm.

La selección del tiempo de extracción, t , se realizó de acuerdo con los resultados de un conjunto de ensayos en los que se estableció el tiempo requerido para que la operación alcanzara estado estable. Para esos ensayos se usaron los valores límites superior de cada variable independiente, 90 °C, 13 mm, 60 rpm. Los ensayos se realizaron siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Inicialmente se realizó el montaje de la extractora colocando como boquilla de restricción la de 13 mm de diámetro. Se calentó la extractora vacía a 98°C con el fin de que al introducir las semillas la temperatura fuera 90°C. Se ajustó la velocidad angular y se encendió el equipo. Se introdujo 1 kg de semillas en la tolva de alimentación y se continuó la adición de tal forma que el nivel en la torta fuera constante. Se registró el peso de la torta y del aceite, cada 15 s durante el primer minuto de operación, cada minuto durante los siguientes 9 min y finalmente cada 5 min hasta alcanzar 30 min, se registraron datos cada 15 s de los últimos 2 minutos de extracción.

El flujo de la torta y aceite se presentan en la Figura 4.3, donde se observa que la operación en estado estable se logra aproximadamente después de 8 min de extracción. Con el fin de asegurar esta condición durante los ensayos, las pruebas se realizaron durante 20 min.

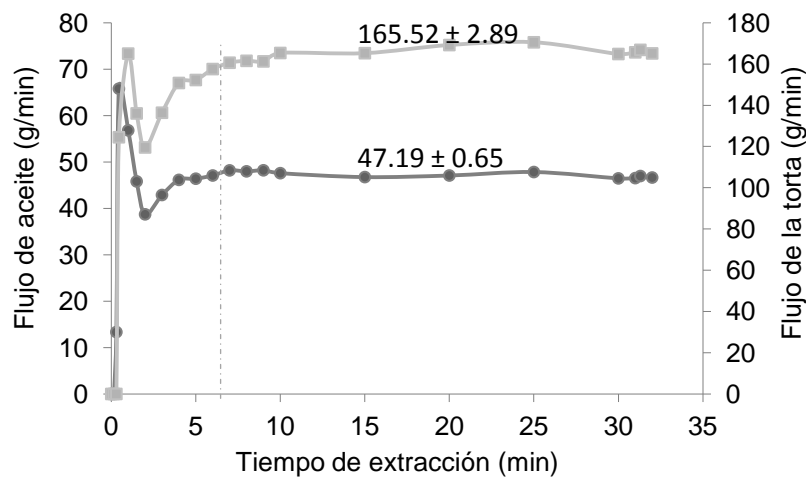


Figura 4.3 Estabilización del flujo de aceite (●) y torta (■) de la extracción mecánica a 90°C, 60 rpm y diámetro de boquilla de 13 mm

Las variables de respuesta son:

El rendimiento del aceite crudo Y (% en peso), y la eficiencia η definidas como aparece en las ecuaciones 3.2 y 3.3

Capacidad de extracción, en kg/h, definida como la cantidad de semilla M_s (kg) procesada en un determinado tiempo t (h), como muestra la Ecuación 4.1

$$C = \frac{M_s}{t} \quad 4.1$$

La energía requerida para cada extracción calculada de la siguiente manera: Primero se calculó la potencia del motor P_m (W) con los datos de intensidad I (A) y voltaje v (V) obtenidos en el estado estacionario de la extracción, mediante la Ecuación 4.2

$$P_m = I \times v \quad 4.2$$

El segundo cálculo es el torque del motor τ_m (Nm), Ecuación 4.3, en donde ω_m es la velocidad angular del motor en rad/s.

$$\tau_m = \frac{P_m}{\omega_m} \quad 4.3$$

El torque del tornillo τ_t (Nm) se calculó mediante la Ecuación 4.4, usando la relación de reducción, R_r y eficiencia, η_r del motorreductor.

$$\tau_t = \tau_m \times R_r \times \eta_r \quad 4.4$$

Con el valor calculado para el torque del tornillo y la velocidad angular de cada ensayo ω (rad/s) y con la Ecuación 4.5, se calculó la potencia requerida por el tornillo P_t (W).

$$P_t = \tau_t \times \omega \quad 4.5$$

La energía específica E (kW h) por kg de semilla procesado se calculó como la relación de la potencia del tornillo por el tiempo de extracción en estado estable t (h), y la semilla procesada M_s (kg) en ese mismo periodo, según la Ecuación 4.6.

$$E = \frac{P_t \times t}{M_s} \quad 4.6$$

Para cumplir con el objetivo del estudio se diseñó el experimento factorial 3^3 , que muestra Tabla 4.2. El número total de ensayos es 27, los cuales se realizaron por duplicado.

Tabla 4.2 Diseño de experimentos para el estudio de la extracción mecánica del aceite de *Jatropha*

$T, ^\circ\text{C}$	ω, rpm	d, mm
50	40	12
50	60	11
70	60	13
90	50	11
70	40	11
70	40	13
50	50	13
70	50	11
70	50	13
90	60	12
90	40	12
50	60	12
70	40	12
90	40	11
50	40	11
50	60	13
90	50	13
50	50	12
70	60	12
50	50	11
90	50	12
50	40	13
90	40	13
90	60	11
90	60	13
70	60	11
70	50	12

4.1.3 Procedimiento

Inicialmente, se realizó el montaje de la extractora colocando la boquilla de restricción a emplear de acuerdo con la prueba a realizar. Posteriormente, se calentó la extractora vacía hasta una temperatura 5 °C por encima de la temperatura de proceso, debido a que al iniciar la extracción la temperatura disminuye⁵. Se ajustó la velocidad angular requerida por el ensayo y encendió la extractora. Se puso un filtro sobre el recipiente en el que se recolecta el aceite, con el fin de retener partículas grandes. Se introdujo 1 kg de semillas en la tolva de alimentación y se continuó adicionando cuantas veces fueran necesarias, para mantener un nivel constante de semilla en la tolva durante 20 min de extracción. El tiempo de extracción empezó a registrarse desde el momento en que se encendió la extractora. Se midieron y registraron las siguientes variables: el peso del aceite, medido en una balanza Scout Pro (Ohaus Corporation, Pine Brook, USA) con resolución de 0,1 g, el peso de la torta, medido con una balanza AVAR JAV-SP (Javar, Colombia) con resolución de 1 g, el voltaje y corriente del motor reportadas por el variador de frecuencia YASKAWA AC Drive J1000 (Yaskawa American, USA). Estos datos fueron registrados cada 15 s durante el primer minuto, cada minuto durante los siguientes 9 min y cada 2 min hasta alcanzar 20 min, con el fin de verificar que la extracción alcanzara estabilidad.

Al finalizar cada extracción el aceite crudo obtenido se dejó sedimentar por mínimo 4 h, periodo después del cual se filtró empleando un microfiltro Bedford 01730 (Millpore Corporation, USA). El aceite se almacenó separando las muestras según la temperatura de extracción para determinar la influencia de éstas sobre la calidad del aceite mediante el índice de saponificación que se midió siguiendo el procedimiento descrito en el método AOCS Cd3-25, y se analizó tomando como referencia el valor calculado a partir de la cromatografía de gases. El perfil de ácidos grasos del aceite se determinó empleando un cromatógrafo de gases Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania) equipado con un puerto de inyección Split/splitless, se usó N₂ como gas de arrastre a un flujo de 2,30 mL/s y relación de división de flujo 25:1. Se empleó una columna capilar DB-23 de 60 m x

⁵ Se estableció una reducción en la temperatura al iniciar el proceso de aproximadamente 5°C. Sin embargo, fue necesario verificar la temperatura durante los primeros minutos de extracción y modificarla según conviniera a fin de asegurar la temperatura estudiada en la zona de compresión.

0.25mm x 0.25 μm (Agilent, USA), un estándar FAME SUPELCO Mix RM6 (Sigma Aldrich, USA).

Los lodos obtenidos de la sedimentación del aceite crudo se almacenaron para su posterior separación mediante filtración empleando tela no-tejida SMS (Spunbond/Melt-Blown/Spunbond), la cual es fabricada con polipropileno y está compuesta por tres láminas, dos fibras externas con diámetros aproximados de 10 micras y una membrana intermedia de tejido con microfibras. Finalmente, la torta obtenida fue almacenada para la posterior determinación del contenido de aceite, la cual se realizó siguiendo el procedimiento descrito en método *Oil content in seeds* AOCS Ad5-52.

4.1.4 Análisis estadístico

Los datos de rendimiento, eficiencia y capacidad de extracción fueron procesados empleando el *software* estadístico comercial Statgraphics XV Centurion (Statgraphics Inc. Warreton, USA). Este se usó para realizar el análisis de varianza (ANOVA), ajuste del polinomio de segundo orden para los datos experimentales, el análisis de regresión y la optimización. La optimización del proceso de extracción mecánica se direccionó a encontrar la combinación del diámetro de boquilla, velocidad angular y temperatura requerida en la zona de compresión, que maximice el rendimiento del aceite.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Factores significativos en la extracción mecánica

Rendimiento y eficiencia del aceite

Los valores experimentales del rendimiento y la eficiencia del aceite se explicaron satisfactoriamente por los modelos cuadráticos que se presentan en la Ecuación 4.7 y en la Ecuación 4.8 con coeficientes de determinación $R^2 = 0,747$ y error absoluto medio de 0,77 para el rendimiento y 1,72 para la eficiencia.

De acuerdo con el análisis de varianza la variable que tiene mayor efecto sobre el rendimiento y la eficiencia del aceite es la velocidad rotacional del tornillo, seguida de la temperatura de la zona de compresión y el diámetro de boquilla de salida ($p < 0,05$).

Ninguna interacción entre las variables independientes fue estadísticamente significativa con un nivel de confianza de 95%.

$$Y (\%) = 13,508 + 0,181\omega - 0,011 T + 1,534 d + 0,0019\omega T - 0,038\omega d - 0,0016Td \quad 4.7$$

$$\eta (\%) = 30,203 + 0,408\omega - 0,027 T + 3,425 d + 0,0042\omega T - 0,086\omega d - 0,0037Td \quad 4.8$$

Capacidad de extracción

La relación entre las variables de estudio y la capacidad de extracción, se explica, satisfactoriamente por el modelo presentado en la Ecuación 4.9, con coeficiente de determinación $R^2 = 0,786$ y error absoluto medio de 0,57. El análisis de varianza indica que la única variable estadísticamente significativa con 95% de nivel de confianza es la velocidad rotacional.

$$C (kg/h) = 2,246 + 0,321\omega - 0,154T + 0,344d + 0,0012\omega T - 0,018\omega d + 0,0072Td \quad 4.9$$

4.2.2 Efecto de la velocidad angular y temperatura en la zona de compresión sobre el rendimiento

Las gráficas de superficie de respuesta representaron adecuadamente los puntos experimentales, lo cual se evidencia en cada una de las gráficas generadas a las temperaturas estudiadas. La superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 50 °C en la zona de compresión se presenta en la Figura 4.4. Las superficies de respuesta obtenidas a 70 °C y 90 °C, Figura 4.5 y Figura 4.6, presentaron el mismo comportamiento, con reducciones del rendimiento de aceite al aumentar la velocidad angular y el diámetro de la boquilla.

Los máximos rendimientos de aceite extraídos a 50 °C, 70 °C y 90 °C, se obtuvieron a velocidades angulares de 40 rpm. Todas las superficies de respuesta a las tres temperaturas empleadas mostraron reducción en el rendimiento de aceite al aumentar la velocidad angular. La razón de este comportamiento es que a mayores velocidades se reduce la fricción entre el cilindro de extracción y la semilla, ya que el alto contenido de aceite presente en la torta actúa como lubricante (Savoire y otros 2013)..

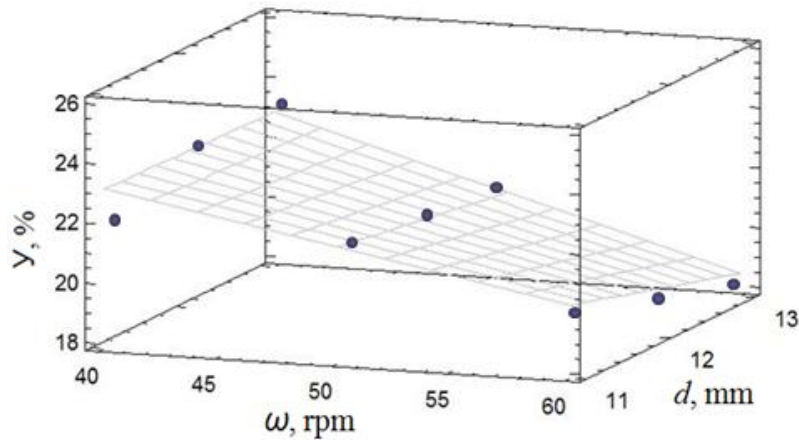


Figura 4.4 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 50 °C

El máximo rendimiento de la extracción realizada a 50 °C fue 23,26% (eficiencia 52,00%), con velocidad angular de 40 rpm y empleando la boquilla de 12 mm de diámetro, mientras que el mínimo, 18,65% (eficiencia 41,71%), se obtuvo para velocidad angular 60 rpm y con la boquilla de 13 mm.

