

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE SEMILLAS DE *Ricinus communis*. (HIGUERILLA) MODIFICADAS
GÉNÉTICAMENTE Y CULTIVADAS EN EL EJE CAFETERO**

IRIS ADRIANA SÁNCHEZ MEDINA

Cód. 1093533629

KARINA HUERTAS GRECO

Cód. 42164880

TRABAJO DE GRADO

Requisito parcial para optar por el título de Químico Industrial

Director

NELSON CONTRERAS CORONEL

QUÍMICO MSc.

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

2012

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE
DE SEMILLAS DE *Ricinus communis*. (HIGUERILLA) MODIFICADAS
GÉNÉTICAMENTE Y CULTIVADAS EN EL EJE CAFETERO**

IRIS ADRIANA SÁNCHEZ MEDINA

Cód. 1093533629

KARINA HUERTAS GRECO

Cód. 42164880

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA

FACULTAD DE TECNOLOGÍA

ESCUELA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL

2012

Nota de aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirnos culminar con éxito nuestra carrera.

A nuestras familias por su incondicional apoyo y a los profesores por los conocimientos brindados durante nuestra etapa universitaria.

A los profesores Nelson Contreras, Gloria E. Guerrero y Melvin Duran por las asesorías brindadas, los consejos y acompañamiento en el desarrollo de esta investigación.

A la profesora María Fanny Ocampo y Wilmar Cardona por el facilitarnos los equipos de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

A nuestros compañeros y amigos por los gratos momentos compartidos y de manera muy especial a Nathaly Villa, Natalia García y Marina Baena.

Al grupo de Oleoquímica por permitirnos desarrollar esta investigación.

Finalmente a la Universidad Tecnológica de Pereira y al Centro de Investigaciones y Extensión.

DEDICATORIA

A Dios, a mis abuelos, a mi padre, a mi madre, a mi hija y a mi esposo.

Iris Adriana Sánchez Medina

A Dios gracias por permitirme culminar satisfactoriamente mi formación profesional y darme siempre la salud, bondad y paciencia para ello.

A mi madre Ana Greco quien siempre con su ejemplo de una mujer luchadora, amorosa y perseverante ha hecho de mí una mujer con principios para enfrentar el mundo.

A mi padre Alfonso Huertas que a pesar de nuestra distancia física siempre he podido contar no solo con su apoyo económico, sino también con su amor y sus sinceras palabras para hacerme más fuerte y no flaquear en el camino de la vida.

A mi familia quienes siempre estuvieron a mi lado para darme una voz de aliento y de cariño; en especial a mi hermano Jair quien siempre dedicó un espacio para hacerme reír y recordarme que la vida siempre viene con altibajos y que siempre hay que superarlos.

A mis profesores formadores en especial Gloria Edith Guerrero, Nelson Contreras, Melvin Duran y Yamal Mustafá quienes me brindaron siempre parte de su tiempo para guiarme en este trabajo y hacer de mi una mujer profesional.

A mis amigos de universidad y de trabajo que no solo me acompañaron en los buenos momentos de mi carrera, sino también en aquellos que momentos de tristeza y desolación... Nathaly Villa, Natalia García, Marina Baena, Ferlley Velez, Natalia Escobar, Lina García, Alejandro Loaiza, Ronald Soto, Manuel Salazar, Alejandro Valencia, Carlos Serna, y los que no logre mencionar aquí solo queda agradecer a Dios por haberlos dejado disponibles en el camino para mí.

Karina Huertas Greco

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE ANEXOS

RESUMEN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1. JUSTIFICACIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
2.1.OBJETIVO GENERAL	5
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. MARCO DE REFERENCIA	6
3.1.ANTECEDENTES.....	6
3.2.MARCO TEÓRICO	10
3.2.1. Los combustibles diésel alternativos.....	10
3.2.2. Breve reseña histórica acerca del biodiesel.....	10
3.2.3. Biodiesel.....	11
3.2.4. Ventajas del biodiesel como combustible alternativo.....	12
3.2.5. Normativa internacional para el uso de biodiesel	13
3.2.6. Producción de biodiesel a nivel mundial	16
3.2.7. Biodiesel en Colombia	18
3.2.8. Normativa colombiana para el uso de biodiesel	20
3.2.9. Obtención de biodiesel.....	23
3.2.10. Reacción de transesterificación.....	24
3.2.11. Tipos de catálisis.....	27
3.2.12. Variables que afectan la reacción de transesterificación.....	35
3.2.13. Materias primas empleadas en la producción de biodiesel	39

3.2.14. Aceite de higuera como materia prima para la obtención de biodiesel	43
3.2.15. Biodiesel a partir de aceite de higuera	48
3.2.16. Propiedades físico-químicas del biodiesel a partir de aceite de higuera.....	49
3.2.17. Caracterización de las semillas empleadas para la obtención de aceite de higuera	50
3.2.18. Caracterización del aceite empleado en la producción de biodiesel	51
3.2.19. Caracterización de los metilésteres (biodiesel)	57
3.2.20. Análisis estadístico.....	65
4. METODOLOGÍA	68
4.1.MUESTRA DE ANÁLISIS	68
4.1.1. Desactivación de la toxina	69
4.1.2. Secado de las semillas	69
4.1.3. Extracción del aceite	69
4.1.4. Limpieza del aceite extraído	70
4.1.5. Acondicionamiento (refinación) del aceite	70
4.1.6. Análisis bromatológico de la torta	72
4.2.ANÁLISIS DE SUELOS	72
4.3.CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	72
4.3.1. Equipos empleados.....	73
4.3.2. Métodos empleados para el análisis de la torta de higuera.....	74
4.4.OBTENCIÓN DEL BIODIESEL	74
4.4.1. Reacción de transesterificación.....	74
4.4.2. Separación del biodiesel y la glicerina.....	75
4.5.PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO	76
4.6.CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO	77
4.6.1. Equipos empleados.....	78
4.6.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de los metilésteres obtenidos por medio de la técnica de Cromatografía de Gases	80
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	82
5.1.ANÁLISIS DE SUELOS	82

5.2.EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE LAS SEMILLAS DE HIGUERILLA	84
5.2.1. Caracterización física	85
5.2.2. Caracterización química.....	89
5.3.OBTENCIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA REFINADO	93
5.4.ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE DE HIGUERILLA CRUDO Y REFINADO	93
5.5.ANÁLISIS BROMATOLÓGICO DE LA TORTA	96
5.6.CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO DEL ACEITE DE SEMILLAS DE HIGUERILLA MODIFICADAS GENÉTICAMENTE	97
5.6.1. Rendimiento de la reacción de transesterificación.....	97
5.6.2. Caracterización física	98
5.6.3. Caracterización química.....	101
6. CONCLUSIONES.....	111
7. RECOMENDACIONES.....	113
8. BIBLIOGRAFÍA.....	114
9. ANEXOS	129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera.	6
Tabla 2. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).	7
Tabla 3. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).	8
Tabla 4. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).	9
Tabla 5. Estándares y especificaciones de biodiesel.	14
Tabla 6. Especificaciones técnicas del biodiesel según normativas ASTM y DIN/ISO.	15
Tabla 7. Producción mundial de biodiesel por países año 2009	18
Tabla 8. Plantas para producción de biodiesel en Colombia.	19
Tabla 9. Normativa Colombiana para biodiesel.	21
Tabla 10. Comparación de los rendimientos en catálisis alcalina, catálisis ácida y metanol supercrítico.	34
Tabla 11. Rendimiento de aceite para las mayores fuentes de aceite no comestible.	41
Tabla 12. Características del aceite de ricino.	44
Tabla 13. Composiciones de ácidos grasos de aceite de ricino y aceite de colza.	45
Tabla 14. Taxonomía de la planta de higuera.	47
Tabla 15. Comparación entre las propiedades del biodiesel de higuera, diésel corriente y mezclas preparadas.	49
Tabla 16. Interpretación del coeficiente de variación.	67
Tabla 17. Caracterización física y química del aceite de higuera.	72
Tabla 18. Equipos utilizados en la caracterización física del aceite de higuera.	73
Tabla 19. Metodología empleada para el análisis de la torta de higuera.	74

Tabla 20. Condiciones de transesterificación empleadas en la obtención de biodiesel de higuera.	75
Tabla 21. Caracterización física y química del biodiesel obtenido.....	78
Tabla 22. Equipos utilizados en la caracterización física del biodiesel de higuera.	79
Tabla 23. Condiciones cromatográficas empleadas para la determinación de los metilésteres de ácidos grasos obtenidos.....	80
Tabla 24. Patrones empleados para las curvas de calibración de los diferentes metilésteres de ácidos grasos.....	81
Tabla 25. Análisis del suelo del cultivo de higuera ubicado en la finca “La Carmelita”, Viterbo, Caldas.....	82
Tabla 26. Porcentaje de rendimiento de la extracción.	84
Tabla 27. Caracterización física del aceite de higuera obtenido por el método Soxhlet ..	86
Tabla 28. Comportamiento de la viscosidad del aceite de higuera en función de la temperatura.....	86
Tabla 29. Caracterización química del aceite de higuera obtenido por el método Soxhlet.	90
Tabla 30. Estabilidad de los aceites de higuera crudo y refinado.	94
Tabla 31. Índice de acidez del aceite refinado después del tratamiento alternativo.	96
Tabla 32. Análisis bromatológico de la torta de higuera.	96
Tabla 33. Porcentaje de rendimiento de la reacción de transesterificación.	97
Tabla 34. Caracterización física del biodiesel de higuera obtenido.....	98
Tabla 35. Caracterización química del biodiesel de higuera obtenido.	101
Tabla 36. Caracterización química del biodiesel de higuera obtenido (continuación)..	102
Tabla 37. Contenido de metales en el biodiesel obtenido a partir de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.....	104
Tabla 38. Analitos identificados en la muestra de metilésteres y sus correspondientes tiempos de retención, separación y factor de capacidad..	108

Tabla 39. Metilésteres presentes en el biodiesel de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.	109
Tabla 40. Perfil de ácidos grasos del biodiesel de higuera obtenido por Quezada 2007.	109
Tabla 41. Coeficiente de correlación para el patrón de 500 ppm.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de aceites minerales.	2
Figura 2. Estructura química del biodiesel.	11
Figura 3. Producción mundial de biodiesel año 2006.	16
Figura 4. Conformación de la Mesa Nacional de Biocombustibles.	20
Figura 5. Ecuación general de la transesterificación de triglicéridos.	25
Figura 6. Ecuación general de hidrólisis.	26
Figura 7. Ecuación general de esterificación.	26
Figura 8. Mecanismo de transesterificación catalizada por base.	28
Figura 9. Mecanismo de transesterificación catalizada por ácido.	31
Figura 10. Sistema de transesterificación con etanol supercrítico.	34
Figura 11. Triglicérido del aceite de ricino.	44
Figura 12. Anatomía de la higuera.	48
Figura 13. Reacción de oxidación de un ácido graso.	53
Figura 14. Reacciones implicadas en la oxidación.	53
Figura 15. Reacción del yodo en los dobles enlaces.	55
Figura 16. Reacciones implicadas en la determinación del índice de yodo.	55
Figura 17. Etapas de la oxidación de lípidos.	57
Figura 18. Viscosímetro de Ostwald.	58
Figura 19. Montaje de copa abierta de Cleveland.	60
Figura 20. Bomba calorimétrica.	61
Figura 21. Láminas patrón para la norma ASTM D130.	62
Figura 22. Esquema de un cromatógrafo de gases.	64
Figura 23. Un detector de ionización de llama característico.	65
Figura 24. Semillas de higuera COLBIO UNO.	68
Figura 25. Cultivo de higuera.	68
Figura 26. Extracción del aceite de higuera.	70
Figura 27. Desgomado del aceite de higuera.	71
Figura 28. Neutralización del aceite de higuera.	71

Figura 29. Reactores empleados para la reacción de transesterificación.	75
Figura 30. Separación del biodiesel y la glicerina.	76
Figura 31. Remoción del exceso de metanol.	76
Figura 32. Lavado del biodiesel.	77
Figura 33. Aceite de semillas de higuera Colbio uno.	84
Figura 34. Comportamiento de la viscosidad del aceite de higuera en función de la temperatura.	87
Figura 35. Comportamiento de la estabilidad del aceite de higuera crudo respecto al índice de peróxido.	94
Figura 36. Comportamiento de la estabilidad del aceite de higuera crudo respecto a la acidez.	95
Figura 37. Lámina de cobre sometida a la prueba de corrosión.	104
Figura 38. Cromatograma del estándar de metilésteres de ácidos grasos empleado.	106
Figura 39. Cromatograma de los metilésteres obtenidos del aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.	106
Figura 40. Cromatograma del biodiesel de higuera empleado para la comparación cualitativa.	107
Figura 41. Curva de calibración del palmitato de metilo (C16:0).	110

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1. Principales propiedades del aceite de higuera.	131
ANEXO 2. Metilésteres del estándar marca Restek, código de catálogo 35078.	132
ANEXO 3. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera.	133
ANEXO 4. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera (continuación).	134
ANEXO 5. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera (continuación).	135

RESUMEN

En este trabajo se presenta una investigación experimental llevada a cabo con el fin de evaluar las características principales del biodiesel de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente como una fuente alternativa para la producción de biocombustible.

Se realizó la caracterización física y química de la materia prima donde se analizaron los parámetros de densidad, índice de refracción, viscosidad cinemática, humedad y materia volátil, los índices de peróxido, acidez, yodo y saponificación. Posteriormente se obtuvo el biodiesel por medio de la reacción de transesterificación del aceite con metanol usando metóxido de sodio como catalizador. Se caracterizó el biodiesel obtenido evaluando sus características físicas tales como, la densidad, índice de refracción, viscosidad cinemática, humedad y materia volátil, punto de ignición, poder calorífico y sus propiedades químicas como los índices de peróxido, acidez y yodo, la corrosión a la lámina de cobre y contenido de metales. Finalmente, se analizaron cualitativa y cuantitativamente los metilésteres obtenidos (biodiesel) por medio de la técnica de Cromatografía de Gases. Todos los resultados de la caracterización fueron comparados con las especificaciones técnicas estipuladas en la Norma Técnica Colombiana NTC 5444 y la ASTM D6751 para biocombustibles, concluyéndose que se obtuvo un biocombustible que cumple con la mayoría de los lineamientos estipulados en dichas normas que puede ayudar a disminuir el impacto ambiental y la dependencia causados por los combustibles fósiles.

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

Investigaciones de la *Association for the Study of Peak Oil and Gas* (ASPO), apuntan a que el descenso en la producción mundial del petróleo tendrá lugar a principios del presente siglo [1]. La industria de biocombustibles presenta enormes oportunidades como consecuencia del aumento de los precios del petróleo y la necesidad de reducir las emisiones de dióxido de carbono. Dada esta situación, los gobiernos de muchos países, incluyendo Colombia, han comenzado a generar regulaciones que incentivan el desarrollo de esta industria [2], los objetivos del gobierno nacional son la producción de dos biocombustibles, principalmente con alcohol carburante a partir de caña de azúcar, yuca, maíz, y remolacha y biodiesel a partir de palma africana, jatropha, e higuierilla [3]. El reto para cualquier país o región consiste en la implementación de procesos de producción basados en materias primas con disponibilidad local. Dichos procesos se deben optimizar con el objetivo de obtener un biocombustible con un costo de producción competitivo, y que además posea una calidad adecuada [4].

La planta *Ricinus communis L.* (higuierilla) de la familia Euphorbiaceae crece de manera silvestre, sin necesidad de cultivo en grandes cantidades en países tropicales y subtropicales [5]; en Colombia, se puede producir en los departamentos del Tolima, Valle del Cauca y Llanos Orientales [6]. En la región del eje cafetero se ha iniciado el cultivo de higuierilla mejoradas genéticamente para adaptar mejor la planta a las condiciones medio ambientales de la región y así obtener una mejora para la producción de campo.

La empresa Colombiana de Biocombustibles de Medellín (Antioquia), lleva ocho años trabajando en el tema de los biocombustibles a partir de jatropha y de higuierilla. Desde hace cuatro años se encuentra realizando estudios de la mano con el Centro de Investigación La Selva y de CORPOICA, con nuevas variedades traídas de Brasil y a las cuales se le están haciendo mejoramientos genéticos para que las semillas y por ende las plantas tengan una mejor adaptación al clima y al suelo de la región donde se va a cultivar. En higuierilla se encontró que la variedad Nordesteña BBC 149 es la mejor debido a que se ha adaptado muy bien a los diferentes pisos térmicos de Colombia. De la mano de CORPOICA, se adelanta un proceso de consecución de semilla seleccionada. En el Centro de investigación Nataima se logró sembrar cinco hectáreas y media, obteniendo un material de muy buena calidad e implementando la comercialización por las grandes ventajas que presenta. De hecho, con este material se van a iniciar unas siembras en Manizales, con el apoyo de la gobernación a los campesinos, suministrándoles la totalidad de la semilla, los

insumos y capacitación durante 6 meses o un año. Se sembraron 30 ó 40 parcelas demostrativas en la compañía de la Utama, la Universidad, la Gobernación y Colombiana de Combustibles con el material de CORPOICA con fin de que Colombia posea sus propias variedades de higuera [7].

En la región del eje cafetero no se tienen suelos aptos para la siembra de la principal fuente de biodiesel en Colombia (palma aceitera), por esta razón se buscan alternativas de siembra de semillas como la *Ricinus communis* L. (higuera) mejorada genéticamente para la obtención del aceite de ricino, debido al conjunto de usos que presenta dicho aceite es de gran interés no solo para la industria oleoquímica, sino también para promover la producción y uso de biocombustible, que en última instancia es una mejora en el bienestar de los ciudadanos, las empresas, la ecología y la sociedad en su conjunto [8].

Teniendo en cuenta que la calidad y el costo de un biocombustible está directamente afectada por la calidad de la materia prima empleada y por el proceso de producción desde el cultivo, ¿Será posible obtener un aceite con las características físicas y químicas adecuadas para la obtención de biodiesel que cumpla con las normas internacionales para su uso como combustible alternativo?

1. JUSTIFICACIÓN

La civilización mundial moderna usa fósiles como combustibles, siendo éste el 90% de la energía utilizada para conservar el estilo de vida humano utilizando combustibles fósiles como hulla, petróleo y gas natural [9]. Los derivados del petróleo son los combustibles básicos en automoción, el precio depende de la extracción cracking del petróleo y de su escasez [10].

La mayoría de las necesidades energéticas del mundo se suplen a través de fuentes petroquímicas, carbón y gases naturales, con excepción de la hidroelectricidad y la energía nuclear, todas estas fuentes son finitas y las tasas de uso actuales las consumirán pronto. El combustible diesel tiene una función esencial en la economía industrial de un país en desarrollo. El crecimiento económico está siempre acompañado por un aumento proporcional en el transporte. La alta demanda de energía en los países industrializados, así como en el sector doméstico, y los problemas de contaminación causados por el uso generalizado de combustibles fósiles hacen cada vez más necesario el desarrollo de las fuentes de energía renovables de duración ilimitada y un menor impacto ambiental que el tradicional [11]. Los pueblos primitivos obtenían energía en la recolección de plantas silvestres y caza de animales salvajes, estas materias primas eran energía renovable por su abundancia [9].

En consecuencia, el mundo se enfrenta a la doble crisis de agotamiento de los combustibles fósiles y la degradación del medio ambiente. La extracción indiscriminada y el consumo de combustibles fósiles han conducido a una reducción en las reservas de petróleo. Esta situación ha llevado a la búsqueda de un combustible alternativo, que no sólo debe ser sostenible, sino también ambientalmente amigable. Para los países en desarrollo, los combustibles de origen biológico, tales como el alcohol, aceites vegetales, biomasa, biogás, combustibles sintéticos, etc., son cada vez más importantes. Estos combustibles se pueden utilizar directamente, mientras que otros necesitan algún tipo de modificación antes de su utilización como sustituto de los combustibles convencionales [12].

El mundo se acerca a una década donde los combustibles fósiles empiezan a tener una curva descendente en cuanto a la cantidad de reservas que tiene el planeta. (Ver Figura 1).

En la figura se observa que el nivel máximo de producción de aceites combustibles se encontrará entre el año 2010 y el año 2020, después de estos años la producción mundial descenderá. Esta disminución originará un alza gradual de los precios debido a que empezará a ser escaso [13].

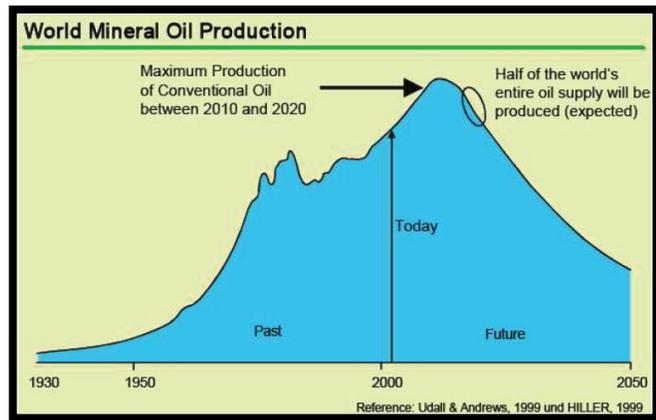


Figura 1. Producción mundial de aceites minerales [13].

Como ya se mencionó, el diesel es ampliamente utilizado en el transporte, la agricultura, los sectores comercial, doméstico, industrial y para la generación de potencia/energía mecánica, y la sustitución de incluso una pequeña fracción del consumo total de combustibles alternativos tendría un impacto significativo en la economía y el medio ambiente [12].

La Unión Europea, especialmente Francia y Alemania, son los mayores productores de biodiesel, con el 88% de la producción mundial, seguida por Estados Unidos con el 8%. La producción global de biodiesel alcanza solo la decima parte de la producción mundial de etanol. En la Unión Europea, la colza es la materia prima principal del biodiesel. En la actualidad pocos países en desarrollo como China, Colombia, India y Tailandia tienen programas considerables de biodiesel [14], en Estados Unidos y en Europa la producción de biodiesel a partir de colza está incrementándose y se están comercializando mezclas con derivados del petróleo. Por ejemplo, la mezcla denominada E20, constituida por 20% de etanol y 80% de petróleo, resulta aplicable en la mayoría de motores de ignición. Actualmente, este tipo de combustible es subsidiado por los gobiernos, pero, en el futuro, con el incremento en los cultivos energéticos y las economías de escala, la reducción de costos puede hacer competitiva su producción [13].

En laboratorios Colombianos y en sus plantas piloto se han realizado varias investigaciones con el fin de obtener biodiesel a partir de diversas materias primas tales como: aceite de palma, aceite de higuera, aceites fritos y subproductos de la industria avícola [4]; en el año 2001 en Colombia se expidió la ley 696, que está articulada a la ley 939 de 2004, en la cual se estimula la producción y comercialización de biodiesel de origen vegetal o animal en motores diesel, en las calidades que establezcan el ministerio de minas y energía, el ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial [3].

En países de Suramérica (Argentina, Brasil, Bolivia y Paraguay) se encuentra concentrada la producción de soja, lo cual representa el 79% del potencial de producción total de biodiesel, seguido por el girasol (17%) y la palma aceitera (4%) [16]; esta última es la materia prima para producir biodiesel en Colombia, no solo por los rendimientos en los procesos de producción frente a otros aceites, sino también por su mayor eficiencia (unidad de energía producida/unidad de energía utilizada), entre otras características [7].

El desarrollo de biocombustibles en Colombia, en especial el de biodiesel, ha involucrado a varios sectores como el agroindustrial, de transporte y de distribución de combustibles. Es así como en el año 2005 se firmó un convenio de cooperación técnica entre ECOPETROL-ICP y Cenipal0ma cuyo objetivo fue “desarrollar conjuntamente esfuerzos para definir la caracterización físico química de las mezclas de aceite de palma y biodiesel con diesel; la evaluación de las mezclas en motores y vehículo de prueba; la realización de las pruebas de larga duración con flotas de vehículo” [17].

De la primera etapa del convenio realizada en laboratorios se demuestra que el biodiesel de palma puro o en mezcla con combustibles diesel presenta un buen comportamiento con el motor y que cuando se utiliza disminuyen apreciablemente las emisiones de material particulado, óxidos de nitrógeno y dióxido de carbono [17].

El biodiesel tiene como ventajas ser el único combustible alternativo que funciona en cualquier motor diesel convencional y sin ser necesaria ninguna modificación, puede ser usado puro o mezclado en cualquier proporción con el combustible diesel de petróleo; el ciclo biológico en la producción y uso del biodiesel reduce aproximadamente en un 80% las emisiones de anhídrido carbónico y casi un 100% las de dióxido de azufre, proporcionando significativas producciones en comparación con el diesel de petróleo, en la emanación de partículas y de monóxido de carbono; diferentes estudios en Estados Unidos han demostrado que el biodiesel reduce en un 90% los riesgos de contraer cáncer, contiene un 11% de oxígeno en peso, no contiene azufre, alarga la vida útil de los motores y posee mejores cualidades lubricantes que el combustible de diesel de petróleo [18]. En Colombia, se viene impulsando la siembra de agrocombustibles, principalmente a partir de dos productos. Uno la caña de azúcar en el Valle geográfico del río Cauca (VGRC) y dos, la palma africana en el Cesar, Meta, Magdalena y Nariño. También se afirma, en diferentes fuentes, que se sembraría uno u otro agro-combustible en Córdoba, Sucre, Santander – en la zona de Barrancabermeja- y Meta. Se plantea que se producirían en el Quindío -a partir de plátano- y en Caldas se promovería la siembra de la Higuera [19].

En el mundo se siembran 1,264 millones de hectáreas de higuera, con una productividad de 902 kg / ha [20]; en Colombia, el departamento de Caldas se ha comprometido a la

siembra de aproximadamente 6000 has en Higuierilla para abastecer una planta que producirá alrededor de 20 millones de litros de aceite por año [21]. El contenido de aceite en la semilla de higuierilla es del 40%, sin embargo, hay variedades mejoradas que rinden hasta el 60% de aceite [20]. Actualmente existen variedades mejoradas tales como la de tipo Baker y la cimarrón, producidas por la Baker Castor oil Company de los Estados Unidos. Estas variedades tienen como ventajas el periodo vegetativo corto que permite realizar dos cosechas en un año; son de altura pequeña en comparación con las plantas silvestres; tienen uniformidad de maduración y la semilla tiene tamaño uniforme y su contenido en aceite es alto (48-52) % [6].

El aceite extraído de *Ricinus communis* L. (higuierilla) por sus características (lubricante, resistente a altas temperaturas, alta viscosidad y densidad), es uno de los más empleados para la novedosa industria oleoquímica [22], que permiten su transformación en varios productos derivados del petróleo como el biodiesel [9].

El aceite que se extrae de las semillas de la *Ricinus Communis* L. se emplea en motores de altas revoluciones, y este mismo aceite refinado se utiliza en la producción de cosméticos y aun en productos medicinales, especialmente para efectos purgativos o para aplicaciones de úlceras o brotes sobre la piel. En la producción industrial, la Higuierilla tiene su utilidad en la elaboración de crayones, empaques, esmaltes, emulsión para pinturas, fertilizantes, espumas, fluido para amortiguadores, fluido hidráulico, fungicidas, germicidas, grasas, hule, insecticidas, lacas, materiales de revestimiento, masilla para vidrios, papel carbón, papel matamoscas, pasta para empaquetaduras, poliéster, pulidores, revestimiento para papel, tintas de impresión, y en la fabricación de velas [9].

La torta o afrecho de higuierilla sirve como abono, debido a su alto contenido de nutrientes, el mismo que supera al afrecho de algodón o al abono fresco de establo. La composición de la torta de higuierilla incluye 1,91% de nitrógeno, 0,28% de fósforo, 3,02% de potasio y 33.8% de proteína cruda. El afrecho de la Ricino se emplea además como fertilizante, especialmente en los cultivos de corto periodo, pues su toxicidad sufre una pérdida dentro de 2 a 3 semanas de la aplicación, considerándose sus propiedades insecticidas [9].

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar biodiesel a partir del aceite de semillas de higuera, *Ricinus communis* L. (familia Euphorbiaceae), modificadas genéticamente, mediante transesterificación alcalina del aceite con un alcohol simple (metanol).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las principales características fisicoquímicas del aceite de higuera para la obtención de biodiesel, tales como densidad, índice de refracción, viscosidad, humedad y materia volátil, índices de acidez, peróxidos, yodo y saponificación.
- Producir biodiesel a partir del aceite de higuera por medio de transesterificación catalizada por álcali.
- Caracterizar física y químicamente el biodiesel obtenido según la legislación colombiana.
- Caracterizar cualitativa y cuantitativamente los metilésteres obtenidos por medio de cromatografía de gases.

3. MARCO DE REFERENCIA

3.1 ANTECEDENTES

Tabla 1. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera.

PAÍS	AÑO	ESTUDIO	RESUMEN
Colombia [23]	2007	El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diésel.	El rendimiento efectivo del motor no se ve afectado con el uso del biodiesel de aceite de higuera. Para mantener la misma potencia en el eje es necesario consumir más biodiesel, sin embargo, este tiene menor poder calorífico, por lo que finalmente la relación entre las energías a la salida y a la entrada es la misma que para el combustible diésel.
Colombia [24]	2010	Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuera y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina.	Se llevó a cabo una investigación experimental con el fin de estudiar y determinar el porcentaje de glicerina en la reacción de transesterificación a partir de aceite de higuera (<i>Ricinus communis L.</i>), usando metanol y NaOH como catalizador, en un reactor <i>batch</i> de 0.5 L obteniéndose como resultado que el biodiesel a partir de aceite de higuera es un combustible que puede mezclarse con el diésel corriente en las proporciones de B5 y B15 como una alternativa viable para el desarrollo sostenible.
Colombia [25]	2010	Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera.	Se concluyó que la temperatura más conveniente para efectuar la reacción de transesterificación en las condiciones establecidas de reacción es la de 50 °C, pues a estos grados se encontró la máxima conversión en metiléster del ácido de mayor presencia en el aceite de higuera (ácido ricinoleico).

Tabla 2. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).

PAÍS	AÑO	ESTUDIO	RESULTADO
Colombia [26]	2011	Transesterificación convencional e <i>in situ</i> de las semillas de higuera para la producción de biodiesel.	La producción de biodiesel a partir de semillas de ricino es factible por medios convencionales y en los procesos <i>in situ</i> . Sin embargo, las conversiones obtenidas por el método convencional son considerablemente más altas que por el proceso <i>in situ</i> . La espectrometría de RMN es una técnica útil para cuantificar las conversiones de los TAG a los ésteres de etilo.
Ecuador [27]	2011	Obtención de biodiesel a partir del aceite de semillas oleaginosas de la provincia de Chimborazo, entre las cuales estaban las semillas silvestres de higuera.	En base al rendimiento obtenido durante la extracción de aceite (por compresión y por arrastre con hexano) las semillas que mejores resultados proporcionaron fueron las semillas de colza (<i>Brassica napus</i>) e higuera (<i>Ricinus communis</i>). Al determinar las características fisicoquímicas de los biodiesel elaborados (B100 de higuera y B100 de colza) se demostró que los valores obtenidos en la investigación se encuentran dentro de los límites establecidos en la Norma ASTM D con excepción del punto de inflamación en el B100 de higuera.
Brasil [28]	2007	Caracterización termoanalítica de biodiesel de aceite de higuera.	La presencia de un mayor contenido de hidroxácidos en el aceite de ricino refleja sus propiedades coligativas, tales como la viscosidad y la densidad. El biodiesel de aceite de ricino tiene un menor costo en comparación con la obtenida a partir de otros aceites vegetales, debido a su solubilidad en alcohol y por lo tanto la reacción de transesterificación puede ocurrir bajo la temperatura ambiente.

Tabla 3. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).

PAÍS	AÑO	ESTUDIO	RESULTADO
Brasil [29]	2010	Transesterificación de aceite de ricino: Efecto del valor ácido y la neutralización del aceite con glicerol.	El rendimiento de los ésteres metílicos obtenidos a partir de aceite de ricino neutralizado fue mayor que el rendimiento obtenido a partir de aceite crudo bajo las mismas condiciones de funcionamiento.
Colombia [30]		Se estudió la cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuera en la obtención de biodiesel.	El mecanismo de reacción para la transesterificación del aceite de higuera con metanol e hidróxido de sodio como catalizador, consta de tres reacciones reversibles consecutivas, de las que puede decirse que: las reacciones directas pueden ser de pseudo-primer o segundo orden dependiendo de la relación molar alcohol/aceite empleada para efectuar un estudio cinético. Las reacciones inversas pueden ser de segundo orden.
Brasil [31]	2010	Propiedades físico-químicas de las mezclas de biodiesel de aceite de cocina residual y biodiesel de aceite de ricino	Las mezclas de combustible diésel N° 2 con un máximo de biodiesel de aceite de cocina usado de 20% o de 35% de aceite de ricino cumplieron con las especificaciones actuales de densidad, viscosidad cinemática y temperatura de destilación T90 para biodiesel en Brasil, Europa y EE.UU.
Brasil [32]	2010	Producción de biodiesel mediante etanolisis de aceites puros de ricino y soya y mezclas de ellos.	La etanolisis de las mezclas de aceites vegetales que contienen hasta 25% en peso de aceite de ricino produjeron biodiesel que se purifica más fácilmente que los obtenidos a partir de aceite de ricino puro y, por lo tanto podrían obtenerse rendimientos del proceso relativamente altos.

Tabla 4. Estudios acerca del biodiesel obtenido a partir de aceite de higuera (continuación).

PAÍS	AÑO	ESTUDIO	RESULTADO
Brasil [33]	2009	Se investigaron las propiedades del biodiesel utilizando diferentes fuentes de biomasa y sus mezclas, entre las cuales estaba el aceite de higuera.	Se observó que el aceite de ricino presentó problemas en la gravedad específica y la viscosidad dentro de los límites europeos. Las mezclas de biodiesel de aceite de ricino con el biodiesel de los otros aceites pueden mejorar estas propiedades con el fin de cumplir con las especificaciones europeas.
Brasil [34]	2008	Transesterificación del aceite de higuera asistida por irradiación de microondas.	Se observó que el SiO ₂ es el mejor apoyo para la alcoholisis ácida, mientras que el Al ₂ O ₃ mostró los mejores resultados para la alcoholisis básica del aceite de higuera. Además los sistemas catalíticos SiO ₂ /50% H ₂ SO ₄ y Al ₂ O ₃ /50% y KOH pueden volverse a utilizar para varios ciclos y el tiempo de reacción puede reducirse de muchas horas a unos pocos minutos usando irradiación de microondas.
Brasil [35]	2010	Optimización de la transesterificación del aceite de ricino con etanol mediante un diseño central compuesto rotatorio (DCCR)	El uso de un DCCR para la optimización de la etanolisis de aceite de ricino utilizando KOH como catalizador resultó ser eficaz en el estudio de la influencia de diferentes variables en este proceso. Las tres variables, relación aceite:etanol, contenido de KOH y tiempo de reacción tienen influencia significativa en el rendimiento de la conversión en ésteres.
Iran [36]	2010	Se realizó un estudio cinético y la optimización de parámetros en la reacción de transesterificación del aceite de ricino.	El mejor rendimiento en la reacción se obtuvo con metilato de potasio como catalizador. Los datos experimentales se ajustaron a la correlación cinética de pseudo-primer orden que se supuso. El biodiesel de aceite de ricino puede usarse en su forma pura (B100), pero el motor puede requerir ciertas modificaciones para evitar problemas de mantenimiento y de rendimiento dado que el número de cetano del biodiesel producido no está dentro del rango de la norma ASTM correspondiente.

3.2 MARCO TEÓRICO

3.2.1 Los combustibles diesel alternativos

Dentro de los biocombustibles se encuentran los biocarburantes, término que agrupa al conjunto de combustibles líquidos de origen vegetal que provienen de las distintas reacciones físico-químicas que ha sufrido la materia orgánica. Los biocarburantes se pueden dividir en dos grupos básicos. Por una parte, se encuentran los bioalcoholes, que provienen de la fermentación alcohólica de cultivos vegetales ricos en azúcares y, por otra, los bioaceites, derivados de diversos tipos de especies oleaginosas, así como también de la transformación de los aceites vegetales usados. La ventaja de estos tipos de combustibles radica en su origen. Proviene de material de forraje vegetal, al cual se le ha extraído parte del dióxido de carbono que se podría liberar en la atmósfera. Por eso, su utilización como combustibles no implica un aumento neto de dióxido de carbono a la atmósfera, de manera que contribuye a minimizar el efecto de los gases invernadero [37].

Entre los biocombustibles se pueden incluir al bioetanol, biodiesel, biometanol, y muchos otros. Los dos productos más desarrollados y empleados de esta clase de combustibles son, el bioetanol y el biodiesel [38].

Los combustibles alternativos deben ser de fácil acceso, amigables con el medio ambiente y competitivos tecnoeconómicamente [12].

3.2.2 Breve reseña histórica acerca del biodiesel

La transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites no es un proceso nuevo. Los científicos E. Duffy y J. Patrick la llevaron a cabo en 1853. La vida para el motor diesel comenzó en 1893 cuando el famoso inventor alemán Rudolf Diesel publicó un artículo titulado *“La teoría y construcción de un motor térmico racional”*. Lo que el papel describió como un motor revolucionario en el cual el aire sería comprimido por un pistón a una muy alta presión causando así una alta temperatura. Rudolf Diesel diseñó el motor diesel original para funcionar con aceite vegetal. El Dr. Rudolf utilizó aceite de cacahuate como combustible en uno de sus motores en la exposición de París de 1900. Debido a las altas temperaturas creadas, el motor era capaz de funcionar con una variedad de aceites vegetales incluyendo el de cáñamo y el de cacahuate. En la Exposición Universal de 1911 en París, el Dr. R. Diesel operó su motor con aceite de cacahuate y declaró *“El motor diesel puede ser alimentado con aceites vegetales y ayudará considerablemente en el desarrollo*

de la agricultura de los países que lo utilicen”. Uno de los primeros usos del aceite vegetal transesterificado fue impulsando los vehículos pesados en Sudáfrica antes de la Segunda Guerra Mundial. El nombre “biodiesel” ha sido dado al aceite vegetal transesterificado para describir su uso como un combustible diesel [39].

Las recientes preocupaciones por el medio ambiente han provocado un resurgimiento de este combustible en todo el mundo.

Las plantas para la producción de biodiesel son construidas por varias compañías en Europa principalmente en Austria, Bélgica, Francia, Alemania, Dinamarca e Italia, entre otros [40].

3.2.3 Biodiesel



Figura 2. Estructura química del biodiesel.

El Biodiesel es un combustible producido a partir de materias de base renovables para motores diesel, el cual puede ser producido de materias primas agrícolas (aceites vegetales y/o grasas animales). Posee las mismas propiedades del combustible diesel empleado como combustible para automóviles, camiones, buses y puede ser mezclado en cualquier proporción con el diesel obtenido de la refinación del petróleo. Por ejemplo, B20 significa una mezcla con 20% de biodiesel y 80% de diesel de petróleo y es la mezcla más utilizada en nuestros días. Con cantidades inferiores a 5% de biodiesel, la mezcla es considerada como aditivo y la mezcla puede ser hecha con petrodiesel #1 (keroseno) o #2 (diesel con bajo nivel de azufre) [37, 41].

La American Standards for Testing and Materials, ASTM, lo define como “Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales

como aceites vegetales y que se emplean en los motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción” [37].

Químicamente, biodiesel se refiere a los monoésteres alquílicos de cadena larga de ácidos grasos derivados de fuentes de lípidos renovables. Biodiesel es el nombre para una variedad de combustible oxigenado basado en un éster de fuentes biológicas renovables [39].

El biodiesel se encuentra registrado como combustible y como aditivo para combustibles en la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Environment Protection Agency, EPA) en los Estados Unidos [41].

3.2.4 Ventajas del biodiesel como combustible alternativo

El biodiesel presenta determinadas ventajas como un combustible alternativo. Entre las principales ventajas se encuentran las siguientes:

- Es el único combustible alternativo en cumplir con los requisitos de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), bajo la sección 211(b) del “Clean Air Act”.
- El biodiesel es un recurso renovable, biodegradable y no tóxico.
- El biodiesel funciona en cualquier motor diesel convencional, no requiere ninguna modificación. Puede almacenarse puro o en mezcla, igual que el diesel. Puede almacenarse en cualquier lugar donde el petrodiesel se guarda, excepto en tanques de concreto; en elevados niveles de mezcla, produce el deterioro de materiales de goma y poliuretano. Por su poder de solvente, el biodiesel produce la limpieza de los tanques usados por el diesel de petróleo. El combustible debe ser almacenado en un ambiente limpio, seco y oscuro, debiendo obviar temperaturas extremas. Por otra parte no requiere mayores cambios en las estaciones expendedoras.
- El biodiesel puede usarse puro o mezclarse en cualquier proporción con el combustible diesel de petróleo. La mezcla más común es de 20% de biodiesel con 80% diesel de petróleo, denominado "B20".
- El ciclo biológico en la producción y uso de biodiesel reduce aproximadamente en 80% las emisiones de anhídrido carbónico, y casi 100% las de dióxido de azufre. La combustión de biodiesel disminuye en 90% la cantidad de hidrocarburos totales no quemados, y entre 75-90% en los hidrocarburos aromáticos. Además proporciona significativas reducciones en la emanación de partículas y de monóxido de carbono. Proporciona un leve incremento en óxidos de nitrógeno dependiendo del tipo motor. Distintos estudios en EE.UU. han demostrado que el biodiesel reduce en 90% los riesgos de contraer cáncer.

- En el balance final no hay aumento de emisiones de dióxido de carbono, ya que las reducidas emisiones en comparación con el petrodiesel, se compensan con la absorción de CO₂ por parte de los cultivos oleaginosos.
- El biodiesel contiene 11% de oxígeno en peso y no contiene azufre. El uso del biodiesel puede extender la vida útil de motores porque posee mejores cualidades lubricantes que el combustible de diesel fósil, mientras el consumo, encendido, rendimiento y torque del motor se mantienen prácticamente en sus valores normales.
- El biodiesel es biodegradable en solución acuosa, el 95% desaparece en 28 días y tiene un punto de inflamación de 150°C que se compara muy favorablemente al diesel de petróleo cuyo valor es de 50° C.
- El biodiesel se produce a partir de cultivos que abundan en nuestro país, como es la palma africana.
- El biodiesel es un combustible probado satisfactoriamente en más de 15 millones de km en los Estados Unidos y por más de 20 años en Europa.
- Los olores desagradables de la combustión del diesel del petróleo, son remplazados por el aroma de las palomitas de maíz o papas fritas que se producen con el biodiesel.
- La Oficina del Presupuesto del Congreso y el Departamento de Defensa, el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, junto con otros organismos han determinado que el biodiesel es la opción más económica de combustible alternativo que reúne todos los requisitos del Acta de Política Energética.
- Desarrollo local y regional: Mejora la cohesión económica y social y posibilita la creación de puestos de trabajo.
- Revitalización de áreas rurales.
- Puede contribuir a reducir la dependencia de combustible fósil del país.
- Puede contribuir a la reducción de importaciones de diesel [37, 38, 40].

3.2.5 Normativa internacional para el uso de biodiesel

Los países que utilizan el biodiesel, han dictado sus propias normas. En la tabla 5 se comparan los estándares de diferentes países [42].

Tabla 5. Estándares y especificaciones de biodiesel [42].

	Austria	Alemania	Italia	Francia	Europea	USA	Argentina
Norma	ONORM C 1191	DIN V 51606	CUNA	Journal officiel	EN 14214	ASTM D-6751	IRAM 6515
Fecha	Enero/96	Sept. 97	Abril/93	Sep. 97	2003	Dic/01	Oct/01
Densidad 15 °C g/cm ³	0.85-0.89	0.875-0.9	0.86-0.90	-	0.86-0.90	-	0.86-0.9
20 °C	-	-	-	-			
Viscosidad 20 °C cSt	-	-	-	-			
40 °C	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	-	3.5-5.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Punto ignición °C	≥100	≥100	≥100	-	≥120	≥100	
POFF verano °C	≤0	≤0	≤0	-		-	
Invierno	≤-15	≤-20	≤-15	-		-	
PE verano °C	-	-	-	-		-	
Invierno	-	-	-	-		-	
Azufre total %P	≤0.02	≤0.01	≤0.01	-	10 mg/kg	≤0.05	10 mg/kg
CC 100% %P	≤0.05	-	-	-		≤0.05	
10% res. Destilado	-	≤0.3	≤0.5	-	≤0.3		≤0.3
Ceniza sulfat %P	≤0.02	≤0.03	-	-	≤0.02	≤0.02	≤0.02
Cenizas %P	-	≤0.01	-	-		-	
Agua mg/kg	-	≤300	≤700	≤200	≤500	≤0.05%	≤500
Impureza total mg/kg		≤20	-	-	≤24	-	≤24
Corrosión-Cu 3h/50°C	-	1	-	-	1	<N° 3	1
Número Cetano	≥48	≥49	-	≥49	≥51	≥40	≥50
N° Neutralización mg KOH/g	≤0.80	≤0.50	≤0.50	≤1	≤0.50	≤0.80	≤0.50
Estabilidad Oxidación 110°C h	-	-	-	-	6		6
Metanol %P	≤0.20	≤0.30	≤0.20	≤0.10	≤0.20	-	≤0.20
N° Saponificación mg KOH/g	-	-	≥170	-			
Contenido Esteres %P	-	-	≥98	≥96.5	≥96.5	-	≥96.5
Triglicérido %P	-	≤0.10	≤0.10	-	≤0.20	-	≤0.20
Diglicérido %P	-	≤0.10	≤0.20	-	≤0.20	-	≤0.20
Monoglicérido %P	-	≤0.80	≤0.80	≤0.80	≤0.80	-	≤0.80
Glicerina combinada %P	-	-	-	-			

En la tabla 6 se adjunta la especificación técnica del biodiesel en la que se indican los límites, así como los métodos de ensayo según las normativas ASTM y DIN/ISO [43].

Tabla 6. Especificaciones técnicas del biodiesel según normativas ASTM y DIN/ISO [43].

Propiedad	Método de ensayo	Método de ensayo	Unidades	Límites
	Estados Unidos	Internacional	Propiedades específicas del combustible	
Densidad @ 15°C	ASTM D1298	DIN/ISO 3675	g/cm ³	0.86-0.90
Viscosidad @ 40°C	ASTM D445	DIN/ISO 3104	mm ² /s	4.0-6.0
Punto de inflamación	ASTM D93	DIN/ISO 22719	°C	100 min
Obstrucción de filtros en frío -Verano - Invierno	ASTM D4539	DIN EN 116	°C	0 6 por debajo de ambiente
Punto de fluidez -Verano - Invierno	ASTM D97	ISO 3016	°C	-9 máx. -20 máx.
Contenido de sulfuro	ASTM D2622	ISO 8754	% peso	0.01 máx.
Destilación -10% Evaporación -90% Evaporación	ASTM D1160	ISO 340	°C	Determinar 345
Residuo de carbono, Conradson (CCR)	ASTM D189	DIN/ISO 10370	% peso	0.5 máx.
Número de cetano	ASTM D613	ISO 5165		45 min
Contenido de cenizas	ASTM D482	DIN 51575 ISO 6245	mg/kg	0.02 máx.
Contenido de agua	ASTM D1796	DIN 51777-1 ISO 3733	g/cm ³	500 máx.
Material particulado	DIN 51419	DIN 51419		15
Corrosión al cobre	ASTM D130	DIN/ISO 2160		No. 1
Estabilidad a la oxidación	ASTM D2274	IP 306 mod.	mg/100 mL	15 máx.
Esterificación			% volumen	98.0 min
Valor ácido	ASTM D664	DIN 51558	mg NaOH/g	0.5 máx.
Contenido de metanol	Método GC	DIN 51608	% peso	0.2 máx.
Monoglicéridos	Método GC	DIN 51609	% peso	0.8 máx.
Diglicéridos	Método GC	DIN 51609	% peso	0.2 máx.
Triglicéridos	Método GC	DIN 51609	% peso	0.2 máx.
Glicerina libre	Método GC	DIN 51609	% peso	0.02 máx.
Glicerina total	Método GC	DIN 51609	% peso	1.2 máx.
Número de yoduro	DIN 53241 o IP 84/81	DIN 53241 O IP 84/81	cg I ₂ /g	110 máx.
Contenido de fósforo	DGF C-VI4	DIN 51440-1	mg/kg	0.2

3.2.6 Producción de biodiesel a nivel mundial

El mercado de biocombustibles hoy en día es aún muy reducido dentro de la matriz energética global, representando el 1.7 % del consumo mundial, pudiendo incrementarse hasta alcanzar 20 puntos porcentuales en el 2020.

Al ser un mercado en pleno proceso de conformación y dada la vertiginosidad de su crecimiento se puede augurar un crecimiento exponencial, como producto no solo de aquellas demandas auto-impuestas por los Estados en sus marcos normativos (leyes), sino también, por la necesidad de alimentar de energías verdes a distintos mercados internacionales [44].

La figura 3 muestra la progresión que ha tenido en el mundo la producción de biodiesel. Esta tendencia al crecimiento constante muestra la bondad del mercado del biodiesel, donde las leyes de protección ambiental en los países industrializados están generando una alta demanda de este tipo de productos [45].

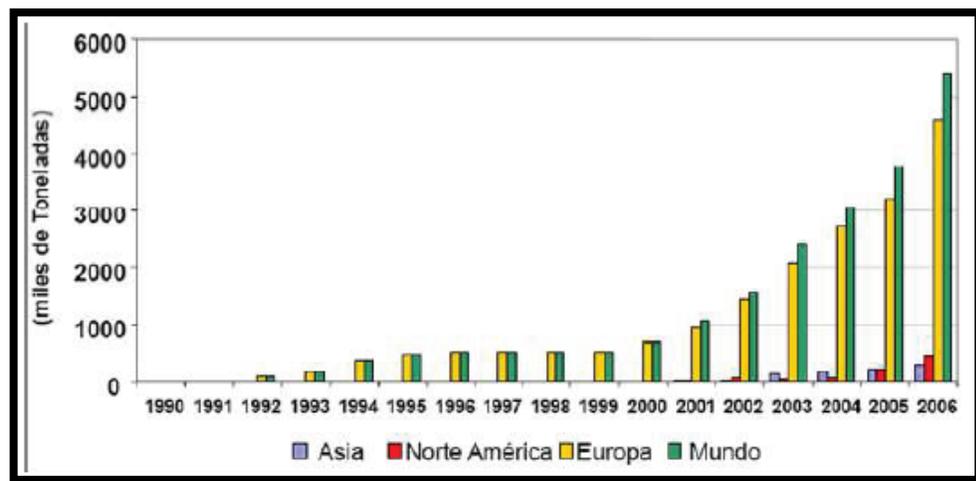


Figura 3. Producción mundial de biodiesel año 2006 [13].

El principal productor de biodiesel en el mundo es Alemania con más del 50% de la producción (ver tabla 13). Esto se debe principalmente a que Alemania junto a Francia fueron los primeros países que ingresaron en su legislación el uso de biodiesel como combustible para disminuir la dependencia del petróleo y el impacto sobre el ambiente. En Suramérica el más importante productor es Brasil con 70 millones de litros en el año 2005. Colombia aún no aparece reportada en las estadísticas mundiales, debido quizás a que el uso de biodiesel como oxigenante del diesel sólo empezó a regir a partir del 1 de enero de 2008 [45].

Reportes del año 2007 ubican a la Unión Europea con una producción de 5713 millones de litros y a Alemania como el primer productor con una producción de 2890 millones de litros. Estados Unidos reportó una producción de 925 millones de litros que fue duplicada durante el año 2007 llegando a 1816 millones de litros [45].

Alemania, del mayor productor de biodiesel del mundo, redujo su producción en 2009, esta vez en un 10% comparado con el 2008, llegando a un total de 2,5 millones de toneladas. Francia continúa siendo uno de los mercados más eficientes del mundo en términos de biodiesel, con un mercado sólido y uno de los índices de producción más altos del mundo. Su producción creció un 8% a casi dos millones de toneladas y subió de tercer a segundo productor del mundo, quitándole el espacio de #2 a los EEUU, quien lo mantenía desde el 2006. Brasil continuó como cuarto productor con 1,4 millones de toneladas en 2009 y subió al tercer puesto mundial en 2010, reflejando el crecimiento sólido del mercado nacional de biodiesel en ese país. La Argentina mantuvo el quinto puesto del mundo en 2009 y subió al cuarto lugar en 2010. La producción nacional subió un 31% a 1,2 millones de toneladas en 2009 y ya son miembros del “club de los millonarios”, países que producen más de un millón de toneladas por año de biodiesel [46].

El biodiesel en América, tiene por lo menos de 45 a 50 años de antigüedad. El producto se produjo experimentalmente en el laboratorio de la Universidad de Uruguay en la década del 60. Años más tarde, se inició su producción con diferentes tipos de oleaginosas y su empleo masivo fue ganando interés en Argentina, Estados Unidos, Brasil y Colombia.

En países de Europa, como Francia, Alemania, Italia España, Suecia y Austria, la tecnología biodiesel ha tenido más años de uso que en América. El producto biodiesel se ha utilizado en mezclas con petrodiesel o puro. Esta práctica ha sido así mayormente en el sector de transporte con vehículos livianos y pesados para mejorar la combustión y reducir el impacto a la salud y el ambiente del diesel. En países del suroeste asiático, donde se encuentran los mayores productores mundiales de la palma aceitosa al igual que en Colombia, productor número uno en América, el empleo de la tecnología biodiesel ha ido en incremento. Las razones principales han sido económicas y el interés de los gobiernos de estos países el estabilizar recursos energéticos en diferentes sectores productivos [47].

A continuación se presenta la producción mundial de biodiesel por países para el año 2009 [46]:

Tabla 7. Producción mundial de biodiesel por países año 2009 [46].

País	Millones de litros
Alemania	2.539
Francia	1.959
Estados Unidos	1.682
Brasil	1.415
Argentina	1.255
España	859
Italia	737
Malasia	540
Bélgica	416
Polonia	332

3.2.7 Biodiesel en Colombia

La producción de biodiesel en Colombia todavía no supera la etapa de planta piloto [48].

En Colombia apenas se están comenzando a dar los primeros pasos en la definición de políticas claras de energía que supongan el aprovechamiento de combustibles renovables de origen vegetal y el uso de combustibles híbridos (mezcla de combustibles de origen vegetal con hidrocarburos-etanol carburante) [49].

El mercado internacional de biocombustibles se ha convertido en una excelente oportunidad de mercado para los países productores como Colombia. No obstante, los países importadores están buscando certificar los procesos de producción, identificando los siguientes aspectos: medio ambiente, emisiones de Gases Efecto Invernadero (GEI), Biodiversidad, consumo humano vs. Aplicaciones locales de la biomasa, desarrollo regional y bienestar social.

Actualmente, el país cuenta con 50.000 hectáreas para la producción de etanol y 70.000 hectáreas para la producción de biodiesel, equivalente al 4% en área cultivada del objetivo a 10 años

Así mismo, el país produce actualmente 6.000 barriles día de etanol, equivalentes al 4% del objetivo a 10 años y producirá 6.500 barriles día de biodiesel en marzo del 2008, equivalentes al 2,7% del objetivo a 10 años [50].

Las perspectivas de producción de biodiesel en el país atraen la atención de muchos inversionistas nacionales y del mundo. Se estima que para el año 2020 se deberán producir alrededor de 2.271,45 Ton/día de la mezcla B10 y 4.542,89 Ton/día de B20 (con biodiesel

de cualquier fuente que cumpla especificaciones técnicas establecidas por la ley) para cubrir las necesidades energéticas del país. La demanda actual y futura de biodiesel es muy alta lo que hace muy atractivo este mercado. Además si se toma en cuenta las exenciones arancelarias expedidas por el gobierno, los posibles inversionistas tendrían otra razón más para iniciar la construcción de plantas productoras de biodiesel que satisfagan las necesidades del mercado.

En Colombia se produjeron 321.000 Ton/año de biodiesel hasta marzo del año 2008. Dicha cantidad cubrió el 57% de la demanda de biodiesel para una mezcla B10 en ese mismo año. Si se toma el año 2010 donde la mezcla B20 empezó a utilizarse, la misma producción de biodiesel solo cubrió el 27% de la demanda. Del total de los proyectos nombrados en la tabla 8, solo dos no están integrados con el sector palmicultor [51, 52].

Tabla 8. Plantas para producción de biodiesel en Colombia [51, 52].

Proyecto	Región	Ton/año	Fecha producción
Oleoflores S.A.	Norte	50000	Julio 2007
Odin Energy Santa Marta Corp.		36000	Octubre 2007
Biocomb. Sostenibles del Caribe S.A.		100000	Enero 2008
Biocatilla S.A.	Oriental	35000	Enero 2008
Bio D S.A.		100000	Marzo 2008
Aceites Manuelita S.A.		100000	Noviembre 2008
Ecodiesel Colom. S.A.	Centro	100000	Diciembre 2008
Diesel de Colombia S.A.	Occidental	100000	2009
Biocosta S.A.	Norte	100000	2009
Total		721000	2010

En Colombia se han realizado varias investigaciones a nivel de laboratorio y planta piloto, con el fin de obtener biodiesel a partir de diversas materias primas, tales como aceite de palma, aceite de higuera, aceites residuales de frituras y subproductos de la industria pecuaria (residuos de origen bovino). De la misma forma, se han desarrollado estudios que evalúan los efectos de las variables que imperan en el proceso de transesterificación. Dichos procesos se deben optimizar con el objetivo de obtener biocombustibles que tengan costos de producción competitivos, y que además posean la calidad adecuada. La clave de la economía de producción del biodiesel, se encuentra en las materias primas utilizadas, ya que éstas representan la mayor parte del costo total de su producción, además de competir

con la industria alimenticia, gran crítica que se le ha hecho a materias primas tales como la palma (principalmente), maíz, caña, soya entre otras, que se utilizan como insumos para este fin [53].

3.2.8 Normativa colombiana para el uso de biodiesel

La reglamentación del Gobierno Nacional Colombiano estableció que a partir del 1 de enero de 2008 se debió empezar a comercializar el biodiesel en la mayoría del territorio colombiano. Por lo anterior, ha sido necesario crear una reglamentación que establezca los niveles y especificaciones de calidad, tanto para las materias primas como para la mezcla final. Así que el Gobierno Nacional creó en 2003 la "Mesa Nacional de Biocombustibles" (ver figura 4), en la cual se delegó a ICONTEC la función de desarrollar las Normas Técnicas Colombianas concernientes a los biocombustibles [54, 55].

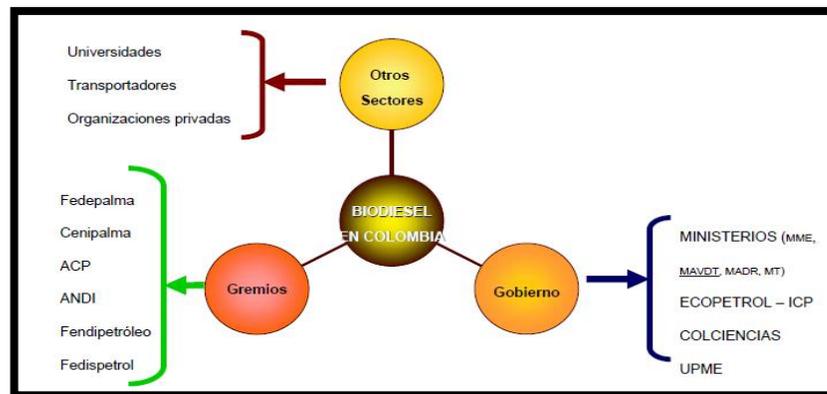


Figura 4. Conformación de la Mesa Nacional de Biocombustibles [56].

La Norma Técnica Colombiana (NTC 5444) para biodiesel está acorde con los estándares internacionales de calidad (ver tabla 9) [57].

Tabla 9. Normativa Colombiana para biodiesel [57].

Propiedades	Unidad	ASTM 6751	EN 14214	NTC 5444
Densidad (15°C)	g/mL	-----	0.860-0.900	0.860-0.900
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	1.9-6.0	3.5-5.0	1.9-6.0
Número de cetano	Cetanos	min 47	min 51	min 47
Punto de chispa	°C	min 130	min 120	min. 120
Punto de fluidez	°C	Reportar	Depende de la Región	Reportar
Estabilidad a la oxidación	Horas	Min 3	min. 6	min. 6
Estabilidad térmica	% Refelett.	N.R	N.R	min. 70
Índice de yodo	g yodo/100 g	N.R	máx. 120	máx. 120
Corrosión lámina de cobre	N/A	1	1	1
Número ácido	mg KOH/g	0.8 máx.	0.5 máx.	máx. 0.5
Contenido de agua	mg/kg	500 máx.	500 máx.	500 máx.
Contenido de fósforo	mg/kg	máx. 10	máx.10	máx. 10
Contenido de metanol o etanol	% masa	0.2	0.2	
Contenido de glicerina libre/total	% masa	0.02/0.24	0.02/0.25	0.02/0.25
Contenido de éster	% masa	96.5	96.5	96.5
Contenido de Na + K	mg/kg	máx. 5	máx. 5	máx. 5
Contenido de Ca + Mg	mg/kg	máx. 5	máx. 5	máx. 5

3.2.8.1 Marco legal

- **Ley 939 de 2004:** estimula la producción y comercialización de biocombustibles de origen vegetal o animal para uso en Motores diesel y establece que el biocombustible de origen vegetal o animal para uso en motores diesel de producción nacional que se destine a la mezcla con ACPM estará exento del impuesto a las ventas y del impuesto global al ACPM.

- **Artículo 1º.** Considerase exenta la renta líquida generada por el aprovechamiento de nuevos cultivos de tardío rendimiento en cacao, caucho, palma de aceite, cítricos, y frutales, los cuales serán determinados por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. La vigencia de la exención se aplicará dentro de los diez (10) años siguientes a la promulgación de la presente ley.
- **Artículo 2º.** La exención descrita en el artículo anterior será para la palma de aceite, cacao, caucho, cítricos y demás frutales por un término de diez (10) años contados a partir del inicio de la producción.
- **Decreto 3492 de 2007:** establece que para efectos fiscales las mezclas de diesel de origen fósil (ACPM) con los biocombustibles de origen vegetal o animal, para uso en motores diesel de que trata la ley 939 de 2004, no se considerará como proceso industrial o de producción.
- **Decreto 2594 de 2007:** por medio del mismo se reglamentó el artículo 10 de la ley 1133/07 y establece un fondo de capital de riesgo cuyos recursos no formarán parte de FINAGRO y cuyo objeto será apoyar iniciativas productivas, entre ellas los proyectos de biocombustibles.
- **Decreto 2629 de 2007:** por medio del cual se dictan disposiciones para promover el uso de biocombustibles en el país, así como medidas aplicables a los vehículos y demás artefactos a motor que utilicen combustibles para su funcionamiento.
- **Decreto 4051 de 2007:** por medio del cual se dictan los requisitos del área de Zonas Francas Permanente; los requisitos para la declaratoria de existencia de una Zona Franca Especial y reconocimiento del Usuario Industrial; entre otros.
- **Decreto 383 de 2007:** Se establecen estímulos para la implementación de zonas francas para proyectos agroindustriales en materia de biocombustibles – Tasa de renta diferencial y beneficios en materia de exenciones de aranceles en bienes de capital – proyectos con potencial exportador). Renta de 15% (vs. 37.5%) a proyectos cuya inversión sea superior a 75.000 smmlv (US\$32.500 millones) o generen 500 empleos.
- **Resolución 182158 de 2007:** por el cual se modifica parcialmente la resolución 181780 de 2005, en relación con la estructura de precios del ACPM mezclado con biocombustibles para uso en motores diesel.
- **Resolución 182142 de 2007:** por el cual se expiden normas para el registro de productos y/o importadores de biocombustibles para uso en motores diesel y se establecen otras disposiciones en relación con su mezcla con el ACPM de origen fósil.
- **Resolución 182087 de 2007:** por la cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión.

- **Resolución 181660 de 2007:** la cual autoriza la realización de la prueba industrial en la Costa Atlántica para uso de las mezclas de biocombustibles con ACPM de origen fósil.
- **Resolución 181661 de 2007:** la cual modifica la resolución 181109/07 sobre tarifa de transporte de biocombustibles para uso en motores diesel.
- **Resolución 180158 de 2007:** por la cual se determinan los combustibles limpios de conformidad con lo consagrado en Parágrafo del artículo 1° de la ley 1083 de 2006.
- **Resolución 180212 de 2007:** Se definió una banda de precios que toma el mayor valor entre los costos de oportunidad de las materias ha utilizar en la producción del Biodiesel y el costo de oportunidad del ACPM de origen fósil, además de la garantía en la recuperación de las inversiones en ambos casos (Factor de producción eficiente).
- **Resolución 180782 de 2007:** modifica los criterios de calidad de los combustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión.
- **Resolución 1289 de 2005:** por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 de 1995, en el sentido de regular los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión [50, 58, 59].

3.2.8.1.1 Otras medidas en curso para el biodiesel

- Desarrollo de pruebas con diferentes tipos de mezclas (Caracterización de mezclas, pruebas en laboratorio, banco y ruta: Julio 2005 – Diciembre 2008).
- Reglamento de productores de biodiesel (Octubre de 2007)
- Reglamentación de logística (Diciembre de 2007).
- Normas motores para uso de biodiesel en mezclas superiores al 5%. Entraría en el año 2010 (10%) y en 2012 (20%). – Decreto 2629 del 10 de julio de 2007.
- Modificación Decreto Ley que establece restricciones a la importación de Metanol por el puerto los puertos del país (Julio – Diciembre 2007)
- Establecimiento de un Fondo de Compensación para el manejo de excedentes en el mercado interno [58].

3.2.9 Obtención de biodiesel

El uso directo de aceites vegetales en motores que requieren combustible es problemático dado que los aceites provenientes de plantas contienen generalmente ácidos grasos libres,

esteroles, fosfolípidos, agua, odorantes y otras impurezas. Otras desventajas son su alta viscosidad (alrededor de 11-17 veces mayor que el combustible diesel), baja volatilidad, que provoca la formación de depósitos en el inyector de combustible de los motores diesel debido a la combustión incompleta. Para superar estos problemas, el aceite requiere una ligera modificación química [11, 39].

3.2.10 Reacción de transesterificación

La transesterificación o alcoholisis es el desplazamiento de alcohol a partir de un éster por otro alcohol en un proceso similar a la hidrólisis, excepto que se utiliza alcohol en lugar de agua [11].

La aparición de la transesterificación se remonta a 1846, cuando Rochieder describe la preparación de glicerol a través de etanólisis de aceite de ricino [60].

El biodiesel puede ser producido por la transesterificación de los aceites con alcoholes de cadena corta, tales como metanol, o por la esterificación de ácidos grasos libres (AGL). La reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador adecuado tal como álcali o ácido y el glicerol es el único subproducto producido. El biodiesel resultante es bastante similar al combustible diesel convencional en sus características principales. [11,61].

Aunque hay muchas maneras y procedimientos para convertir el aceite vegetal en un combustible como el diesel, se encontró que el proceso de transesterificación es el proceso de modificación del aceite más viable. Actualmente la forma más común de producir biodiesel es transesterificar los triacilgliceroles de los aceites vegetales o animales, con un alcohol en presencia de un catalizador alcalino o ácido [39].

La transesterificación de aceites vegetales con un alcohol simple ha sido durante mucho tiempo el método preferido para la producción de biodiesel. En general hay dos métodos de transesterificación. Un método simple usa un catalizador y el otro es sin un catalizador. [12].

3.2.10.1 Reacciones químicas básicas

Los aceites vegetales comunes o grasas animales son ésteres saturados e insaturados de ácidos monocarboxílicos con el alcohol trihídrico glicerol. Estos ésteres son llamados triglicéridos, los cuales pueden reaccionar con alcohol en presencia de un catalizador, proceso conocido como transesterificación [62].

Normalmente, hay cinco tipos principales de cadenas en los aceites vegetales y animales: palmítico, esteárico, oleico, linoléico y linolénico. Cuando el triglicérido es convertido por etapas a diglicérido, monoglicérido, y finalmente a glicerol, una mol de éster graso es liberada en cada paso. Por lo general el metanol es el alcohol preferido para la producción de biodiesel debido a su bajo costo. Si el metanol se utiliza en este proceso la reacción se llama metanólisis. La transesterificación es una reacción reversible y procede esencialmente mediante la mezcla de reactivos. Sin embargo, la presencia de un catalizador (un ácido o una base fuertes) acelera la conversión (ver figura 5) [11,62].

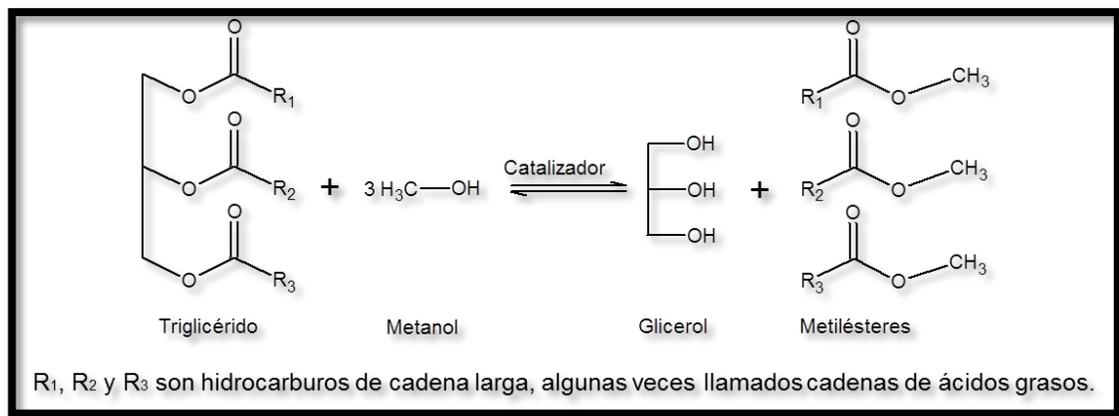


Figura 5. Ecuación general de la transesterificación de triglicéridos [11].

El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y finalmente de monoglicéridos a glicerol, produciendo una molécula de éster de metilo por mol de glicérido en cada paso.

Como se ha visto, la transesterificación es una reacción de equilibrio en la que se requiere un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la derecha. Afortunadamente, la constante de equilibrio favorece la formación de ésteres metílicos de manera que sólo una relación molar de 5:1 de metanol:triglicéridos es suficiente para obtener un rendimiento de 95-98% de éster [12].

Los aceites y grasas vegetales pueden contener pequeñas cantidades de agua y ácidos grasos libres (AGL). Para una transesterificación catalizada por álcali, el catalizador alcalino que se utiliza reacciona con los ácidos grasos libres para formar jabón [62].

Esta reacción es indeseable porque el jabón reduce el rendimiento del biodiesel e inhibe la separación de los ésteres de la glicerina. Además se une con el catalizador lo que significa que será necesario más catalizador y por lo tanto, el proceso implicará un costo más alto. El agua originada a partir de los aceites y grasas o formada durante la reacción de saponificación, retarda la reacción de transesterificación a través de la reacción de hidrólisis. Se pueden hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos y formar más AGL. La reacción de hidrólisis se muestra en la figura 6 [62].