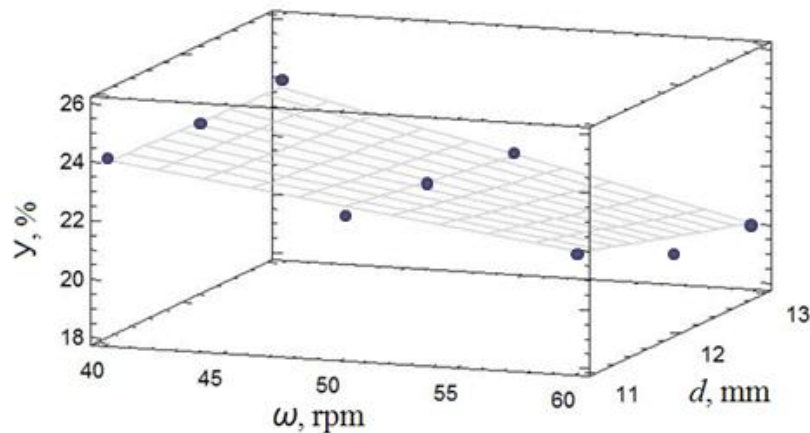


Figura 4.5 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 70 °C

La extracción a 70 °C presentó un rendimiento superior al máximo obtenido a 50 °C. El máximo rendimiento fue 24,39% (eficiencia 54,54%), es decir, un incremento cercano al 5% en el rendimiento y en la eficiencia, para un incremento en la temperatura de 40%. El mínimo rendimiento obtenido 19,90% (eficiencia 44,50%) fue a 60 rpm y 12 mm diámetro de boquilla.

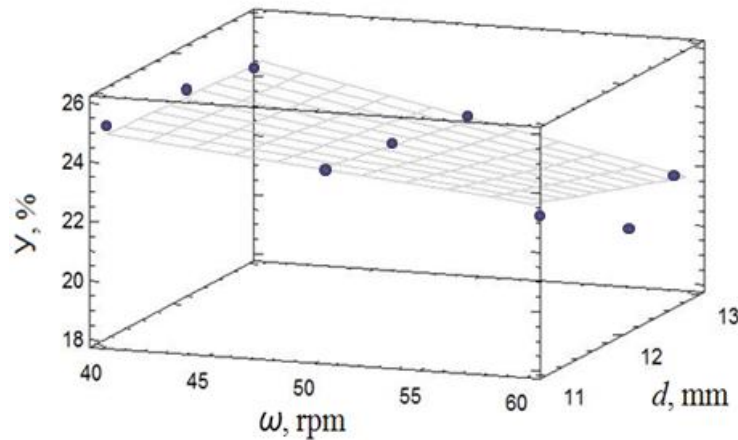


Figura 4.6 Superficie de respuesta del rendimiento de aceite extraído a 90 °C

Finalmente, el mayor rendimiento de aceite extraído fue a 90 °C de temperatura en la zona de compresión con 25,40% (eficiencia 56,78%) a 40 rpm y 11 mm. El mínimo rendimiento fue de 22,18% (eficiencia 49,59%), el cual corresponde al mayor rendimiento obtenido a las tres temperaturas estudiadas.

El máximo rendimiento se obtuvo a la mayor temperatura empleada, lo que indica que al aumentar la temperatura se reduce la viscosidad del aceite, permitiendo que mayor cantidad de aceite presente en la semilla fluya. Sin embargo, las extracciones por solventes generaron mayor extracción de aceite a temperaturas por debajo de 90 °C, lo que se puede atribuir a la transferencia de masa, tamaño de partícula y tiempo de residencia. Los resultados indican que la extracción del aceite de *Jatropha* presenta mayor transferencia de masa con un medio químico, que con un medio físico, además, tamaños de partícula inferiores permiten mayor contacto entre el solvente y el aceite en la extracción por solventes, en el caso de la extracción mecánica dicha reducción del tamaño permitirá mayor transferencia de masa. El tiempo de residencia, es también importante debido a que el tiempo que permanece la semilla en el cilindro de extracción mecánica corresponde a 20 min, tiempo en el que en la extracción por solventes empleando un tamaño de partícula de 2,79 mm (óptimo encontrado) de acuerdo con los datos de estabilización presentados en la sección 3.1.3, sólo se alcanzó un rendimiento de aceite aproximado de 17,62%.

4.2.3 Efecto del diámetro de la boquilla de salida sobre el rendimiento

Como indicó el análisis estadístico de los datos, el diámetro de boquilla de salida de la torta es la variable que menor efecto presenta sobre la eficiencia del aceite. Este efecto es nulo a 40 rpm, mientras que se hace visible a 60 rpm, donde se presenta una reducción del rendimiento de aceite al aumentar el diámetro de boquilla. Estas reducciones son poco significativas, ya que con todas las temperaturas estudiadas esta reducción no fue mayor a 3%, a pesar de que el diámetro de la boquilla de salida determina la presión ejercida sobre la zona de compresión, fuerza impulsora que permite la extracción de aceite.

Karaj y Müller (2009 y 2011) en sus dos investigaciones realizadas para la optimización de la extracción mecánica del aceite de semillas de *Jatropha* con un contenido de aceite de 36% reportaron rendimientos máximos de 31,24% y 32,15%. Las condiciones de la primera extracción fueron, boquilla 12 mm, 260 rpm y orificios de salida de 1 mm, la segunda extracción se generó con boquilla de 8 mm, velocidad angular 220 rpm y orificios de salida de 1,5 mm. Aunque las velocidades angulares empleadas por Karaj y Müller (2009), no son comparables con las empleadas en este estudio, las superficies de respuesta obtenidas demostraron que a mayor velocidad angular menor rendimiento de aceite, por lo que la diferencia en los rendimientos podría atribuirse al diseño del cilindro de extracción más que a la velocidad de trabajo o diámetro de boquilla de salida. En el estudio de Karaj y Müller (2011) se determinó que el tamaño apropiado del diámetro de orificio del cilindro de salida de aceite es de 1,5 mm, mientras que, en la extractora empleada en este trabajo el diámetro fue 2,36 mm. Esto permite concluir que al reducir el tamaño de los orificios de salida del aceite se aumentaría la presión en la zona de compresión, lo que permitiría la extracción de mayor cantidad de aceite.

4.2.4 Capacidad de extracción

La máxima capacidad de extracción fue 13,7 kg/h a temperatura de extracción de 70 °C en la zona de compresión, velocidad rotacional de 60 rpm y diámetro de boquilla de restricción de salida 13 mm.

Como era de esperarse, la capacidad de extracción mostró tendencia opuesta a la del rendimiento y la eficiencia de extracción. Es decir, que al aumentar la velocidad angular se incrementa la capacidad de extracción, pero se reduce el rendimiento y la eficiencia, como consecuencia de la disminución del tiempo de residencia de las semillas en la extractora. La variación al aumentar el diámetro de la boquilla fue en todos los ensayos inferior a 1 kg/h.

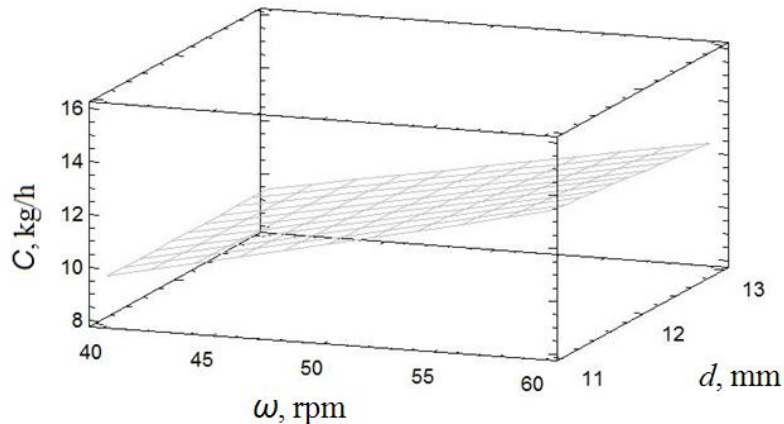


Figura 4.7 Superficie de respuesta de la capacidad de extracción a 50°C de temperatura en la zona de compresión del equipo

Aunque en la figura no se observa la variación de la capacidad de extracción con el aumento del diámetro de boquilla, en los datos presentados en la Tabla 4.3, se observan reducciones en la capacidad de extracción a mayor diámetro de boquilla, lo que se atribuye a menor restricción al flujo generada en la zona de compresión de salida, lo que igualmente reduciría la extracción del aceite.

Tabla 4.3 Comportamiento de la capacidad y rendimiento del aceite al aumentar el diámetro de boquilla.

T (°C)	d (mm)	y (%)		C (kg/h)	
		40 (rpm)	60 (rpm)	40 (rpm)	60 (rpm)
50	11	22,02	20,52	49,24	45,88
	13	20,99	18,65	46,92	41,71
70	11	22,54	22,88	50,38	51,14
	13	22,01	19,99	49,21	44,69
90	11	24,11	23,33	53,90	52,15
	13	23,01	22,44	51,45	50,17

4.2.5 Energía requerida

Como muestran los resultados de la Tabla 4.4, el consumo de energía requerida para la extracción en todos los ensayos realizados, tuvo variaciones inferiores al 10%. Aunque las variaciones fueron pequeñas se observa que la velocidad angular de 40 rpm requiere mayor energía respecto a la requerida por 50 y 60 rpm, debido al torque ejercido a esa velocidad.

Tabla 4.4 Energía requerida promedio de las temperaturas estudiadas a cada diámetro de boquilla y velocidad angular

Diámetro de boquilla (mm)	Velocidad angular (rpm)	Energía (kw h/kg)
11	40	0,089 ± 0,002
	50	0,088 ± 0,004
	60	0,072 ± 0,003
12	40	0,093 ± 0,004
	50	0,089 ± 0,001
	60	0,069 ± 0,004
13	40	0,092 ± 0,003
	50	0,086 ± 0,002
	60	0,069 ± 0,002

La energía requerida promedio obtenida para la extracción de *Jatropha* fue 0,0831 kWh/kg. La baja energía requerida se debe a la potencia de la extractora y las bajas velocidades angulares empleadas. Para establecer el valor aproximado de la producción de aceite de *Jatropha* se usó el costo de energía, \$455,45 / kWh reportado por la Empresa de servicios públicos de Medellín (EPM), obteniendo un costo promedio de \$37,86 / kg de semilla.

4.2.6 Calidad del aceite

El índice de saponificación promedio del aceite obtenido en las extracciones a cada temperatura en la zona de compresión se presenta en la Tabla 4.5. El promedio de todos los valores fue $20,03 \pm 3,53$ mgKOH/g de aceite. Aunque el análisis del efecto de la temperatura sobre el rendimiento mostró que al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento de extracción, la baja variación del IS obtenido indica que el aumento en la

temperatura en la zona de compresión y por consiguiente la temperatura del barril y la semilla, permite que la cáscara se desprenda más fácilmente y se genere la ruptura de las células del aceite, sin alterar la cantidad de triglicéridos extraídos. Aunque los índices de saponificación obtenidos a las tres temperaturas no presentaron altas variaciones, la extracción a 50 y 90 °C presentaron un IS 6,15% superior al valor referencia de los ésteres metílicos, 192,38 mgKOH/g de aceite, mientras que a 70 °C la diferencia fue menor con un 2,90%. Lo que puede deberse a la extracción de sustancias de menor peso molecular.

Tabla 4.5 Índice de saponificación promedio del aceite de *Jatropha* a cada temperatura de extracción estudiada

Temperatura, °C	I.S mg KOH/g
50	204,22
70	197,96
90	203,91

El IS obtenido tanto en la extracción por solventes como en la extracción mecánica presentaron variación respecto al IS referencia de ésteres metílicos. Sin embargo, la variación fue menor con el aceite extraído mecánicamente que con extracción por solventes. Indicando que mayor transferencia de masa en la extracción por solventes permite extracción de mayor cantidad de material ajeno al aceite.