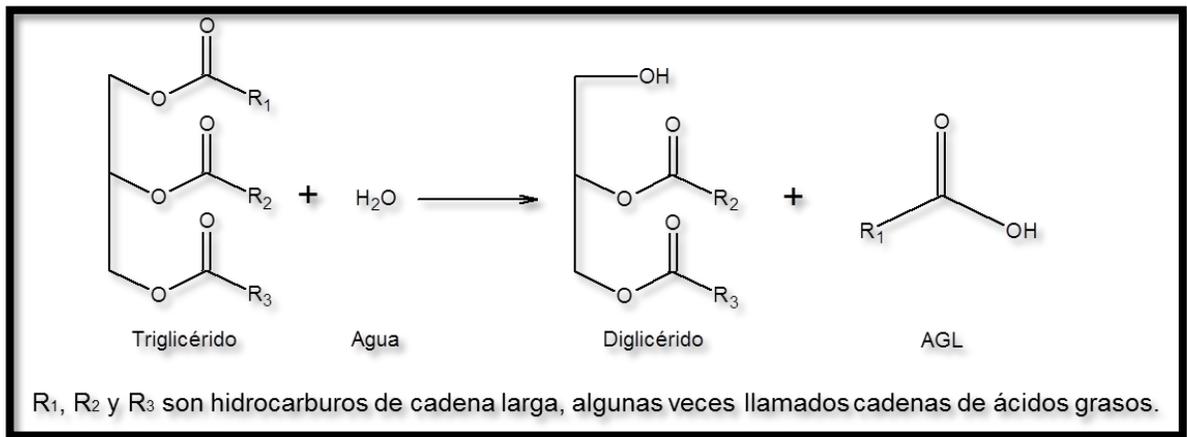


Figura 6. Ecuación general de hidrólisis [62].

Sin embargo, los AGL pueden reaccionar con el alcohol para formar éster (biodiesel) por una reacción de esterificación catalizada por ácido. Esta reacción es muy útil para el manejo de aceites o grasas con alto contenido de AGL, como se muestra en la figura 7 [62].

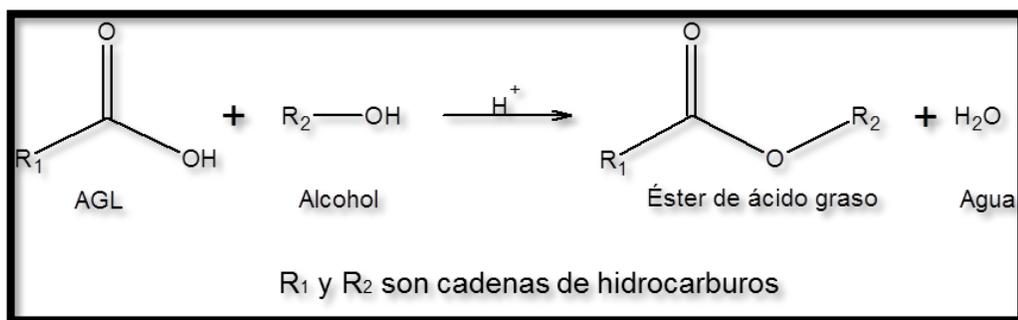


Figura 7. Ecuación general de esterificación [62].

Normalmente, el catalizador de esta reacción es el ácido sulfúrico concentrado o el ácido sulfónico. Estos catalizadores dan rendimientos muy altos en ésteres de alquilo, pero estas reacciones son lentas, requieren temperaturas típicas por encima de 100 °C y más de tres horas de reacción para completar la conversión. Debido a la lenta velocidad de reacción y la alta relación molar de metanol que es requerida, la esterificación catalizada por ácido no ha ganado tanta atención como la transesterificación catalizada por álcali [11, 62].

3.2.11 Tipos de catálisis

Existen diferentes procesos de transesterificación que se pueden aplicar para sintetizar biodiesel:

- Transesterificación catalizada por base [63].
- Transesterificación catalizada por ácido [63].
- Transesterificación catalizada por enzimas [63].
- Transesterificación supercrítica con alcohol [63].

3.2.11.1 Transesterificación catalizada por base

El proceso de transesterificación se cataliza por alcóxidos de metales alcalinos y los hidróxidos tanto como con los carbonatos de sodio o potasio. Los catalizadores alcalinos muestran un alto rendimiento para la obtención de aceites vegetales con una alta calidad, pero se plantea una cuestión a menudo, es decir, los aceites contienen cantidades significativas de ácidos grasos libres (AGL) que no pueden ser convertidos en biodiesel sino en una gran cantidad de jabón. Los triglicéridos son fácilmente transesterificados en presencia de un catalizador alcalino a presión atmosférica y a una temperatura aproximadamente de 60-70 °C con un exceso de metanol. A menudo requieren al menos varias horas para asegurar que la reacción de transesterificación catalizada por álcali (NaOH o KOH) sea completa. Además la eliminación de estos catalizadores es técnicamente difícil y lleva un costo extra para el producto final.

Los alcóxidos de metales alcalinos (como CH_3ONa para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que dan rendimientos muy altos (> 98%) en cortos tiempos de reacción (30 min), incluso si se aplican a bajas concentraciones molares (0.5% mol). Los hidróxidos de metales alcalinos (KOH y NaOH) son más baratos que los alcóxidos de

metales, pero menos activos. Sin embargo, son una buena alternativa ya que pueden dar las mismas conversiones elevadas de aceites vegetales sólo con el aumento de la concentración del catalizador a 1 o 2% mol.

Lo bueno de este proceso de transesterificación es que alguna parte del metanol se puede recuperar y que la glicerina (que se utiliza en productos farmacéuticos y otras aplicaciones) es también un subproducto. En este proceso, la glicerina tiene que ser eliminada para asegurar que no se convierta en formaldehído o acetaldehído cuando se quema, ya que supone un riesgo para la salud. [64].

El mecanismo de transesterificación con catalizador básico se muestra en la figura 8. El primer paso (1) describe la reacción de la base con el alcohol, produciendo un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del TAG genera un intermediario tetrahédrico (2), a partir del cual, el éster alquílico y el correspondiente anión del diglicérido son formados (3). Este último desprotona el catalizador, regenerándose así las especies reactivas (4). El catalizador está ahora disponible para reaccionar con una segunda molécula de alcohol, empezando otro ciclo catalítico. Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por la misma vía, en ésteres alquílicos y glicerol [65].

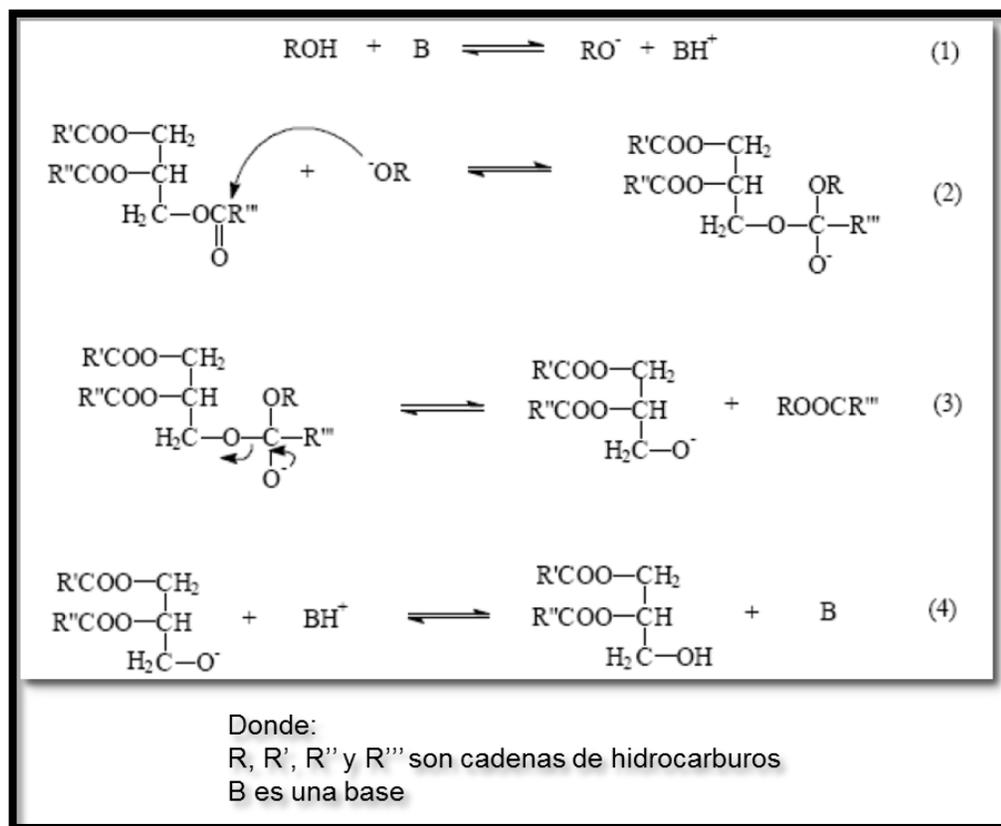


Figura 8. Mecanismo de transesterificación catalizada por base [66].

3.2.11.1.1 Catalizadores básicos homogéneos

Son muchos y variados los catalizadores heterogéneos con los que diversos autores intentaron la transesterificación de aceites vegetales. Principalmente se probaron óxidos, carbonatos, hidróxidos, metóxidos, y fosfatos de metales como potasio, calcio, hierro, bario, zinc y magnesio. Otros trabajos incluyen sólidos bimetálicos Sn-Ni, resinas de intercambio, zeolitas y compuestos órgano-metálicos.

Las ventajas de un proceso con catalizadores heterogéneos, adicional a las altas velocidades de reacción, se deben a las características frecuentes del catalizador heterogéneo: insolubilidad en el medio de reacción, larga vida de duración, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación. El carácter heterogéneo conduce a una disminución en el número de etapas en el proceso de transesterificación, reduce la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla post-reacción. Al final de la reacción, cuando se emplea un catalizador sólido, el producto se encuentra libre de

catalizador y no se requiere agua de lavado, facilitando la operación de separación y purificación del producto y el catalizador, este último con la posibilidad de reutilizarse [67].

Varios investigadores [67, 68, 69], han realizado estudios para evaluar la actividad catalítica del hidróxido de bario y óxido de calcio en la reacción de transesterificación, encontrando que presentan menor actividad que los catalizadores homogéneos usados industrialmente debido a su menor carácter básico y a los problemas difusionales característicos de los catalizadores heterogéneos, sin embargo, se encontró que por catálisis heterogénea si se pueden obtener ésteres metílicos del aceite de palma, con conversiones superiores al 80%.

3.2.11.1.2 Catalizadores básicos heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos incluyen enzimas, silicatos de titanio, compuestos metálicos alcalinotérreos, resinas de intercambio aniónico y guanadinas heterogenizadas en polímeros orgánicos [64].

A pesar de que los procesos con catalizadores homogéneos para la producción de biodiesel son relativamente rápidos y muestran altas conversiones con reacciones secundarias mínimas, todavía no tienen un costo muy competitivo con el diesel de petróleo. Por ejemplo, los catalizadores básicos utilizados en el proceso, generalmente KOH y NaOH, son neutralizados con ácido fosfórico después de la reacción, y las sales resultantes constituyen grandes cantidades de desechos químicos no deseados. Las otras desventajas incluyen que (1) el catalizador no puede ser recuperado y debe ser neutralizado al final de la reacción, (2) hay un uso limitado de metodologías de procesamiento continuo y (3) los procesos son muy sensibles a la presencia de agua y ácidos grasos libres y, en consecuencia se necesita una materia prima de alta calidad (aceites vegetales refinados) para evitar reacciones secundarias no deseadas (hidrólisis y saponificación) o pasos adicionales de reacción para convertir primero y/o eliminar los ácidos grasos libres [63].

La síntesis de biodiesel usando catalizadores sólidos en lugar de catalizadores homogéneos potencialmente podría conducir a costos de producción más bajos, permitiendo la reutilización del catalizador y las oportunidades para operar en un proceso continuo de lecho fijo. Los óxidos de metal, tales como MgO, CeO₂, La₂O₃ y ZnO se han utilizado como catalizadores de base sólida para la transesterificación de glicerol con cantidades estequiométricas de estearato de metilo en ausencia de solvente. Estos catalizadores son activos, pero la selectividad a mono- di- y triésteres es similar a la obtenida mediante el uso de catalizadores básicos homogéneos [63].

3.2.11.2 Transesterificación catalizada por ácido

La reacción de transesterificación también puede ser catalizada por ácidos de Bronsted, preferiblemente ácido sulfónico y ácido sulfúrico, pero las tasas de reacción son bajas y requieren temperaturas relativamente altas para obtener altos rendimientos en los productos. De acuerdo con el mecanismo de reacción que se muestra en la figura 9 la protonación del grupo carbonilo del éster forma un carbocatión (II), el cual, después del ataque nucleofílico del alcohol, produce un intermediario tetrahédrico (III), que elimina el glicerol, formándose un nuevo éster (IV) y regenerándose el catalizador H^+ . De acuerdo a este mecanismo, ácidos carboxílicos pueden formarse por la reacción del carbocatión (II) con agua presente en la mezcla. Lo anterior, sugiere que el proceso de catálisis ácida debe desarrollarse en ausencia de agua, para evitar reacciones competitivas (no deseadas) y bajos rendimientos de ésteres alquílicos [63, 65].

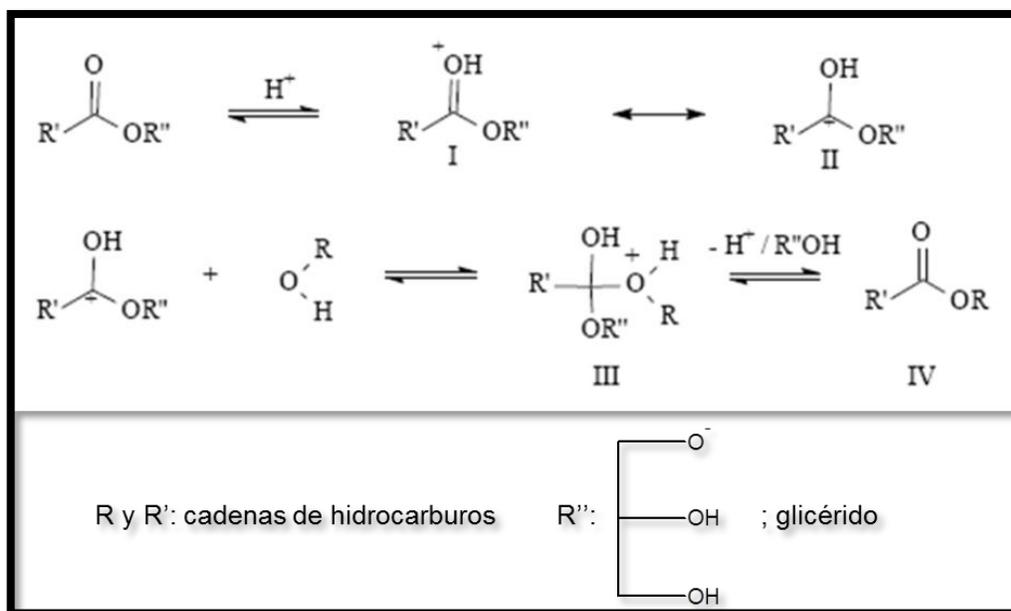


Figura 9. Mecanismo de transesterificación catalizada por ácido [66].

3.2.11.2.1 Catalizadores ácidos homogéneos

Los catalizadores ácidos empleados más comunes son H_2SO_4 y HCl . Freedman et al. [70] mostraron que la metanólisis de aceite de soya, en presencia de 1% en moles de H_2SO_4 con una proporción molar de alcohol/aceite de 30:1 a $65^\circ C$, tarda 50 horas para alcanzar la

conversión completa del aceite vegetal (>99%), mientras que la butanólisis (a 117 °C) y la etanólisis (a 78 °C), usando las mismas cantidades de catalizador y alcohol, tomaron 3 y 18 horas respectivamente. Al-Widyan et al. [71] trabajaron en la transesterificación de aceite de palma usado bajo varias condiciones diferentes como concentraciones de HCl, H₂SO₄ y exceso de etanol. Llegaron a la conclusión de que a altas concentraciones de catalizador (1.5 a 2.25 M) el biodiesel con una gravedad específica más baja se produce en tiempos de reacción más cortos. En su trabajo, la variación de la gravedad específica del producto final con el tiempo fue usada como un indicador de la efectividad y la integridad del proceso de conversión. Los valores más bajos de gravedad específica fueron interpretados para indicar que más de la glicerina pesada fue removida, lo que a su vez, significa una reacción más completa. El H₂SO₄ ofreció mejores niveles de conversión que el HCl a una concentración de 2.25 M.

3.2.11.2 Catalizadores ácidos heterogéneos

El uso de una resina sulfónica de intercambio iónico comercial fue reportada para la producción de biodiesel. La metanólisis de aceite de soya fue comparada usando Amberlyst-15 con ácido sulfúrico como catalizador, con la resina de intercambio catiónico se encontró que se presenta mejor actividad que con los catalizadores homogéneos. La metanólisis de aceite de soya se llevó a cabo usando diferentes ácidos sólidos como alúmina-zirconia tungstenada (WZA por sus siglas en inglés), óxido de estaño sulfatado (STO por sus siglas en inglés) alúmina-zirconia sulfatada (SZA por sus siglas en inglés), en 50 de las cuales el catalizador WZA fue el más efectivo, alcanzando conversiones >90 % a temperaturas superiores a 250 °C después de 20 horas. Las resinas Amberlyst-15, SZ, Nafion NR50, y WZ mostraron actividades razonablemente buenas a temperaturas moderadas de 60 °C, lo que indica que éstas son alternativas adecuadas a los sistemas homogéneos los cuales pueden superar los inconvenientes de la corrosión y la manipulación de ácidos líquidos de minerales. La transesterificación también se llevó a cabo en una simple TG (trioleína) con etanol utilizando diversas resinas de intercambio iónico como un catalizador heterogéneo. Las resinas de intercambio aniónico con una menor densidad de reticulación y un menor tamaño de partícula dieron unas altas tasas de velocidad de reacción y conversión.

Otra ventaja de las resinas es que podrían ser recicladas en la transesterificación por lotes sin ninguna pérdida en la actividad catalítica. Las resinas de intercambio aniónico exhibieron mucho más altas actividades catalíticas que sus homólogas de intercambio catiónico [63].

Kaita et al. [72] sintetizaron catalizadores de fosfato de aluminio con varias relaciones molares de Al/P y usaron los materiales resultantes para la transesterificación de aceite de nuez con metanol. Según los autores, estos catalizadores fueron térmicamente estables con buena reactividad y selectividad a metilésteres; sin embargo, sus aplicaciones aún requieren altas temperaturas (200 °C) y altas relaciones molares de metanol y aceite (60:1).

3.2.11.3 Transesterificación catalizada por enzimas

Aunque los procesos de transesterificación catalizados por enzimas no están todavía desarrollados comercialmente, los nuevos resultados se han reportado en los últimos artículos y patentes. Los aspectos comunes de estos estudios implican la optimización de las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, pH, tipo de microorganismo que genera la enzima, etc.) con el fin de establecer las características apropiadas para una aplicación industrial. Sin embargo, el rendimiento de la reacción, así como los tiempos de reacción son todavía desfavorables en comparación con los de los sistemas catalizados por una base. Las enzimas lipasas también pueden catalizar la metanolisis de triglicéridos. Los resultados más prometedores se han obtenido por Fukuda et al. Usando lipasa de *Candida antártica* inmovilizada (Novozym 435) [73]. Shimada et al. [63] encontraron que la Novozym 435 fue inactivada por agitación en una mezcla que contenía más de 1.5 meq de metanol a aceite. Por encima de esta concentración, el metanol está presente en forma de pequeñas gotas en la fase de aceite. Se cree que estas gotas causan la desactivación de la enzima. Por lo tanto, se añadió metanol paso a paso; después de la adición del tercer equivalente de metanol, la conversión a metilésteres fue casi completa.

El proceso de transesterificación es catalizado por lipasas producidas por microorganismos tales como: *Candida antártica*, *Candida rugosa*, *Pseudomonas cepacia*, lipasa inmovilizada (*Lyposyme RMIM*), *Pseudomonas sp.* y *Rhizomucor miehei* [64]. Se investigó la alcoholisis enzimática de aceite de soja con metanol y etanol usando una lipasa inmovilizada comercial (*Lipozyme RMIM*). En ese estudio, las mejores condiciones se obtuvieron en un sistema libre de disolvente con una relación molar de etanol/aceite de 3.0, una temperatura de 50 °C, y una concentración de enzima de 7.0 % (p/p). Se obtuvo un rendimiento de 60% después de 1 h de reacción. En otro estudio, Shah and Gupta [80] obtuvieron un alto rendimiento (98%) usando lipasa de *P. cepacia* inmolizada en zeolita a 50 °C en presencia de 4-5% (p/p) de agua en 8 horas [64].

3.2.11.4 Transesterificación supercrítica no catalítica

La transesterificación de los triglicéridos con metanol supercrítico (MSC), etanol, propanol y butanol ha demostrado ser el proceso más prometedor. La figura 10 muestra el sistema de transesterificación supercrítica con etanol. Recientemente, Saka y Kusdiana [75] han desarrollado un método libre de catalizador para la producción de combustible biodiesel mediante el empleo de metanol supercrítico. El tratamiento supercrítico a 350 °C, 43 MPa y 240 s con una relación molar de 42 en metanol es la condición óptima para la transesterificación de aceite de colza a combustible biodiesel. La gran ventaja de este método es que los ácidos grasos libres presentes en el aceite pueden ser esterificados simultáneamente en el disolvente supercrítico [63].

Demirbas [76] investigó los cambios en el porcentaje de rendimiento de ésteres de metilo con el método de metanol supercrítico con una relación molar de 4:1. La temperatura y la presión críticas del metanol fueron 512.4 K y 8.0 MPa, respectivamente. En ese estudio, se concluyó que el aumento de la temperatura de reacción, especialmente temperaturas supercríticas, tenía una influencia favorable sobre la conversión del éster.

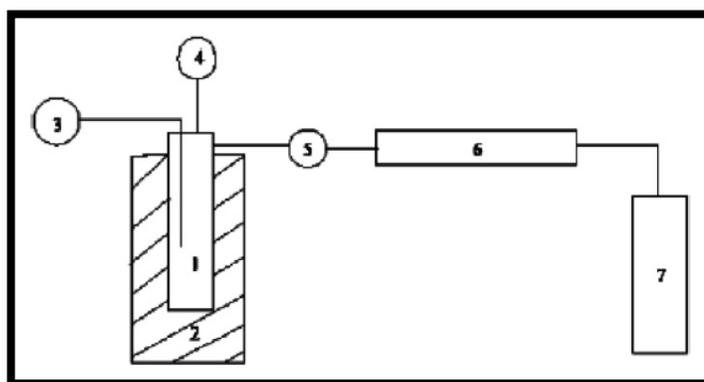


Figura 10. Sistema de transesterificación con etanol supercrítico. 1. Autoclave, 2. Horno eléctrico, 3. Pantalla de control de temperatura, 4. Pantalla de control de presión, 5. Válvula de salida del producto, 6. Condensador, 7. Vaso colector de producto [64].

En la siguiente tabla se muestra una comparación de los rendimientos de metilésteres empleando diferentes tipos de catálisis.

Tabla 10. Comparación de los rendimientos en catálisis alcalina, catálisis ácida y metanol supercrítico [64].

Materia prima	Contenido de AGL (%p)	Contenido de agua (%p)	Rendimiento de metilésteres (%p)		
			Catálisis alcalina	Catálisis ácida	Metanol supercrítico
Aceite de colza	2.0	0.02	97.0	98.4	98.5
Aceite de palma	5.3	2.1	94.4	97.8	98.9
Aceite de fritura	5.6	0.2	94.1	97.8	96.9
Aceite de palma residual	>20.0	>61.0	-	-	95.8

Este nuevo proceso de metanol supercrítico requiere un tiempo de reacción más corto y un proceso de purificación más simple debido a la ausencia de catalizador disuelto. Por supuesto en este método se requieren altas temperaturas y presiones (y por lo tanto costos de energía) y también requiere un estudio diagnóstico caro debido a la disolución del subproducto glicerol en el metanol bajo estas condiciones de reacción [63].

3.2.12 Variables que afectan la reacción de Transesterificación

Las variables más importantes que afectan el rendimiento del éster de metilo durante la reacción de transesterificación son:

- Presencia de ácidos grasos libres
- Contenido de agua
- Relación molar de alcohol/aceite
- Tipo de alcohol
- El catalizador
- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción
- Intensidad de mezcla
- Pureza de los reactivos [12,39, 64].

3.2.12.1 Efecto de los ácidos grasos libres y la humedad

Los ácidos grasos libres (AGL) y el contenido de humedad son parámetros clave para la determinación de la viabilidad del proceso de transesterificación de aceite vegetal. En la

transesterificación, los AGL y el agua siempre producen efectos negativos, ya que la presencia de AGL y agua son las causas de formación de jabón, consumen el catalizador y reducen la efectividad del mismo, dificultad en la separación de glicerol y la prevención de la purificación del biodiesel crudo, todo lo que resulta en una conversión baja. En los métodos catalizados, la presencia de agua tiene efectos negativos en el rendimiento de metilésteres. En la transesterificación catalizada por ácido, los ácidos grasos se pueden formar mediante la reacción del carbocatión II con el agua en la mezcla de reacción. Estos AGL reaccionan con el catalizador alcalino para producir jabones que inhiben la separación del biodiesel, la glicerina y el agua de lavado. Para llevar la reacción catalizada por base hasta la culminación; se necesita un valor de AGL más bajo que 3% [64, 77].

La presencia de agua tiene un mayor efecto negativo en la transesterificación que la de los AGL porque cuando el agua está presente, especialmente a temperaturas elevadas, se pueden hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos y formar un AGL. Sin embargo, la presencia de agua a temperaturas medias conduce a la formación excesiva de jabón. Cuando un catalizador alcalino tal como el hidróxido de sodio o potasio está presente, el AGL va a reaccionar para formar un producto saponificado. La formación de productos saponificados de ácidos grasos saturados tiende a compactarse a temperatura ambiente y la mezcla de reacción puede gelificarse y formar una sustancia semisólida que es muy difícil de recuperar [64, 77].

Ma et al. [78] investigaron la transesterificación de sebo vacuno catalizada por hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de AGL y agua. Estos autores informaron que el contenido de agua y AGL en el sebo de vaca tenían que mantenerse por debajo de 0.06% en peso y 0.5% en peso, respectivamente.

Demirbas [79] informó que incluso una pequeña cantidad de agua (0.1%) en la reacción de transesterificación reduciría la conversión de éster de metilo de aceite vegetal.

En el proceso de transesterificación, el aceite vegetal debe tener un índice de acidez menor que uno y todos los reactivos deben ser sustancialmente anhidros. Si el valor de ácido es mayor que uno, más NaOH o KOH debe ser suministrado para neutralizar los AGL. El agua puede provocar la formación de espuma y jabón. Los jabones resultantes pueden inducir un aumento en la viscosidad, la formación de geles y espumas, y hacer difícil la separación de glicerol [39].

3.2.12.2 Efecto de la relación molar y el tipo de alcohol

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

La formación catalizada por una base de etilésteres es difícil en comparación con la formación de ésteres de metilo. Específicamente, la formación de una emulsión estable durante la etanólisis es un problema. El metanol y el etanol no son miscibles con los triglicéridos a temperatura ambiente, y las mezclas de reacción son usualmente agitadas mecánicamente para mejorar la transferencia de masa. Durante el curso de la reacción, usualmente se forman emulsiones. En el caso de la metanólisis, estas emulsiones rápida y fácilmente se descomponen para formar una capa inferior rica en glicerol y una capa superior rica en éster metílico. En la etanólisis, estas emulsiones son más estables y complican severamente la separación y purificación de los ésteres. Las emulsiones son causadas en parte por la formación de los intermediarios monoglicéridos y diglicéridos, los cuales tienen grupos polares hidroxilo y cadenas de hidrocarburos no polares. Estos intermediarios son agentes fuertemente activos. En el proceso de alcoholólisis, el catalizador, hidróxido de sodio o de potasio se disuelve en la fase polar de alcohol, en la que los triglicéridos deben transferirse con el fin de reaccionar. La reacción es inicialmente de transferencia de masa controlada y no se ajusta a una cinética homogénea esperada. Cuando la concentración de estos compuestos intermediarios alcanza un nivel crítico, se forman las emulsiones. El mayor grupo no polar del etanol, en relación con el metanol, se supone que es el factor crítico en la estabilización de las emulsiones. Sin embargo, las concentraciones de mono- y di-glicéridos son muy bajas, por lo cual las emulsiones se vuelven inestables. Esto enfatiza la necesidad de que la reacción sea lo más completa posible, reduciendo las concentraciones de mono- y di-glicéridos [11].

3.2.12.3 Efecto del tipo de catalizador y la concentración

Los catalizadores utilizados para la transesterificación de triglicéridos se clasifican como ácidos, alcalinos, catalizadores enzimáticos o heterogéneos, entre los cuales los

catalizadores alcalinos como el hidróxido de sodio, el metóxido de sodio, el hidróxido de potasio, el metóxido de potasio son los más eficaces. Si el aceite tiene un alto contenido de ácidos grasos libres y agua, la transesterificación catalizada por ácido es la adecuada. Los ácidos pueden ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico o ácido sulfónico. El metóxido de sodio causa la formación de varios subproductos, principalmente sales de sodio, que han de ser tratados como residuos. Además, con este catalizador es necesario un aceite de alta calidad [11].

En el proceso de metanólisis alcalina, se han usado como catalizadores principalmente el hidróxido de sodio o de potasio, en concentraciones de 0.4 a 2.0% p/p de aceite. Los aceites crudos y refinados con 1% de hidróxido de sodio o de potasio como catalizador resultaron en una conversión exitosa. La metanólisis de aceite de soya con 1% de hidróxido de potasio como catalizador ha dado los mejores rendimientos y viscosidades de los ésteres [80].

Los catalizadores alcalinos se prefieren en los procesos industriales porque son menos corrosivos para el equipo industrial. Se ha encontrado que una concentración en el rango de 0.5-1.0% (p/p) se obtienen rendimientos del 94-99% en la conversión de aceites vegetales y un aumento en la concentración del catalizador no afecta la conversión pero añade costos extra porque el catalizador necesita ser eliminado de la mezcla de reacción después de que se complete la reacción [12].

Se estudió la transesterificación de aceite vegetal usado catalizada por ácido. La reacción se realizó con cuatro concentraciones diferentes de catalizador, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.25 M de HCl en presencia de un 100% de exceso de alcohol y los resultados fueron comparados con H₂SO₄ 2.25 M y se observó una disminución en la viscosidad. La actividad catalítica del H₂SO₄ fue superior en el intervalo de 1.5-2.5 M [81].

3.2.12.4 Efecto de la temperatura y el tiempo de reacción

La literatura ha revelado que la velocidad de reacción está fuertemente influenciada por la temperatura de reacción. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo cerca del punto de ebullición del metanol (60-70 °C) a presión atmosférica durante un tiempo dado. Tales condiciones suaves de reacción requieren la eliminación de los ácidos grasos libres del aceite mediante refinado o pretratamiento. Por lo tanto, el aceite desgomado y de desodorizado se utiliza como material de alimentación. El pretratamiento no es necesario si la reacción se lleva a cabo bajo alta presión (9000 kPa) y a alta temperatura (240 °C), donde la esterificación y transesterificación simultáneas tendrán lugar con un rendimiento máximo en un rango de temperaturas desde 60 hasta 80 °C en una relación molar de 6:1 [12].

La tasa de conversión aumenta con el tiempo de reacción. Freedman et al. [82] transesterificaron aceites de cacahuate, semillas de algodón, girasol y soya bajo las condiciones de relación molar de metanol-aceite de 6:1, 0.5% de metóxido de sodio como catalizador y 60 °C. Un rendimiento aproximado de 80% fue observado después de 1 minuto para los aceites de soya y girasol. Después de 1 hora, la conversión fue casi la misma para los cuatro aceites (93-98%). Ma et al. [83] estudiaron el efecto del tiempo de reacción en la transesterificación de sebo de buey con metanol. La reacción fue muy lenta durante el primer minuto debido a la mezcla y dispersión del metanol en el sebo de buey. De uno a 5 minutos la reacción procede muy rápidamente. La producción de metilésteres de sebo de buey alcanzó su valor máximo alrededor de 15 minutos.

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas, dependiendo del aceite usado. Para la transesterificación de aceite refinado con metanol (6:1) y 1% de NaOH, la reacción se estudió con tres temperaturas diferentes. Después de 0.1 horas, el rendimiento del éster fue de 94, 87 y 64% para 60, 45 y 32 °C, respectivamente. Después de 1 hora, la formación del éster fue idéntica para los ensayos a 60 y 45 °C y sólo ligeramente más baja para el ensayo a 32 °C. La temperatura es una influencia clara en la velocidad de reacción y en el rendimiento de los ésteres [11].

3.2.12.5 Intensidad de mezclado

Se ha observado que durante la reacción de transesterificación, los reactivos inicialmente forman un sistema líquido de dos fases. Se ha encontrado que el efecto de la mezcla juega un papel significativo en la lenta velocidad de reacción. Como la separación de las fases cesa, la mezcla se vuelve insignificante. El efecto del mezclado en la cinética del proceso de transesterificación constituye la base para el aumento de la escala y el diseño del proceso [12].

3.2.12.6 Pureza de los reactivos

Las impurezas en el aceite afectan considerablemente el nivel de conversión. Se ha reportado que se ha obtenido aproximadamente el 65-84% de conversión en ésteres utilizando aceites vegetales crudos en comparación con el 94-97% de rendimiento con aceites refinados bajo las mismas condiciones de reacción. Se ha encontrado que los ácidos grasos libres interfieren con el catalizador. Este problema puede ser resuelto si la reacción se lleva a cabo bajo condiciones de alta temperatura y presión [12].

3.2.13 Materias primas empleadas en la producción de biodiesel

El aceite vegetal es uno de los combustibles renovables. Los aceites vegetales se han vuelto más atractivos recientemente debido a sus beneficios ambientales y el hecho de que éstos están hechos a partir de recursos renovables. Los aceites vegetales son una fuente renovable y potencialmente inagotable de energía con un contenido de energía similar al del combustible diesel.

Una variedad de biolípidos se pueden utilizar para producir biodiesel. Estos son:

- Aceite vegetal virgen; los aceites de colza y soya son los más comúnmente utilizados, aunque otros cultivos como la mostaza, el aceite de palma, girasol, cáñamo e incluso el de prometedoras algas.
- Aceite vegetal usado.
- Grasas animales de distintas calidades
- Aceites de semillas oleaginosas alternativas: *Brassica carinata*, *Camelina sativa*, *Pogonum*, *Jatropha curcas*, *Ricinus communis*, etc.
- Aceites de semillas oleaginosas modificadas genéticamente: aceite de girasol de alto oleico,
- Aceites vegetales de final de campaña: aceite de oliva de alta acidez.
- Microalgas [37, 40, 45, 84, 85].

Hay más de 350 cultivos oleaginosos identificados, entre los que sólo los aceites de soya, palma, girasol, cártamo, semilla de algodón, semilla de colza y cacahuete son considerados como posibles combustibles alternativos para motores diesel [85].

Las materias primas para la producción de biodiesel varían según el lugar, de acuerdo al clima y disponibilidad. Generalmente, los aceites y grasas más abundantes en una determinada región, son las materias primas más comunes. Así, los aceites de colza y girasol son los principalmente utilizados para la producción de biodiesel en Europa, el aceite de palma predomina en los países tropicales y el aceite de colza junto con las grasas animales son los más comunes en los Estados Unidos. Sin embargo, incluso combinando estas materias primas no basta para remplazar completamente el volumen de petrodiesel convencional. Por lo tanto, la búsqueda de materias primas alternativas para la producción de biodiesel ha ido ganando importancia [53].

3.2.13.1 Aceites vegetales

3.2.13.1.1 Aceites de semillas oleaginosas para producción de biocombustible.

Los aceites vegetales son la principal materia prima para la producción de biodiesel, razón por la cual el uso de cultivos de alto contenido oleaginoso ha sido estudiado exhaustivamente. Los principales materiales oleaginosos utilizados derivan de la palma, colza y soya, además del girasol, coco, cacahuete, oliva, mostaza, entre otros [84].

Además la obtención de biodiesel a partir de plantas oleaginosas (comestibles y no comestibles) está limitada por varios inconvenientes tales como los largos periodos de producción (meses o años) inherentes a la tecnología agrícola, el rendimiento lipídico restringido (menor al 5% del peso seco total) y la dependencia a las condiciones climáticas, la ubicación geográfica, la fertilidad de los suelos y la variedad cultivada; no obstante, el principal obstáculo es la extensa superficie de cultivo requerida y el enorme volumen de agua necesario para el riego. La sustentabilidad de la industria del biodiesel requiere de materias primas alternas que permitan operar continuamente y superar las limitaciones señaladas; una alternativa prometedora es la obtención de aceites a partir de cultivos de microalgas [84].

Una de las maneras de reducir la dependencia de aceite comestible para producir biodiesel es el uso de aceites no comestibles, como la *Jatropha*, ricino, *Pongamia pinnata*, entre otros. La tabla 11 muestra el rendimiento de las fuentes mayoritarias de aceite no comestible, incluyendo aquellos que no han sido comercializados para producir biodiesel. La conversión de este tipo de aceites en biodiesel es comparable en el proceso y calidad a otros aceites comestibles [86].

Tabla 11. Rendimiento de aceite para las mayores fuentes de aceite no comestible [86].

Fuente de aceite	Rendimiento de aceite (kg aceite/ha)	Rendimiento de aceite (%p)
Jatropha	1590	Semilla (35-40) núcleo (50-60)
Semilla de caucho	80-120	40-50
Ricino	1188	53
<i>Pongamia pinnata</i>	225-2250	30-40
Mango de mar	N/A	54

Estos cultivos marginales no requieren de terrenos fértiles, ya que proliferan en suelos áridos, pobres en nutrientes, con altos niveles de radiación y baja precipitación pluvial [84].

3.2.13.1.2 Aceites de frutos oleaginosos: palma africana

El aceite de palma, según reportes de la Asociación Mundial de Soya en el 2005, es la segunda materia prima usada para la producción de biodiesel, pero según el mismo reporte, en corto plazo se podría ver relegada al tercer puesto por la soya. Mientras tanto en Colombia este fruto oleaginoso es la materia prima con mayor potencial para la producción de biodiesel, ya que es una de las oleaginosas comerciales más productivas del planeta, de ella se extrae entre seis y diez veces más aceite que de soya, colza y girasol. Colombia cuenta con más de 300,000 hectáreas sembradas en palma de aceite, por lo que constituye una fuente estable de gran parte de la oferta de aceite vegetal [13, 87].

Según Fedepalma, el aceite vegetal que Colombia tiene disponible para la futura producción de biodiesel es fundamentalmente de palma. Sin embargo, históricamente el consumo interno del aceite de palma ha sido para uso alimentario, por lo que se plantea que sólo se utilice el aceite de palma para producir biodiesel el que es actualmente exportado a otros países [45].

3.2.13.2 Aceites usados, grasa y grasas animales

Los aceites usados, grasa, y grasas animales ya han sido utilizados como materia prima para la producción de biodiesel. El uso de este tipo de materias primas elimina la necesidad de disponerlas, y más importante contribuyen al suministro de biodiesel. Sin embargo, los principales retos, especialmente para materias primas de residuos, como el aceite de cocina usado y la grasa, son la infraestructura y la logística para su recolección. Por ejemplo, el sistema de recogida del aceite residual de cocina podría ser un obstáculo ya que las fuentes son generalmente dispersas y sin ningún control de calidad. Mientras tanto, las grasas animales están más fácilmente disponibles ya que la industria de la masacre está generalmente bien gestionada por el control del producto y su procedimiento de manejo. Sin embargo, hay un problema de bioseguridad relacionado con las grasas animales que puedan venir de animales contaminados.

El biodiesel producido a partir de aceites residuales y grasas animales posee características similares a las del biodiesel proveniente de aceites vírgenes, esto puede apreciarse en estudios realizados en el Laboratorio de Oleoquímica de la Universidad Tecnológica de Pereira [53, 88, 89].

3.2.13.3 Plantas genéticamente modificadas

Las plantas genéticamente modificadas se pueden utilizar para mejorar el rendimiento de la planta de aceite (por ejemplo, aumentar la proteína y el contenido de aceite en el maíz), incorporar atributos nobles (es decir, plantas resistentes a la sequía y enfermedades), y suprimir las propiedades indeseables (por ejemplo, la supresión del gen productor de bromuro de metilo del aceite de canola). Se espera que este campo crezca para lograr una producción de biodiesel sostenible, sobre todo para crear nuevos cultivos bioenergéticos que no estén asociados con los cultivos alimentarios. Sin embargo, la precaución de seguridad sobre la biotecnología debe considerarse siempre para los cultivos de ingeniería genética [86].

3.2.13.4 Microalgas

Numerosos investigadores apoyan la idea de que las algas serán la materia prima ideal para la producción de biocombustibles. Por un lado, su contenido oleico puede ser convertido en biodiesel, mientras que su contenido en carbohidratos puede ser fermentado y convertido en bioetanol [53].

Las algas pueden crecer prácticamente en todos los lugares donde haya luz solar suficiente. Algunas algas pueden crecer en agua salada. La diferencia más significativa de aceite de algas es el rendimiento y por ende su rendimiento de biodiesel. Según algunas estimaciones, la producción (por hectárea) de aceite a partir de algas es más de 200 veces el rendimiento del mejor desempeño planta/aceite vegetal. Las microalgas son los microorganismos fotosintéticos de más rápido crecimiento. Pueden completar un ciclo de crecimiento cada pocos días. Aproximadamente 46 toneladas de aceite/hectárea/año pueden ser producidas a partir de algas diatomeas. Diferentes especies de algas producen diferentes cantidades de aceite. Algunas algas producen hasta 50% de aceite en peso. La cosecha de algas para la producción de aceite para biodiesel no se ha llevado a escala comercial, pero se ha trabajado en estudios de viabilidad que arrojaron el número anterior [85].

3.2.14 Aceite de higuera como materia prima para la obtención de biodiesel

De acuerdo con información suministrada por CORPOICA, el cultivo de esta semilla en Colombia actualmente está tomando auge por las políticas de apoyo, subsidios, zonas francas, etc. Las hectáreas cultivadas en Colombia son alrededor de 1000, las cuales se encuentran distribuidas principalmente en Antioquia, el Eje cafetero (Dorada, Magdalena

medio y Puerto Salgar) y otras en Cundinamarca y Santander. En estos departamentos están ubicados los centros de estudio y las industrias que están utilizando la higuera como materia prima en sus procesos. La demanda del aceite de higuera es comparativamente alta con respecto a la oferta, lo que muestra la importancia de iniciar el cultivo de este fruto en Colombia, sin embargo, actualmente no se tienen programas que incentiven el cultivo de grandes extensiones de este producto. Otra característica importante del aceite de higuera es que es un aceite no comestible, por lo tanto no compite con la alimentación humana, gran crítica que se ha hecho a otras materias primas como el maíz, caña o soya, que se utilizan como insumos para la producción de biocombustibles. Actualmente en Colombia no se utiliza el aceite de higuera para producir biodiesel y/u otros derivados del aceite. Todo lo que se produce de semilla y aceite se destina a exportación dejando de lado los beneficios económicos que representarían transformar esta materia prima en productos de mayor valor agregado [45].

El aceite de higuera llamado también aceite de ricino o de castor se extrae de las semillas de la higuera (*Ricinus communis*). Su principal componente es el ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxi octadeca-9-enoico), el cual se encuentra formando el triglicérido simple denominado triricinoleína (ver figura 11), cuya concentración en porcentaje por peso es cercana al 90%. Adicionalmente, en el aceite de higuera se pueden encontrar pequeñas cantidades de tripalmitina, triestearina y otros triglicéridos mixtos. Dada su naturaleza química, el aceite de higuera es un líquido altamente viscoso, miscible en alcohol y ácido acético y de bajo punto de solidificación [4, 90].

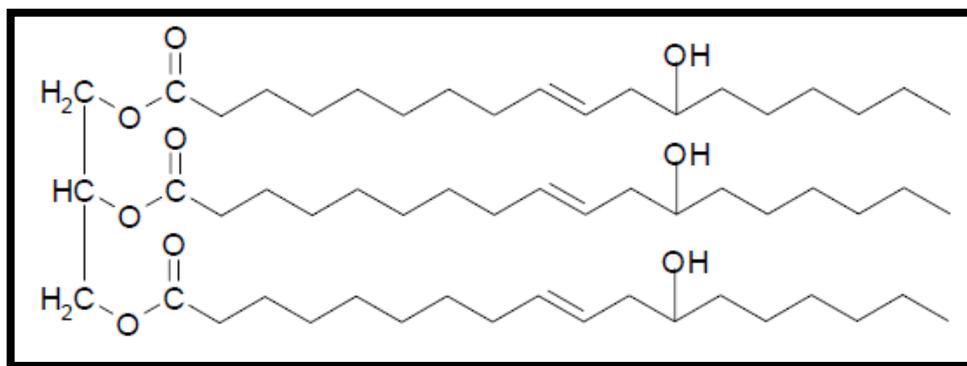


Figura 11. Triglicérido del aceite de ricino [90].

3.2.14.1 Propiedades

El aceite de ricino, como todos los otros aceites vegetales, tiene diferentes propiedades físicas y químicas que varían con el método de extracción. El aceite de ricino prensado en frío tiene un valor bajo de acidez, bajo índice de yodo y un índice de saponificación ligeramente superior al del aceite extraído por solvente, y es de color más claro. Las propiedades típicas se dan en la tabla 12 [91].

Tabla 12. Características del aceite de ricino [91].

Propiedades	Aceite prensado en frío	Aceite extraído por solvente	Aceite deshidratado
Gravedad específica	0.961-0.963	0.957-0.963	0.926-0.937
Valor ácido	3	10	6
Valor de yodo	82-88	80-88	125-145
Valor saponificación	179-185	177-182	185-188

La química del aceite de ricino se centra en su alto contenido de ácido ricinoleico y los tres puntos de funcionalidad existentes en la molécula. Éstos son:

- El grupo carboxilo que puede proporcionar una amplia gama de esterificaciones,
- El único punto de insaturación que puede ser alterado por hidrogenación, epoxidación o vulcanización y
- El grupo hidroxilo que puede ser acetilado o alcoxilado, puede ser eliminado por deshidratación para incrementar la insaturación del compuesto para dar un aceite semiseco. La posición del hidroxilo es tan reactiva que la molécula puede ser dividida en ese punto por pirólisis y por fusión cáustica para dar productos útiles de longitud de cadena más corta. La presencia del grupo hidroxilo en el aceite de ricino añade estabilidad adicional al aceite y sus derivados mediante la prevención de la formación de hidroperóxidos [91].

3.2.14.1.1 Composición química

Al igual que otros aceites vegetales, el aceite de ricino es un triglicérido de diversos ácidos grasos y alrededor de 10% de glicerina. Los ácidos grasos constan de aproximadamente 80-90% de ácido ricinoleico, 3-6% de ácido linoleico, 2-4% de ácido oleico y 1-5% de ácidos grasos saturados (ácidos esteárico, palmítico, dihidroxiesteárico y eicosanoico). También contiene ácido linolenico (alrededor del 0.3%). El alto contenido de ácido ricinoleico es la

razón para el valor versátil del aceite de ricino en la tecnología ya que la presencia de grupos hidroxilo y dobles enlaces hace que el aceite sea adecuado para muchas modificaciones y reacciones químicas (ver tabla 13). En comparación con otros aceites vegetales, el aceite de ricino tiene una muy alta proporción de ácidos grasos insaturados (18:1).

Tabla 13. Composiciones de ácidos grasos de aceite de ricino y aceite de colza [92].

Ácido graso		Proporción		
		Aceite de higuera		Aceite de colza
		Según DIN 55939 (%) [90]	Según Bockisch (%) [91]	Según Schuter (%) [92]
Ácido ricinoleico	C 18:1-OH	86-92	82-90	0
Ácido linoleico	C 18:2	2.8-6	3-6	15-30
Ácido oleico	C 18:1	2.5-4	2-4	50-65
Ácido palmítico	C 16:0	1-1.5	1-1.5	1-5
Ácido esteárico	C 18:0	0.5-1.5	-	0.5-2
Ácido linolenico	C 18:3	0.2-0.8	0.2-0.6	5-13

Una proporción relativamente alta de estos ácidos puede encontrarse sólo en el aceite de girasol de alto oleico (HO), que aparece, sin embargo, como ácido oleico. En el aceite de higuera es ácido ricinoleico, el único ácido graso insaturado con una función hidroxilo en el carbono 12 que aparece en los aceites vegetales naturales. La viscosidad extraordinariamente alta del aceite de higuera se atribuye a la presencia de este grupo hidroxilo [92].

3.2.14.1.2 Propiedades físicas

El aceite de higuera es un aceite inodoro, viscoso y no secante, que en su estado natural tiene un sabor suave inicialmente y después es desagradable; es de color amarillo-verde a amarillo-marrón. En su estado procesado también puede ser claro. A diferencia de otros aceites se caracteriza por su indigestibilidad, solubilidad en alcoholes en cualquier proporción pero tiene una limitada solubilidad en disolventes alifáticos de petróleo, alta higroscopicidad y viscosidad extraordinariamente alta. Con un índice de yodo inferior a 90, el aceite de higuera es un aceite no secante. Los largos tiempos de almacenamiento no representan un problema en condiciones herméticas [91, 92].

En cuanto a las propiedades relacionadas con el combustible, el alto valor calorífico y el alto índice de cetano son una ventaja junto con el bajo contenido de fósforo y residuos de carbono.

La desventaja es que el aceite de ricino tiene una viscosidad significativamente más alta a temperaturas menores de 50 °C, y posiblemente también una compresibilidad más alta, que otros aceites vegetales. Esto puede causar problemas en la extracción y la inyección.

Una desventaja adicional es su higroscopicidad, que causa un contenido de agua relativamente alto, y por ende, posiblemente, el crecimiento de algas, problemas de filtración y corrosión. El aceite de ricino también se caracteriza por su extraordinaria estabilidad oxidativa y baja temperatura.

Se afirma que, con excepción de la viscosidad, densidad y número de cetano, no hay limitaciones en el uso de ésteres a base de aceite de higuierilla como combustible y que puede ser posible cumplir con los valores límite de dilución o mezcla con el combustible diesel convencional [92].

3.2.14.2 Planta de higuierilla

La higuierilla es una planta herbácea en los países de clima templado, arborescente, y hasta de 8-10 m de altura en los intertropicales y subtropicales [8], esto incluye a Colombia. En condiciones climáticas favorables, con un alto grado de humedad ambiental y calor adecuado (en el trópico), puede alcanzar varios metros de altura, así en estado silvestre es un árbol que alcanza los 10 metros de altura. Cultivada, en cambio, es un arbusto que apenas llega a los 4 metros [8].

Aunque la higuierilla es originaria del sureste de la región mediterránea y de África del este, hoy en día se ha extendido por todas las regiones tropicales. La higuierilla se desarrolla fácilmente como una planta “nativa” y puede a menudo ser encontrada en cualquier terreno baldío [93].

Las semillas de la higuierilla se caracterizan por componerse de un aceite fijo (el oleum ricino), en el que entre 35% a 55% lo constituyen los glicéridos de los ácidos ricinoleico, isoricinoleico, ricina (una fitotoxina de alta venenosidad según vía endovenosa y oral, que podría ser causante de muerte) y ricinina (un alcaloide con fórmula $C_8H_8N_2O_2$). Las semillas de higuierilla se componen de grasas en un promedio de 70%, del que el 68% corresponde a tricinoleína (un glicérido del ácido ricinoléico), 20% son proteínas, y el resto le corresponde a la ricina (una albúmina de toxicidad, que a dosis de mínimo 0.03 gramos

se considera letal, y que a su vez correspondería a 25 gramos de semillas) y a las enzimas con presencia de lipasa (que en la aplicación industrial se emplean en la producción de detergentes, aun en la industria de leche, queso, panaderías, para mejoras en los sabores, bebidas, etc.) y vitaminas como la E [8, 93].

En la tabla 14 se consigna la información taxonómica de la planta de higuerilla y en la figura 12 se muestra su anatomía.

Tabla 14. Taxonomía de la planta de higuerilla [93].

Reino	<i>Plantae</i>
Subreino	<i>Traqueobionta</i>
Superdivisión	<i>Spermatophyta</i>
División	<i>Magnoliophyta</i>
Clase	<i>Magnoliopsida</i>
Subclase	<i>Rosidae</i>
Orden	<i>Euphorbiales</i>
Familia	<i>Euphorbiaceae</i>
Nombre científico	<i>Ricinus communis</i>

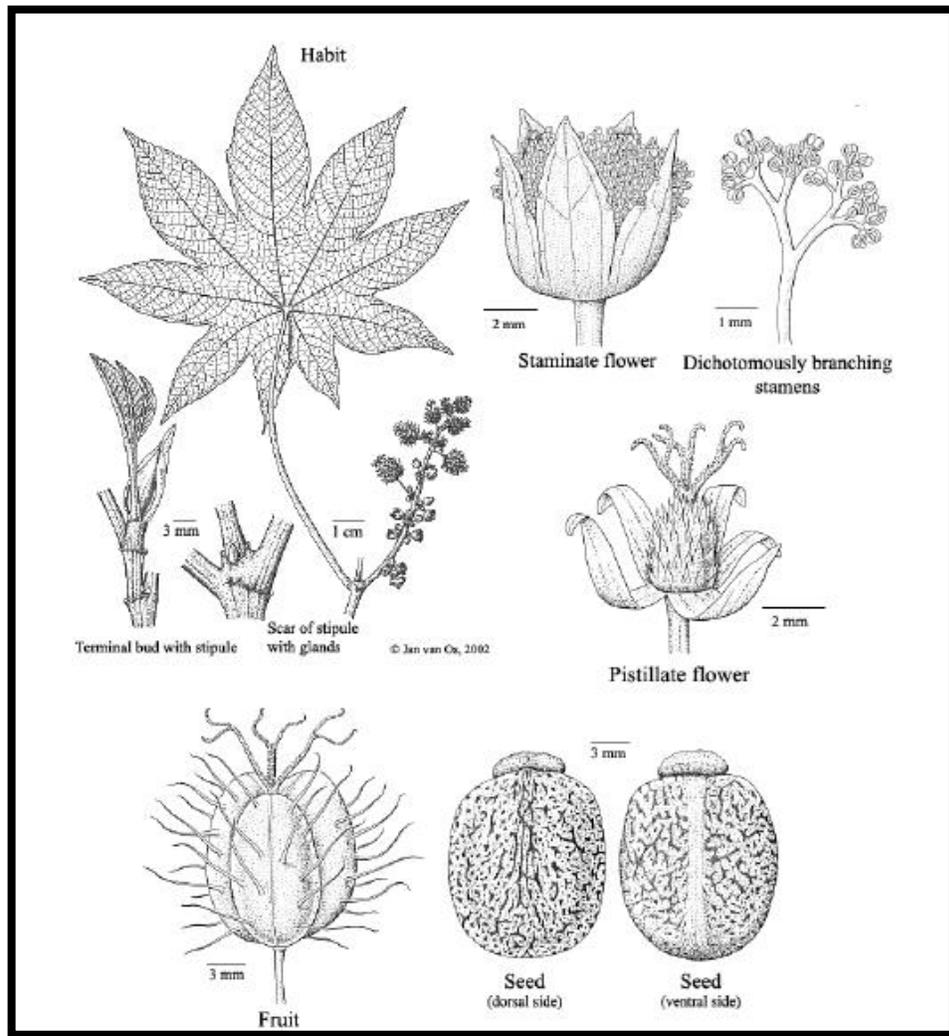


Figura 12. Anatomía de la higuera [8].

3.2.15 Biodiesel a partir de aceite higuera

El aceite de ricino posee una composición química peculiar, debido al alto contenido (87-97%) de ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxi octadeca-9-enoico). La presencia del grupo hidroxilo provee de características únicas tanto al aceite de ricino como a sus derivados: polaridad, alta viscosidad y gravedad específica, además de permitir su completa solubilidad en alcoholes [90]. En el anexo 1 se presentan las propiedades del aceite de higuera.

Las propiedades particulares del biodiesel de aceite de higuera están muy ligadas a su naturaleza química. Tal biocombustible posee un alto contenido de metilésteres del ácido

ricinoleico, el cual es de carácter insaturado (presenta un enlace doble en su estructura). Adicionalmente el ácido ricinoleico, a diferencia de los otros ácidos carboxílicos comúnmente presentes en los aceites vegetales, posee un grupo hidroxilo en su estructura que le confiere su alta viscosidad [4].

3.2.16 Propiedades físico-químicas del biodiesel a partir de aceite de higuerilla

En la tabla 15 se comparan las propiedades físico-químicas del biodiesel de higuerilla puro con las propiedades del combustible convencional (diesel) y las de las mezclas entre ellos.

Tabla 15. Comparación entre las propiedades del biodiesel de higuerilla, diesel corriente y mezclas preparadas [4].

Análisis	B100	B60	B30	B15	B5	Diesel	Especificaciones ASTM D-975	
							Min.	Máx.
Agua por destilación, % por volumen	0.8	0.5	0.1	0.0	0.0	0.0	N/A (No Aplica)	
cenizas, % por peso	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		0.01
Color Saybolt	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	1.5		3.0
Corrosión lámina Cobre	1ª	1A	1ª	1A	1A	1ª		2.0
Destilación (T en °C)								
Punto inicial de ebullición	204.3	191.1	190.1	171.8	174.9	182.0	Reportar	
50% recobrado	333.3	327.2	319.1	299.8	298.8	297.8		300
90% recobrado	345.5	347.5	352.6	350.6	354.6	357.7		360
Punto final de ebullición, °C	353.6	351.6	362.8	362.8	372.9	380.0		390
Densidad a 60 F (kg/m)	926.05	901.85	882.17	871.3	868.63	865.97	Reportar	
Índice de cetano	38.0	45.0	49.0	50.5	51.0	50.0	45.0	
Poder calorífico (MJ/kg)	37.52	40.0	42.95	44.2	45.01	45.43	N/A	
Punto de inflamación, °C	84.3	64.3	64.3	62.3	62.3	62.3	52.0	
Punto de fluidez, °C	-18	-12.0	-13.0	-18.0	-14.0	-14.0		4
Punto de nube, °C	-4	4.0	3.0	2.0	1.0	1.0	N/A	
Residuo carbonoso, % por peso	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		0.2
Viscosidad cinemática a 40 °C, mm ² /s	14.89	8.75	6.11	5.02	4.79	4.66	1.9	5

Las principales deficiencias de calidad del biodiesel de aceite de higuera obtenida son su bajo índice de cetano y su alta viscosidad.

Un bajo valor del índice de cetano significa baja calidad de ignición de un combustible diesel y puede conducir al fenómeno denominado “golpeteo diesel” que se presenta por un pico de presión consecuencia de un alto tiempo de retardo en el inicio de la combustión. Un combustible con alta viscosidad no será pulverizado adecuadamente por los sistemas de inyección que poseen los motores diesel de inyección directa modernos. Las mezclas B60 y B30, aunque cumplen con la especificación del índice de cetano poseen valores de la viscosidad por fuera del rango recomendado en las normas. Con las mezclas B15 y B5, las cuales cumplen especificaciones, es de esperar un funcionamiento adecuado en los motores que las utilicen [4].

3.2.17 Caracterización de las semillas empleadas para la obtención de aceite de higuera.

3.2.17.1 Proteína

El término proteína total se aplica a gran número de compuestos nitrogenados, clasificados como alimentos plásticos. Estructuralmente, son polímeros cuyas unidades básicas son aminoácidos, unidos por un enlace característico que recibe el nombre de enlace peptídico [99]. Como consecuencia de su estructura a base de aminoácidos individuales, el contenido en nitrógeno de las proteínas varía solo entre unos límites muy estrechos (15 a 18 %; en promedio 16%). Para la determinación analítica del contenido en proteína total o “proteína bruta”, se determina por lo general el contenido de nitrógeno tras eliminar la materia orgánica con ácido sulfúrico (método Kjeldahl), calculándose finalmente el contenido de proteína con ayuda de un factor (en general $F= 6,25$) [94,95].

3.2.17.2 Cenizas

Método gravimétrico que consiste en determinar indirectamente la materia inorgánica o cenizas en la muestra por medio de la destrucción de la materia orgánica después de incineración a $525\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. El concepto de residuo de incineración o de cenizas se refiere al residuo que queda tras la combustión (incineración) completa de los componentes orgánicos de un alimento en unas condiciones determinadas. Una vez que se eliminan otras posibles impurezas y partículas de carbono procedentes de una combustión incompleta, este

residuo se corresponde con el contenido en minerales del alimento. La determinación de las cenizas proporciona un índice que se utiliza junto con otros para caracterizar y evaluar la calidad del alimento en cuestión [96].

3.2.17.3 Extracto etéreo (Grasa total)

Método gravimétrico que tiene como objetivo determinar indirectamente el contenido de materia grasa en una muestra por medio de una extracción con solvente y posterior medida de la masa restante [97]. El término grasa total se refiere a las sustancias extraídas con solventes apolares que incluyen el grupo de nutrientes llamados lípidos y son todos los ésteres de los ácidos grasos con el glicerol a los fosfolípidos, las lecitinas, los esteroides, las ceras, los ácidos grasos libres, vitaminas liposolubles, etc. [98].

3.2.17.4 Fibra bruta

Método gravimétrico que consiste en la digestión ácido-alcalina de la muestra bajo condiciones específicas. La finalidad del método es la de eliminar las proteínas, carbohidratos solubles, residuos de grasas, vitaminas y otros compuestos diferentes que interfieren en su determinación; el fundamento del método es asemejar este proceso al que desempeña el organismo en su función digestiva [97, 96].

3.2.18 Caracterización del aceite empleado en la producción de biodiesel

3.2.18.1 Caracterización física

3.2.18.1.1 Densidad (Masa por volumen convencional)

Es la relación de la masa (de una grasa) en aire con su volumen a una temperatura dada. Está expresada en kilogramos por litro (numéricamente igual a gramos por mililitro).

El principio bajo el cual se determina es la medida de la masa, a una temperatura específica, de un volumen de grasa líquida en un picnómetro calibrado [99].

Es una constante que no varía mucho para un aceite determinado cuando está puro y fresco, pero es afectada por la edad, rancidez y cualquier tratamiento especial que se le haga al aceite [96].

3.2.18.1.2 Índice de refracción

Se define como el cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción de la luz monocromática al pasar del aire a un medio ópticamente más denso y se denota n_D^t . El índice de refracción depende de la composición de la muestra, la temperatura y la longitud de onda de la radiación utilizada. Generalmente se mide a 20, 25 o 40 grados Celsius, tomando como referencia la línea D del sodio (589 nm), y se realizan como mínimo dos mediciones de donde se toma la media, por lo general con cuatro cifras decimales en un Refractómetro de Abbe. Su utilidad radica en casos como la identificación y caracterización de líquidos puros, grasas y aceites, entre otras. Como el índice de refracción es sensible a los cambios de temperatura y varía con la longitud de onda de la luz, deben especificarse ambas variables al expresar el índice de refracción de una sustancia [100, 101].

3.2.18.1.3 Viscosidad cinemática

Una propiedad general de un fluido (líquido o gas) es que a la aplicación de una fuerza tangencial que produce un flujo en el mismo, se le opone una fuerza proporcional al gradiente en la velocidad de flujo. Este fenómeno se conoce como viscosidad [98].

3.2.18.1.4 Contenido de humedad y materia volátil

Método gravimétrico que consiste en determinar indirectamente cantidad de humedad de una muestra alimenticia por medio de una diferencia de masa. El agua es el único ingrediente de los alimentos que está prácticamente presente en todos ellos y su cantidad, estado físico y dispersión en los alimentos afectan su aspecto, olor, sabor y textura. Los alimentos en general pueden considerarse integrados por dos fracciones primarias: su materia seca y cierta cantidad de agua o humedad; esta agua no está solamente adherida a la superficie de los alimentos sino que también se encuentra íntimamente asociada como tal a ellos y por tanto incorporada a su naturaleza y composición química [98,102].

La Norma Técnica Colombiana NTC 287 define el contenido de humedad y materia volátil como la pérdida en masa de un producto mediante calentamiento a $103\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, bajo las condiciones especificadas en dicha norma.

El principio de esta medición se basa en el calentamiento de una porción de ensayo a $103\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que la humedad y la materia volátil se eliminen completamente y se determina la pérdida de masa [102].

3.2.18.2 Caracterización química.

3.2.18.2.1 Índice de peróxidos

El índice de peróxido es la cantidad de estas sustancias en la muestra, expresada en términos de miliequivalentes de oxígeno activo por kilogramo de grasa, el cual el yoduro de potasio oxida bajo las condiciones de ensayo [103].

Los peróxidos se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos (ver figura 13) [104].

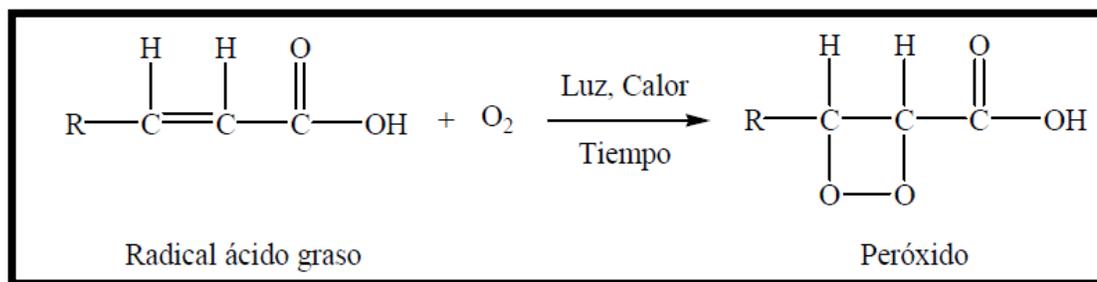


Figura 13. Reacción de oxidación de un ácido graso [104].

El principio de esta prueba es el tratamiento de la porción de ensayo, en una solución de ácido acético y cloroformo o ácido acético e iso-octano, con una solución de yoduro de potasio. Titulación del yodo liberado con una solución normalizada de tiosulfato de sodio [103].

Las reacciones implicadas en la determinación del índice de peróxido se muestran en la figura 14.

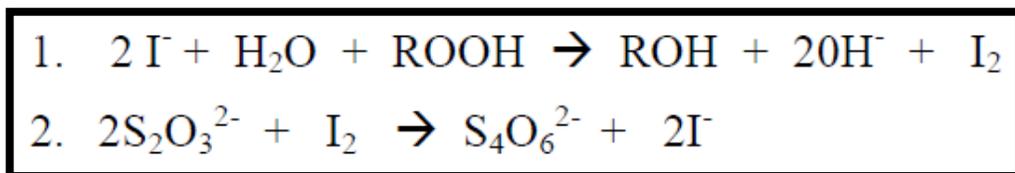


Figura 14. Reacciones implicadas en la oxidación [103].

La oxidación de las grasas es una de las principales causas de su deterioro, y da lugar a la aparición de olores y sabores desagradables, conocidos como enranciamiento. Los peróxidos o compuestos de oxidación inicial se originan si el aceite no se protege de la luz y el calor, si es maltratada o no se guarda en envases adecuados, como consecuencia de ello, a mayor índice de peróxido menor será la capacidad antioxidante de un aceite [105, 106].

3.2.18.2.2 Índice de acidez y la acidez

Acidez: contenido de ácidos grasos libres determinados de acuerdo con el procedimiento especificado en la Norma Técnica Colombiana NTC 218.

La acidez se expresa como porcentaje en masa. Si el resultado de la determinación se reporta como acidez, sin explicación adicional, ésta es, por convención, la acidez expresada con base en ácido oleico. Si la muestra contiene ácidos minerales, por convención, se determinan ácidos grasos.

Índice de acidez: número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de grasa, cuando se determina de acuerdo con el procedimiento especificado en la norma NTC 218. El índice de acidez se expresa en miligramos por gramo.

El método utilizado en este trabajo para la determinación del índice de acidez y de la acidez fue con etanol caliente usando indicador. El principio de este método es el siguiente:

Se disuelve en etanol caliente una porción de ensayo y se titula con una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio [107].

3.2.18.2.3 Índice de yodo

El índice de yodo es la determinación del grado de insaturación de una grasa, expresado como el número de gramos de yodo absorbidos por 100 gramos de muestra.

Este método consiste en someter una cantidad, exactamente pesada, de aceite o grasa a la acción del reactivo de Hannus (solución del monobromuro de yodo en ácido acético) y luego de un tiempo determinado, valorar el yodo en exceso, mediante el empleo de solución de tiosulfato de sodio [108].

El yodo se adiciona a los enlaces dobles de los ácidos insaturados cuantitativamente bajo condiciones controladas (ver figura 15). El punto final se registra por la desaparición del complejo azul de yodo con el almidón. Esta determinación es quizá el mejor método para clasificar los aceites, pues permanece casi inalterable por ligeros cambios en el estado del mismo, además, permite caracterizar la muestra dando una base para saber si es pura o se encuentra mezclada [96].

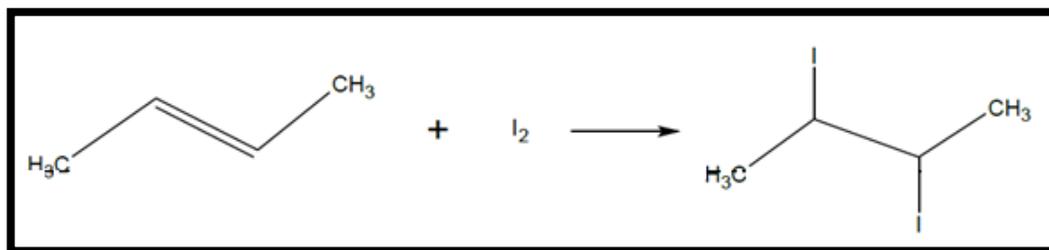


Figura 15. Reacción del yodo en los dobles enlaces [89].

Las reacciones implicadas en esta determinación se muestran en la figura 16.

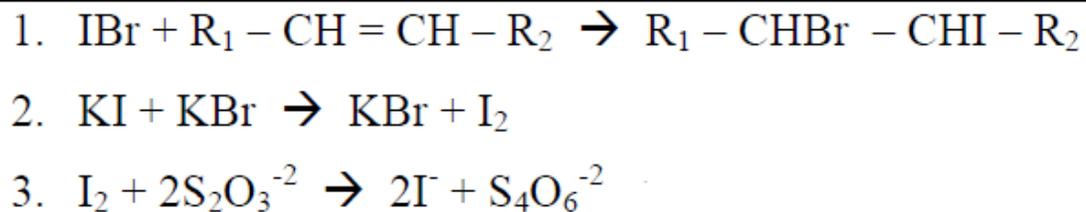


Figura 16. Reacciones implicadas en la determinación del índice de yodo [108].