4.2.7 Contenido de aceite en la torta

Se midió el contenido de aceite en las tortas obtenidas en cada ensayo del diseño de experimentos de la Tabla 4.2, siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.1.2, empleando n-hexano como solvente. Se calculó el aceite total extraído como la suma del aceite extraído por solventes a partir de la torta después de 5 h de extracción y el extraído mecánicamente, y se calculó la eficiencia de la extracción. Los resultados del aceite total extraído se presentan en el Anexo A. El rendimiento máximo fue 95,94% (eficiencia 214,49%) a condiciones de extracción mecánica de 70 °C, 50 rpm y diámetro de boquilla de 13 mm y la mínima fue 41,44% (eficiencia 92,65%) obtenida a 50°C, 40 rpm y 11 mm. El resultado de la eficiencia máxima indica que el aceite extraído total es mayor que el contenido de aceite en la semilla, 44,73%, lo que implica que se extrajeron

sustancias diferentes al aceite, principalmente en la extracción por solventes. La razón de este comportamiento puede ser, muy probablemente, que durante el proceso de extracción mecánica el esfuerzo que sufre la semilla, hace que en la torta haya ruptura de las celdas que contienen el aceite y otras sustancias diferentes, permitiendo que estas últimas queden expuestas, lo que reduce la selectividad del solvente. La selectividad se reduce con el tiempo de contacto, que en este caso fue 5 horas. Con el fin de verificar si el tiempo empleado para la determinación del contenido de aceite en la torta permitió la extracción de otras sustancias, se realizó la extracción de tres muestras a las condiciones óptimas de relación semilla/solvente, solvente y tiempo de extracción encontradas en el estudio de extracción por solventes y se determinó su índice de saponificación. La Tabla 4.6 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 4.6 Aceite en la torta e índice de saponificación

Muestra	Solubles en n-hexano luego de 5h de extracción (%)	$y_{\text{Mecánico}}$ (%)	Solubles en n-hexano luego de 2 h de extracción (%)	y_{Total} (%)	I.S de los solubles en n-hexano con 2 h de extracción (mg KOH/g)
90°C, 40rpm, 12mm	19,58	24,50	17,99	42,49	175,93
70°C, 50rpm, 13mm	73,93	22,01	21,57	43,58	169,06
90°C, 40rpm, 11mm	21,98	25,40	17,59	42,99	173,18

En todos los ensayos con 2 h de contacto hubo reducción del aceite extraído respecto la extracción durante 5 h. El rendimiento alcanzado total, obtenido mediante la sumatoria del rendimiento mecánico y los solubles en n-Hexano después de 2 h de extracción es cercano al contenido de aceite en la semilla. Así mismo, se observa que el IS del material extraído de la torta luego de 2 h es menor que el del aceite de extraído mecánicamente, lo que indica presencia de sustancias diferentes a triglicéridos. Sin embargo, el valor está en el intervalo de los IS medidos para las muestras del estudio de extracción por solventes, sección 3.2.6. Estos resultados sugieren que después de la extracción mecánica es posible realizar la extracción del aceite en la torta a las condiciones óptimas de la extracción por solventes, aunque se extraen sustancias diferentes a aceite, por lo que es recomendable estudiar otras estrategias de proceso para incrementar el rendimiento de la extracción mecánica, como por ejemplo el pre-tratamiento de las semillas por calentamiento.

4.2.8 Optimización del proceso

La optimización de las condiciones de extracción para el rendimiento y eficiencia del aceite, tuvo como resultado que el máximo rendimiento 25,40% (56,78% eficiencia), se produce a 90°C, 11 mm de diámetro de boquilla y 40 rpm. A estas condiciones la capacidad de extracción será 8,93 kg/h, que es 34,63% menor a la máxima capacidad obtenida. La optimización de la capacidad de extracción indicó que a 60 rpm, 50 °C y 11 mm de diámetro de boquilla, la capacidad es 12,78 kg/h y rendimiento de aceite es 20,52% (45,88% eficiencia). Es importante resaltar que la eficiencia fue calculada con un contenido de aceite en la semilla de 44,73%, pero si se emplea el contenido de aceite obtenido con extractor tipo Butt, 33,24%, a las condiciones óptimas de extracción para el rendimiento de aceite, 90 °C, 11 mm y 40 rpm, la eficiencia será 76,41%.

Debido a que para alcanzar rendimientos por encima del 90%, es necesario realizar la extracción del aceite de *Jatropha* por medio de dos etapas. La primera, mediante extracción mecánica a 90 °C, 11 mm, y 40 rpm, y la segunda, extrayendo el aceite contenido en la torta, y teniendo en cuenta que se ha encontrado que la cáscara de la semilla no contiene aceite (Huerga 2010). Se realizó un ensayo que permitiera mejorar los resultados tanto del rendimiento como de la capacidad de extracción, realizando la extracción únicamente de almendra de *Jatropha*, Figura 4.8, a las condiciones óptimas del rendimiento.



Figura 4.8 Semillas enteras (izquierda) y almendras de *Jatropha* (derecha)

Los resultados mostraron rendimiento de 21,95% (49,08% eficiencia), y capacidad de extracción 9,96 kg/h. Como era de esperarse la capacidad de extracción aumentó debido a que la almendra presentaba menor resistencia a fluir en el cilindro de extracción y salía más fácilmente por la boquilla. Sin embargo, debido a esta reducción en la fricción y resistencia a la salida de la torta, la presión ejercida en el cilindro de extracción podría no haber sido suficiente para obtener mayor extracción. Lo que sugiere que para tener

rendimientos superiores con la almendra de *Jatropha* es necesario estudiar la extracción con diámetros de boquilla de salida inferiores a 11 mm y dimensiones de los orificios del cilindro de extracción inferiores. Adicionalmente el aceite crudo obtenido tuvo mayor material en suspensión que el obtenido con el aceite extraído con la semilla entera, en el cual la densidad de la cáscara presente permitió mayor sedimentación en periodos cortos. En el aceite extraído de la almendra, la sedimentación requirió mayor tiempo, lo que podría generar inconvenientes en la filtración del aceite. Una fotografía que ilustra esta diferencia después de 4 horas de sedimentación se presenta en la Figura 4.9.



Figura 4.9 Aceites extraídos empleando la semilla entera (izquierda) y con la almendra de *Jatropha* (derecha)

Teniendo en cuenta que los ensayos realizados con la almendra de *Jatropha*, no generaron rendimientos superiores al obtenido con la semilla entera y que el aceite tenía un aspecto turbio, indicativo de la presencia de sustancias diferentes a este, se realizaron ensayos empleando semilla molida y semilla entera precalentada 60°C durante 30 minutos y 2 horas. La Tabla 4.7 presenta los resultados de este estudio, y permite comparar rendimiento, capacidad, presión y energía requerida por el proceso de extracción de cada uno de esos ensayos, con respecto a la extracción con semilla sin ningún pre-tratamiento. Las condiciones a las que se hace la comparación corresponden a las óptimas.

Tabla 4.7 Comportamiento de la extracción empleando semilla con pre tratamiento

Semilla	y (%)	C (kg/h)	η (%)	Presión (Mpa)	E (kW h/kg)
Sin tratamiento	25,40 ± 1,57	9,04 ± 0,10	56,78 ± 1,68	14,04 ± 1,86	0,090 ± 0,005
Molida	30,06	5,62	67,21	13,61	0,0003
30min calentamiento	27,90 ± 1,48	8,22 ± 0,52	62,38 ± 3,31	17,00 ± 1,29	0,103 ± 0,004
2h calentamiento	28,95 ± 0,75	9,74 ± 0,10	64,72 ± 1,68	12,95 ± 1,10	0,114 ± 0,006

El mayor rendimiento se obtuvo empleando semilla molida. Sin embargo, la extractora presentó problemas durante la extracción debido a que el material era muy pequeño para ser arrastrado por el tornillo afectando la capacidad de extracción, que fue 38% inferior a la obtenida con la semilla sin pre-tratamiento. Los ensayos realizando precalentamiento a la semilla mostraron mejores rendimientos de aceite que empleando la semilla sin pre-tratamiento, con incrementos de 10% y 14% en la extracción, con calentamientos de 30 y 2 h, respectivamente. Aunque el incremento en el rendimiento de aceite crudo es tan solo del 4% cuando se aumenta el tiempo de calentamiento de la semilla, la capacidad de extracción aumenta 18,5% y la presión ejercida por el tornillo disminuye 23,5%, de modo que el calentamiento durante 2 h podría incrementar la producción de aceite y reducir los costos asociados al mantenimiento. Sin embargo, los costos de operación se incrementarán por la energía consumida tanto en el pre-tratamiento como en la extracción.

Teniendo en cuenta que todos los valores anteriormente reportados corresponden al aceite crudo, para establecer el rendimiento real del aceite extraído para ser utilizado en la producción de biodiesel, se determinó el contenido de lodo en el aceite crudo. En el diseño de experimentos descrito en la sección 4.1.3 se realizó la separación del lodo mediante sedimentación para posteriormente filtrarlo empleando tela no-tejida SMS (Spunbond/Melt-Blown/Spunbond). Sin embargo, debido a los resultados obtenidos se decidió filtrar el aceite crudo sin sedimentar empleando esta tela. Para que el aceite filtrado no presentara trazas de lodo, el aceite crudo se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente lo cual permite que sólo el aceite atravesara la tela, quedando listo para su uso y obteniendo un lodo con poca cantidad de aceite. Mediante este procedimiento se logró establecer que el contenido de lodo en el aceite crudo que puede separarse por filtración es 15,7%.

Se establece que para mejorar el rendimiento de la extracción a las condiciones óptimas de extracción mecánica encontradas se debe realizar precalentamiento de las semillas a 60°C durante 2 horas, alcanzando una eficiencia de 64,72%. Cabe anotar que estos valores se calcularon empleando el contenido de aceite en la semilla obtenido con extractor tipo Soxhlet. Si los cálculos se hacen con los resultados del contenido de aceite según el procedimiento AOCS Ad5-52, como lo hacen los estudios publicados en la literatura sobre este tema, la eficiencia sería 87,09%. Restando el lodo en el aceite, los valores serán 54,55% y 73,41%, respectivamente.

5. Caracterización del aceite de *Jatropha*

La calidad del aceite cuando se emplea en la producción de biodiésel tiene una relación directa con la tecnología de transformación empleada (Lele 2008). En este sentido, es importante realizar un análisis de las características del aceite obtenido antes de iniciar su proceso de transformación, para de esta forma establecer los pre-tratamientos requeridos. A continuación se presenta la metodología y los resultados de la caracterización del aceite obtenido por el proceso de extracción mecánica, junto con el análisis de los pre-tratamientos requeridos en función de la transformación a biodiésel por el proceso convencional. También se presenta la caracterización del biodiésel obtenido.

5.1 Procedimiento experimental

5.1.1 Materiales y reactivos

Se realizó la caracterización del aceite de *Jatropha* extraído mecánicamente. En la transformación a biodiésel se usó metanol e hidróxido de sodio MERCK (Darmstadt, Alemania).

5.1.2 Caracterización del aceite

Contenido de humedad: El contenido de humedad del aceite se midió mediante el método Karl-Fischer siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D4377. Se empleó un titulador potenciométrico METTLER TOLEDO T50 equipado con un electrodo D143 (Buchs, Suiza).

Valor ácido: El valor ácido se midió siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D664. Se empleó un titulador potenciométrico METTLER TOLEDO T50 equipado con un electrodo D113 (Buchs, Suiza).

Poder calorífico: El poder calorífico se midió siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D240. Se usó un calorímetro de combustión IKA C2000 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Alemania), oxígeno extraseco grado 2.7 (Indura) como gas de combustión a 25 atm de presión y 25 °C y un baño termostatado JUBALO 12 (Julabo Laboratory GmbH, Alemania).

Punto de inflamación: El punto de inflamación se midió siguiendo el procedimiento por cápsula abierta descrito en el método ASTM D92, empleando un PETROSTEST CLA4 (Alemania), temperatura máx. 400 °C.

Fosfolípidos: El contenido de fosfolípidos se realizó mediante la medición del fósforo presente en el aceite, de acuerdo con la técnica de colorimetría descrita en la norma AOAC 1996.

Densidad en función de la temperatura: Se realizó la medición de la densidad en función de la temperatura en el intervalo de 5 °C hasta 35 °C cada 5 °C empleando un densímetro digital Densito METTLER TOLEDO 30PX (Mettler Toledo, Japón). Se empleó un baño termostatado JULABO EU F12 (Julabo Laboratory GmbH, Alemania) para controlar la temperatura del aceite contenido en un reactor enchaquetado de 250 ml. La temperatura se midió con un termómetro digital HANNA con precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$, equipado con una termocupla tipo K.

Viscosidad en función de la temperatura: Inicialmente, se realizó una isoterma a 25 °C para establecer el tipo de fluido al que pertenece el aceite de *Jatropha* y la velocidad a la que este alcanza deformación completa para su posterior medición de la viscosidad en función de la temperatura, mediante una progresión logarítmica de 10 min, empleando un reómetro rotacional C-VOR Bohlin Instruments (Malvern, Inglaterra). La viscosidad del aceite se midió en función de la temperatura de 0 °C a 100 °C a una velocidad de deformación de 10/s y velocidad de calentamiento de 5 °C/min, empleando el mismo reómetro rotacional.

Análisis termo gravimétrico TGA: El análisis termo gravimétrico se realizó empleando un analizador TAG 2050 (TA Instruments Co., New Castle, DE) con dos atmósferas: gas

inerte (N₂) y oxígeno (O₂) con velocidades de flujo de 50 ml/min y 100 ml/min, respectivamente. El análisis se realizó a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en un intervalo de 5 °C a 600 °C.