3.2.18.2.4 Índice de saponificación

El índice de saponificación es el número de miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para saponificar un gramo de grasa bajo condiciones específicas.

El método de saponificación consiste en saponificar completamente una cantidad, exactamente pesada, de la muestra por ensayar, mediante un exceso de solución alcohólica

de hidróxido de potasio, valorando luego dicho exceso se solución alcalina con ácido clorhídrico 0,5 N [99].

El índice de saponificación es una medida de los ácidos grasos libres y combinados que existen en la grasa y es directamente proporcional a su masa molecular media: cuanto menor sea la masa molecular media de los ácidos grasos presentes (es decir, cuanto mayor sea la proporción de ácidos grasos de cadena corta), tanto mayor será el índice de saponificación. Se utiliza para comprobar la pureza de las grasas y aceites [95,99].

3.2.18.2.5 Estabilidad oxidativa

La oxidación lipídica es la causa de los cambios importantes de deterioro de los aceites comestibles y los alimentos grasos, ya que afecta sus propiedades químicas, sensoriales y nutricionales y por lo tanto es a menudo el factor decisivo para determinar la vida útil de almacenamiento.

La oxidación del aceite puede ser catalizada por:

- Temperatura. La temperatura es un agente catalítico en cualquier reacción química. Siempre un aumento en la temperatura implica un aumento en la velocidad de reacción.
- Luz. La radiación, en particular la ultravioleta promueve la formación de radicales libres que representa la etapa inicial de la reacción de autooxidación.
- Iones Metálicos. Los iones metálicos, en particular hierro y cobre, catalizan la reacción de oxidación.
- Disponibilidad de Oxígeno. Resulta evidente que la oxidación se presentará en mayor o menor grado según la cantidad de oxígeno presente.

Al igual, el método de extracción puede jugar un papel importante en el proceso de la reacción oxidativa. De acuerdo a los mecanismos de reacción, la velocidad de la oxidación puede ser alta dependiendo del nivel de radicales libres que se encuentran en la etapa de propagación (ver Figura 17) [109].

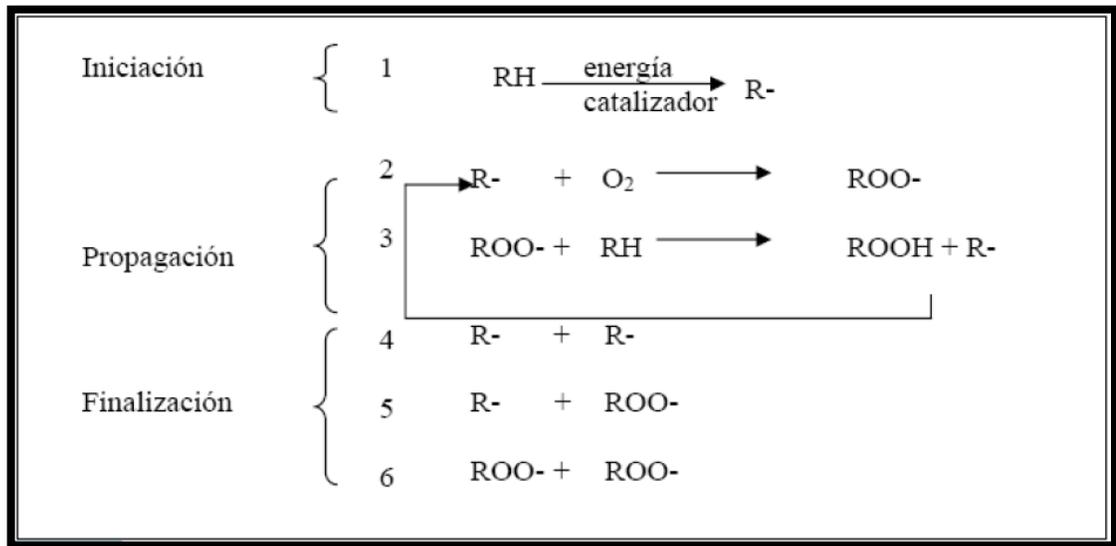


Figura 17. etapas de la oxidación de lípidos [109].

3.2.19 Caracterización de los metilésteres (biodiesel)

3.2.19.1 Caracterización física

3.2.19.1.1 Densidad

La densidad absoluta, también llamada densidad real, expresa la masa por unidad de volumen, depende tanto del estado en el que se encuentre el elemento como de la temperatura del mismo. La densidad se define como el cociente entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa. Así, como en el sistema internacional la masa se mide en kilogramos (Kg) y el volumen en metros cúbicos (m³) la densidad se mide en kilogramos por metro cúbico (kg/m³) o en gramos por centímetro cúbico (g/cm³) y da idea del contenido en energía del combustible. Mayores densidades indican mayor energía térmica y una economía de combustible mejor, pero de igual manera la mayor densidad del biodiesel puede causar problemas en los actuales sistemas de inyección de los motores y, a bajas temperaturas, plantea problemas de solidificación y congelación. Los límites establecidos por la norma NTC 5444 respecto a la densidad para el uso de biocombustibles en motores diesel debe estar entre (0,860 – 0,900) g/mL [99, 105].

3.2.19.1.2 Índice de refracción

El fundamento teórico es el mismo que se citó previamente en el numeral **3.2.16.1.2** para grasas y aceites [100, 101].

3.2.19.1.3 Viscosidad cinemática

El fundamento teórico para el concepto de viscosidad es el mismo citado en el numeral **3.2.16.1.3** planteado para la caracterización física del aceite de higuera.

El estándar ASTM D6751 especifica la viscosidad cinemática definida como la resistencia a fluir de un fluido cuando se encuentra bajo el efecto de la gravedad, y puede ser medida empleando el método descrito en el estándar ASTM D445 para viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos. Este método consiste en medir el tiempo que toma un volumen dado del líquido en fluir por gravedad a través de un viscosímetro calibrado de tipo capilar de vidrio a una temperatura determinada, en este caso 40 °C, usando un baño termostataado [45].

La norma ASTM D 445 es el método más sencillo para medir viscosidades. En este se utiliza un viscosímetro de Ostwald (tubo capilar calibrado mediante el cual se lleva a cabo la medición precisa del flujo entre dos puntos marcados en este) (ver figura 18). [110].

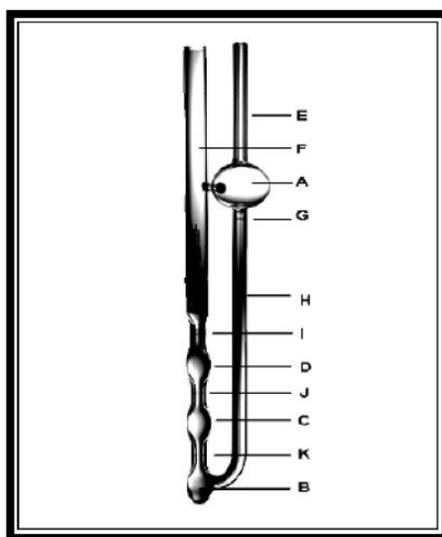


Figura 18. Viscosímetro de Ostwald [103].

El biodiesel debe poseer una viscosidad cinemática mínima para evitar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector. Además, le da características de lubricidad al sistema de combustible. Por la otra parte también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características del sistema de inyección los límites para las normas EN ISO 3104, ISO 3105 son de 3,5 límite inferior y 5 límite superior mm^2/s y en ASTM D 445 de 1.9 - 6 mm^2/s [110].

3.2.19.1.4 Contenido de agua y materia volátil

Aplica el mismo fundamento teórico del numeral **3.2.16.1.4** para grasas y aceites [102].

El límite máximo para el biodiesel establecido por la norma ASTM D203 es 0,0500 % [110].

3.2.19.1.5 Punto de ignición

El punto de inflamación o de ignición de un combustible es la temperatura mínima a la cual los vapores del combustible se hacen inflamables. Este parámetro generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad. También es útil para conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol no reaccionado en el proceso de obtención en el caso del biodiesel [11].

El punto de inflamación da una idea de la cantidad de compuestos volátiles o muy volátiles que puede tener un combustible. Teniendo en cuenta el punto de inflamación se puede estimar cuáles van a ser las condiciones de almacenamiento de ese combustible. Según como vayan a ser las condiciones de almacenamiento, el punto de inflamación se determina en vaso abierto Cleveland o en vaso cerrado Perski-Maters [111, 112]. El punto de ignición del biodiesel objeto de este trabajo se determinó por el método de vaso abierto Cleveland con el montaje que se aprecia en la figura 19.

El montaje de vaso abierto de Cleveland consiste generalmente en un recipiente de bronce tipo copa, tarado a medida normalizada, una fuente de calor que puede ser eléctrica (con regulador) o a gas, termómetros, soportes y un aplicador de llama que produce la inflamación [120].

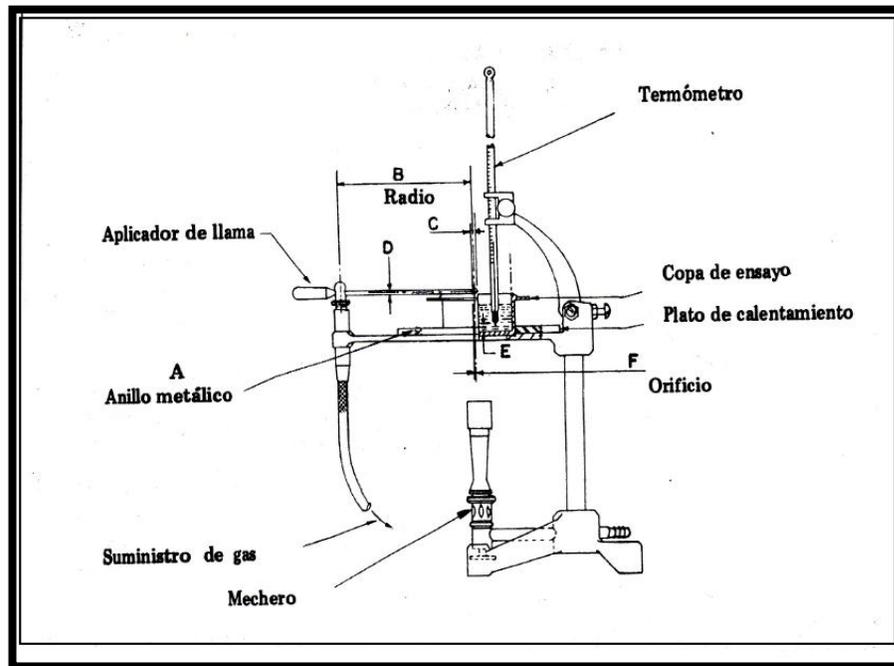


Figura 19. Montaje de copa abierta de Cleveland [112].

En el caso del biodiesel, para la norma EN ISO 3679 el límite mínimo es de 120 °C y para la norma ASTM D 92 es de 100 °C [110].

3.2.19.1.6 Calor de combustión

La unidad que se emplea para medir la cantidad de calor generada en la combustión, se denomina poder calorífico. El poder calorífico es la cantidad de energía que la unidad de masa de materia puede desprender al producirse una reacción química de oxidación. El poder calorífico expresa la energía máxima que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente y es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible, menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias (generalmente gases) formada en la combustión [113].

La prueba se realiza con la ayuda de la bomba calorimétrica (ver figura 20). Este equipo se usa para determinar el poder calorífico de un combustible cuando se quema a volumen constante. El combustible cuyo poder calorífico se desea determinar se coloca en un crisol para combustible dentro de la bomba calorimétrica. Se agrega el oxígeno necesario para la combustión. La bomba calorimétrica se rodea de una camisa de agua que absorbe el calor liberado por el combustible. Todo esto se realiza dentro de una camisa adiabática para

evitar fuga de calor que afecte el proceso. Sin embargo, el calor que absorbe el agua no es el poder calorífico del combustible, debido a diversos factores, entre los cuales pueden nombrarse: absorción de calor por la propia bomba, liberación de calor del alambre que provoca el encendido del combustible, liberación de calor por la formación de ácido nítrico y sulfúrico, entre otros [114].

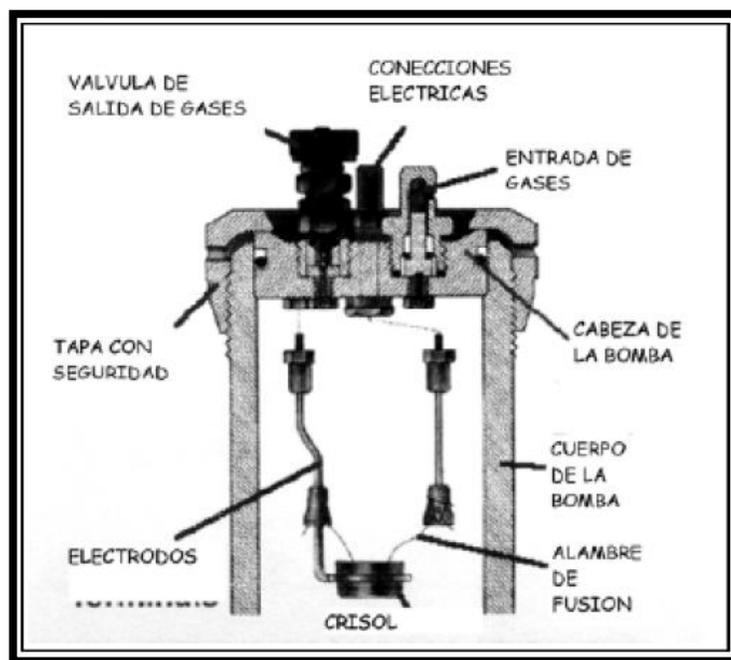


Figura 20. Bomba calorimétrica [114].

Esta prueba es efectuada por el método de la norma ASTM D240, el resultado se determina en KJ/Kg. Esta norma establece como requisito que el poder calorífico se encuentre alrededor de 39500 KJ/Kg [114].

3.2.19.2 Caracterización química

3.2.19.2.1 Índice de peróxidos

El fundamento teórico es el mismo que se citó previamente en el numeral 3.2.16.2.1 para grasas y aceites [103, 104, 105, 106].

3.2.19.2.2 Índice de acidez

El fundamento teórico es el mismo que se citó previamente en el numeral 3.2.16.2.2 para grasas y aceites [107].

3.2.19.2.3 Índice de yodo

El fundamento teórico es el mismo que se citó previamente en el numeral 3.2.16.2.3 para grasas y aceites [89, 95, 96, 108].

El índice de yodo indica la tendencia a la oxidación del biocombustible ya que a partir de éste se puede tener alguna idea acerca del grado de insaturación de sus ésteres y depende fundamentalmente de la naturaleza del aceite o grasa usado como materia prima [45].

3.2.19.2.4 Corrosión a la lámina de cobre

Este procedimiento se utiliza para determinar la acción corrosiva de los diferentes combustibles sobre algunas de las partes de los sistemas de inyección fabricadas en cobre. El ensayo consiste en introducir una tira de cobre pulido en una determinada cantidad de muestra, durante el tiempo (3 horas mínimo) y a la temperatura (100° C) especificados para el producto que se ensaya; al final de este período de tiempo, la tira de cobre se saca, se lava y se compara con las tiras patrón ASTM D130 que se muestran en la figura 21:

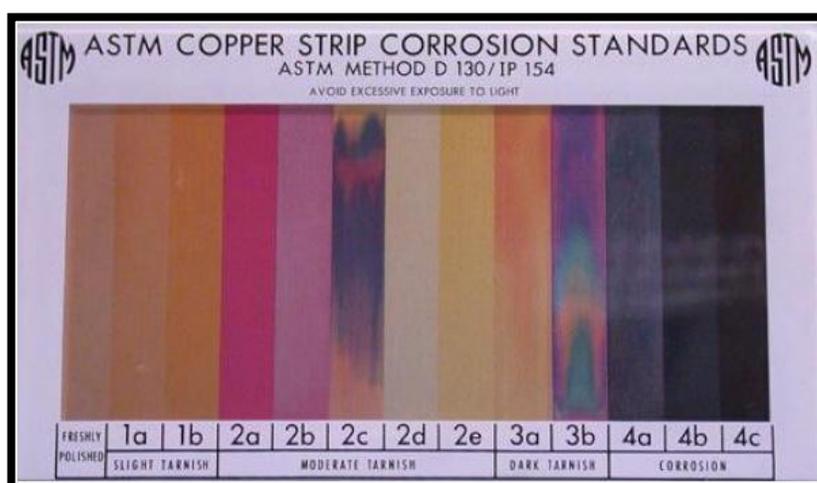


Figura 21. Láminas patrón para la norma ASTM D130 [115].

Para la norma ASTM D130 el límite máximo es 3b (Clase 3b). Para la norma europea EN ISO 2160 el límite máximo es 1b (Clase 1b) en la escala mostrada. La presencia de ácidos o de compuestos azufrados podría deteriorar la lámina de cobre, indicando así, la posibilidad de ataque corrosivo [115].

3.2.19.2.5 Contenido de metales

Cuando los combustibles son quemados, los metales presentes en ellos pueden formar compuestos de bajo punto de fusión que son corrosivos para las partes metálicas. También, contribuyen al aumento del residuo carbonoso y de las cenizas generando residuos inorgánicos parcialmente quemados. Adicionalmente, se pueden formar jabones que colmatan los filtros del combustible. Por lo tanto, estos métodos de ensayo pueden ser utilizados para ayudar a determinar la calidad y el valor tanto del combustible como del aceite residual. La metodología para la determinación del contenido de sodio, potasio, calcio y magnesio es por medio de la técnica espectrofotométrica de absorción atómica (AA), método analítico utilizado para la determinación de pequeñas cantidades de algunos elementos químicos y que está basado en la absorción de energía de radiación por parte de átomos libres en fase gaseosa. Las muestras son introducidas generalmente como líquidos y se nebulizan por medio de la unidad atomizadora que produce una gran cantidad de átomos en estado fundamental que son alcanzados por una determinada radiación con el objetivo de que éstos absorban esa energía, lo cual genera una señal que posteriormente se detecta y así, dicha energía puede ser medida por el espectrómetro de absorción atómica [116, 117].

En la norma ASTM D5863 se establece para el biodiesel un límite máximo de 5 mg/kg tanto para Sodio y Potasio como para Calcio y Magnesio en combinación [117].

3.2.19.2.6 Determinación cualitativa y cuantitativa de metilésteres obtenidos por medio de Cromatografía de Gases (CG)

3.2.19.2.6.1 Fundamento teórico de la Cromatografía de Gases (CG)

En la cromatografía de gases la muestra se disuelve con una fase móvil que es un gas, un el cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, fija en una columna. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil. En cambio los componentes unidos débilmente a fase estacionaria se mueven con rapidez, como consecuencia de las distintas velocidades de migración, los componentes

de la muestra se separa en bandas o zonas distintas que se pueden analizar en forma cualitativa y cuantitativa [101].

La descripción general del equipo se ilustra en la figura 22.

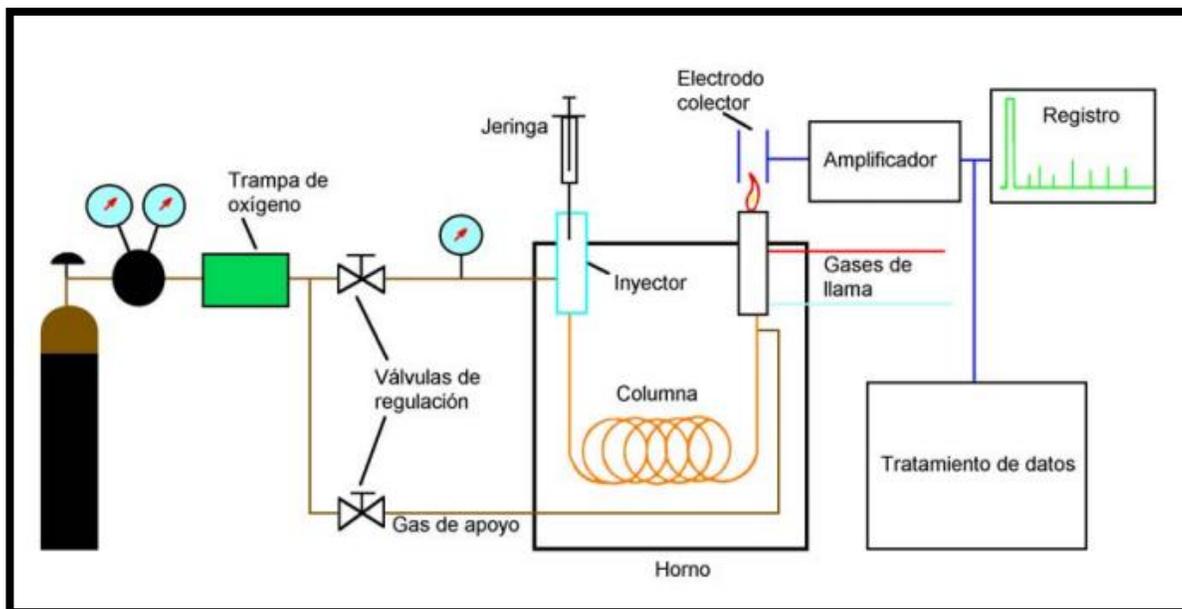


Figura 22. Esquema de un cromatógrafo de gases [101].

3.2.19.2.6.2 Sistema de gas portador.

En la cromatografía de gases la fase móvil se llama gas portador y debe ser químicamente inerte. El Helio es el gas para fase móvil más común, pero también se usan Argón, Nitrógeno e Hidrogeno. Estos gases se surten en recipientes a presión. Se requieren reguladores de presión, manómetros y medidores de flujo para controlar la corriente del gas. Además, el sistema del gas portador contiene a menudo un tamiz molecular para eliminar el agua y otras impurezas [101].

3.2.19.2.6.3 Sistema de detección.

El detector de ionización por llama (FID, por sus siglas en inglés) es el que más se utiliza y, por lo general uno de los que más se aplican en cromatografía de gases. En un detector como el que se muestra en la figura 23 el efluente de la columna se dirige a una pequeña

llama de hidrogeno y aire. La corriente resultante ($\sim 10^{-12}$ A) se mide con un pico amperímetro de alta impedancia [101].

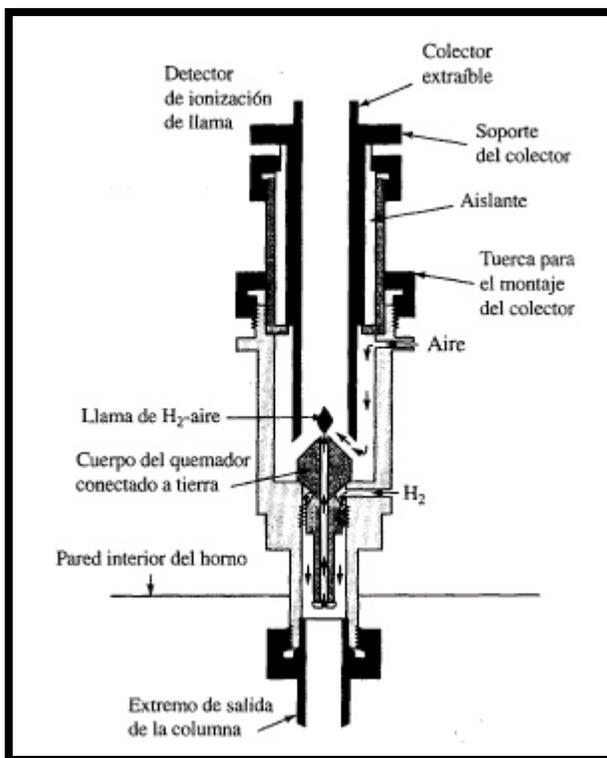


Figura 23. Un detector de ionización de llama característico [101].

3.2.20 Análisis estadístico

Para un análisis estadístico adecuado y que de una idea clara de la confiabilidad de los resultados es necesario tener en cuenta los siguientes conceptos:

3.2.20.1 Media de la muestra (Promedio)

El promedio consiste en la suma de todas las medidas, dividida por el número de medidas. El promedio es una medida de la tendencia central, es decir, la suma de sus desviaciones es cero, y dado que comprende a un número diferente de observaciones no puede ser un valor absoluto [118].

3.2.20.2 Desviación estándar de la muestra

La desviación estándar sirve para dar una interpretación precisa de las observaciones dentro de la distribución, ya que su magnitud esta expresada en términos de distancia, la cual representa la dispersión de cada valor de la variable respecto a un valor central. Este valor consiste en la raíz cuadrada positiva de la media de los cuadrados de las desviaciones de las observaciones con respecto a la media.

La desviación estándar (s) para una muestra de datos de un tamaño limitado viene dada por la ecuación [119]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

3.2.20.3. Repetibilidad

Proximidad de concordancia entre los resultado de mediciones sucesivas del mismo mensurando, realizadas bajo las mismas condiciones. Estas condiciones son llamadas condiciones de repetibilidad y estas incluyen:

1. El mismo procedimiento de medición.
2. El mismo observador.
3. El mismo instrumento de medición bajo las mismas condiciones.
4. El mismo lugar.
5. Repetición en un corto periodo de tiempo.

La repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados. La repetibilidad se expresa matemáticamente por el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) de una serie de medidas [120].

3.2.20.4. Coeficiente de variación

El coeficiente de variación permite estimar con claridad la tendencia al equilibrio o desequilibrio que presenta una medición individual o un conjunto de mediciones. Este valor se obtiene dividiendo la desviación estándar entre el promedio. Cuanto mayor es la cifra de variación más desequilibrio expresa. El coeficiente de variación es típicamente menor que

uno pero para su mejor interpretación se lo expresa como porcentaje. A menor coeficiente de variación se considera que la distribución de la variable medida es más homogénea. La siguiente tabla permite una mejor interpretación de este parámetro [119]:

Tabla 16. Interpretación del coeficiente de variación [119].

Coeficiente de variación (%)	Interpretación
5<	Muy bueno
5-10	Bueno
10-15	Aceptable
15-25	Malo (utilizar con precaución)
>25	Malo – A desechar

4. METODOLOGÍA

4.1 MUESTRA DE ANÁLISIS.

Se emplearon semillas de higuera modificadas genéticamente denominadas COLBIO UNO (figura 24) a partir de las cuales se extrajo el aceite para su posterior transformación en biodiesel. Las semillas se recolectaron directamente del cultivo ubicado en la finca *La Carmelita* aledaña al municipio de Viterbo Caldas (ver figura 25).



Figura 24. Semillas de higuera COLBIO UNO.



Figura 25. Cultivo de higuera.

4.1.1 Desactivación de la toxina

Las semillas se sumergieron en agua desionizada y a ebullición por un período de 30 minutos

4.1.2 Secado de las semillas

Las semillas “desactivadas” se sometieron a un secado en una estufa de flujo convectivo a una temperatura de 60 °C por un tiempo de 7 horas [50]. Cabe resaltar que en ocasiones se modificaron dichas condiciones por una temperatura de 40 °C y un tiempo de 24 horas para su posterior descascarillado.

Luego del proceso de secado de las semillas, se procedió a su descascarillado, el cual se realizó de forma manual con la ayuda de un mortero. Se aumento el área de contacto de las semillas por medio de trituración para facilitar un nuevo secado bajo una temperatura de 60 °C y un tiempo de 2 horas en una estufa de flujo convectivo.

4.1.3 Extracción del aceite

La extracción del aceite se realizó por medio del método de extracción sólido-líquido (Soxhlet) en el cual se utilizó como solvente hexano, en una relación masa/volumen de 1:20 por un tiempo de 5 horas y una temperatura de 80 °C (ver figura 26) [121]. La miscela formada por aceite y solvente, se secó con 0.2 gramos de sulfato de sodio anhidro por cada 50 mililitros de miscela formada. La mezcla se filtró a presión reducida usando papel filtro Schelicher & Schuell microScience de 602 Rundfilter diámetro 110mm después, se procedió a destilar la mezcla a presión (en un rotaevaporador) para separar el aceite y el solvente. El solvente quedó para purificar y el aceite listo para su correspondiente limpieza.



a)



b)

Figura 26. Extracción del aceite de higuerilla. a) nivel laboratorio, b) nivel industrial.

4.1.4 Limpieza del aceite extraído

El aceite obtenido se centrifugó en una centrífuga marca MSE Mistral 1000 a temperatura ambiente y 3500 rpm durante un tiempo de 15 minutos.

4.1.5 Acondicionamiento (refinación) del aceite

4.1.5.1 Desgomado

El aceite limpio se calentó hasta alcanzar una temperatura de 60°C , en ese momento se le adicionó 3% p/p de agua destilada, la cual se calentó previamente hasta de 60°C la cual se verificó con un termómetro de columna de mercurio. La mezcla se dejó con agitación por 30 minutos a una temperatura entre $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$. Finalizado el tiempo, se dejó enfriar, se centrifugó a 3.500 rpm por 30 minutos.

Se realizó la segunda etapa de desgomado. El aceite obtenido en la primera etapa fue tratado con una solución de cloruro de potasio al 1% y en una relación muestra de aceite/cloruro de potasio de 98:2. La mezcla se calentó con agitación constante a una temperatura entre $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos y se centrifugó a 3.500 rpm por 30 minutos (ver figura 27) [122].



Figura 27. Desgomado del aceite de higuera.

4.1.5.2 Neutralización

El aceite desgomado se mezcló con glicerina en una relación aceite/glicerina 1:2. La mezcla se sometió a agitación por 30 minutos a presión atmosférica y una temperatura de 120 °C. Después de los 30 minutos, la mezcla se transfirió a un embudo de separación protegido de la luz, por un tiempo de 24 horas para la separación de las fases (ver figura 28) [123].



Figura 28. Neutralización del aceite de higuera.

4.1.6 Análisis bromatológico de la torta

La torta que quedó en el proceso de extracción fue enviada al Laboratorio de Análisis de Suelos de la Universidad Tecnológica de Pereira donde se le realizó el análisis bromatológico.

4.2 ANÁLISIS DE SUELOS

Del suelo donde se encontraba el cultivo de higuierilla se tomaron 15 muestras, haciendo un recorrido en zig-zag. Posteriormente se cavó con un palín en forma de “V” entre 10 a 15 cm de profundidad depositando en un balde el suelo que se encontraba en el centro del palín. Finalmente, la muestra fue llevada al *Laboratorio de Análisis de Suelos* de la Universidad Tecnológica de Pereira para su correspondiente análisis.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Todas las mediciones se realizaron por triplicado siguiendo el método adecuado para cada parámetro según la norma correspondiente. En la tabla 17 se resume la caracterización tanto física como química y las normas aplicadas para las correspondientes determinaciones.

Tabla 17. Caracterización física y química del aceite de higuierilla.

Parámetro	Unidades	Norma
Caracterización física		
Densidad	g/mL	NTC 336 [99].
Índice de refracción	----	NTC 289 [100].
Viscosidad cinemática	cp	[124].
Humedad y materia volátil	% en masa	NTC 287 [102].
Caracterización química		
Índice de peróxido	meq O ₂ /kg de aceite	NTC 236 [103].
Índice de acidez y de la acidez	Índice de acidez: ----	NTC 218 [107].
	Acidez: % en masa de acuerdo con el tipo de grasa ^(*)	
Índice de yodo	g I ₂ /100 g de aceite	NTC 283 [125].
Índice de saponificación	mg KOH/g de aceite	NTC 335[108].

4.3.1 Equipos empleados

4.3.1.1 Equipos empleados para la caracterización física del aceite de higuera.

En la tabla 18 se muestran las especificaciones y figuras de los equipos usados en las diferentes determinaciones.

Tabla 18. Equipos utilizados en la caracterización física del aceite de higuera.

Parámetro	Especificaciones equipo	Equipo
Caracterización física		
Índice de refracción	Refractómetro de Abbe Thermo Fisher Scientific Modelo 334610	
Viscosidad cinemática	Viscosímetro GILMONT 25037	 [124].
Humedad y materia volátil	Estufa de secado BINDER	

4.3.1.2 Equipos empleados para la caracterización química del aceite de higuera.

No se emplearon equipos en las diferentes determinaciones químicas hechas al aceite de higuera; todos los parámetros se determinaron por titulaciones volumétricas.

4.3.2. Métodos empleados para el análisis de la torta de higuera.

En la tabla 19 se describen los métodos empleados para la determinación de los diferentes parámetros analizados en la muestra de suelo del cultivo de las semillas de higuera estudiadas.

Tabla 19. Metodología empleada para el análisis de la torta de higuera.

Parámetro	Metodología
Nitrógeno	Semimicro-Kjeldhal
Proteína	%Nitrógeno x 6.25
Cenizas	Gravimétrico
Extracto etéreo (grasa)	Soxhlet
Fibra	Digestión ácido-base

4.4. OBTENCIÓN DEL BIODIESEL

4.4.1. Reacción de transesterificación

Las condiciones de reacción que se emplearon en este proceso se muestran en la tabla 20.

Tabla 20. Condiciones de transesterificación empleadas en la obtención de biodiesel de higuera.

Alcohol	Metanol
Relación molar aceite/alcohol	1:12
Catalizador	Metóxido de Sodio
Cantidad de catalizador (% en masa respecto al aceite)	0.5%
Temperatura de reacción	25-30 °C
Tiempo de reacción	2 h
Agitación	Vigorosa y constante

En la figura 29 se muestran los reactores empleados para la transesterificación en diferentes capacidad volumétrica.



Figura 29. Reactores empleados para la reacción de transesterificación.

4.4.2. Separación del biodiesel y la glicerina

La mezcla de biodiesel y glicerina obtenida en el proceso de transesterificación se transfirió a un embudo de separación y se dejó en reposo por 24 horas para (ver figura 30).



Figura 30. Separación del biodiesel (fase superior) y la glicerina (fase inferior).

4.5. PURIFICACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO

El biodiesel obtenido se destiló a presión reducida en un rotaevaporador marca HEIDOLPH 2 a una presión de 460 mmHg y una temperatura de 55 °C (Ver figura 31).



Figura 31. Remoción del exceso de metanol.

Posteriormente, el biodiesel se lavó 10 veces con agua a 45°C en una relación aceite/agua de 1:2, usando un embudo de separación. El primer lavado se hizo con agua ligeramente acidificada con ácido sulfúrico a un pH de 5.85 medido con un pH-metro digital Accument AB15 Fischer Scientific. Los siguientes 9 lavados se hicieron con agua destilada y a 45 °C (Ver figura 32).

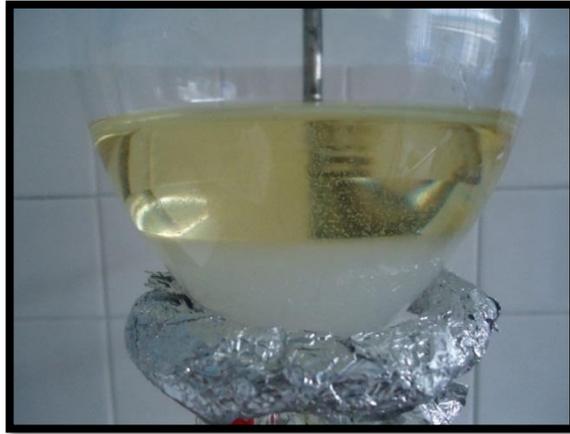


Figura 32. Lavado del biodiesel.

Las emulsiones que en ocasiones se formaron se rompieron sometiendo el biodiesel a un lavado con una solución de cloruro de sodio al 1% (NaCl) previamente calentada a 45°C.

El biodiesel así lavado se sometió a rotaevaporación a una presión de 225 mmHg y una temperatura de 80 °C para eliminar el agua residual en el biodiesel.

El biodiesel lavado se secó en una estufa de flujo convectivo a una temperatura de 105 °C por 2 horas [100].

4.6. CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO

Todas las mediciones se realizaron por triplicado siguiendo el método adecuado para cada parámetro según la norma correspondiente. En la tabla 21 se resume la caracterización tanto física como química y las normas aplicadas para las correspondientes determinaciones.

Tabla 21. Caracterización física y química del biodiesel obtenido.

Parámetro	Unidades	Norma
Caracterización física		
Densidad	g/mL	NTC 336 [99].
Índice de refracción	----	NTC 289 [100].
Viscosidad cinemática	mm ² /s	ASTM D 445 [110].
Humedad y materia volátil	% en masa	NTC 287 [102].
Punto de inflamación	°C	ASTM D 93 [112].
Poder calorífico	KJ/kg	ASTM D 240 [114].
Caracterización química		
Índice de peróxido	meq O ₂ /kg de aceite	NTC 236 [103].
Índice de acidez y de la acidez	Índice de acidez: --- -	NTC 218 [107].
	Acidez: % en masa de acuerdo con el tipo de grasa ^(*)	
Índice de yodo	g I ₂ /100 g de aceite	NTC 283 [125].
Índice de saponificación	mg KOH/g de aceite	NTC 335 [108].
Corrosión a la lámina de cobre	-----	ASTM D 130 [126].
Contenido de metales	ppm	ASTM D 5863 [117].

(*) Especificado en la norma NTC 218.

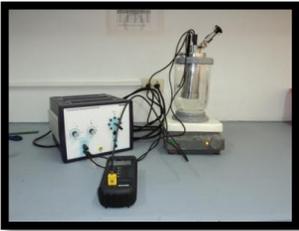
4.6.1. Equipos empleados

4.6.1.1. Equipos empleados para la caracterización del biodiesel obtenido

Los equipos para la determinación de los parámetros físicos del biodiesel obtenido (densidad, índice de refracción, humedad y materia volátil) fueron los mismos empleados para la caracterización física del aceite, con excepción del viscosímetro. Las especificaciones del viscosímetro empleado en la determinación de la viscosidad

cinemática del biodiesel de higuera así como las de los equipos usados en la determinación del poder calorífico y en el análisis de ésteres metílicos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 22. Equipos utilizados en la caracterización física del biodiesel de higuera.

Parámetro	Especificaciones del equipo	Equipo
Caracterización física		
Viscosidad cinemática	Viscosímetro de Ostwald 350 A	
Poder calorífico	Bomba calorimétrica Modelo propio	
Caracterización química		
Análisis de ésteres metílicos	Cromatógrafo de gases marca SHIMADZU Modelo GC-2014 Autoinyector AOC 20i Automuestrador AOC 20S	

4.6.2. Análisis cualitativo y cuantitativo de los metilésteres obtenidos por medio de la técnica de Cromatografía de Gases.

La norma que regula la determinación del parámetro de metilésteres es la EN 14103 la cual establece un límite inferior de 96,5 % (mol/mol) en contenido de ésteres.

4.6.2.1. Análisis cualitativo de los metilésteres obtenidos

Se utilizó un estándar de 37 metilésteres de ácidos grasos en mezcla marca RESTEK, cuya concentración es 30 mg/mL y código de catálogo 35078. Los metilésteres presentes en el estándar y su concentración en él dados por el fabricante, se presentan en el anexo 2.

Las condiciones de elución empleadas se muestran en la tabla 23. La identificación cualitativa se hizo por medio del cotejo de los cromatogramas obtenidos para el estándar y la muestra de biodiesel obtenido.

Tabla 23. Condiciones cromatográficas empleadas para la determinación de los metilésteres de ácidos grasos obtenidos.

Gas de arrastre	Helio
Tipo de inyección	División de flujo 1:5
Volumen de muestra	1 µL
Temperatura del inyector	250 °C
Flujo de gas en la columna	0.95 mL/min
Velocidad lineal del gas	30.1 cm/s
Flujo total	13.5 mL/min
Tipo de columna	RTX-Oppesticides 2 Restek (catálogo 11243, serial # 901387); longitud de 30 m, diámetro interno ID de 0.25 mm y Espesor de fase estacionaria de 0.25 µm.
Gradiente de temperatura	Temperatura inicial: 205°C Rata de temperatura 1: 4°C/min. Temperatura 2: 240°C rata de temperatura 2: 2°C/min. Temperatura 3: de 280°C. Rata de temperatura 3: 5°C/min Tiempo de sostenimiento: 3 minutos.
Tipo de detector	Detector de ionización por llama
Temperatura del detector	300 °C
Tiempo total de corrida	20 minutos

4.6.2.2. Análisis cuantitativo de los metilésteres obtenidos

De la mezcla estándar de metilésteres se prepararon diluciones en concentraciones desde 50 ppm hasta 500 ppm (tabla 24) obteniéndose las curvas de calibración para cada éster de

ácido, las cuales se realizaron con cinco puntos cada una (ver anexos 3, 4 y 5). La cuantificación de los metilésteres obtenidos se realizó mediante la normalización de áreas para el posterior cálculo de las concentraciones.

Tabla 24. Patrones empleados para las curvas de calibración de los diferentes metilésteres de ácidos grasos.

Patrón	Concentración (ppm)
1	50
2	100
3	150
4	250
5	500

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 ANÁLISIS DE SUELOS

Durante el muestreo se tomaron en cuenta áreas de diferentes topografías y áreas rocosas y muy compactas. La muestra fue llevada al *Laboratorio de Análisis de Suelos* de la Universidad Tecnológica de Pereira donde suministraron los resultados presentados en la tabla 25.

Cabe anotar que el terreno del cultivo no había sido abonado alrededor de 4 meses.

Tabla 25. Análisis del suelo del cultivo de higuierilla ubicado en la finca “La Carmelita”, Viterbo, Caldas.

Parámetro	Resultado
Nitrógeno (N)	0.29 meq/100 g de suelo
Potasio (K)	0.46 meq/100 g de suelo
Fósforo (P)	9.00 ppm
Calcio (Ca)	14.90 meq/100 g de suelo
Magnesio (Mg)	12.40 meq/100 g de suelo
Azufre (S)	3.00 ppm
Boro (B)	0.28 ppm
Hierro (Fe)	439.00 ppm
Manganeso (Mn)	119.00 ppm
Zinc (Zn)	9.00 ppm
Cobre (Cu)	7.00 ppm
pH	5.6
Materia orgánica (M.O.)	6.70%
Conductividad eléctrica	0.331
Textura	Arcilloso

Para maximizar los rendimientos de cultivo y para obtener semillas de higuierilla de alta calidad fisiológica se debe tener un suelo de mediana o alta fertilidad, profundo, suelto, permeable, aireado, bien drenado, con altas cantidades de elementos nutritivos y con pH sobre 5.5 a 7.6. De acuerdo a los datos que se presentan en la tabla 33, se obtiene que la

textura del suelo no es apta para el crecimiento de la planta debido a que no permite la movilidad del agua, es decir; presenta poco drenaje. Para que la planta tenga unas condiciones óptimas en desarrollo el suelo debe ser franco arenoso no compactado [127].

Según los resultados reportados en la tabla 33, se encontró que el fósforo presente en el suelo está dentro de un nivel medio con respecto a otros autores [128]; para un cultivo de higuierilla es importante un alto contenido de este elemento porque produce plantas más vigorosas y acelera la maduración [129].

Los valores de Hierro, Magnesio y Potasio fueron altos para los cultivos de higuierilla y como consecuencia de esto se obtienen cosechas abundantes [128, 129].

Los demás elementos como el Nitrógeno, el Calcio, Manganeso, Azufre, Zinc, Cobre y Boro fueron encontrados en un valor medio de acuerdo a los valores reportados por Múnera [128]. Esto es muy importante, en especial para el Nitrógeno, pues una alta cantidad de este elemento en el suelo hace que las plantas tiendan a crecer muy exuberantes y altas, teniendo entonces poca producción y volviéndose difíciles de cosechar.

El valor de los cationes está estrechamente ligado con valor de la conductividad eléctrica, debido a que un exceso de éstos puede ser perjudicial para la salud de las plantas. Las sales pueden, también, dificultar la penetración de agua en el suelo y aumentar la aparición de compactación superficial

El contenido de materia orgánica del suelo donde se cultivan las semillas de higuierilla Colbio uno es de 6,70%, el cual indica que fue alta según la clasificación reportada por Nuñez 2008 [130]; esto es bueno porque favorece la estabilidad del suelo agrícola, reduce la densidad aparente, aumenta la porosidad y permeabilidad y aumenta su capacidad de retención de agua en el suelo [127].

Un pH de 5.6 señala que el suelo es ácido, pero este valor obtenido fue el indicado para el desarrollo de la planta de higuierilla comparado con otros valores reportados [127]. La acidificación del suelo también puede ser un indicador de un exceso de aplicaciones de fertilizantes de Nitrógeno, y pérdida de Nitrógeno por lixiviación.

De acuerdo a lo anterior, el principal factor de determinación en la implementación del cultivo de higuierilla se enmarca en el suelo, el cual brinda los nutrientes primordiales para el crecimiento de la planta así como el volumen de producción teniendo en cuenta otros agentes ambientales como lo son el agua y la cantidad de horas luz.

5.2 EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE LAS SEMILLAS DE HIGUERILLA

Se realizó una extracción Sólido-Líquido (Soxhlet) utilizando como solvente n-hexano. La extracción se hizo por triplicado obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 26.

Tabla 26. Porcentaje de rendimiento de la extracción.

Ensayo	Porcentaje de rendimiento (%)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
1	50.74	51.59	0.7590	1.47
2	51.83			
3	52.20			

El aceite que se obtuvo de la semilla de higuera modificada genéticamente utilizada en este estudio presentó un color amarillo claro (ver figura 33). El porcentaje de rendimiento de aceite extraído de las semillas fue de 51.59% como puede apreciarse en la tabla 26. Los resultados presentaron una desviación estándar de 0.76% indicando que los resultados son reproducibles y confiables.



Figura 33. Aceite de semillas de higuera Colbio uno.

Existen muchas variedades de higuera con características propias para su cultivo que permiten la implementación de sembradíos desde los 300 hasta los 1,500 msnm. Precisamente esta diversidad causa variaciones importantes en la productividad por hectárea y en el rendimiento de semilla a aceite [45]. El porcentaje de rendimiento del aceite

extraído se encontró por encima comparado con los de varios estudios realizados a nivel mundial con diferentes variedades de semillas de higuera, como las variedad Nordeste que presentan un porcentaje promedio de aceite contenido de 50% en masa [131].

Investigaciones realizadas en el grupo de investigación de Alimentos Frutales de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, indican que los rendimientos obtenidos de la extracción de distintas variedades de higuera para cultivo oscilan entre un 20% y 50% [45]. El rendimiento de aceite de las semillas de higuera modificadas genéticamente denominadas Colbio uno, fue ligeramente mayor (51.59%) lo que les confiere una ventaja respecto a las demás semillas de higuera ya que presentan un mayor contenido de aceite.

5.2.1 Caracterización física

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado siguiendo las normas correspondientes para sus respectivas determinaciones.

Para la determinación de la densidad se hizo una modificación en cuanto a la temperatura de medición. La Norma Técnica Colombiana NTC 336 estipula una temperatura de 15 °C y en esta investigación, la densidad se determinó a una temperatura ambiente de 25 °C por lo que el valor de la densidad del aceite de semillas de higuera Colbio uno, a la temperatura de 15 °C será más alta que la reportada en este estudio (a 25°C) dada la relación inversamente proporcional entre la densidad y la temperatura.

Los resultados de la caracterización física del aceite de higuera se encuentran consignados en la siguiente tabla 27.

Tabla 27. Caracterización física del aceite de higuerilla obtenido por el método Soxhlet.

Parámetro	Resultado	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Densidad a 25°C (g/mL)	0.9602	0.9589	0.0012	0.13
	0.9584			
	0.958			
Índice de Refracción, n_D^{23}	1.4771	1.4770	0.0001	0.0068
	1.4770			
	1.4770			
Humedad y materia volátil (%)	0.15	0.16	0.0100	6.25
	0.16			
	0.17			
Viscosidad cinemática a 40 °C (cp)*	201.79	201.79	0.0000	0.00

*Ver numeral 5.2.1.1.

5.2.1.1 Cálculo de la Viscosidad cinemática

Fue necesario determinar la viscosidad del aceite de higuerilla a diferentes temperaturas para así construir una gráfica que permitiera la extrapolación hasta la temperatura indicada en la norma ASTM D445 (40 °C) dado que la viscosidad a esta temperatura se salía del rango del viscosímetro (20-200 cp).

En la tabla 28 se muestran los valores de las temperaturas y viscosidades con los cuales se construyó la figura 34.

Tabla 28. Comportamiento de la viscosidad del aceite de higuerilla en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	Viscosidad (cp)
43	174.71
45	159.28
50	121.41
55	95.62
60	73.28

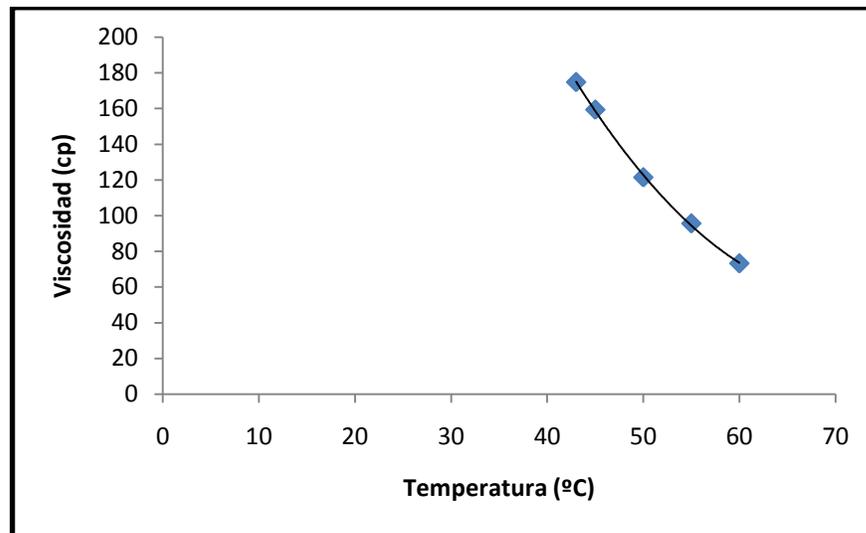


Figura 34. Comportamiento de la viscosidad del aceite de higuera en función de la temperatura.

Ecuación de la curva: $\mu = 0.1499 T^2 - 21.398 T + 817.87$

Donde:

μ : viscosidad en centipoises (cp)

T: temperatura

Coefficiente de correlación: $R^2 = 0.9995$

Con la ecuación de la curva se calculó la viscosidad cinemática del aceite de higuera a una temperatura de 40 °C (ver tabla 27).

Como se observa en la tabla 27, el valor promedio obtenido para la viscosidad del aceite de higuera fue 201.79 mm²/s, el cual está por debajo del rango reportado por Scholz et al. 2008 (240-300 mm²/s) [92] para el aceite de higuera de semillas comunes.

La determinación y resultado de este parámetro es muy importante dado que la viscosidad del biodiesel se ve afectada directamente por la viscosidad del aceite de partida, es decir, entre mayor sea la viscosidad del aceite mayor será la viscosidad del biodiesel lo que conlleva reducciones de lubricidad y pérdidas de potencia.

5.2.1.2.Densidad

La desviación estándar y el coeficiente de correlación para la determinación de la densidad (0.0012 y 0.13%, respectivamente) presentan una baja dispersión entre los datos y homogeneidad en la distribución de la variable medida.

El resultado obtenido para el aceite de higuierilla fue de 0.9589 g/mL a una temperatura de 25 °C (ver tabla 27). Benavides et al. 2007 obtuvo un resultado para este parámetro de 0.9707 g/mL [4] estudiando aceite de higuierilla proveniente de semillas no modificadas genéticamente. En otro estudio realizado por Conceição et al. 2007 donde se caracterizó aceite de higuierilla se obtuvo un resultado para este parámetro de 0.9584 g/mL a 20 °C [132]. El aceite de higuierilla obtenido, presentó un valor similar al de las semillas no mejoradas. Tal valor muestra que la densidad del aceite de higuierilla proveniente de semillas modificadas genéticamente sigue siendo alto con respecto al de otros aceites vegetales como el aceite de palma que presenta una densidad de 0.945 g/mL a 20°C, el aceite de soja con una densidad de 0.920 gr/mL a 20°C y el aceite de girasol que tiene una densidad de 0.925 gr/mL a 20°C [133].

La alta densidad del aceite de higuierilla le confiere la propiedad de ser miscible con cualquier alcohol en cualquier concentración [134]. Además, también influye en la calidad del biodiesel producido, ya que a mayor densidad en el aceite de partida, mayor será la densidad de los metilésteres (biodiesel) obtenidos [135].

5.2.1.3.Índice de refracción

En la tabla 27 se presenta el índice de refracción determinado a 23°C para el aceite de las semillas de higuierilla mejoradas genéticamente, en la que el valor promedio obtenido para este parámetro fue de 1.4770 con una desviación estándar de 0,0001 y un coeficiente de correlación de 0.0068, lo que indica que los resultados son confiables y reproducibles. Éstos presentan una baja dispersión entre ellos y homogeneidad en la distribución de la variable medida.

El valor hallado se encuentra dentro del rango establecido por especificaciones internacionales para el aceite de ricino como la A.O.C.S. (American Oil Chemistry Society, por sus siglas en inglés), el cual reporta un índice de refracción entre 1,473-1,477 a 20°C [136]. El índice de refracción del aceite de higuierilla reportado por Canoira et al 2010 [137] fue de 1.4792 a 20 °C, el cual está cercano al índice de refracción del aceite higuierilla reportado en este estudio. La determinación de este parámetro se hizo con el fin de

caracterizar de manera integral la materia prima empleada en la producción de biodiesel ya que esta propiedad no tiene incidencia en la obtención del biocombustible.

5.2.1.4. Humedad y materia volátil

En cuanto a la desviación estándar (0.0100) y coeficiente de correlación (6.25%) obtenidos en la medición del porcentaje de humedad y materia volátil se aprecia una dispersión un poco más alta entre los datos. Sin embargo, está dentro del rango de aceptabilidad (ver tabla 21).

El aceite de higuera empleado en esta investigación tuvo un valor de humedad de 0,16% (ver tabla 27), el cual es comparable con el valor obtenido por Canoira et al. 2010 [137] que fue de 0,19% empleando aceite de higuera de semillas sin modificación genética, mientras que Scholz et al. 2008 [92] reportó un valor comprendido entre 0.15 y 0.30 % empleando también semillas sin modificaciones genéticas.

Aunque el valor obtenido en esta investigación para el parámetro de humedad es similar a los obtenidos en los estudios mencionados, sigue siendo un valor alto que puede causar problemas en la reacción de transesterificación. Demirbas [79] informó que incluso una pequeña cantidad de agua (0.1%) en la reacción de transesterificación reduciría la conversión de éster de metilo de aceite vegetal. El agua puede provocar la formación de espuma y jabón. Los jabones resultantes pueden inducir un aumento en la viscosidad, la formación de geles y hacer difícil la separación del glicerol [39].

5.2.2 Caracterización química

Todas las determinaciones se hicieron por triplicado siguiendo la norma correspondiente. En la tabla 29 se encuentran los resultados para cada uno de los ensayos.

Tabla 29. Caracterización química del aceite de higuera obtenida por el método Soxhlet.

Parámetro	Resultado	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg aceite)	0	0.0000	0.0000	0.00
	0			
	0			
Índice de acidez (mg KOH/g aceite)	0.4955	0.4897	0.0057	1.16
	0.4893			
	0.4842			
Acidez (% ácido oleico)	0.2491	0.2476	0.0013	0.53
	0.2472			
	0.2465			
Índice de yodo (g I ₂ /100 g aceite)	71.0285	70.0567	1.5133	2.16
	70.8285			
	68.3132			
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	173.46	173.0533	0.6700	0.39
	172.28			
	173.42			

5.2.2.1. Índice de peróxido

Los datos obtenidos para este parámetro son confiables ya que su desviación estándar fue de 0.0000 y su coeficiente de variación de 0.00% por lo que se puede decir que las mediciones presentaron una baja dispersión y que los datos son homogéneos en la distribución de la variable medida y que el método empleado es reproducible.

En la tabla 29 puede observarse que el valor promedio obtenido para el índice de peróxido del aceite de higuera fue de 0 meq O₂/kg aceite.

Según la Norma Técnica Colombiana NTC 2781 el aceite de higuera tipo 1y 2 debe cumplir con un índice de peróxidos en miliequivalentes de oxígeno activo/1000 g máximo de 5.0 [138]. Comparando estos resultados se puede concluir que el aceite de higuera analizado en esta investigación es de buena calidad en cuanto a este parámetro.

5.2.2.2. Índice de acidez

La desviación estándar de los resultados para este parámetro fue de 0.0057, mientras que el coeficiente de variación fue de 1.16% por lo cual se puede concluir que las mediciones presentaron una baja dispersión y que los datos son homogéneos en la distribución de la variable medida con lo cual se puede decir que el método empleado es reproducible y los resultados son confiables.

El resultado promedio obtenido para este parámetro fue de 0.4897 mg KOH/g (ver tabla 29). Panwar et al. 2010 [139] reportó un valor para el índice de ácido del aceite de higuierilla común de 1.642 mg KOH/g.

De acuerdo a lo anterior y a la norma NTC 218, el aceite obtenido de semillas de higuierilla modificadas genéticamente no presenta una elevada cantidad de ácidos grasos libres (AGL), los cuales causan el enranciamiento de las grasas [98]. Este resultado es muy importante ya que una cantidad alta de AGL provoca problemas de formación de gomas en la reacción de transesterificación.

5.2.2.3. Acidez

Los resultados obtenidos para este parámetro presentaron una baja dispersión y fueron homogéneos en la distribución de la variable medida al presentar una desviación estándar de 0.0013 y un coeficiente de variación de 0.53%.

En este estudio se encontró un valor promedio para la acidez de 0.2476% (g ácido oleico/100 g de aceite) (ver tabla 29). Este valor está dentro del rango recomendado para la obtención de biodiesel, usando catalizadores básicos homogéneos tales como hidróxido de sodio o potasio (<3% en masa) [140].

El valor especificado en la Norma Técnica Colombiana NTC 2781 para este parámetro es máximo de 4.0% para un aceite de higuierilla tipo 1 y de 6.0% para uno tipo 2 [138] por lo cual se puede concluir que el aceite obtenido de las semillas de higuierilla Colbio uno es de tipo 1 en cuanto a este parámetro.

5.2.2.4. Índice de yodo

La desviación estándar de los resultados para este parámetro fue de 1.5233, mientras que el coeficiente de variación fue de 2.16% por lo cual se puede concluir que los datos son confiables dado que presentan homogeneidad en la distribución de la variable medida y que el método empleado es reproducible.

En la Norma Técnica Colombiana NTC 2781 se especifica un intervalo de 82 a 90 g I₂/100 g aceite para el aceite de higuierilla tipo 1 y 2 [138]. En otra investigación, el intervalo reportado para el índice de yodo del aceite de higuierilla extraído por solvente es 80 a 88 g I₂/100 g aceite [91]. El valor promedio hallado en esta investigación cae por debajo de esos rangos (70.0567 g I₂/100 g aceite) (ver tabla 29). De acuerdo con lo anterior se puede indicar que el aceite es bueno, porque desde el punto de vista “calidad” del carburante, mientras más saturado es el aceite, mejor es [133].

El índice de yodo constituye una medida del grado de insaturación (número de dobles enlaces), es un valor constante para un aceite o grasa particular pero depende de la técnica utilizada. También es importante anotar que a mayor grado de insaturación es más propenso el aceite a sufrir rancidez [98].

El valor encontrado en este estudio permite decir que el índice de yodo para el aceite de higuierilla obtenido es bajo lo cual, en largos períodos de almacenamiento, no representa un problema en condiciones herméticas.

Este parámetro influye directamente en la calidad del biodiesel obtenido, puesto que altos valores de índice de yodo en la materia prima de partida, pueden traducirse en una mayor tendencia a la oxidación (menor estabilidad oxidativa), contribuir a la formación de gomas (polimerización) en el motor y a la disminución en la lubricidad del mismo [141].

5.2.2.5. Índice de saponificación

La desviación estándar de los resultados para este parámetro fue de 0.6700 mg KOH/g aceite, mientras que el coeficiente de variación fue de 0.53% por lo cual se puede concluir que las mediciones presentaron una baja dispersión y que los datos son homogéneos en la distribución de la variable medida con lo cual se puede decir que el método empleado es reproducible y los resultados son confiables.

El valor promedio encontrado en este estudio para el índice de saponificación del aceite de higuierilla fue de 173.0533 mg KOH/g de aceite (ver tabla 29). En la NTC 2781, el intervalo

para este parámetro es de 177 a 185 mg KOH/g de aceite [138]. En el estudio realizado por Ogunniyi 2006 [91] se reportó un intervalo de 177-182 mg KOH/g de aceite para el aceite de higuera extraído por solvente. Al observar estos valores se puede apreciar que el índice de saponificación del aceite estudiado se encuentra por debajo de tales rangos, por lo que se puede decir que la cantidad de jabón formada en la transesterificación será baja, lo cual indica que no hay efectos considerables sobre el rendimiento en la reacción de transesterificación por presencia de reacciones competitivas [142].

Este parámetro es directamente proporcional a la masa molecular media de los ácidos grasos presentes en el aceite [95]. Este parámetro no tiene relevancia en el proceso de producción del biodiesel, pero si en la calidad del mismo ya que a medida que incrementa el promedio en la longitud de las cadenas de los ácidos grasos, se obtiene un biodiesel con mayor índice de cetano correlacionado con menores emisiones de NO_x según estudios realizados por Knothe et al., 2003 [143] y Lee et al., 1998 [144].

5.3. OBTENCIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA REFINADO

El aceite de higuera crudo se sometió a un proceso de desgomado y posterior neutralización para obtener el aceite de higuera refinado. Tales procesos le confieren estabilidad a la materia prima y mejor calidad al biodiesel (ver numeral 5.4).

El proceso de desgomado es importante debido a que sin este refinamiento, los triglicéridos se alteran con mayor facilidad y adquieren sabores y olores desagradables [45].

En cuanto al proceso de neutralización, éste se utilizó para eliminar los ácidos grasos libres de los aceites, pero también reduce los monoacilglicéridos y fosfátidos que pudieron haber quedado después del desgomado [45].

5.4. ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL ACEITE DE HIGUERILLA CRUDO Y REFINADO

Durante la investigación se estudió también la estabilidad del aceite de higuera tanto crudo como refinado durante un período de dos meses. Esta investigación arrojó los resultados que se encuentran en la tabla 30.

Tabla 30. Estabilidad de los aceites de higuera cruda y refinada.

Tiempo (semanas)	Aceite crudo		Aceite refinado	
	Índice de peróxido (meq O ₂ /kg aceite)	Acidez (% ácido oleico)	Índice de peróxido (meq O ₂ /kg aceite)	Acidez (% ácido oleico)
0	0	0.2511	0	1.0776
1	0	0.2785	---	---
2	4.0208	0.3125	---	---
3	5.2406	0.3311	1.5030	1.0857
4	6.4608	0.3524	---	---
5	6.4769	0.3591	---	---
6	6.4974	0.3635	---	---
7	6.5099	0.3704	1.6560	1.0936

En la tabla 30 puede observarse que el índice de peróxido del aceite crudo aumentó drásticamente a la segunda semana, de ahí en adelante presentó un aumento paulatino con tendencia a la estabilización en un valor alrededor de 6.5 meq O₂/kg aceite (ver figura 35). En el caso del aceite refinado puede observarse una estabilidad mucho mayor dado que transcurrido el mismo tiempo de almacenamiento el índice de peróxido del aceite refinado solo llegó a un valor de 1.6560 meq O₂/kg aceite.

La Norma Técnica Colombiana NTC 2781 establece un valor para este parámetro de 5.0 meq O₂/kg aceite para aceite de higuera tipo 1 y 2 [138]. El aceite de higuera crudo, transcurrido un período corto (cuatro semanas), se sale de esta especificación mientras que el aceite refinado la cumple a cabalidad durante un período mucho más largo. Este proceso de refinación es, por lo tanto, muy importante para conservar una materia prima con una buena calidad por mucho más tiempo y así también garantizar la calidad del producto.

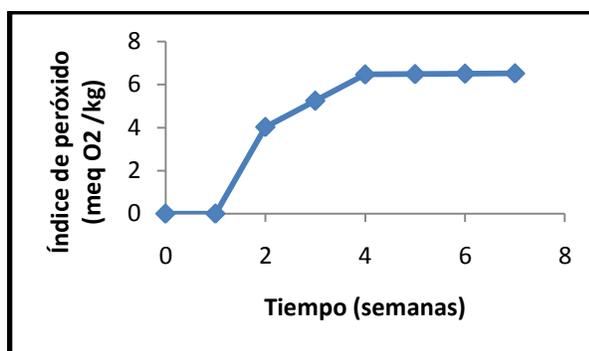


Figura 35. Comportamiento de la estabilidad del aceite de higuera cruda respecto al índice de peróxido.

Esta curva muestra inicialmente la ausencia de peróxidos en el aceite fresco continuando así hasta la segunda semana, a lo largo del seguimiento se observó que la curva tiene una tendencia al crecimiento acelerado a partir de la segunda semana y hasta la quinta. A partir de la quinta semana se observa un crecimiento muy leve pero continuo con tendencia a la estabilización.

La acidez del aceite de higuera cruda presentó un comportamiento creciente durante todo el proceso de seguimiento con una baja tasa de incremento (ver figura 36).

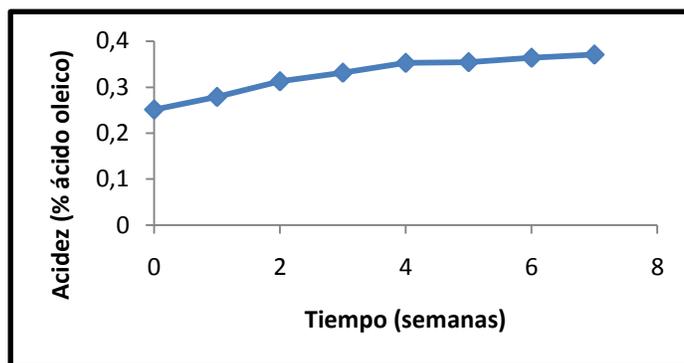


Figura 36. Comportamiento de la estabilidad del aceite de higuera cruda respecto a la acidez.

En cuanto a la acidez del aceite refinado, ésta aumentó considerablemente después de los procesos de desgomado y neutralización, resultado contrario al esperado. El incremento de la acidez pudo deberse a una reacción de hidrólisis entre el triglicérido y el agua que pudo quedar como remanente del proceso de desgomado, ésta sumada al carácter higroscópico del aceite de higuera pueden favorecer tal reacción produciendo AGL los cuales elevan la acidez del aceite. Cabe anotar que la acidez aunque fue mucho mayor a la del aceite crudo mantuvo una tasa de incremento más baja lo cual implica una mayor estabilidad.

Ma et al. [78] informó que el valor de los AGL debe estar por debajo de 0.5% para obtener buenos resultados en la transesterificación. Razón por la cual fue necesario optar por un tratamiento alternativo que permitiera la disminución de la acidez del aceite. Este tratamiento consistió en neutralizar los AGL sometiendo 200 g del aceite de higuera a una reacción con 5 mL de una solución de NaOH al 10% y dejándola en reposo durante 20 minutos. Luego, se separó por decantación el jabón producido y se sometió el aceite a un secado a 120 °C durante dos horas para eliminar el agua que pudiera quedar. Transcurrido este tiempo se midió nuevamente la acidez del aceite obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 31. Índice de acidez del aceite refinado después del tratamiento alternativo.

Resultado (%ácido oleico)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de correlación (%)
0.2375	0.2399	0.0027	1.14
0.2429			
0.2394			

Como puede verse la acidez disminuyó notablemente y este valor garantiza unos mejores resultados en la reacción de transesterificación dado que reduce la cantidad de catalizador necesaria para la transesterificación así como la formación de jabón y la dificultad para la separación del glicerol.

Los resultados obtenidos al presentar una desviación estándar de 0.0027 y un coeficiente de correlación de 1.14% tienen baja dispersión y son homogéneos en la distribución de la variable medida con lo cual se puede decir que el método empleado es reproducible y los resultados son confiables.

5.5. ANÁLISIS BROMATOLÓGICO DE LA TORTA

Los residuos sólidos que quedaron después de la extracción (torta) fueron enviados al *Laboratorio de Análisis de Suelos* de la Universidad Tecnológica de Pereira para realizarles un análisis bromatológico con el fin de obtener información sobre su composición y de esta manera poder establecer una aplicación como subproducto.

Los resultados de este análisis se muestran en la tabla 32.

Tabla 32. Análisis bromatológico de la torta de higuera.

Parámetro	Resultados (%)
Nitrógeno	0.2
Proteína	1.4
Cenizas	11.1
Extracto etéreo (grasa)	29.7
Fibra	19.9

De acuerdo a lo que se presenta en la tabla 32 la torta presenta mayor contenido de grasas (29,7%), seguido de la fibra (19,9%) y finalmente de porcentaje de cenizas (11,1%). De lo

anterior se puede decir que la torta de estas semillas de higuera no es apta para abono o compostaje ya que no es una fuente rica en proteína. La torta de ricino contiene productos que pueden ser usados para el control de nematodos del suelo, debido a la alta toxicidad que le confiere una proteína tóxica denominada ricina. La ricina se concentra únicamente en el endospermo de la semilla y permanece en la torta tras la extracción del aceite.

La torta de aceite no comestible como es la de higuera, se utiliza como fertilizante orgánico, sin embargo, los usuarios y expertos están preocupados por la aplicación de esta torta como fertilizante, debido a su toxicidad potencial, riesgos en la manipulación y disposición, además del impacto en las comunidades microbianas benéficas, insectos, invertebrados y etc.[145]

5.6. CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL OBTENIDO DEL ACEITE DE SEMILLAS DE HIGUERA MODIFICADAS GENÉTICAMENTE

5.6.1. Rendimiento de la reacción de transesterificación.

En la tabla 33 se muestra el porcentaje de rendimiento obtenido en la reacción de transesterificación del aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente empleando metanol y metóxido de sodio como catalizador.

Tabla 33. Porcentaje de rendimiento de la reacción de transesterificación.

Ensayo	Porcentaje de rendimiento (%)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de correlación (%)
1	64.82	64.61	0.15	0.23
2	64.46			
3	64.56			

De acuerdo con el valor obtenido para el coeficiente de variación (0.23%) y para la desviación estándar (0.15) en la medición del porcentaje de transesterificación, puede decirse que la distribución de la variable medida es homogénea y que la dispersión entre los valores de rendimiento con relación a un valor medio es baja.

El valor promedio encontrado para el rendimiento de aceite fue de 64.61% (ver tabla 33). Este valor es comparable con el obtenido por Ramezani et al. 2010 [36] (67.1%) quien utilizó el mismo tipo de alcohol (metanol) y de catalizador (metóxido de sodio).

5.6.2. Caracterización física

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado bajo las normas correspondientes. En la tabla 34 están consignados los resultados obtenidos en cada ensayo.

Tabla 34. Caracterización física del biodiesel de higuera obtenida.