Análisis calorimétrico de barrido diferencial DSC: Se realizó la medición empleando un analizador calorimétrico de barrido diferencial TA Instruments 2910 (TA Instruments Co., New Castle, DE) con un rango de temperatura de -60 °C hasta 150 °C y velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Perfil de ácidos grasos: Inicialmente se realizó la derivatización del aceite mediante metanolisis, para convertir los triacilgliceroles presentes en glicerol y una mezcla de ésteres metílicos, los cuales son empleados en la determinación del perfil de ácidos grasos por cromatografía. El perfil de ácidos grasos se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6820 (Agilent Technologies, Alemania) equipado con un puerto de inyección Split/splitles, con relación de división de flujo 25:1. Se empleó una columna capilar DB-23 de 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent, USA), un estándar FAME SUPELCO Mix RM6 (Sigma Aldrich, USA). Se usó metanol MERCK (Darmstadt, Alemania), hidróxido de sodio en pellets y n-hexano grado analítico PANREAC (Panreac Química S.L.U, Barcelona, España). La programación inicial del horno fue: temperatura inicial de 150 °C, sin tiempo de estabilización, rampa de calentamiento hasta 180 °C y velocidad de calentamiento de 2,25 °C/min. Las condiciones finales se programaron a una rampa y velocidad de calentamiento de 220 °C y 1.50 °C/min, respectivamente. El ensayo se realizó por 40 min y los resultados obtenidos se analizaron empleando el *Software* Agilent Cerity QA/QC (Agilent Technologies, Alemania).

Producción de biodiésel: Se produjo biodiésel en un reactor de película descendente continuo (FFR por sus siglas en inglés), el cual está compuesto por un reactor tubular enchaquetado equipado con control de temperatura y dos bombas dosificadoras para el control del metanol y el aceite. Este reactor permite que el metanol se disperse sobre el aceite posteriormente adicionado aumentando el área de contacto entre las dos fases lo que reduce las limitaciones de transferencia de masa de la reacción debida a la baja miscibilidad entre el metanol y el aceite. Inicialmente, se realizó la metanolisis del aceite de *Jatropha* en el reactor con relación molar metanol a aceite 6:1. Luego de separar la

fase alcohólica y la fase oleosa por decantación, esta última se llevó a una segunda etapa de metanólisis con relación molar 3:1. Al finalizar la segunda metanólisis se retiró el solvente presente en la fase oleosa empleando un rotoevaporador IKA HB10 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Alemania) bajo las siguientes condiciones: velocidad angular, 50 rpm, temperatura 55 °C y presión absoluta de 4 plg de Hg. El biodiésel obtenido fue refinado empleando Trysil® (0,5% en peso respecto al biodiésel). La refinación se realizó a 50 °C con agitación continua durante 30 min. Finalmente, el biodiésel refinado se filtró y se almacenó para su caracterización. El diagrama de proceso de la extracción mecánica del aceite de *Jatropha* a las mejores condiciones de proceso encontradas en este estudio y la producción de biodiésel se presenta en el Anexo C.

Caracterización del biodiésel: Con el fin de conocer la calidad final del biodiésel de *Jatropha* obtenido, se realizó la medición de características requeridas para su uso en motores, las cuales se presentan en la Tabla 5.1 junto con el método empleado para su determinación.

Tabla 5.1 Características del biodiésel de *Jatropha* evaluadas

Característica	Método
Punto de inflamación	ASTM D96
Número total de base	ASTM D4739-11
Cenizas sulfatadas	ASTM D482-12
CG de metil esteres	
Poder calorífico	ASTM D240
Punto de fluidez y nube	ASTM D97
Índice de yodo teórico	EN14214

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Caracterización del aceite

Las principales características de la calidad del aceite evaluadas, tanto para ser empleado directamente como combustible ó como para su transformación a biodiésel, se presentan en la Tabla 5.2, junto con algunas de las características definidas en la norma

Alemana DIN V51605, que define las especificaciones que deben cumplir los aceites para su uso como combustible en motores de combustión, y que se muestran a detalle en el Anexo A.

Tabla 5.2 Características del aceite de *Jatropha*

Característica	Unidad	Valor	DIN V51605
Contenido de humedad	%	0,070 ± 0,002	0,075 máx*
Valor ácido	mg KOH/g	1,159 ± 0,016	2,0 máx
Poder calorífico	MJ/kg	39,221 ± 0,033	36,0 mín
Punto de inflamación	°C	326,5 ± 6,0	-
Fosfolípidos	Ppm	120,0	-
Fósforo	mg/kg	4,0	12 máx
Densidad, 15°C	kg/m ³	918,35 ± 0,21	900,0 – 930,0

* ISO 12937

El contenido de humedad obtenido se encontró en el intervalo reportado en la literatura según la Tabla 1.3, además presentó un valor inferior al valor típico del aceite de soya, 0,3%. Por otro lado, para la transformación del aceite a biodiésel se debe tener en cuenta el valor ácido, que se refiere al contenido de ácidos grasos libres del aceite, los cuales pueden desactivar el catalizador creando jabones y liberando agua cuando se están formando los ésteres, lo que reduce el rendimiento del biodiésel (Rathbeuer y otros 2012, Gerpen y otros 2006). Aunque los datos reportados en la literatura no presentaron un valor referencia debido a su variabilidad, el valor ácido obtenido del aceite extraído mecánicamente es adecuado para su uso según la norma alemana DIN V51605. En la literatura consultada sólo se encontró un dato reportado del poder calorífico (33 MJ/kg), el cual no cumple con los requerimientos de la norma que estipula mínimo 36,0 MJ/kg mientras que el determinado para el aceite extraído mecánicamente se encontró dentro de la norma. Así mismo, el fósforo presentó valores bajos, lo que permitiría obtener un biodiésel compatible con los convertidores catalíticos evitando incrustaciones en el inyector (Lele 2008). Finalmente, la densidad a 15 °C se encontró en el rango de la reportada en la literatura. Aunque algunas características determinadas del aceite de *Jatropha* no fueron cercanas a las reportadas en la literatura, la caracterización del aceite presentó valores adecuados para su uso directo en motores de combustión y para su transformación a biodiésel sin requerir ningún pre-tratamiento según la norma Alemana DIN V51605.

Como se presentó en la Tabla 1.3, investigaciones de diferentes países han reportado perfiles de ácidos grasos para aceites de *Jatropha*, los cuales muestran un amplio intervalo de variación, atribuido a las condiciones del cultivo y almacenamiento de la semilla (Rathbauer y otros 2012). Sin embargo, la literatura consultada en todos los casos reportan que el aceite de *Jatropha* está compuesto principalmente por ácido oléico y linoleico con aprox. 70% de la composición, resultados igualmente obtenidos en el presente estudio, Tabla 5.3.

El perfil de ácidos grasos obtenido cumplió con el contenido de esteres metílicos de ácidos grasos, FAME estipulado en el estándar Europeo EN 14214, Anexo B. El cual presenta los requerimientos de los ésteres metílicos de ácidos grasos para motores diésel. Los esteres metílicos del aceite de *Jatropha* presentó un contenido de 99,99% que esta 3,49% por encima del mínimo requerido por la norma. Adicionalmente el contenido de ácido linolénico fue inferior al mínimo establecido por la norma. Lo que ratifica que el aceite de *Jatropha* es apto para su transformación a biodiésel.

Tabla 5.3 Perfil de ácidos grasos del aceite de *Jatropha*

Ácido Graso	C	Valor (%peso)
Laurico	12:0	-
Mirístico	14:0	0,10
Palmítico	16:0	12,11
Palmitoléico	16:1	0,75
Esteárico	18:0	6,02
Oléico	18:1	35,74
Linoléico	18:2	44,93
Linolénico	18:3	0,34
Araquídico	20:2	-

5.2.2 Propiedades en función de la temperatura

La densidad en función de la temperatura se presenta en la Figura 5.1 en intervalo desde 5 °C hasta 35 °C. La densidad del aceite de *Jatropha* descendió al aumentar la temperatura comportamiento igualmente presentado por Veny y colaboradores (2009). La densidad determinada a 15 °C fue de 918,35 kg/m³ y para 35°C fue 906,80 kg/m³, valores similares a los reportados por Veny y colaboradores a las mismas temperaturas,

917,25 y 903,60 kg/m³, respectivamente. Siguiendo la tendencia presentada por los datos, su ajuste lineal se presenta en la Ecuación 5.1, con unidades de kg/m³ para la densidad y °C para la temperatura, esta tiene un R² = 0,973.

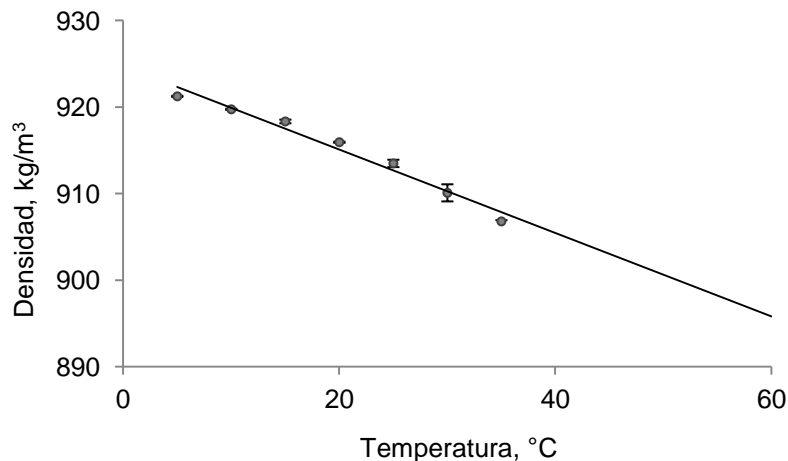


Figura 5.1 Densidad del aceite de *Jatropha* en función de la temperatura.

$$\rho = -0,4821 T + 924,74$$

5.1

La viscosidad del biodiésel obtenido depende de la viscosidad de la materia prima empleada (Gerpen y otros 2006). Aceites con viscosidades altas no son adecuados para su uso directo como combustible, ya que pueden causar problemas operacionales como depósitos de carbón (Arbak y otros 2009). Siendo necesario evaluar la viscosidad presentada por el aceite de *Jatropha* sin ningún pre-tratamiento después de su filtración.

Inicialmente se realizó un ensayo de reometría, el cual permitió establecer que el aceite de *Jatropha* es un fluido newtoniano como indica la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, presentada en el Anexo C. Adicionalmente este ensayo permitió establecer que la velocidad en que el aceite está completamente deformado, es a $> 1/s$, razón por la cual se seleccionó 10/s como velocidad de deformación para obtener la variación de la viscosidad, u , en función de la temperatura. El comportamiento de la variación de la viscosidad en función de la temperatura se presenta en la Figura 5.2, los datos se ajustan a la ecuación 5.2, con R² = 0,988, donde T es la temperatura en K y u la viscosidad en Pa.s. En la literatura consultada sólo se encontró un reporte de la viscosidad del aceite de *Jatropha* presentado por Akbar y colaboradores (2009), quienes obtuvieron una viscosidad de 0,043 Pa.s, aunque el reporte no indica la temperatura

exacta a la que fue realizada la medición, de acuerdo con los resultados de la viscosidad obtenidos este valor se encontraría a 33 °C aproximadamente.

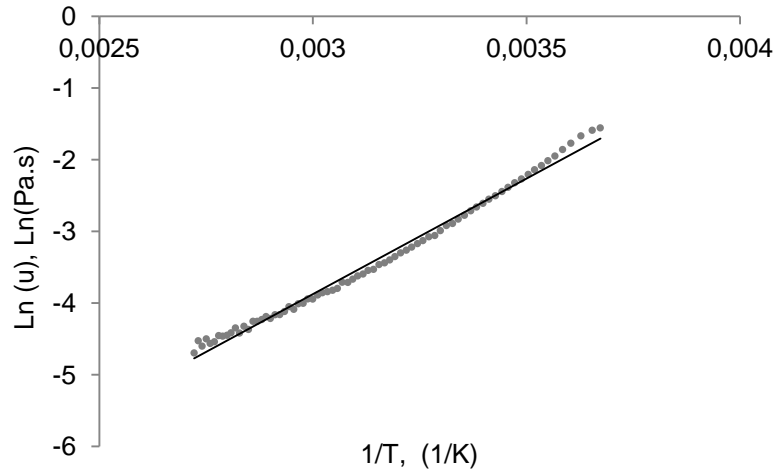


Figura 5.2 Viscosidad del aceite de *Jatropha* en función de la temperatura a velocidad de deformación 10/s.

$$\ln(u) = -13,358 + \frac{3166,7}{T} \quad 5.2$$

Como característica del proceso de degradación térmica del aceite se realizó el análisis termo gravimétrico que permitió medir la pérdida de peso de la muestra de aceite empleada (aprox. 35 mg), en función de la temperatura bajo una atmosfera controlada de nitrógeno.

La Figura 5.3 presenta el análisis termogravimétrico del aceite de *Jatropha* en el que se evidencian tres fases de pérdida de peso por evaporación. La primera fase corresponde al intervalo de temperatura de 25 °C a 335 °C. En esta fase la reducción de masa es 4,97%, principalmente a temperaturas superiores a 300 °C. La segunda fase presenta una rápida evaporación registrada como una pérdida de peso cercana al 90%, en el intervalo de 335 °C a 414,05 °C, por efecto de la volatilidad de los componentes del aceite al incrementar la temperatura. La tercera fase se produce a partir de 414,05 °C donde se alcanza una reducción superior al 98% en peso del aceite. Cuando la temperatura se acerca a los 600 °C. Estos resultados permitieron establecer 335 °C como temperatura inicial de ebullición del aceite de *Jatropha* y que en atmósfera de nitrógeno no hay descomposición del aceite aún a 400 °C.

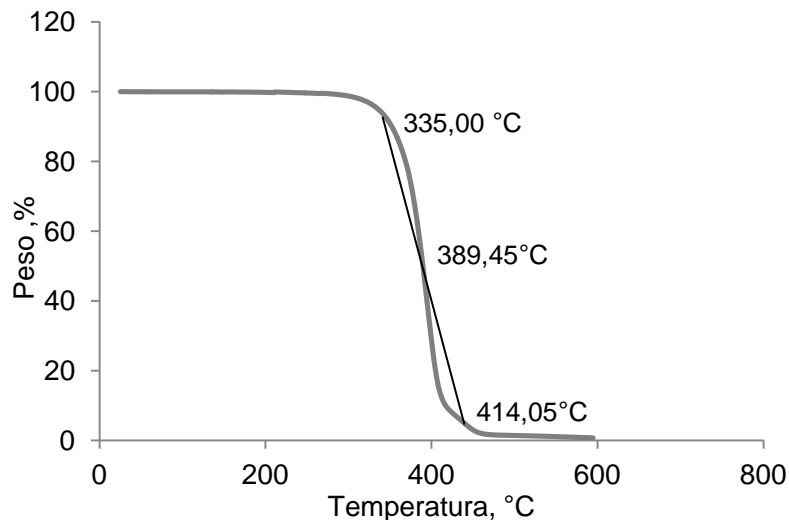


Figura 5.3 Análisis termogravimétrico del aceite de *Jatropha*.

La calorimetría diferencial de barrido mostró que el aceite de *Jatropha* presenta una transición de la fase sólida a la fase líquida entre -40 y 20 °C, con 78,62 J/g de energía asociada al cambio de fase. Los datos de la capacidad calorífica del aceite de *Jatropha* en función de la temperatura se presentan en la Figura 5.4 en el intervalo de 30 a 80 °C, en el cual el aceite se encuentra en fase líquida. Los datos experimentales se ajustan a la Ecuación 5.3, con $R^2 = 0,999$. Las unidades de la ecuación son J/g °C para la capacidad calorífica y °C para la temperatura.

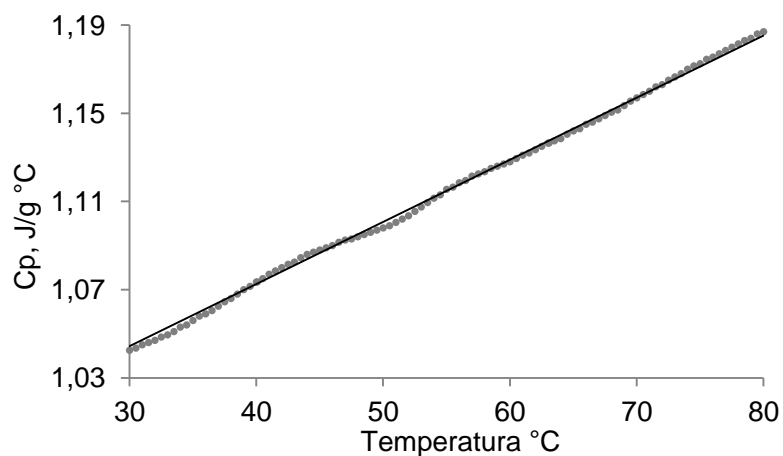


Figura 5.4 Capacidad calorífica del aceite en función de la temperatura.

$$C_p = 0,0028 T + 0,9599$$

5.2.3 Producción de biodiésel

El biodiésel obtenido fue caracterizado obteniendo los resultados presentados en la Tabla 5.4, los resultados fueron comparados con las especificaciones del biodiésel para uso en motores diésel en Colombia NTC 5444, Estados Unidos ASTM D6751, y Europa EN14214.

Tabla 5.4 Caracterización del biodiésel de *Jatropha* y normatividad actual de biodiésel

Característica	Unidad	Biodiésel <i>Jatropha</i>	NTC 5444	ASTM D6751	EN 14214
Punto de inflamación	°C	180	120mín	130mín	101mín
Número total de base	mg KOH/g	0,0098	0,50máx	0,50máx	0,50máx
Cenizas sulfatadas	%	0,0007	0,02máx	0,02máx	0,02máx
Poder calorífico	MJ/kg	36,40	-	-	-
Punto de nube	°C	12,85	-	-	-
Punto de fluidez	°C	6,00	-	-	-
Índice de yodo	g yodo/100g	110,1	120máx	-	120máx

Con respecto a la normatividad consultada el biodiésel producido se encuentra dentro de las especificaciones definidas. Sin embargo, el punto de fluidez y nube del biodiésel de *Jatropha* podría afectar su funcionamiento en climas fríos, por lo que se sugeriría su uso en mezclas con diésel, B5 o B10, que corresponde a las actualmente establecidas para uso en automóviles, las cuales aportarían a estos parámetros mejorando el desempeño en climas fríos. Cabe notar que para uso en zonas calientes sería necesario realizar pruebas a fin de verificar el funcionamiento de los motores. El poder calorífico presentó una reducción del 7,19% respecto al aceite.

La composición de ésteres metílicos del biodiésel de *Jatropha* se presenta en la Figura 5.5. La transformación del aceite de *Jatropha* sin ningún pre-tratamiento muestra buenos resultados. La cromatografía de gases mostró un contenido de ésteres metílicos del 99,10%. El contenido de monoglicéridos fue 0,90%, el cual aunque es superior al definido por la norma ASTM D6751, puede ser mejorado evaluando las condiciones del proceso

de transformación a biodiésel. El biodiésel obtenido no tuvo contenido de diglicéridos ni triglicéridos.

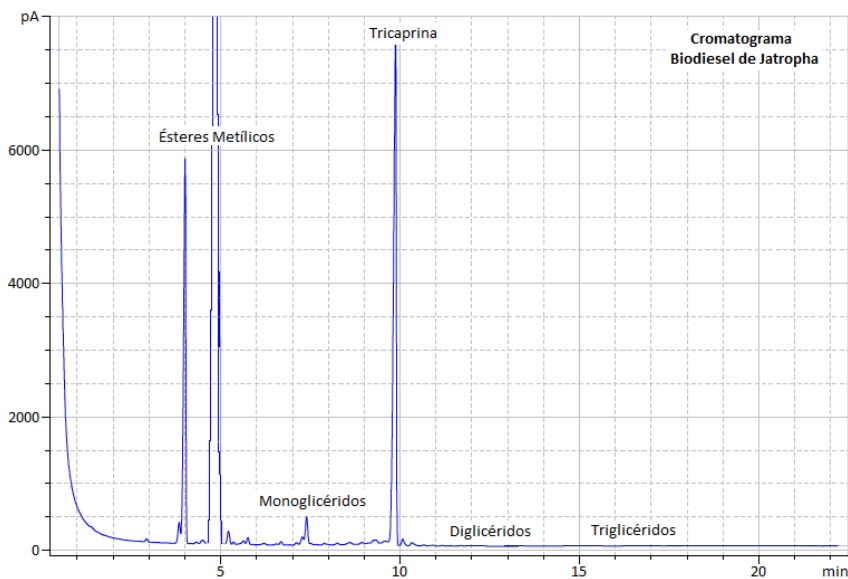


Figura 5.5 Cromatografía de gases del biodiésel de *Jatropha*

El análisis termo gravimétrico permitió medir la pérdida de peso de la muestra de biodiésel empleada (aprox. 27 mg), en función de la temperatura. La Figura 5.6 presenta el termograma del biodiésel de *Jatropha* en el que después del calentamiento de la muestra se observa la rápida volatilización de los componentes del biodiésel en el intervalo de 126,12 °C a 212,53 °C, alcanzando una pérdida de peso 82,58%. La evaporación total del biodiésel se alcanzó después 30 0°C. La temperatura de ebullición del biodiésel se consideró a 126,12 °C.

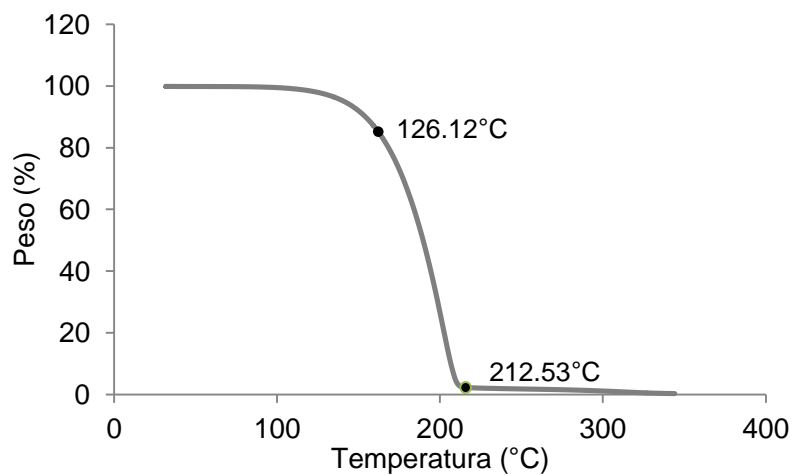


Figura 5.6 Análisis termo gravimétrico del biodiésel de *Jatropha*

El análisis termogravimétrico muestra que el biodiésel de *Jatropha* empieza a evaporarse a temperaturas cercanas a 126 °C, mientras que el aceite lo hace a 335 °C. La pérdida de peso en las vecindades de la temperatura de ebullición del agua a la presión de realización del ensayo (92 °C), es cercana a cero y confirma los valores medidos por el método de Karl Fischer. El intervalo de evaporación del biodiésel finaliza alrededor de 212°C sin evidencia de descomposición.

Al igual que para el aceite de *Jatropha*, los datos de la capacidad calorífica del biodiésel de *Jatropha* en función de la temperatura se obtuvieron mediante análisis DSC, y presentan en la Figura 5.7. Los datos experimentales se ajustan a la Ecuación 5.3, con $R^2 = 0,985$. Las unidades de la ecuación son J/g °C para la capacidad calorífica y °C para la temperatura. Se encontró que la capacidad calorífica del aceite de *Jatropha* fue igualmente superior al de su biodiésel, lo que igualmente hace que este último sea más adecuado para su uso en combustión.

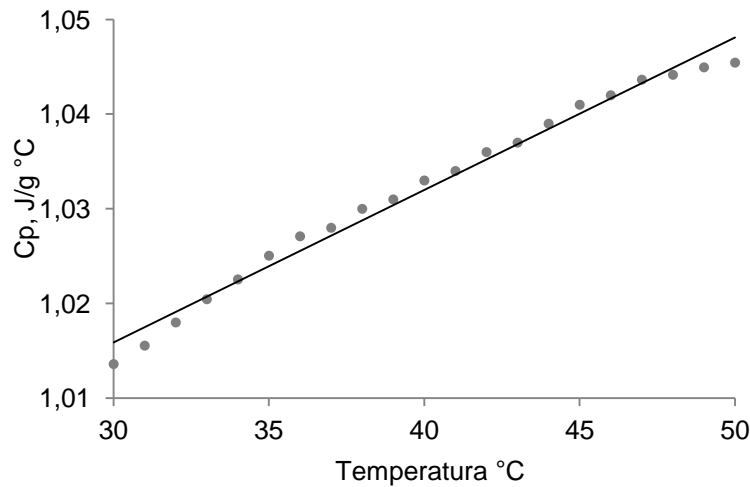


Figura 5.7 Capacidad calorífica del biodiésel de *Jatropha* en función de la temperatura

$$C_p = 0,0016 T + 0,9675$$

5.3

6. Análisis costo - beneficio

Con el fin de establecer la conveniencia de iniciar un proyecto de inversión para la extracción de aceite de *Jatropha*, se realizó un análisis costo-beneficio preliminar mediante la determinación de dos indicadores de rentabilidad: el Valor Presente Neto (VPN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR).

Las principales variables incluidas en este análisis son los costos de inversión tecnológica, materia prima, mano de obra, mantenimiento de los equipos e ingresos. La cantidad de aceite obtenida se estableció según las eficiencias a las condiciones óptimas encontradas en este estudio. Siendo 91% para extracción por solventes empleando n-hexano y 54,5% para extracción mecánica.

6.1 Estimación de costos

6.1.1 Costos tecnológicos

Los cálculos se realizaron para una planta de extracción de aceite por solventes comercial capaz de procesar 125 kg de semilla por hora. La planta de extracción por solventes cotizada incluye la etapa de limpieza, molienda, extractor giratorio y recuperación del solvente, el listado de equipos se presenta en el Anexo E. Se supuso que las plantas operarán 16 horas por día, 25 días por 12 meses, obteniendo una capacidad de 600 t/año, con un rendimiento de aceite del 40,7%, es decir, 244 t/año de aceite de *Jatropha*. Para lograr la misma cantidad de aceite por extracción mecánica, con un rendimiento de 24,4%, se requieren 4 extractoras *expeller*, cada una con capacidad de 50,1 kg de semilla por hora, asumiendo que las modificaciones requeridas por la extractora de mayor capacidad proporcionará el mismo rendimiento de aceite bajo iguales condiciones de extracción a las estudiadas. Los costos de transporte de las semillas a la planta no son tenidos en cuenta y se establece que las semillas empleadas están limpias, listas para la extracción.