Parámetro	Resultado	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Densidad a 25 °C (g/mL)	0.9174	0.9176	0.0003	0.03
	0.9179			
	0.9176			
Índice de refracción n_D^{23}	1.462	1.462	0.0000	0.00
	1.462			
	1.462			
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	14.47	14.58	0.1054	0.72
	14.68			
	14.59			
Humedad y materia volátil (%)	0.29	0.29	0.0100	3.45
	0.28			
	0.30			
Punto de inflamación (°C)	140	141.67	1.5275	1.08
	142			
	143			
Poder calorífico (kJ/kg)	-40222.61	-41345.74	5065.3918	12.25
	-46878.43			
	-36936.17			

De acuerdo a los coeficientes de variación obtenidos para cada parámetro 0.03%, 0.00%, 0.72%, 3.45%, 1.08% y sus correspondientes variaciones estándar, a excepción del coeficiente de variación del análisis del poder calorífico (12.25%), puede decirse que la distribución de la variable medida es homogénea y que la dispersión entre los datos con relación al valor medio correspondiente es baja. En relación al coeficiente de variación de

12.25% puede concluirse que los resultados caen dentro del rango de aceptabilidad (según la tabla 16) aunque no son precisos.

5.6.2.1.Densidad

El resultado promedio obtenido en este estudio para la densidad del biodiesel de higuierilla fue de 0.9176 g/mL a una temperatura de 25 °C (ver tabla 34). Valor que se encuentra por fuera de los límites establecidos por la Norma Técnica Colombiana NTC 5444 (0,860-0,900 g/mL). Este valor es similar al obtenido por Souza et al. 2010 [31] para biodiesel de higuierilla (0.9170 g/mL).

Las características físicas y químicas de un biocombustible dependen de la materia prima empleada. La presencia de un mayor contenido de hidroxilácido en el aceite de ricino se refleja en sus propiedades coligativas, tales como altos valores de viscosidad y densidad [132]. La presencia del grupo hidroxilo provee de características únicas tanto al aceite de ricino como a sus derivados [90], es decir, la densidad del biodiesel de higuierilla es alta debido a que la densidad del aceite empleado también es alta gracias a la presencia de los grupos hidroxilo en su estructura los cuales se conservan en el biodiesel.

La densidad refleja las propiedades de los compuestos químicos (metilésteres) componentes del biodiesel, además, de proporcionar información acerca del contenido de energía del combustible, es decir, mayores densidades indican mayor energía térmica y una mejor economía de combustible [116].

5.6.2.2.Índice de refracción

El índice de refracción promedio encontrado fue de 1.462 a una temperatura de 23 °C (ver tabla 34). Este valor es similar al reportado por Delgado et al. 2011 que fue de 1.463 para el biodiesel de higuierilla común.

Este parámetro no se especifica dentro de la normatividad vigente que regula la calidad de los biocombustibles. Se determinó con el propósito de hacer una caracterización integral del biodiesel obtenido y que dé una idea general sobre su calidad.

5.6.2.3. Viscosidad

Para la viscosidad el resultado promedio obtenido en esta investigación fue de 14.58 mm²/s (ver tabla 34), el cual dista considerablemente del valor máximo establecido por la norma ASTM D445 y la NTC 5444 (ambos 1.9-6.0 mm²/s) [110, 146]. El valor obtenido se puede comparar con el reportado por Souza et al. 2010 [147] (14.4 mm²/s) para el biodiesel obtenido de aceite de higuera común y el reportado por Benavides et al. 2007 [4] (14.89 mm²/s) para el mismo aceite. Como ya se mencionó anteriormente, los grupos hidroxilo presentes en la molécula del triglicérido del aceite de higuera le confieren características peculiares como su alta viscosidad no solo al aceite sino también a sus derivados.

Este resultado es una desventaja para el biodiesel de higuera, ya que viscosidades que sobrepasen el límite superior (6 mm²/s), pueden ocasionar pérdidas de potencia debidas a las fugas en la bomba de inyección y en el inyector, poca lubricidad y depósitos en el sistema de inyección de combustible, así como combustiones incompletas y mayores emisiones de humos. Por otra parte también se limita la viscosidad máxima por consideraciones de diseño y tamaño de los motores, y en las características del sistema de inyección [116, 148].

5.6.2.4. Humedad y materia volátil

El análisis del parámetro de contenido de humedad y materia volátil arrojó un resultado promedio de 0.29% (ver tabla 34). Este valor cae dentro del intervalo reportado por Scholz et al. 2008 [92] (0.15-0.30 %). Sin embargo, dicho valor está por encima del valor máximo estipulado por la norma ASTM D203 (0.05%). El alto valor de humedad que presentó el biodiesel de higuera se debe a la presencia del grupo -OH en su estructura el cual le confiere un carácter higroscópico al formar puentes de hidrógeno con el agua. Además el biodiesel puede absorber hasta 40 veces más agua que el diésel, la cantidad depende de la solubilidad de ésta en el biodiesel y de cómo se manipule el biocombustible [116].

5.6.2.5. Punto de inflamación

El resultado promedio obtenido en esta investigación para el punto de inflamación fue 141.67 °C (ver tabla 34). El valor mínimo establecido por las normas NTC 5444 y ASTM D6751-02 es de 120 °C. El valor que se obtuvo es comparable con el obtenido por Panwar et al. 2010 [139] (149 °C).

La determinación del punto de ignición está relacionada con el contenido de metanol residual, pues cantidades muy pequeñas de este alcohol reducen notablemente este parámetro. El metanol puede afectar los equipos de bombeo del combustible, sellos y empaques, además de generar problemas de lubricidad. El poseer un punto de ignición por encima de 130 °C asegura que el metanol presente está por debajo del 0.2% en peso [149].

5.6.2.6. Poder calorífico

El valor promedio encontrado en este estudio para el poder calorífico del biodiesel a partir de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente fue de -41345.74 KJ/kg (ver tabla 34). El límite establecido por la norma ASTM D240 es mínimo de 39500 KJ/kg por lo cual el biocombustible producido cumple a cabalidad con esta normatividad. Este resultado es una ventaja para el biodiesel obtenido ya que altos valores de este parámetro pueden evitar tanto pérdidas de potencia en el motor como mayor consumo del mismo, además disminuir el tiempo de encendido del motor [150].

5.6.3. Caracterización química

Los parámetros descritos a continuación se midieron por triplicado siguiendo la normatividad correspondiente para cada análisis. En la tabla 35 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 35. Caracterización química del biodiesel de higuera obtenido.

Parámetro	Resultado	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg aceite)	1.7167	1.7706	0.0471	2.66
	1.8038			
	1.7913			
Índice de acidez (mg KOH/g aceite)	1.4702	1.3751	0.0912	6.63
	1.3665			
	1.2885			
Índice de yodo (g I ₂ /100 g aceite)	72.0449	72.3637	0.5521	0.76
	72.0449			
	73.0012			

Tabla 36. Caracterización química del biodiesel de higuera obtenida (continuación).

Parámetro	Resultado	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
Acidez (% ácido oleico)	0.7390	0.6912	0.0458	6.63
	0.6869			
	0.6477			

Para los análisis de los índices de peróxidos y yodo se obtuvieron desviaciones estándar de 0.0471 y 0.5521 así como coeficientes de variación de 2.66% y 0.76%, respectivamente, lo que permite decir que los valores presentaron una baja dispersión entre sí y fueron homogéneos en cuanto a la distribución de la variable medida por lo que puede concluirse que los métodos empleados son sensibles y reproducibles y por ende los datos son confiables.

En cuanto al índice de acidez y la acidez las desviaciones estándar fueron 0.0912 y 0.0458, respectivamente, con coeficiente de correlación de 6.63% para ambas con lo que puede decirse que los datos presentaron una dispersión más alta, pero caen en el rango de aceptabilidad de resultados (según tabla 16).

5.6.3.1. Índice de peróxido

El resultado promedio hallado para el índice de peróxido fue de 1.7706 meq de O₂/kg de aceite (ver tabla 35). Este parámetro no está establecido dentro de la normatividad vigente que regula la calidad de los biocombustibles. Sin embargo, se determinó para tener un análisis integral del biodiesel obtenido.

5.6.3.2. Índice de acidez

El valor promedio encontrado para el índice de acidez del biodiesel fue de 1.3751 mg KOH/g aceite (ver tabla 35). El resultado para este parámetro reportado por Panwar et al. 2010 [139] fue 1.008 mg KOH/g para los metilésteres de aceite de higuera común. Este valor dista considerablemente del estipulado en la Norma Técnica Colombiana NTC 5444 (máximo 0.5 mg KOH/g aceite) [146]. Este parámetro determina el nivel de ácidos grasos, o generados por degradación, que se presentan en el combustible.

El alto índice de acidez que presentó el biodiesel obtenido de las semillas de higuera modificadas genéticamente constituye una desventaja para el uso de este biocombustible ya que dicho valor facilitará una formación importante de depósitos y también producirá mayor corrosión en el sistema [116].

5.6.3.3. Índice de yodo

Durante este estudio se encontró un valor para el índice de yodo del biodiesel obtenido de 72.3637 g I₂/100 g aceite (ver tabla 35). En la investigación realizada por Scholz et al. 2008 [92] se reportó un intervalo de 82 a 90 g I₂/100 g aceite mientras que la investigación hecha por Souza et al. 2010 [147] se reportó un valor de 104 g I₂/100 g aceite. El valor obtenido en esta investigación se sitúa por debajo del valor máximo estipulado en la Norma Técnica Colombiana 5444 el cual es de 120 g I₂/100 g aceite [146].

Altos valores de este índice afectan las propiedades físicas del biodiesel, tales como el punto de nube, el punto de fluidez, entre otros. Esto se debe a que cuando se calienta el biodiesel puede producirse polimerización de glicéridos, favoreciendo la formación de depósitos o el deterioro del aceite lubricante [150, 151].

El bajo índice de yodo del biodiesel obtenido en esta investigación permite concluir que éste presenta una buena estabilidad y que incidirá positivamente en ciertas propiedades del biocombustible tales como sus puntos de nube y de fluidez lo que se traduce en una ventaja para su uso como combustible.

5.6.3.4. Acidez

En esta investigación se halló un valor promedio de acidez para el biodiesel de higuera de 0.6912% (g ácido oleico/100 g de aceite) (ver tabla 36). De igual forma que el índice de peróxido, este parámetro se determinó en el marco de una caracterización integral dado que el mismo no se halla estipulado en la normatividad vigente de calidad de los biocombustibles.

5.6.3.5. Contenido de metales

La tabla 37 muestra los resultados obtenidos para el contenido de metales en el biodiesel de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente obtenido mediante espectrometría de absorción atómica.

Tabla 37. Contenido de metales en el biodiesel obtenido a partir de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.

Metal	Técnica	Concentración (mg/kg)
Sodio	Absorción atómica, llama acetileno-aire	0.0000
Potasio		0.5212
Calcio		0.0301
Magnesio		0.0500

Los resultados obtenidos para el contenido de los metales analizados en el biodiesel de aceite de semillas de higuera Colbio uno están por debajo de los 5.0 mg/kg (ver tabla 37). Según las normas ASTM D5863 y NTC 5444 [117, 146] los valores máximos estipulados tanto para el contenido de sodio (Na) y potasio (K) así como para el de calcio (Ca) y magnesio (Mg) son de 5.0 mg/kg. Los valores obtenidos para el biodiesel de aceite de higuera se encuentran en el intervalo establecido por dichas normas (ver tabla 44).

El contenido de metales por encima de 5.0 mg/kg contribuye al aumento del residuo carbonoso y a las cenizas de manera notable, generando residuos inorgánicos parcialmente quemados que junto a la posible formación de jabones, pueden colmatar los filtros del combustible y generar inconvenientes relacionados al flujo y a la limpieza[116, 152 y 143-53].

5.6.3.6. Corrosión a la lámina de cobre

En la siguiente figura se muestra la lámina de cobre después de ser sometida al ensayo.



Figura 37. Lámina de cobre sometida a la prueba de corrosión.

El resultado obtenido en este análisis fue comparado con la tirilla patrón ASTM D130 que se muestra previamente en la figura 26 y con la cual se pudo determinar la clasificación para el biodiesel analizado. Dicha clasificación fue 1 A. Este valor es comparable con el obtenido por Conceição et al. 2007 [132] (1 A) para biodiesel de aceite de higuera común.

El límite máximo establecido en la normas ASTM D130 es clase 3b (ver figura 21) y el requisito establecido en la norma NTC 5444 es clase 1 [126, 146].

El valor obtenido evidencia la ausencia de sustancias corrosivas tales como ácidos o compuestos azufrados que pueden deteriorar algunas partes de los sistemas de inyección de combustible fabricadas en cobre, latón o bronce [115].

5.6.3.7. Análisis cualitativo y cuantitativo de los metilésteres obtenidos (biodiesel) por medio de Cromatografía de Gases.

5.6.3.7.1. Análisis cualitativo de los metilésteres obtenidos del aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente

De los 37 analitos presentes en el estándar de ácidos grasos, solo se identificaron seis metilésteres de interés para este estudio, los cuales se identificaron por cotejo entre el cromatograma del estándar RESTEK 35078 (ver figura 38) y el cromatograma de los metilésteres obtenidos del aceite de higuera (ver figura 39). Se puede decir con respecto al tiempo de retención de los analitos de estudio que el éster metílico del ácido dihidroxiesteárico no se logró identificar porque en el estándar no se encontraba presente este analito y, en el biodiesel de higuera en el tiempo de retención en que dicho analito debió salir se presentaron tres picos más cercanos a él, impidiendo su identificación y posterior cuantificación. Respecto al tiempo de retención los metilésteres identificados por comparación entre los cromatogramas obtenidos (del estándar y del biodiesel) son el Estearato de metilo ($tr=7,884$), Oleato de metilo ($tr=7,996$), Linoleato de metilo ($tr=8,034$) y Linolenato de metilo ($tr=8,15$).

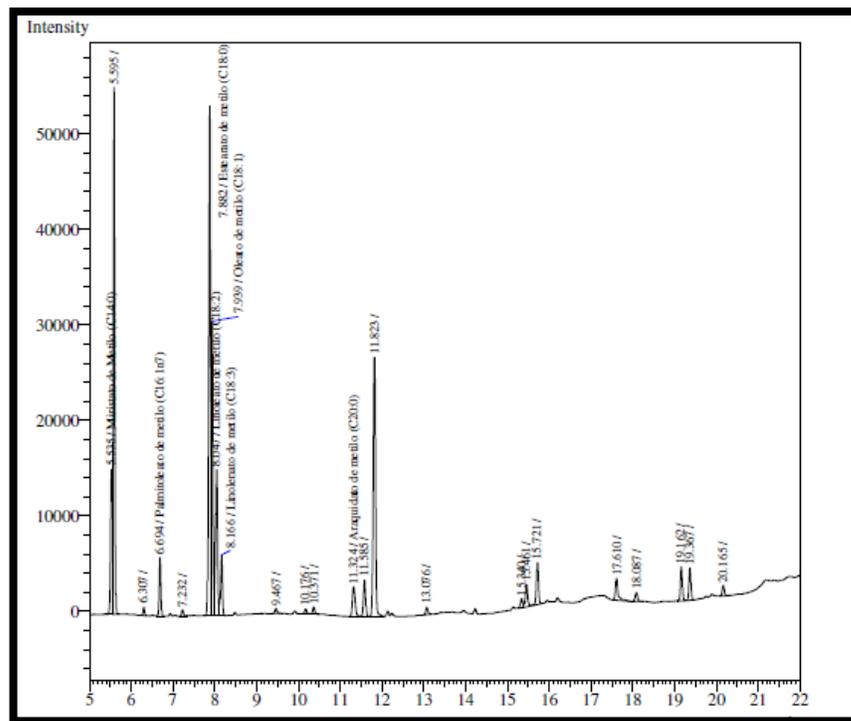


Figura 38. Cromatograma del estándar de metilésteres de ácidos grasos empleado.

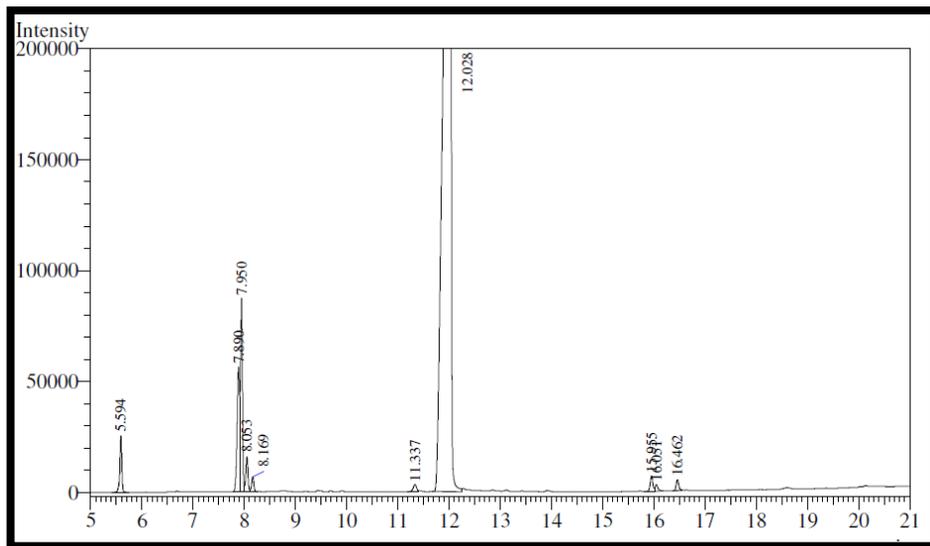


Figura 39. Cromatograma de los metilésteres obtenidos del aceite de semillas de higuerilla modificadas genéticamente.

Dado que en el estándar empleado no se encontraba el éster metílico del ácido ricinoleico (Ricinoleato de metilo) fue necesario identificarlo por comparación de similitudes entre los picos obtenidos y los reportados en la literatura [153] (ver figura 40).

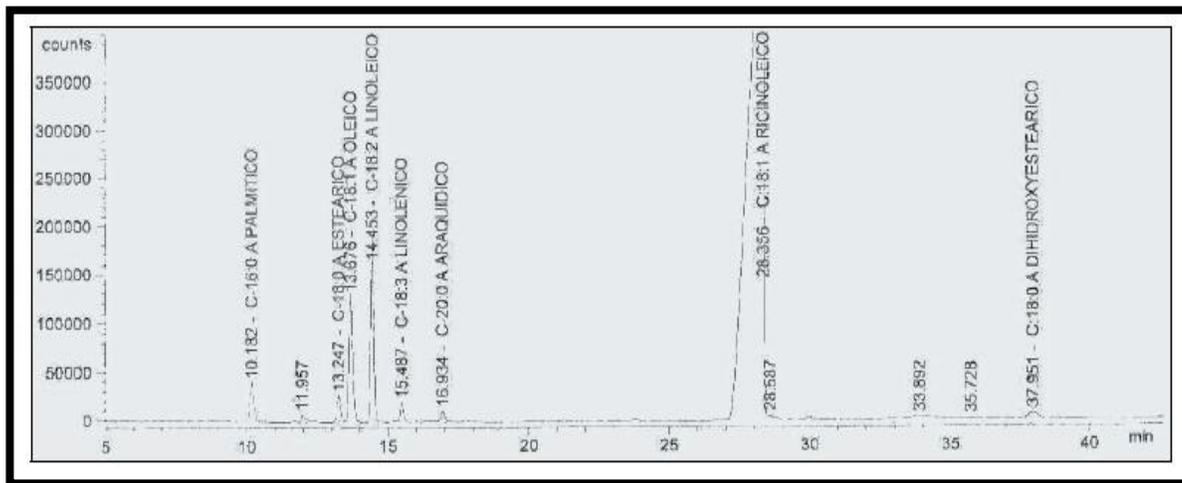


Figura 40. Cromatograma del biodiesel de higuera empleado para la comparación cualitativa [153].

En la tabla 38 se muestran los metilésteres que se pudieron identificar en la muestra y sus correspondientes tiempos de retención, resolución (R_s), separación y factor de capacidad (k'). Dichos criterios fueron los empleados para sus correspondientes análisis teniendo en cuenta que para valores de k' mayores que 10 se desperdicia tiempo analítico valioso y los valores menores que la unidad no proporcionan una resolución adecuada entre los solutos de elución temprana [154] lo que dificulta su análisis.

En cuanto a la resolución de los picos, éstos deben presentar al menos un $R_s=1.0$, que corresponde a un 3.0% de sobreposición (contaminación cruzada) de las áreas de los picos. Un valor de $R_s=1.5$ representa esencialmente una resolución completa, con sólo 0.2% de sobreposición de las áreas de los picos [154].

Basados en estos criterios y como puede observarse en la tabla #, puede decirse que se logró una buena separación de los picos correspondientes al palmitato de metilo (pico 1), Linolenato de metilo (pico 5), araquidato de metilo (pico 6) y ricinoleato de metilo (pico 7) ya que éstos presentaron una resolución por encima de 1.5. Los picos del estearato de metilo, oleato de metilo y linoleato de metilo (2, 3 y 4, respectivamente) presentaron una resolución por debajo de 1.5, es decir, presentaron una baja separación lo que indica a su vez una sobreposición entre ellos mayor al 3.0%.

En cuanto al factor de capacidad puede apreciarse en la tabla 38 que el palmitato de metilo, el araquidato de metilo y el ricinoleato de metilo fueron los picos que presentaron mejor separación (presentaron un k' entre 1 y 10).

Tabla 38. Analitos identificados en la muestra de metilésteres y sus correspondientes tiempos de retención, separación y factor de capacidad.

Pico	Nombre	Tiempo de retención (minutos)	Resolución			Factor de capacidad			Separación		
			Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
1	Palmitato de metilo	5.634	9.9450	0.0370	0.37	0.0000	0.0000	0.00	0.0000	0.0000	0.00
2	Estearato de metilo	7.884	0.6067	0.0058	0.95	0.4000	0.0006	0.14	0.0000	0.0000	0.00
3	Oleato de metilo	7.996	1.1053	0.0280	2.53	0.4200	0.0006	0.14	1.0267	0.0006	0.00
4	Linoleato de metilo	8.034	0.9307	0.0046	0.50	0.4400	0.0104	2.36	1.0443	0.0015	0.15
5	Linolenato de metilo	8.150	18.0590	0.0430	0.24	0.4600	0.0000	0.00	1.4700	0.0000	0.00
6	Araquidato de metilo	11.338	2.4063	0.1753	7.29	1.0267	0.0006	0.06	1.8627	0.6371	34.20
7	Ricinoleato de metilo	12.028	3.7980	-	0.00	1.1500			1.1200		

5.6.3.7.2. Análisis cuantitativo de los metilésteres obtenidos a partir de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.

De los datos obtenidos en el cromatograma (áreas correspondientes a cada uno de los metilésteres) del biodiesel proveniente del aceite de las semillas de higuera modificadas genéticamente (figura 39) se obtuvieron los datos que se muestran en la tabla 39 donde se puede apreciar que el éster presente en mayor proporción es el ricinoleato de metilo (87.68% en promedio), en segundo lugar se tiene el oleato de metilo (5.14% en promedio) y en tercer lugar el éster metílico del ácido esteárico (3.88% en promedio). La determinación de las concentraciones de los analitos presentes en la muestra se llevó a cabo empleando como método de cálculo la normalización de áreas.

Tabla 39. Metilésteres presentes en el biodiesel de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente.

Metiléster	Concentración (%Área)
Ricinoleato de metilo (C18:1)	87.68
Oleato de metilo (C18:1)	5.14
Estearato de metilo (C18:0)	3.88
Palmitato de metilo (C16:0)	1.50
Linoleato de metilo (C18:2)	1.02
Linolenato de metilo (C18:3)	0.45
Araquidato de metilo (C20:0)	0.33

Estos valores son comparables con los obtenidos por Quezada 2007 [153] a excepción del Araquidato de metilo (ver tabla 40).

Tabla 40. Perfil de ácidos grasos del biodiesel de higuera obtenido por Quezada 2007 [153].

Metiléster	Concentración (%Área)
Ricinoleato de metilo (C18:1)	85.0
Oleato de metilo (C18:1)	3.0
Estearato de metilo (C18:0)	3.0
Palmitato de metilo (C16:0)	2.0
Linoleato de metilo (C18:2)	1.0
Linolenato de metilo (C18:3)	5.0
Araquidato de metilo (C20:0)	0.0

Para la determinación cuantitativa de los metilésteres se realizaron las correspondientes curvas de calibración. En la tabla 41 se exponen los coeficientes de correlación de cada metiléster identificado. Fue necesario realizar tales curvas de calibración porque cada

analito en el estándar estaba en diferente concentración. Como puede apreciarse la linealidad obtenida para cada curva fue buena con excepción de la del Araquidato de metilo que presentó una correlación de 0.9598. esto indica que los límites de linealidad para estos metilésteres de ácidos grasos son aceptables ya que en su mayoría son superiores a 0.99.

Tabla 41. Coeficiente de correlación para el patrón de 500 ppm.

Metiléster	Coefficiente de correlación (R^2)
Palmitato de metilo	0.9942
Estearato de metilo	0.9950
Oleato de metilo	0.9915
Linoleato de metilo	0.9944
Linolenato de metilo	0.9925
Araquidato de metilo	0.9578

La curva de calibración del palmitato de metilo se muestra a continuación. Las demás curvas de calibración se encuentran en los anexos 3, 4 y 5.

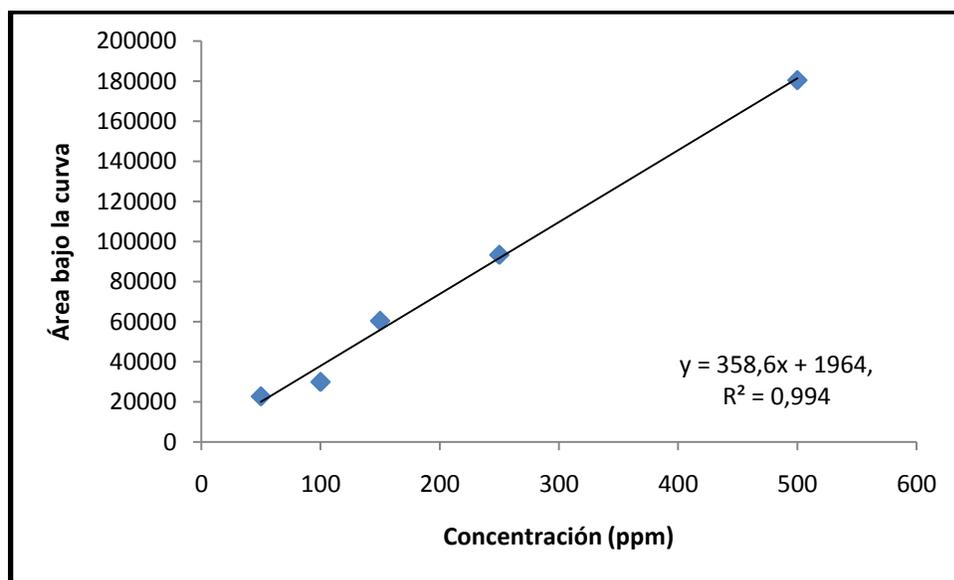


Figura 41. Curva de calibración del palmitato de metilo (C16:0).

6. CONCLUSIONES

- ✓ El biodiesel obtenido a partir de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente (COLBIO UNO) cumple con la mayoría de los parámetros evaluados consignados en las normas ASTM D6751 y NTC 5444 tales como punto de inflamación (141.67 °C), poder calorífico (-41345.74 kJ/kg) índice de yodo (72.3837 g I₂/100 g aceite), corrosión a la lámina de cobre (clase 1A), contenido de sodio (0.0000 mg/kg) y de potasio (0.5212 mg/kg), contenido de calcio (0.0301 mg/kg) y magnesio (0.0500 mg/kg), con excepción de la densidad (0.9176 g/mL), viscosidad (14.58 mm²/s) y contenido de humedad (0.29%), los cuales sobrepasaron los límites establecidos en dichas normas.
- ✓ El biodiesel de aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente presentó un alto índice de acidez (1.3751 mg KOH/g aceite, lo cual es una desventaja ya que esta característica facilita la formación de una cantidad importante de depósitos y mayor corrosión en el sistema.
- ✓ Las semillas de higuera modificadas genéticamente COLBIO UNO presentaron un alto contenido de aceite (51.59%).
- ✓ El aceite de higuera estudiado presentó un bajo contenido de ácidos grasos libres, lo que es una característica favorable ya que una cantidad alta de AGL provoca problemas de formación de gomas en la reacción de transesterificación y afectan la separación de la mezcla biodiesel-glicerol.
- ✓ El aceite de higuera presentó un índice de yodo bajo respecto a otros estudios y está por debajo del intervalo estipulado en la Norma Técnica Colombiana NTC 2781 por lo que se concluye que tiene una tendencia a sufrir rancidez más baja que el aceite de higuera común. Además esta característica lo hace atractivo para la obtención de biodiesel dado que a menor índice de yodo en el aceite de partida, mejor será el combustible en términos de estabilidad oxidativa y aumento en la lubricidad del motor.
- ✓ El aceite de higuera tuvo un valor bajo en el índice de saponificación lo que se traduce en menos formación de jabón en la reacción de transesterificación, lo cual indica habrá menos reacciones competitivas en el proceso de transesterificación, lo que permite obtener mejores rendimientos.
- ✓ El proceso de refinación le confiere una mayor estabilidad oxidativa al aceite lo que garantiza una mayor vida útil y calidad del mismo y contribuye a la obtención de un biodiesel de mejor calidad.
- ✓ El rendimiento en la reacción de transesterificación del aceite de semillas de higuera modificadas genéticamente usando metanol (CH₃OH) y metóxido de sodio (NaOCH₃) como catalizador fue de 64.61%.

- ✓ Según el análisis de Cromatografía de Gases-Detector de Ionización en Llama (CG-FID) realizado, los metilésteres presentes en mayor proporción son el ricinoleato de metilo (87.68%) seguido del oleato de metilo (5.14%) y el estearato de metilo (3.89%).

7. RECOMENDACIONES

1. Estudiar otros métodos para la extracción de aceite de higuierilla que sean más amigables con el medio ambiente, disminuyan los tiempos de extracción y que permitan obtener buenos porcentajes de rendimiento.
2. Estudiar más a fondo la estabilidad del aceite refinado de semillas de higuierilla mejoradas genéticamente.
3. Estudiar un método eficiente y eficaz para la purificación del biodiesel proveniente del aceite de semillas de higuierilla, en especial para la etapa de lavado debido a la gran formación de jabón que disminuye el rendimiento general del proceso ya que se presentan pérdidas considerables en esta etapa. Además aumenta el costo de producción del biodiesel y por ende el costo final del producto afecta su competitividad en el mercado.
4. Realizar pruebas en motores diésel empleando el biodiesel de aceite de semillas de higuierilla modificadas genéticamente con los objetivos de evaluar el desempeño de dichos motores con este biocombustible y/o mezclas de él con el diésel convencional y su impacto ambiental.
5. Siempre con el objetivo de buscar recursos que aporten beneficios a la recuperación y sostenibilidad sin sacrificar la productividad, se recomienda estudiar las cascarillas de las semillas de higuierilla mejoradas genéticamente para evaluar sus propiedades y potenciales usos.
6. Mejorar las condiciones de separación de los metilésteres C-18 obtenidos del aceite de las semillas de higuierilla Colbio uno, empleando una columna adecuada para dicha matriz que garantice la calidad de los resultados y que puedan compararse con estándares apropiados que hayan sido corridos bajo las mismas condiciones.
7. Es muy importante garantizar que el contenido de AGL y sobre todo el contenido de humedad de la materia prima sean bajos (<0.5% y 0.1%, respectivamente), para obtener buenos rendimientos en la reacción de transesterificación y un biodiesel de buena calidad que pueda cumplir con la normatividad correspondiente.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. SYED AMEER BASHA, K. RAJA GOPAL, S. JEBARAC. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Septiembre, 2008. no. 13, p. 1628-1634.
- [2]. RESTREO, M. León. Aceite de higuierilla [En línea]. Antioquia, Colombia. 2007. Disponible en http://higuerillo.blogspot.com/2007_05_01_archive.html.
- [3]. BONILLA, M. Biocombustibles. Biodiesel-Bioetanol. [Diapositivas]. Bogotá, Colombia, 2007. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.
- [4]. BENAVIDES, A. BENJUMEA, P. PASHOVA, V. El biodiesel de aceite de higuierilla como combustible alternativo para motores diesel. Grupo Combustibles Alternativos. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, 2007, Vol. 74, no 153, p.141-150.
- [5]. M.C.G.ALBURQUERQUE, Y. L. MACHADO, A.E.B. TORRES, D.C.S. ACEVEDO, C.L. CAVALCANTE, Jr. L.R. FIRMIANO, E.J.S. PARENTE, Jr. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. En: Agosto, 2008. no. 34, p. 857-859.
- [6]. GONZÁLEZ, C. cultivo, aprovechamiento y mercadeo de la higuierilla. Convenio UTP-GTZ. Universidad Tecnológica de Pereira, 2003.
- [7]. XIX ASAMBLEA GENERAL DE MIEMBROS ACTIVOS CORPOICA. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA), 2009.
- [8]. RENDÓN, N. TRIVIÑO, J. P. Producción y Exportación de la Higuierilla (*Ricinus communis L.*) a Colombia como Materia Prima para la Elaboración de Biocombustibles. Trabajo de grado Ingeniero en Gestión Empresarial Internacional. Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral. Facultad de Economía y Negocios, 2009. 199 p.
- [9]. HILL, J. W. KOLB, D. K. Química para el nuevo milenio [En línea]. Editorial El Progreso S.A. de C.V. Octava edición. México. Prentice Hall, 1999.
- [10]. PRIETO, I. ALONSO, M. LUENGO, J.C. Fundamentos de máquinas térmicas [En línea]. Textos universitarios Ediuno. Universidad de Oviedo, 2007.

- [11]. L.C. MEHER, D. VIDYA SAGAR, S. N. NAYK. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2006. No. 10, p. 248-268.
- [12]. BARNWAL, B. K. SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. p. 1-16.
- [13]. VILLARRAGA, A. Oportunidades de negocio para las empresas de biodiesel a partir de aceite de palma en Colombia-Una perspectiva. En: Puente. Universidad Pontificia Bolivariana seccional Bucaramanga. Facultad de Administración de Empresas, 2007, p. 1-6.
- [14]. HAZELLY, P. PACHAURI, R.K. Bioenergía y agricultura: promesas y retos [En línea]. Instituto Internacional de Investigación sobre Políticas Alimentarias.
- [15]. ASOCIACIÓN REGIONAL DE EMPRESAS DE PETRÓLEO Y GAS NATURAL EN LATINOAMÉRICA Y EL CARIBE (ARPEL). Manual de biocombustibles [En línea].
- [16]. COVIELLO, F. GÓMEZ, J. RAZO, C. RODRÍGUEZ, A. Biocombustibles líquidos para el transporte en América Latina y el Caribe [En línea]. Naciones Unidas, 2008. Disponible en <http://www.eclac.org/publicaciones/xml/7/36417/lcw203e.pdf>
- [17]. MUÑOZ, D.A. caracterización y diferenciación del aceite de *Ricinus communis* procedente de tres zonas del eje cafetero. Trabajo de grado. Administrador ambiental. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Ciencias Ambientales, 2003. 158 p.
- [18]. ATLAS BÁSICO DE ECOLOGÍA [En línea]. Parramón. Disponible en: http://books.google.com/books?id=SFyvPr77v7kC&printsec=frontcover&dq=editions:SFyvPr77v7kC&hl=es&ei=FyK2TZinDYby0gG12tnbDw&sa=X&oi=book_result&ct=book-thumbnail&resnum=1&ved=0CCsQ6wEwAA#v=onepage&q&f=false
- [19]. GUTIÉRREZ, O. GÓMEZ, A. Tierras y territorios sin agrocombustibles [Diapositivas]. Grupo semillas y la Asociación de Productores Indígenas y Campesinos de Riosucio Caldas (ASPROINCA). Manizales, 2008.
- [20]. PÉREZ, A. QUINTERO, A. ESPINOSA, E. MORA, M. Protocolo de micropropagación de higuera (*Ricinus communis l*) [En línea]. México. Universidad Interactiva y a Distancia del Estado de Guanajuato (UNIDEG). Disponible en http://www.uv.mx/vet_tux/documents/SECCIONBIOLOGIA.pdf.