La planta de extracción por solventes inicia su proceso con la reducción del tamaño de partícula de la semilla por medio de una molienda, seguido por la extracción del aceite empleando n-hexano como solvente a una relación semilla solvente de 1:8. El aceite es separado del hexano por evaporación y destilación mediante calentamiento de vapor directo y vacío. El hexano recuperado es regresado al proceso de extracción.

En la planta de extracción mecánica se emplea la semilla entera con pre calentamiento a 60°C por 2 h, se realiza la extracción y se filtra empleando filtros prensa con tela filtrante SMS. El aceite es enfriado y almacenado. La Tabla 6.1 presenta los costos asociados a la tecnología requerida por cada extracción.

Tabla 6.1 Maquinaria requerida para la extracción de 244t de aceite de *Jatropha*

Equipos	Tipo de extracción		Precio (millones \$)	Proveedor
	Solventes (unidad)	Mecánica (unidad)		
Planta de solventes	1,00	-	56,19	Henan Kingman M&E complete plant Co. Ltd
<i>Expeller</i>	-	4,00	15,00	Inducam, Colombia
Horno	-	1,00	8,00	
Filtro	-	2,00	9,50	
Total millones \$	56,19	87,00		

6.1.2 Costos fijos

Los costos fijos se refieren a los costos de operación de 16 h/día, teniendo en cuenta que las horas de trabajo permitidas por ley colombiana son 8 h/día. El costo del personal se calculó con dos turnos rotativos diarios de 8 h, laborando 25 días al mes durante 12 meses al año. Cada equipo de extracción mecánica requiere de un operario, el equipo de extracción por solventes y recuperación del solvente requiere de dos operarios. Para la etapa de molienda de la extracción por solventes y la filtración de la extracción mecánica se requiere de un operario y se tiene en cuenta el costo de un ingeniero encargado de la planta. Los costos del personal se calcularon teniendo en cuenta el Salario Mínimo Legal Vigente al 2013, \$589.500 y incluyendo los aportes legales.

Tabla 6.2 Costos fijos anuales para la producción de aceite de *Jatropha*

Personal	Tipo de extracción		Salario/año (millones \$)
	Solventes (cantidad)	Mecánica (cantidad)	
Ingeniero de Planta	1,00	1,00	49,09
Operarios de planta	1,00	5,00	10,20
Salario millones \$/ año	79,69	100,09	

Además del personal requerido, se tuvo en cuenta otros costos propios del proceso, tales como energía requerida por la extracción, la recuperación del solvente y mantenimiento de equipos.

La energía de la extracción por solventes se calculó basada en la potencia del equipo suponiendo eficiencia del 50% y la energía requerida en la etapa de recuperación del solvente a partir de la energía de vaporización y calentamiento del n-Hexano. La energía requerida por la extracción mecánica se calculó como la energía promedio obtenida en este estudio, relacionada con la capacidad de la extractora empleada en el estudio costo – beneficio. El costo de la recuperación del solvente se cálculo a partir del precio del gas natural reportado en “Natural Gas Spot and Futures Prices” de la Agencia de Información de la Energía de los Estados Unidos de América (EIA 2013).

El mantenimiento de los equipos se estableció como el 5% de la inversión inicial para cada unos de estos. Además, se estableció un costo de transporte de traslado del aceite a su lugar de transformación a biodiésel o comercialización a una distancia aproximada de 233 km⁶, distancia aproximada entre la Guajira y Santa Marta lugar donde actualmente se encuentra una planta productora biodiésel.

Finalmente, se estableció un valor aproximado de almacenamiento de la semilla de *Jatropha* requerida para 3 meses de extracción que corresponde al tiempo de cosecha presentada por esta. La Tabla 6.3 presenta los costos asociados al proceso para un año de extracción de aceite de *Jatropha* por ambos tipos de extracción.

⁶ Costo de transporte reportado por el Portal de Exportaciones de Colombia a junio de 2013

Tabla 6.3 Costos propios del proceso para la extracción de 244t de aceite de *Jatropha*

	Solventes	Mecánica	Valor unitario
Transporte, millones \$	35,17	35,17	
Almacenamiento, millones \$	70,00	105,00	
Energía requerida kw h/ t	250,00	83,10	\$455.45 kw h
Energía recuperación solvente BTU/día, millones \$	1.015,72	-	\$7.002 /millón BTU
Mantenimiento, millones \$	2,81	4,35	5% Tecnología.
Costo millones \$	2.298,53	158,60	

6.1.3 Costo de la materia prima y precio de venta de los productos

Empleando los datos obtenidos a nivel laboratorio para la optimización de cada una de las extracciones, se realizó el balance de materia para la extracción de 244 t de aceite *Jatropha* por año. Como en la actualidad, la semilla de *Jatropha* no es ampliamente comercializada, su costo en Colombia es elevado y diferente al reportado en la literatura de otros países en donde existen grandes extensiones plantadas con este arbusto. El precio del kilogramo de semilla de *Jatropha* de acuerdo con la información suministrada por dos empresas colombianas, una de ellas comercializadora y otra procesadora, es \$60.000 y \$20.667, respectivamente. Beerens (2007) reportó que el precio de la semilla en Tanzania durante el año 2007 fue aproximadamente \$175/kg⁷, mientras que el precio reportado en el Centro de Promoción de *Jatropha* de India es aproximadamente \$272,3/kg. La diferencia se debe a que actualmente los comercializadores de semillas en Colombia lo hacen con el fin de promover el cultivo, siendo semillas producidas bajo condiciones especiales de germinación y en parcelas muy pequeñas.

En el análisis costo beneficio, con el objetivo de no incurrir en sobre costos de materia prima se empleó una estimación del precio de la semilla de *Jatropha*, basado en el costo promedio de la soya, \$1.069 por kilogramo, reportado a marzo de 2013. Se seleccionó soya como referencia semilla por dos motivos; el primero debido a que durante el desarrollo de esta investigación se logró establecer que al 2013, la venta de esta semilla

⁷ Tasa de cambio \$1.945/US\$

desde Argentina se realiza bajo el precio de la semilla de soya estipulado por Michigan FOB, y segundo porque actualmente la soya es usada en la producción de biodiésel, y su precio ha mostrado estabilidad durante los últimos dos años, presentando el precio más bajo respecto al de colza y el maní según el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA 2013). Como se espera que el precio de la semilla de *Jatropha* sea menor que el de la soya, se estableció un 5% inferior al precio de la soya, es decir, \$1.012 por kilogramos de semilla de *Jatropha*. El precio de la torta y el aceite de *Jatropha* se establecieron como el valor reportado para la soya (USDA 2013). Se asumió una recuperación del solvente del 97% en la primer día de producción, después del cual sólo se generarán costos del 3% requerido por el balance de materia. El precio del n-Hexano requerido por la extracción por solventes se estableció de la bolsa de Rotterdam a octubre de 2012 (Platts 2012). La Tabla 6.4 presenta los costos de las materias primas y el precio de los productos para las dos extracciones evaluadas.

Tabla 6.4 Balance de materia para la extracción de 244t de aceite de *Jatropha*

Equipos	Tipo de extracción		Precio (millones \$/t)
	Solventes (t/año)	Mecánica (t/año)	
Semillas	600,00	961,92	1,01
n-Hexano, t/día	10,40	-	2,13
Torta y lodos	355,80	727,21	0,99
Aceite	244,20	234,71	2,13

6.2 Análisis de resultados

Los cálculos del análisis costo beneficio para un periodo de 5 años se realizó mediante el cálculo de la Tasa Interna de Retorno, TIR y el Valor Presente Neto, VPN con una tasa de interés del 15% y una inflación anual del 3% aplicado a los costos fijos del proyecto.

Los datos indican que el proyecto no es viable para ninguno de los procesos de extracción, sin embargo esto no se debe a la inversión inicial aplicada, sino al costo de la materia prima empleada. La Tabla 6.5 presenta el valor presente neto de la producción de 244 t/año de aceite de *Jatropha* por extracción por solventes. Aún cuando la eficiencia empleada en los cálculos fue del 91% y se asumió una recuperación del solvente del 97%, el costo de la recuperación del solvente hace que el proceso sea muy costoso respecto el precio del aceite obtenido.

Tabla 6.5 Análisis costo beneficio en millones \$, de la extracción de aceite de *Jatropha* por extracción por solventes.

Año	Maquinaria	Materia prima	Gastos Fijos	Aceite	Torta	Flujo
0	(78,34)					(78,34)
1		(806,57)	(2.378,22)	520,15	352,24	(2.312,40)
2		(806,57)	(2.449,57)	520,15	352,24	(2.383,75)
3		(806,57)	(2.523,06)	520,15	352,24	(2.457,24)
4		(806,57)	(2.598,75)	520,15	352,24	(2.532,93)
5		(806,57)	(2.676,71)	520,15	352,24	(2.610,89)
				VPN		(8.253,53)

La Tabla 6.6 presenta VPN y la TIR de la extracción de 234 t/año de aceite de *Jatropha* por extracción mecánica. A diferencia de la extracción por solventes, y a pesar de que en esta extracción se requiere mayor cantidad de semilla debido a la eficiencia de la extracción, 54.55%. Los datos obtenidos indican que en periodo de 5 años podría recuperarse la inversión y los flujos de entrada serían abastecidos por los ingresos generados, con una tasa interna de retorno de 25%, alcanzando el punto de equilibrio si la semilla de *Jatropha* alcanzará un máximo de \$1.006 /kg.

Tabla 6.6 Análisis costo beneficio en millones \$, de la extracción de aceite de *Jatropha* por extracción mecánica

Año	Maquinaria	Materia prima	Gastos Fijos	Aceite	Torta	Flujo
0	(87,00)					(87,00)
1		(973,46)	(263,53)	499,93	719,94	(17,13)
2		(973,46)	(272,44)	499,93	719,94	(25,03)
3		(973,46)	(279,58)	499,93	719,94	(33,18)
4		(973,46)	(287,97)	499,93	719,94	(41,57)
5		(973,46)	(296,61)	499,93	719,94	(50,20)
				VPN		(17,36)

7. Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

En el presente trabajo se estudió el efecto de las variables de proceso de la extracción por solventes y mecánica del aceite de semilla de *Jatropha*, sobre el rendimiento y la eficiencia de cada uno de ellos. El aceite obtenido por extracción mecánica fue caracterizado, al igual que el biodiésel producido a partir del aceite por un proceso que emplea un reactor continuo de película líquida descendente, NaOH como catalizador y refinación por adsorción con Trysil[®]. Finalmente, se realizó un análisis costo beneficio para dos plantas de extracción con capacidad de producir 244 t/año de aceite, operando a las mejores condiciones encontradas en el estudio de cada proceso.

Las conclusiones del estudio se presentan a continuación:

La caracterización de la semilla de *Jatropha* cultivada en Colombia permitió establecer que la usada en este estudio, tiene características similares a las reportadas en estudios que caracterizan semillas cultivadas en países como Indonesia y Argentina. Igualmente se estableció que la extracción de aceite es mayor empleando extractores tipo Soxhlet que usando tipo Butt, sin afectar el índice de saponificación del aceite obtenido.

Los resultados de la extracción por solventes permiten concluir que el n-hexano genera mayores rendimientos que el metanol y el etanol. Así mismo, la extracción con semillas molidas con tamaños de partícula de 1,15 mm e inferiores, permiten la extracción de sustancias diferentes a aceite.

En la extracción por solventes el efecto de la relación semilla:solvente no es estadísticamente significativa con el 95% de nivel de confianza sobre el rendimiento y eficiencia de la extracción, mientras que el del tipo de solvente y del tamaño de partícula sí lo son. El mayor rendimiento de aceite para los tres solventes se presenta al límite

inferior del tamaño de partícula y el superior de la relación semilla:solvente, es decir 1,15 mm con relación 1:8.

Las mejores condiciones de extracción por solventes permiten alcanzar una eficiencia superior al 90% y buena calidad del aceite. Las obtenidas en este estudio fueron: tamaño de partícula de la semilla 2,79 mm, relación semilla:solvente 1:8 y n-hexano como solvente.

En la extracción mecánica, y en el intervalo estudiado, el efecto de la velocidad rotacional, temperatura de la zona de compresión y el diámetro de boquilla es estadísticamente significativo con nivel de confianza de 95% sobre el rendimiento de aceite y por consiguiente la eficiencia de la extracción.

Los máximos rendimientos a cada temperatura empleada en la extracción mecánica se obtienen a una velocidad angular de 40 rpm. A esta velocidad el diámetro de la boquilla no tiene incidencia sobre el rendimiento. Sin embargo, a velocidades superiores el diámetro de boquilla reduce el rendimiento de aceite. El aumento de la temperatura hasta 100 °C en la zona de compresión, incrementa el rendimiento del aceite sin extraer sustancias ajenas al aceite.

La energía requerida por la extracción mecánica es mayor al emplear una velocidad de 40 rpm donde el torque generado es mayor. Sin embargo, la variación de la energía es mínima en el intervalo de las variables de operación estudiado.

Las mejores condiciones de extracción mecánica halladas en este estudio fueron: 90°C, 40 rpm como velocidad angular y diámetro de boquilla de 11mm, que producen una eficiencia de 54,55% de aceite a condiciones para su transformación a biodiesel. Estas condiciones son adecuadas para la extracción de semillas de *Jatropha* enteras precalentadas a 60°C durante 2 horas, con un contenido de aceite de 44,73%.

Las características del aceite de *Jatropha* obtenido cumplen con los requerimientos descritos por las normas internacionales para su uso como biocombustibles. Así mismo, su transformación a biodiésel, sin ningún tratamiento posterior a su filtración, permitió la obtención de un producto que cumple con las características necesarias para su uso en mezclas con diésel.

Los procesos de extracción en un periodo de 5 años bajo los costos empleados en el análisis costo beneficio, indicaron que la viabilidad del proyecto depende directamente de los costos de la materia prima empleada más que de la inversión inicial requerida.

7.2 Recomendaciones

Aunque las extracciones por solventes realizadas con metanol no generaron altos rendimientos como los alcanzados con n-hexano, con el fin de reducir el riesgo asociado a la inflamabilidad a este, se recomienda evaluar el rendimiento de la extracción con metanol y, sobre todo, del etanol en condiciones supercríticas.

Se recomienda estudiar configuraciones de la extractora con tamaños de tornillo más largos, que permita mayor tiempo de residencia.

Se recomienda evaluar el uso de almendras de *Jatropha* en la extracción mecánica, estudiando diferentes configuraciones de la extractora reduciendo los orificios de salida de aceite y diámetro de boquilla de la torta.

Los ensayos de extracción mecánica realizando precalentamiento de la semilla presentaron mejores resultados de rendimiento y eficiencia que empleando la semilla entera, por lo que se recomienda evaluar diferentes configuraciones de tiempo y temperatura de precalentamiento para la extracción del aceite empleando las condiciones óptimas de proceso encontradas en este estudio.

Se recomienda evaluar con mayor detalle las condiciones de transformación del aceite de *Jatropha* a biodiésel. Así mismo, evaluar el funcionamiento del aceite y mezclas de este con diésel en motores de combustión interna.

Con el fin de evaluar de manera más real la viabilidad de la obtención de aceite de *Jatropha* se recomienda hacer un análisis preliminar de los costos requeridos por el cultivo a fin de establecer el valor real mínimo y máximo alcanzado por la semilla en Colombia, y su relación respecto a la actualmente comercializada en el exterior.

A. Anexo: Contenido de solubles en la torta de extracción mecánica

Condiciones de extracción	$y_{\text{Mecánico}}$ (%)	Solubles en n-hexano luego de 5h de extracción (%)	y_{Total} (%)	η (%)
40 rpm 50 °C 12 mm	23,26	29,15	52,42	117,18
60 rpm 50 °C 11 mm	20,52	28,07	48,59	108,62
60 rpm 70 °C 13 mm	19,99	29,99	49,98	111,73
50 rpm 90 °C 11 mm	24,11	23,60	47,71	106,67
40 rpm 70 °C 11 mm	24,39	20,00	44,39	99,25
40 rpm 70 °C 13 mm	24,35	31,98	56,33	125,93
50 rpm 50 °C 13 mm	20,99	33,05	54,04	120,81
50 rpm 70 °C 11 mm	22,54	23,37	45,91	102,64
50 rpm 70 °C 13 mm	22,01	73,93	95,94	214,48
60 rpm 90 °C 12 mm	22,18	33,93	56,11	125,44
40 rpm 90 °C 12 mm	24,50	17,99	42,49	94,98
60 rpm 50 °C 12 mm	19,40	39,18	58,58	130,96
40 rpm 70 °C 12 mm	23,48	21,27	44,74	100,03
40 rpm 90 °C 11 mm	25,40	21,98	47,38	105,93
40 rpm 50 °C 11 mm	22,74	19,12	41,85	93,56
60 rpm 50 °C 13 mm	18,65	34,86	53,52	119,65
50 rpm 90 °C 13 mm	23,01	31,34	54,35	121,51
50 rpm 50 °C 12 mm	20,19	29,30	49,50	110,65
60 rpm 70 °C 12 mm	19,90	25,83	45,73	102,24

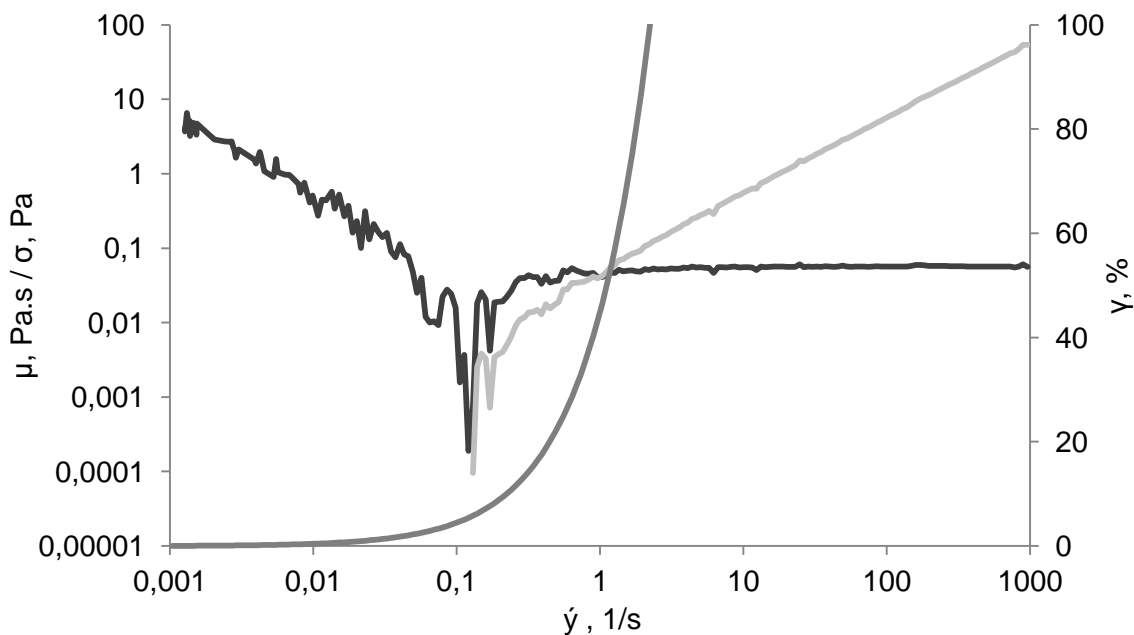
Condiciones de extracción	$y_{\text{Mecánico}}$ (%)	Solubles en n-hexano luego de 5h de extracción	y_{Total} (%)	η (%)
50 rpm 50 °C 11 mm	22,02	24,55	46,58	104,13
50 rpm 90 °C 12 mm	23,90	41,14	65,04	145,40
40 rpm 50 °C 13 mm	23,10	21,61	44,70	99,94
40 rpm 90 °C 13 mm	24,43	23,99	48,42	108,25
60 rpm 90 °C 11 mm	23,33	25,49	48,82	109,14
60 rpm 90 °C 13 mm	22,44	21,76	44,20	98,82
60 rpm 70 °C 11 mm	22,88	23,89	46,77	104,55
50 rpm 70 °C 12 mm	22,14	38,38	60,51	135,28

B. Anexo: Estándares de calidad del biodiésel

Parámetro	Unidad	DIN EN14214		ASTM D6751	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Punto de inflamación	°C	120	-	93	-
Agua y sedimentos	% vol	-	-	-	0,05
Viscosidad cinemática. 40°C	mm ² /s	3,5	5,0	1,9	6,0
Cenizas sulfatadas	% peso	-	0,02	-	0,02
Azufre – Grado S 15	% peso	-	-	-	0,0015
Grado S 500	% peso	-	-	-	0,05
Lámina de cobre a la corrosión		1	1	-	No 3
Contenido de metanol	% vol.	-	0,2	-	0,20
Número cetano		-	-	47	-
Punto de enturbiamiento	°C	-	-	Reportar	
Residuo de carbón	% peso	-	-	-	0,05
Valor ácido	mgKOH/g	-	0,5	-	0,50
Glicerina libre	% peso	-	0,02	0,02	
Glicerina Total	% peso	-	0,25	0,24	
Fósforo	ppm	-	10	-	10
Estabilidad a la oxidación	horas	6,0	-	3	-

C. Anexo: Isotherma a 25°C del aceite de *Jatropha*

Se realizó una isoterma a 25 °C a fin de establecer el tipo de fluido mediante una progresión logarítmica de 10 minutos. La viscosidad, μ y el esfuerzo cortante, σ en función de la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$, además del porcentaje de deformación del fluido se presenta en a continuación:

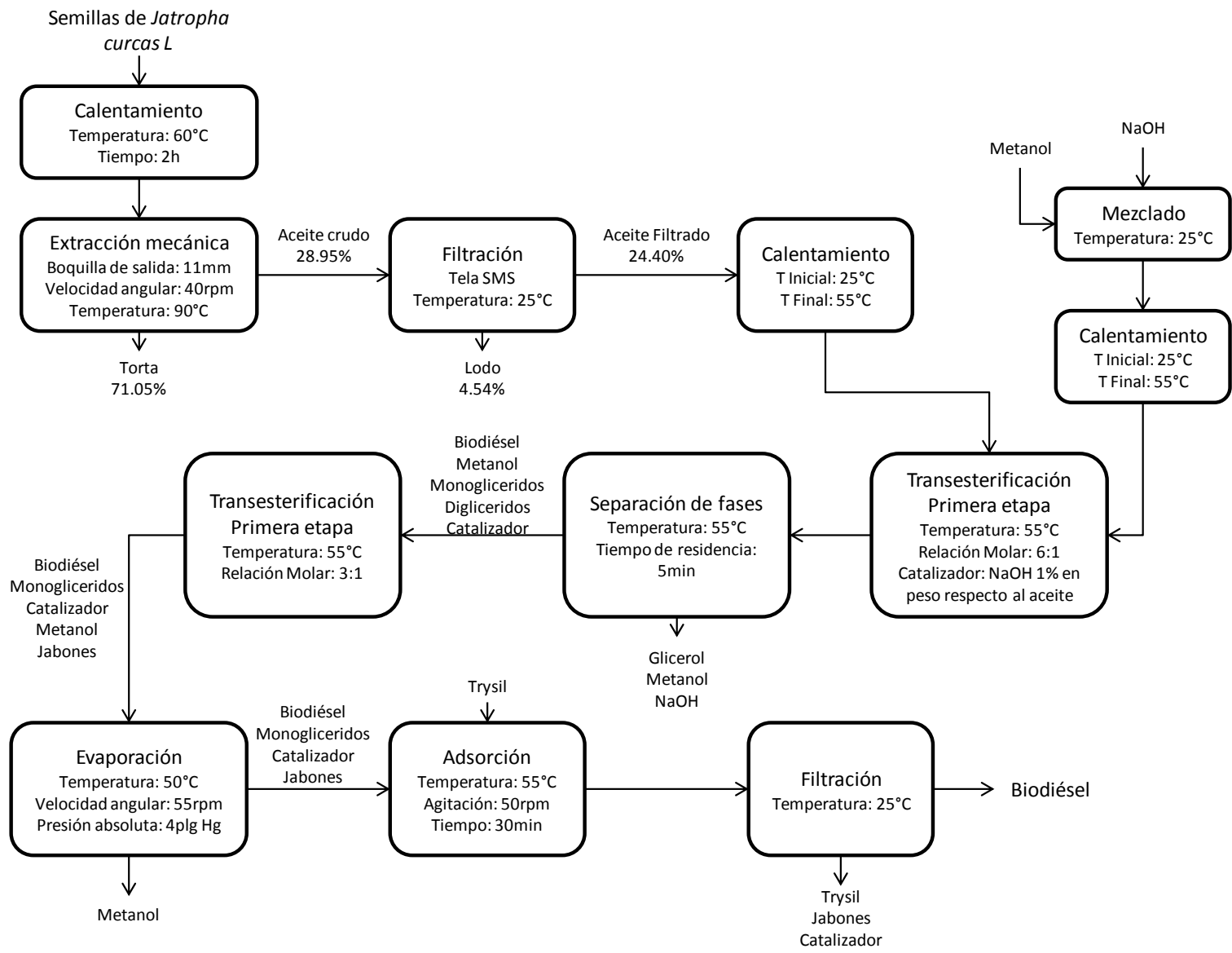


Viscosidad (—), esfuerzo cortante (—) y porcentaje de deformación del fluido () en función de la velocidad de deformación 25°C para el aceite de *Jatropha*

Las fluctuaciones observadas de la viscosidad y esfuerzo cortante a velocidades inferiores a 1 s⁻¹ se deben a que el fluido no se encuentra totalmente deformado. La deformación completa del aceite se obtiene por encima de 1 s⁻¹ después de la cual se observa estabilidad de la viscosidad dinámica y el esfuerzo cortante, siendo la primera constante en el tiempo mientras que la segunda aumenta linealmente, lo que sugiere que el aceite de *Jatropha*, corresponde a un fluido newtoniano. A final del documento es

opcional incluir índices o glosarios. Éstos son listas detalladas y especializadas de los términos, nombres, autores, temas, etc., que aparecen en el trabajo. Sirven para facilitar su localización en el texto. Los índices pueden ser alfabéticos, cronológicos, numéricos, analíticos, entre otros. Luego de cada palabra, término, etc., se pone coma y el número de la página donde aparece esta información.