- [21]. RESTREPO, J. F. SALAZAR, G. ARISTIZABAL, M. Alternativas de producción del higuierillo (*Ricinus communis l*) con fines de extracción de aceites para biodiesel y la industria oleoquímica como estrategia para el fortalecimiento del Departamento de Caldas [Diapositivas]. En: IV Congreso brasileiro de mamona, I simposio internacional de oleaginosas energética, 2010.
- [22]. MOLINA, C. La hora del biodiesel. En: Granos, no. 52, p. 15-18.
- [23]. BENAVIDES, A. BENJUMEA, P. PASHOVA, V. El biodiesel de aceite de higuierilla como combustible alternativo para motores diesel. En: DYNA, 2007. no 153. p. 141-150
- [24] ARDILA, J.A. LEÓN, J. LEÓN, A. N. caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuierilla y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina. En: Virtualpro, 2010. no. 103. p. 1900-6241
- [25]. GUERRERO, C.A. OSORIO, I.D. SIERRA, F.E. Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel de higuierilla. En: Ingeniería e investigaciones, 2010. Vol. 30. No.2 p 52-61.
- [26]. HINCAPIÉ, G. MONDRAGÓN, F. LÓPEZ, D. Conventional and *in situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production. En: Fuel 2011
- [27]. ARANCIBIA, Y. A. CALERO, T.A. Obtención de biodiesel a partir de aceite de semillas oleaginosas de la provincia de Chimborazo. 2011. Escuela Superior Politécnica de Chiborazo. Ecuador.
- [28]. MARTA M. CONCEIC AO, ROBERLÚCIA A. CANDEIA, FERNANDO C. SILVA, ALINE F. BEZERRA, VALTER J. FERNANDES JR., ANTONIO G. SOUZA. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. En: Renewable Energy, 2007, no. 11, p. 964-965.
- [29]. SOUSA, L. L. LUCENA, I. L. FERNANDES F. A. N. transesterification of castor oil: Effect of the acid value neutralization of the oil with glicerol. En: Fuel Processing Technology. 2010, no. 91. P. 194-196.
- [30]. LOAIZA, F. E. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de higuierilla en la obtención de biodiesel. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 2003
- [31].OSMANO SOUZA, V. DUARTE PASA, V. M. PEREIRA BELCHIOR, C. R. SONDRÉ, J. R. Physical-chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. En: Fuel 2010.

- [32]. COSTA BARBOSA, D. SERRA, T. M. PLENTZ MENEGHETTI, S. M. MENEGHETTI, M.R. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. En: Fuel 2010, no. 89. P 3791-3794.
- [33]. ALBURQUERQUE, M. C. G. MACHADO, Y. L. TORRES, A. E. B. AZEVEDO, D. C. S. CAVALCANTE, C. L. JR. FIRMIANO L. R., PARENTE, E. J. S. JR. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. En: Renewable Energy 2009, no. 34. P. 857-859.
- [34]. PERIN, G. ÁLVARO G. WESTPHAL, E. VIANA, L. H. JACOB, R. G. LENARDAO, E. J. D'OCA M. G. M. Transesterificación of castor oil assisted by microwave irradiation. En: Fuel 2008, no 87. P. 2838-2841.
- [35]. CAVALCANTE, K.S.B. PENHA, M.N.C. MENDONCA, K.K.M, LOUZEIRO, H.C. VASCONCELOS, A.C.S. MACIEL, A.P. DE SOUZA, A.G. SILVA, F.C. Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). En: Fuel 2010, no. 89. P. 1172-1176.
- [36]. RAMEZANI, K. ROWSHANZAMIR, S. EIKANI, M.H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. En: Energy 2010, no. 35. P. 4142-4148.
- [37] LIZANA, D. Antecedentes generales sobre biodiesel. UNIZAR. Disponible en http://www.ecodesarrollo.cl/descargas/Antecedentes_Biodiesel_D.pdf
- [38] STRATTA, J. Biocombustibles: los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel. Agosto, 2000. Disponible en <http://www.bcr.com.ar>
- [39]. DALLA COSTA, B. PISARELLO, M. L. QUERINI, C. A. Procesos de Producción de Biodiesel: Uso de Materias Primas Alternativas y de Alta Acidez. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. Santa Fe, Argentina.
- [40] CORPORACIÓN PARA EL DESARROLLO INDUSTRIAL DE LA BIOTECNOLOGÍA Y PRODUCCIÓN LIMPIA (CORPODIB). Estado del arte de las Tecnologías de Producción de biodiesel. p. 323-364.
- [41]. BERNARD, E. Biodiesel: Los aspectos mecánicos en los vehículos. [En línea]. Centro Nacional de la Producción más Limpia. Disponible en: <http://www.bioenergywiki.net/images/e/e1/CNPML-Costa-Rica-Biodiesel-Aspectos-Meca%CC%81nicos-Vehi%CC%81culos.pdf>

[42]. QUERINI, C. A. Biodiesel: producción y control de calidad. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE). Universidad Nacional del Litoral. Facultad de Ingeniería Química. Santa Fe, Argentina.

[43]. LAROSA, R. Proceso para la producción de biodiesel (metiléster o ésteres metílicos de ácidos grasos) Refinación de glicerina. [En línea]. Disponible en <http://www.biodiesel-uruguay.com/articulos/Biod-rev2.pdf>

[44]. PÉREZ, J. I. ¿Oro Verde? Situación del Biodiesel en la República Argentina. [En línea]. Buenos Aires, Argentina, 2009. Disponible en <http://www.biodiesel.com.ar/download/oroverde.pdf>

[45]. CARDONA, C. ORREGO, C. GUTIÉRREZ, L. Biodiesel 1ª edición. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2009 p. 19, 21, 28, 51, 67, 219, 226.

[46]. LITCHT, F. World biodiesel production. En: World Ethanol and Biodiesel Report, 2006. vol 4, no. 16, p. 365.

[47]. LASCARRO, J. F. Potencial del proceso y de la tecnología de biodiesel con oleaginosas. IAQC. [En línea]. Disponible en http://www.copimerainternacional.org/publicaciones/revista techno/ener_re/8_potencial.pdf

[48]. ZAPATA, C. MARTÍNEZ, I. CASTIBLANCO, E. HENAO, C. Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. Diseño y simulación de dos procesos continuos. Noviembre, 2006. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín.

[49]. RIVREA, M. CABRERA G. LAÍN, S. Estudio de la viabilidad técnico-económica del biodiesel obtenido a partir de oleína de palma. Grupo de Desarrollo y difusión de tecnologías alternativas. Universidad del Valle. Facultad de Ingeniería Mecánica, 2005.

[50]. BONILLA, M. Seminario Taller Biocombustibles. Biodiesel-Bioetanol 2007 [Diapositivas]. Bogotá, 2007

[51]. INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA EN PALMA DE ACEITE. B10 para toda Colombia en 2010. [En línea]. Disponible en http://www.cenipalma.org/es/B10_biodiesel_cenipalma.

[52]. República de Colombia: Ministerio de Minas y Energía Unidad de Planeación Minero Energética (2008). Proyección de Demanda de Energía para el Sector Transporte Gasolina-Diesel-GNV. Bogotá D.C.

- [53]. GALEANO, C. GUAPACHA, E. Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos de pollo para producir un combustible (biodiesel). Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química, 2012. 114 p.
- [54]. SAUCEDO, E. Calidad del biodiesel y desempeño de los motores. [En línea]. División Medio Ambiente, Seguridad Industrial y Gestión de Calidad, ANCAP. Uruguay, 2006. Disponible en: <http://www.unit.org.uy/novedad.php?idC=392>
- [55]. Norma Colombiana. ICONTEC. El biodiesel colombiano ya tiene norma de calidad. Notas de normalización. Notas para el consumidor. [En línea]. 2007. Disponible en: <http://ssio.icontec.org.co:81/bol-1-07-Normas-consumidor.aspx>
- [56]. REPÚBLICA DE COLOMBIA: UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERO ENERGÉTICA. Los biocombustibles en Colombia [Diapositivas]. Bogotá D.C.
- [57]. FEDEPALMA. Biodiesel de palma, una realidad en Colombia [Diapositivas]. Cartagena, Colombia, 2007.
- [58]. REPÚBLICA DE COLOMBIA: MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. El programa de biocombustibles en Colombia [Diapositivas]. Bogotá D.C., 2007.
- [59]. FEDEPALMA. Visión del gremio palmero sobre la agro-energía [Diapositivas]. Villavicencio, Colombia, 2008.
- [60]. DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. En: Energy Conversion and Management. 2003, no. 44. P. 2093-2109.
- [61]. APOSTOLAKOU, A. A. KOOKOS, I. K. MARAZIOTI, C. ANGELOPOULOS, K. C. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils. En: Fuel Processing Technology, 2009, no. 90, p. 1023-1081.
- [62]. LEUNG, D. Y. C. WU, X. LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. En: Applied Energy, 2010, no. 87, p. 1083-1095.
- [63]. NARASIMHARAO, K. LEE, A. WILSON, K. Catalysts in Production of Biodiesel: A review. En: Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2007. Vol. 1, p. 19-30.

- [64]. BALAT, M. BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. En: Energy Conversion and Management, 2008, no. 49, p. 2727-2741.
- [65]. SCHUCHARDT, U. SERCHELI, R. VARGAS, R. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. JAOCS, 1986, vol. 63, no. 3, p. 199-210.
- [66]. SCHUCHARDT, U. SERCHELI, R. VARGAS, R. Transesterification of vegetable oils: a review En: Journal of Brazilian Chemical Society, 1998, vol. 9, no. 3, p. 199-210.
- [67]. ALBIS, A. PARRA, J. SANCHEZ, F. Palm oil Transesterification whit methanol via heterogeneous catalyst. En: Revista de Ingeniería e Investigación. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia, 205, vol. 25, no. 2, p. 71-77.
- [68]. CARDEÑO, F. RIOS, L. FRANCO, A. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. En: Revista Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia, 2010, no. 51, p. 81-86.
- [69]. DEMIRBAS, A. Comparision of transesterification Methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. En: Energy Conversion and Management, 2008, vol. 49, p. 125-130.
- [70]. FREEDMAN, B. BUTTERFIELD, R. O. PRYDE, E. H. J. Am. Oil. Chem. Soc. 1986, p. 1375.
- [71]. AL-WIDYAN, M. I. AL-SHYOUKH, A. O. Bioresource Technology, 2002, no.85, p. 253.
- [72]. KAITA, J. MIMURA, T. FUKUODA, N. HATTORI, Y. Catalysts for transesterification. U.S. Patente 6407269, 2002.
- [73]. FUDUKA, H. KONDO, A. NODA, H. Journal Bioscienc and Bioenergy, 2001, no. 92, p. 405.
- [74]. SHAN, S. GUPTA, M. N. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. En: Process Biochem, 2007, no. 42, p. 409-414.
- [75]. SAKA, S. KUSDIANA, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. En: Fuel, 2001, no. 80, p. 225-231.

- [76]. DEMIRBAS, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. En: Energy Conversion and Management, 2002, no. 43, p. 2349-2356.
- [77]. ATADASHI, I. M. AROUA, M. K. AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. En: Renewable Energy, 2011, no. 36, p. 437-443.
- [78]. MA, F. CLEMENTS, L. D. HANNA, M. A. The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow. Trans ASSE, 1998, no. 41, p. 1261-1264.
- [79]. DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. En: Energy Conversion and Management, 2009, no. 50, p. 14-34.
- [80]. TOMASEVIC, A. V. MARIKOVIS, S. S. Methanolysis of used frying oils. En: Fuel Process Technology, 2003, no. 81, p. 1-6.
- [81]. MOHAMAD, I. A. W. ALI, O. A. Evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. En: Bioresource Technology, 2002, no. 85, p. 25-256
- [82]. FREEDMAN, B. PRYDE, E. H. MOUNTS, T. L. Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils. En: J Am Oil Chem Soc, 1984, no. 61 (10), p. 1638.1643.
- [83]. MA, F. CLEMENTS, L. D. HANNA, M. A. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. En: Bioresource Technology, 1999, no. 69, p. 289-293.
- [84]. GARIBAY, A. VÁZQUEZ, R. SÁNCHEZ, M. P. SERRANO, L. MARTÍNEZ, A. Biodiesel a partir de microalgas. [En línea]. Instituto de Biotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México y Centro de Investigación Científica y de Educación superior de Ensenada. Disponible en: http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2009_3/Biodiesel.pdf
- [85]. DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. En: Energy Policy, 2007, no. 35, p. 4661-4670.
- [86]. JANAUN, J. ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, no. 14, p. 1312-1320
- [87]. OJEDA, Y. SÁNCHEZ, J. LEÓN, A. MEDINA, J. Informe de Vigilancia Tecnológica: Tecnologías de Producción de Biodiesel. Programa Nacional de Energía y Minería. Colciencias, 2007.

- [88]. VIVAS, A. Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino. Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química, 2010. 136 p
- [89]. HERRERA, J. VÉLEZ, J. Caracterización y aprovechamiento del aceite residual de frituras para la obtención de un biocombustible (biodiesel). Trabajo de grado Químico Industrial. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química, 2007. 80 p.
- [90]. GARCÍA, T. DE LA CRUZ, V. M. NÁJERA, I. SÁNCHEZ, O. Purificación de biodiesel obtenido de aceite de *Ricinus*. Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y Departamento de Procesos y Tecnología, División de Ciencias Naturales e Ingeniería, UAM-Cuajimalpa, 2009.
- [91]. OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. En: Bioresource Technology, 2006, no. 97, p. 1086-1091.
- [92]. SCHOLZ, V. NOGUEIRA, J. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. En: Biomass and Energy, 2008, no. 32, p. 95-100.
- [93]. LEAL, D. A. Caracterización morfométrica de cico ecotipos de higuerilla (*Ricinus communis*) en la ESPOL “Campus Gustavo Galindo”. Trabajo de grado Ingeniero Agropecuario. Guayaquil, Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral. Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, 2009, 110 p.
- [94]. Norma Técnica Colombiana ICONTEC 1556. Carne y productos cárnicos. Método para determinar el contenido de Nitrógeno (método de referencia y rutina).
- [95]. MATISSEC, R. SCHENEPEL, F. M. STEINER, G. Análisis de los alimentos: Grasas y sustancias acompañantes. Editorial Springer-Verlag. GMBH & Co. Berlín, Alemania, 1992.
- [96]. BERNAL, I. D. R. Sustancias Grasas, Análisis de alimentos. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Colección Julio Carrizosa Valenzuela, no. 2. Santa Fe de Bogotá, 1993.
- [97]. Norma Técnica Colombiana ICONTEC N 668. Grasas. Determinación del contenido de grasa y fibra cruda. Método Gravimétrico. Instituto Colombiano de Normas Técnicas, Santa Fe de Bogotá, 1973.

[98]. MONTOYA, C. Manual de Laboratorio de Análisis de Alimentos. Universidad Tecnológica de Pereira, Enero de 2007

[99]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Método de la determinación de la densidad (masa por volumen convencional). Norma Técnica Colombiana NTC 336. Bogotá D.C.: El Instituto, 2002, 14 p.

[100]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de refracción. Norma Técnica Colombiana NTC 289. Bogotá D.C.: El Instituto, 2002, 11 p.

[101]. SKOOG, D. A. HOLLER, F.J. NIEMAN, T. A. Principios de análisis instrumental. Quinta edición. Madrid, España: McGraw Hill/Interamericana de España, S.A.U., 2003. 1028 p.

[102]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y materia volátil. Norma Técnica Colombiana NTC 287. Bogotá D.C.: El Instituto, 2002. 11 p.

[103]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de peróxido. Norma Técnica Colombiana NTC 236. Bogotá D.C.: El Instituto, 1998. 7 p.

[104]. JÉROME, H. Diseño conceptual de una planta de biodiesel. Trabajo de grado Ingeniero Civil. Chile: Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de ingeniería mecánica, 2007, 157 p.

[105]. CASTRO, P. COELLO, J. CASTILLO, L. Opciones para la producción y uso de biodiesel en el Perú. Primera edición. Lima, Perú. Ediciones soluciones prácticas, 2007, 173 p.

[106]. HANNA INSTRUMENTS. Medidor de Peróxidos en Aceite. Fotómetro HI 83730. [En línea]. Laboratorio de Estudios Técnicos del Instituto Superior de Agronomía. Laboratorio de Aceites, Tapada da Ajuda-1349-017. Portugal.

[107]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de acidez. Norma Técnica Colombiana NTC 218. Bogotá D.C.: El Instituto, 1999. 14 p.

[108]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de yodo. Norma Técnica Colombiana NTC 283. Bogotá D.C.: El Instituto, 1998. 6 p.

[109]. ANGUAYA, C. A. Estudio de estabilidad en almacén del biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine max*), palma africana (*Elaeis quineensis*), maíz (*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y piñón (*Jatropha curcas*). Trabajo de grado Ingeniero en Agroindustria Alimentaria. Honduras: Zamorano, 2007, 71 p.

[108]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de saponificación. Norma Técnica Colombiana NTC 335. Bogotá D.C.: El Instituto, 1998. 7 p.

[109]. ANGUAYA, C. A. Estudio de estabilidad en almacén del biodiesel obtenido de aceite de soya (*Glycine max*), palma africana (*Elaeis quineensis*), maíz (*Zea mays*), higuera (*Ricinus communis*) y piñón (*Jatropha curcas*). Trabajo de grado Ingeniero en Agroindustria Alimentaria. Honduras: Zamorano, 2007, 71 p.

[110]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). ASTM D445-09. United States.

[111]. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 1289 del 7 de Septiembre de 2005. [En línea]. Disponible en: http://www.minambiente.gov.co/juridica_notmatividad/normatividad/viceministerio_ambiente/ambiental/combustibles/res_1289_070905.pdf

[112]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. ASTM D93. United States, 2010.

[113]. SMITH, J. VAN NESS, H. ABBOT, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. Cuarta edición. México. McGraw Hill/Interamericana editores, S.A. de C.V., 1997.

[114]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter. ASTM D240. United States.

[115]. PROYECTO DE NORMA TÉCNICA COLOMBIANA DE 100/04. Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones.

- [116]. WEARCHECKIBERICA. Nuevo Equipamiento para análisis de Biodiesel. Boletín mensual sobre lubricación y mantenimiento. [En línea]. España. Septiembre, 2004, no. 7. Disponible en: http://www.wearcheckiberica.es/boletinMensual/PDFs/EQUIPAMIENTO_BIODIESEL.asp
- [117]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. ASTM D5863. United States.
- [118]. BAUER, E. L. Manual de estadística para químicos. España: editorial Alhambra, 1974. 188 p.
- [119]. OSPINA, B. Elementos de estadística descriptiva. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Ciencias Básicas. Pereira, Colombia, 1996. 82 p.
- [120]. AGUIRRE, L. Validación de métodos analíticos, ed. A.E.F. Industria. España, 2001.
- [121]. MUÑOZ, D. Caracterización y diferenciación de *Ricinus communis* procedente de tres zonas del eje cafetero. Trabajo de grado Tecnólogo Químico. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química, 2007, 163 p.
- [122]. HERNÁNDEZ, C. MIERES, A. NIÑO, Z, PÉREZ, S. Efecto de la Refinación Física sobre el Aceite de la Almendra de Corozo (*Acrocomia aculeata*). En: Información Tecnológica, 2007. vol 18 (5), p. 59-68.
- [123]. SOUSA, L. L. LUCENA, I. L. FERNANDES F. A. N. Transesterification of castor oil: Effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol. En: Fuel Processing Technology, 2010. no. 91, p. 194-196.
- [124]. GILMONT INSTRUMENTS. Viscometer falling ball type. Barnant company ISO 9001.
- [125]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del índice de yodo. Norma Técnica Colombiana NTC 283. Bogotá D.C.: El Instituto, 1998. 6 p.
- [126]. AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS. Standard Test Methods for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test. ASTM D130-10. United States

- [127]. Rodríguez, D. Duque, J. Plan de negocios para el cultivo de higuera, Estudio de caso municipio de Balboa (Risaralda) Trabajo de grado Administración Ambiental. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Ciencias Ambientales. 2010. 114 p.
- [128]. MÚNERA, G. Manual general, Análisis de Suelos y tejido vegetal. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnología. Escuela de Química. Pereira, Colombia.
- [129]. RICO, H. R. TAPIA, L. M. TENIENTE, R. GONZÁLES, A. HERNÁNDEZ, M. SOLÍS, J.L. ZAMARRIPA, A. Guía para cultivar higuera (*Ricinus communis* L.) en Michoacán. En: Centro de investigación regional del pacífico centro de campo experimental valle de Apatzигán, 2011. no.1. p. 1-43
- [130]. NÚÑEZ, J. Fundamentos de Edafología. [En línea]. 2 ed. Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia San José, 1985. 170 p.
- [131] González, A. Perea, E. Ortega J. C. López A. F. Caracterización termoanalítica de semillas de *Ricinus communis* variedades mamona blanca, mamona negra y silvestre: Análisis de las propiedades Reológicas del biodiesel. Universidad de Pamplona. Semillero de investigación del IBEAR. 2006.
- [132]. CONCEIÇÃO, M. CANDEIA, R. SILVA, F. BEZERRA, A. FERNANDES, V. SOUZA, A. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, no. 11, p. 964-975.
- [133]. DORADO, M. Desarrollo y ensayo de nuevos biocombustibles para motores diesel procedentes de diversas semillas oleaginosas y de grasas vegetales usadas. Tesis de doctorado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes Departamento de Ingeniería Rural. Universidad de Córdoba, 2001.
- [134]. Industrialización de la higuera y de su principal producto, el aceite de ricino, parte I La Serena Chile. En: Información Tecnológica, 1994, vol. 5, p 81-87
- [135]. BENJUMEA, P.N. AGUDELO, J.R. RÍOS, L.A. Biodiesel: Producción , calidad y caracterización. Editorial Universidad de Antioquia. Primera edición Diciembre de 2009.
- [136]. LOBATO, V. Metodología para Optimizar el análisis de materias primas para biocombustibles en los países del cono sur. Editorial Procisur, Montevideo IICA, 2007. 94 p.
- [137] CANOIRA, L. GARCÍA, J. ALCÁNTARA, R. LAPUERTA, M. REYES GRACÍA-CONTRERAS. Fatty acid methyl esters (FAME's) from castor oil: production process assessment and synergistic effects in its. En: Renewable Energy, 2010, no 35, p207-217.

- [138] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Oleoginosas. Aceite de Castor. Especificaciones. Normas Técnicas Colombiana NTC 2781. Bogotá D.C.: El instituto, 2001. 6 p
- [139] PANWAR, N. L. SHRIRAME, H. RATHORE, N. S. JINDAL, S. KURCHANIA, A. K. Performance evaluation of a diesel engine fueled with methyl ester of castor seed oil. En: Applied Thermal Engineering, 2010, no. 30, p. 245-249.
- [140]. MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstock. En: *In vitro Cellular & Developmental Biology*, 2009. Vol. 45, no.3, p. 229-266.
- [141]. SARAF, S. THOMAS, B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. En: *Process Safety and Environmental Protection*, 2007. vol. 85, no 5, p. 360-364.
- [142]. MONTOYA, J. I. Modelamiento y simulación de la cinética de transesterificación del aceite de ricino con alcohol etílico, catalizada con NaOH. Trabajo de grado MSc. Ingeniería Química. Medellín. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía, 2009. 232 p.
- [143]. KONOTHE, G. MATHEAUS, A. C. and RYAN, T.W Cetane number of branched and straight-chain fatty acid esters determined in an ignition quality tester En: *Fuel* 2003, no.82, p.971-975.
- [144]. LEE, R. HOBBS, C.H and PEDLEY, J.F. Fuel quality impact on heavyduty diesel emissions: a literature review, 1998, SAE technical paper series 982649.
- [145]. SAGARPA. COFUPRO. CONACYT. Fondo Sectorial de Investigación en Materias Agrícola, Pecuaria, Acuicultura, Agrobiotecnología y Recursos Fitogenéticos. [Convocatoria], Demandas del sector 2011-7. 9 p.
- [146]. INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN (ICONTEC). Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones. Norma Técnica Colombiana NTC 5444. Bogotá D.C.: El Instituto, 2006. 14 p.
- [147]. SOUZA, O. DA SILVA, M. DUARTE, V. RODRIGUES, C. SODRÉ, J. Fuel consumption and emissions from a diesel power generator fuelled with castor oil and soybean biodiesel. En: *Fuel*, 2010, no. 89, p. 3637-3642.
- [148]. DEMIRBAS, A. Characterization of Biodiesel Fuels. En: *Energy Sources, Part A* 2009, vol. 31, p. 889-896.

[149]. CANAKCI, M. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. En: Bioresource Technology 2007, no. 98, p. 1167–1175.

[150]. KOLODZIEJ, C. POSLUSZNY, L. POSLUSZNY, J. El biodiesel un combustible alternativo. Universidad Nacional de Misiones. Argentina,2007.

[151]. MITTELBACH, M. Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. En: Bioresource Technology 1996, vol. 56, no. 1, p. 7-11.

[152]. AGUDELO, A. AGUDELO, J. BEDOYA, I. Emisiones gaseosas y opacidad del humo de un motor operando con bajas concentraciones de biodiesel de palma. En: Ingeniería y desarrollo, 2005, no. 18.

[153]. GUERRERO, C. A. OSORIO, I. D. SIERRA, F. E. Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de higuera. En: Ingeniería e Investigación, 2010, vol. 30, no. 2, p. 52-61.

[154]. Cromatografía: principios generales. Disponible en:
<http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8246/7/T2cromagraf.pdf>

9. ANEXOS

ANEXO 1. Principales propiedades del aceite de higuera.

Propiedad	Unidades	Estándar ASTM	Resultado	Valor típico
Densidad	g/cm ³	D-5	0.9707	0.96
Agua y sedimentos	% volumen	D-96	0.0	-
Corrosión	-	D-665	1 A	-
Contenido de cenizas	% por peso	D-482	0.015	<0.01
Residuo carbonoso	% por peso	D-189	0.101	0.22
Punto de inflamación	°C	D-93	279.3	270
Punto de fluidez	°C	D-97	-2	-10
Viscosidad a 40 °C	cSt (mm ² /s)	D-445	266.81	297
Índice de acidez	mg KOH/d aceite	D-1980	2.1	-
Índice de saponificación	mg KOH/g aceite	D-5558	187.4	-
Índice de yodo	g yodo/g aceite	D-5554	84.3	81-97

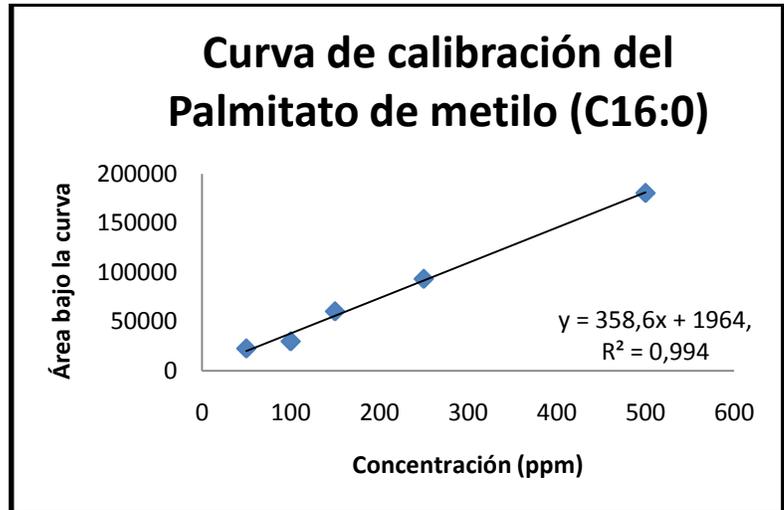
ANEXO 2. Metilésteres del estándar marca Restek, código de catálogo 35078.

Peak #	FAME	Retention Time	ECLs*	Resolution (R 1.5= baseline)	Peak #	FAME	Retention Time	ECLs*	Resolution (R 1.5= baseline)
1	C14:0	6.672	14.00		20	C20:1n7	15.538	20.27	
2	C16:0	9.485	16.00		21	C20:2n6	16.049	20.63	
3	C16:1n7	9.852	16.29		22	C20:3n6	16.414	20.88	
4	C16:2n4	10.633	16.86		23	C20:4n6	16.740	21.10	
5	C16:3n4	11.094	17.18		24	C20:3n3	16.983	21.26	
6	C16:4n1	11.880	17.70		25	C20:4n3	17.410	21.53	
7	C18:0	12.362	18.00		26	C20:5n3	17.820	21.79	
8	C18:1n9	12.658	18.23		27	C22:0	18.158	22.00	
9	C18:1n7	12.746	18.30		28	C22:1n9	18.515	22.18	
10	C18:1n5	12.908	18.42		29	C22:2n6	19.275	22.56	
11	C18:2n6	13.252	18.68		30	C21:5n3	19.829	22.82	
12	C18:2n4	13.540	18.89		31	C23:0	20.210	23.00	2.52 (pks 30/31)
13	C18:3n6	13.661	18.98		32	C22:4n6	20.532	23.14	2.11 (pks 31/32)
14	C18:3n4	13.942	19.18		33	C22:5n6	21.203	23.41	
15	C18:3n3	14.142	19.32		34	C22:5n3	22.192	23.81	
16	C18:4n3	14.564	19.60		35	C24:0	22.698	24.00	
17	C18:4n1	14.717	19.70		36	C22:6n3	23.020	24.12	2.07 (pks 35/36)
18	C20:0	15.168	20.00		37	C24:1n9	23.287	24.22	1.66 (pks 36/37)
19	C20:1n9	15.428	20.19						

ANEXO 3. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera.

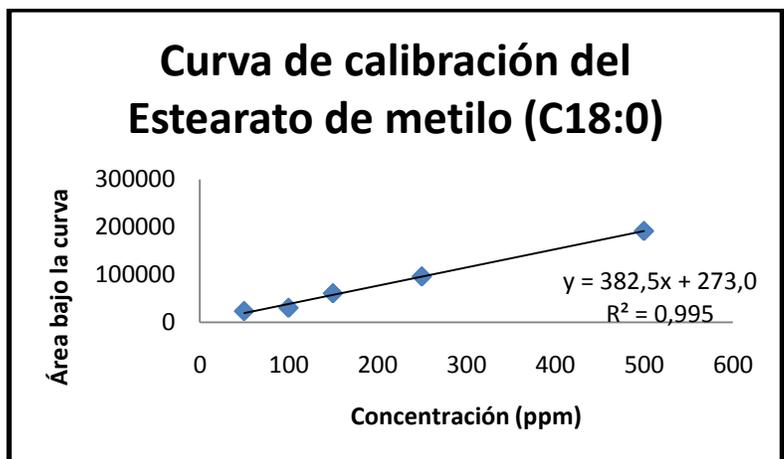
- Curva de calibración para el Palmitato de metilo

Concentración (ppm)	Área bajo la curva
50	22602
100	29802
50	60290
250	93249
500	180440



- Curva de calibración para el Estearato de metilo

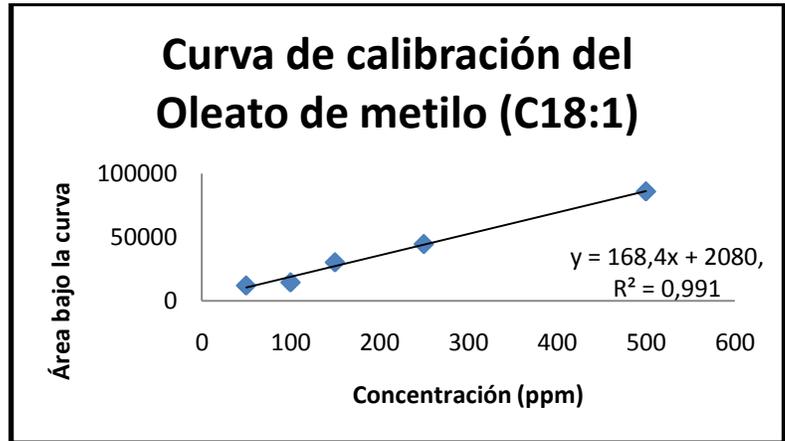
Concentración (ppm)	Área bajo la curva
50	23667
100	30534
150	61054
250	96288
500	191536



ANEXO 4. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera (continuación).

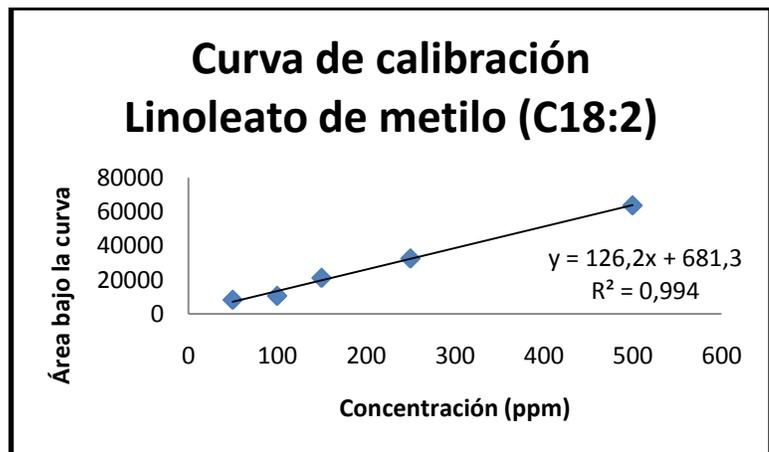
- **Curva de calibración para el Oleato de metilo**

Concentración (ppm)	Área bajo la curva
50	12001
100	14464
150	30234
250	44595
500	85982



- **Curva de calibración para el Linoleato de metilo**

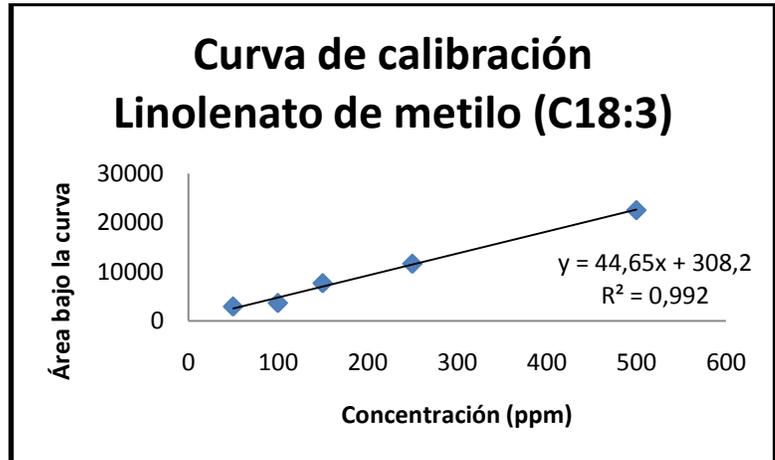
Concentración (ppm)	Área bajo la curva
50	8203
100	10513
150	21090
250	32504
500	63699



ANEXO 5. Curva de calibración para los metilésteres obtenidos del aceite de higuera (continuación).

- **Curva de calibración para el Linolenato de metilo**

Concentración (ppm)	Área bajo la curva
50	2931
100	3644
150	7677
250	11641
500	22539



- **Curva de calibración para el Araquidato de metilo**

Concentración (ppm)	Área bajo la curva
100	6688
150	17170
250	21797
500	85548