D. Anexo: Diagrama de proceso del biodiesel de *Jatropha*



E. Anexo: Extracción por solventes

Maquinaria de la planta de extracción por solventes	
Almacenamiento temporal de micela	Motor a prueba de explosión
Bomba de agua caliente	Parallamas
Colector de espuma	Pre calentador de solvente
Colector de vapor	Precipitador de torta
Columna de extracción de disco	Reductor de pines cicloidal
Condensador de vapor	Sobrecalentador de distribución de agua
Condensador de gas libre	Tanque de agua caliente
Evaporador	Tanque de circulación del solvente
Extractor Rotocel	Tanque de almacenamiento
Filtro de micela	Tanque de aceite crudo
Gabinete de distribución de energía	Tanque de micela
	Torre de absorción

8. Bibliografía

- Abhilash P, Srivastava P, Jamil S, y Singh N (2011). Revisited *Jatropha Curcas* as an oil plant of multiple benefits: critical research needs and prospects for the future. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, (1):127-131.
- Achten W, Verchot L, Franken Y, Mathijs E, Singh V, Aerts R y Muys B (2008). *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and bioenergy*, 32, (12):1063-1084.
- Akbar E, Yaakob Z, Kamarudin S, Ismail M y Salimon J (2009). Characteristic and composition of *Jatropha curcas* oil Seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock. *European Journal of Scientific Research*, 2:75-89.
- Aminul A, Yaakob Z, Anuar N, Primandari S y Osman M (2011). Physiochemical Properties of *Jatropha Curcas* Seed Oil from Different Origins and Candidate plus Plants (CPPs). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89, (2):293-300.
- Atabani A, Silitonga A, Ong H, Mahlia T, Masjuki H, Badruddin I y Fayaz H (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18:211-245.
- Babcock R, Clausen E, Popp M y Schulte W (2007). Yield characteristics of Biodiesel produced from chicken Fat-Tall oil blended feedstocks. *Completion Report Project Number MBTC-2092* (Vols. Report MBTC-2092).
- Bailey (2005). Processing technologies. *Industrial oil and fat products* (volumen V:57-182, VI:235-237). New Jersey: John Wiley and sons.
- Balat M (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management*, 52:1479-1492.
- Baroi C, Yanful E, Rahman M y Bergougrou M (2009). *Environment Friendly Biodiesel from Jatropha Curcas*. Appropriate Technologies for Environmental Protection in the Developing World, volumen II:75-89.
- Beerens P (2007). Screw-pressing of *Jatropha* seeds for fuelling purposes in less developed countries. *Thesis of master sustainable energy technology*. Eindhoven University of Technology.
- Benjumea, Agudelo y Ríos (2009). *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Bogotá: Banco de la república.

- Bloomberg New Energy Finance (2013). Disponible en <http://about.bnef.com> (último acceso: 01 de Abril de 2013)
- Bloomberg New Energy Finance (2013). *New investment in Clean Energy fell 11% in 2012*. Londres.
- Brittaine R y Lutaladio N (2010). *Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop – The potential for Pro-Poor development*, 8:27-53. Documento corporativo de FAO, disponible en: <http://www.fao.org/docrep/012/i1219e/i1219e00.htm>
- Brossard C, Ferrari R, Pighinelli A y Park K (2010). Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de semillas de *Jatropha* (*Jatropha curcas*). *Grasas y Aceites*, 61,(3):295-302.
- Cardona C, Gutiérrez L y Orrego C (2009). *Biodiésel*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.
- ChemHoo. (2012). *Valued Information Innovative Reports*. Disponible en: <http://en.chemhoo.com/index.aspx>.
- CONPES. (2008). CONPES 3510 Lineamientos de política para promover el desarrollo sostenible. Producción de Biocombustibles en Colombia. Bogotá. Concejo Nacional para la política económica y social. Disponible en: http://www.minminas.gov.co/minminas/hidrocarburos.jsp?cargaHome=3&id_subcategoria=228&id_categoria=149, (Último acceso: 19 de November de 2012)
- Convenio Interinstitucional de Cooperación (2003). *Programa estrategico para la producción de biodiesel - combustible automotriz - a partir de aceites vegetales*. Bogotá.
- Devappa R, Maes J, Singh H, Greyt W y Becker K (2010). Quality of Biodiesel Prepared from Phorbol Ester Extracted *Jatropha curcas* Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87:697-704.
- Drapcho, Nhuan y Walter (2008). *Biofuels Engineering Process Technology*. McGraw-Hill.
- Duffield (2011). *Global supply and demand of biofuels*. Washington.
- EIA (2013). *Energy Information Administration*. Disponible en <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/renewable>, (Último acceso: 14 de Enero de 2013)
- Elbehri A, Segerstedt A y Liu P (2013). Biofuels and the sustainability challenge: A global assessment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks, 8:27-53. Documento corporativo de FAO, disponible en: <http://www.fao.org/docrep/012/i1219e/i1219e00.htm>.
- European Council Parliament. (2009). *EUR-Lex Acces to European Union law*. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable source and amending and subsequently

- repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do>
- FACT (2010). *Fuels from Agricultural in Communal Technology*. Recuperado el 06 de Noviembre de 2011, de Jatropha Handbook full: http://www.fact-foundation.com/en/Knowledge_and_Expertise/Handbooks
- FAPRI (2011). *Food and Agricultural Policy Research Institute*. World Agricultural Outlook Database, Disponible en: <http://www.fapri.iastate.edu/tools/outlook.aspx> (Último acceso: 12 de Junio de 2013)
- Fargione J, Plevin R y Hill J (2010). The ecological impact of biofuels. *Annual Review of Ecology, Evolution and Systematics*, 41:351-377.
- Fedebiocombustibles (2013). Federación Colombiana de Biocombustibles. *Cifras normativas del sector de biocombustibles: Biodiésel de palma de aceite*.
- Fengxian Q, Li Y, Yang D, Li X y Sun P (2011). Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy*, 88, (6): 2050-2055.
- Findlater K y Kandlikar M (2011). Land use and second-generation biofuel feedstocks: The unconsidered impacts of Jatropha biodiesel in Rajasthan, India. *Energy Policy*, 36, (6):3404-3413.
- Gerpen J, Pruszko R, Knothe G, Shanks B y Clements D (2006). *Building a Successful Biodiesel Business*. Estados Unidos: Biodiesel Basics. *American Oil Chemists Society Biodiesel Handbook*.
- Gobernación del Huila (2008). Convenio interadministrativo de cooperación técnica 143. *Agenda interna del huila para la productividad y competitividad*, disponible en: www.huila.gov.co.
- Gui M, Lee K, Bathia S (2008). Feasibility of edible oil vs. non-edible oils as biodiesel feedstock. *Energy*, 33:1646-1653.
- Herak D, Gurdil G, Sedlacek A, Dajbych O y Simanjun S (2010). Energy demands for pressing Jatropha Curcas L. seeds. *Biosystems engineering*, 106,(4):527-534.
- Huerga I (2010). Producción de biodiesel a partir de cultivos alternativos: Experiencia con Jatropha curcas. Argentina: Universidad Nacional de Litoral.
- Inducam (2012). *Manual de operación extractora Inducam LBC1*. Bogotá.
- Jain S y Sharma M (2012). Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas. *Fuels*, 252-257.
- Jingura R.M (2011). Technical options for optimization of production of Jatropha as a biofuel feedstock in arid and semi-arid areas of Zimbabwe. *Biomass and Bioenergy*, 35,(5):2127-2132.
- Kamarudin K, Sazali S, Ali M, Alimin A y Khir S (2009). Performance of Diesel Engine Using Blended Crude Jatropha Oil. *American institute of Physics*, 1225:242-248.

-
- Karaj S y Müller J (2011). Optimizing mechanical oil extraction of *Jatropha curcas* L. seeds with respect to press capacity, oil recovery and energy efficiency. *Industrial crops and products*, 34:1010-1016.
- Karaj S y Müller J (2009). Optimization of chemical extraction of *Jatropha curcas* seeds. *Focus cropping and machinery*, 64,(3):164-167.
- Lakon K y Peterson W (2008). Biodiesel Production: Focus on Palm Oil and *Jatropha*. *Universidad de Nebraska - Lincoln*.
- Lang, Cao y Jiang (2005). Prediction of solvents extraction; the organochlorine pesticides in soil solubility parameter. *Talanta*, 66:249-252.
- Lele (2008). *Biodiesel and Jatropha Palntation*. india: Agrobios (India).
- Luthria (2004). *Oil extraction and analysis. Critical issues and comparative studiedes*. USA: AOCS Press.
- MINMINAS (2007). Decreto número 2629 de 2007: Por medio del cual se dictan. *disposiciones para el uso de biocombustibles en el país*. Diario oficial del Ministerio de Minas y Energía, 46.685:16:17.
- MINMINAS (2011). *Decreto número 4892: Por el cual se dictan disposiciones aplicables al uso de carburantes y biocombustibles para vehículos automotores*. Bogotá: Diario oficial del Ministerio de Minas y Energía, 48.294:52-53.
- Montes J, Rodríguez M, Vaca J, Guzmán C y Calandri E (2011). Characterization of *Jatropha curcas* L. seed and its oil, from Argentina and Paraguay. *The journal of the Argentine Chemical Society*, 98:1-9.
- Moser B (2009). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular and Developmental Biology*, 45, (3):229-266.
- NFPA (2011). *Standard for solvent extraction plants*. Quincy, Massachusetts: National Fire Protection Association.
- Nithiyantham S, Siddhuraju P y Francias G (2012). Potential of *Jatropha curcas* as a Biofuel, Animal feed and health. Review. *Journal of the American Oil Chemists` Society*, 89,(6):961-972.
- Ofori C, Teong L y Jitkang L (2012). Comparative exergy analyses of *Jatropha curcas* oil extraction methods: Solvent and mechanical extraction processes. *Energy Conversion and Management*, 55:164-171.
- Parawira W (2010). Biodiesel production from *Jatropha curcas*: A review. *Scientific Research and Essays*, 5,(14):1796-1808.
- Platts (2012). Solventswire. *Petrochemicals*, 35,(44):2-3.

- Qian J, Shi H y Yun Z (2010). Preparation of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil produced by two-phase solvent extraction. *Bioresource Technology*, 101(18):7025–7031.
- Quil J, Fan X y Zou H (2011). Development of biodiesel from inedible feedstock through various production processes. Review. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 47,(2):102-111.
- Raja S, Robinson D y Robert L (2011). Biodiesel production from *jatropha* oil and its characterization. *Research Journal of Chemical Sciences*, 1,(1):81-87.
- Rathbauer J, Sonnleitner A, Pirot R, Zeller R y Bacousky D (2012). Characterisation of *Jatropha curcas* seeds and oil from Mali. *Biomass and Bioenergy*, 47:201-210.
- Sánchez (2009). *Extracción de aceites esenciales experiencia Colombiana. II Congreso Internacional de plantas medicinales y aromáticas*. Disponible en: <http://sisav.valledelcauca.gov.co> (Último acceso: 26 de Noviembre de 2012)
- Savoire R, Lanoisellé J y Vorobiev E (2013). Mechanical Continuous Oil Expression from Oilseeds: A review. *Food Bioprocess Technologies*, 6:1-16.
- Sayyar S, Zainal Z, Yunus R y Muhammad A (2009). Extraction of Oil from *Jatropha* Seeds- Optimization and Kinetics. *American Journal of Applied Sciences*, 6,(7):1390-1395.
- Serrano L (2012). Estudio de cuatro cepas nativas de microalgas para evaluar su potencial uso en la producción de biodiesel. *Tesis facultad de ingeniería - Departamento de ingeniería química y ambiental*. Universidad Nacional de Colombia.
- Shivani P, Khushbu P, Thakkar V, Faldu N y Shubramanian R (2011). Extraction and analysis of *Jatropha curcas* L. seed oil. *African Journal of Biotechnology*, 10,(79):18210-18213.
- Singh R y Padhi S (2009). Characterization of *Jatropha* oil for the preparation of Biodiesel. *Natural product radiance*, 8,(2):127-132.
- Soo-Young N (2011). Inedible vegetable oils and their derivatives for alternatives diesel fuels in CI engines: A review. *Renewable and sustainable energy Reviews*, 15:131-149.
- USDA. (2013). Oilseeds: World markets and trade. *Larger Soybean Supplies and Lower Prices Forecast for 2013/14*. Departamento de agricultura de los Estados Unidos.
- Veny H, Baroutian S, Kheireddine M, Hasan M, Raman A y Sulaiman N (2009). Density of *Jatropha curcas* seed oil and its methyl esters: Measurement and estimations. *Int Journal Thermophys*, 30:529-541.
- Wanda Chemical. (2013). Henan Wanda Chemical Equipment Co., Ltd. *Wanda Model. 3T/D*. Shanghai.
- Xin J, Yin H, Zheng M (2005). Prediction of solvents extraction; the organochlorine pesticides in soil solubility parameter. *The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry*, 66:249-252.