

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

OBTENCIÓN Y USO DEL ACEITE DE PIÑÓN (*Jatropha Curcas*) PARA ELABORACIÓN DE BODIESEL

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

**JENNY MARCELA ARIAS PASTRANO
(jennyarias25@gmail.com)**

**DIRECTOR: ING. ERNESTO OSWALDO PROAÑO BORJA
(oeborja@yahoo.es)**

Quito, octubre 2014

© Escuela Politécnica Nacional (2014)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Jenny Marcela Arias Pastrano, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Jenny Marcela Arias Pastrano

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Jenny Marcela Arias Pastrano, bajo mi supervisión.

Ing. Oswaldo Proaño B.
DIRECTOR DE PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del Proyecto “Desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento del piñón (*Jatropha Curcas*) como fuente de biocombustibles en tierras marginales secas del litoral ecuatoriano” llevado a cabo en conjunto por las siguientes instituciones: Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP) – Portoviejo, Centro de Transferencia Tecnológica para la Capacitación e Investigación en Control de Emisiones Vehiculares (CCICEV) - Escuela Politécnica Nacional , Universidad de Quevedo e Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas (IICA), y que se ejecutó en el Departamento de Ingeniería Química.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar doy gracias infinitas a mi Papito Dios, pues todo lo que soy se lo debo a Él, por tener a mi lado a su hijo Jesús mi amigo y consejero inseparable y por brindarme el cuidado y protección del manto maternal de mi Madre Santísima y por permitirme nacer y crecer en una maravillosa familia.

A mis padres Teresa y Juan, gracias por su amor, paciencia y consejos, son el ejemplo de esfuerzo y dedicación para superar todos los problemas y dificultades, porque me han enseñado que por más obscura que este la noche, hay que seguir adelante porque nos espera un maravilloso amanecer. Los amo con todo mi corazón.

Gracias a mis hermanas Sandy y Jan, por su cariño, amistad y paciencia brindada, gracias por regalarme y permitirme compartir maravillosos momentos junto a mi príncipe Erik y mis princesas Anahí y Ariana, son los angelitos que llenan mi vida de amor y alegría

Agradezco a mis abuelitos, tíos, tías, primos y primas cada uno de ustedes tiene un lugar especial en mi corazón.

Gracias a mi bebé (Geishita) quien con su amor y compañía incondicional por casi 15 años me demostró que un ser tan dulce te puede brindar el amor más grande y sincero con tan sólo una tierna mirada.

Es momento de dar las gracias a todos mis amigos y amigas que compartieron conmigo la vida estudiantil en la Poli, a todos los que compartieron y comparten momentos alegres y tristes de mi vida y me han brindado su cariño y amistad sinceros, y me motivan a seguir adelante, no me atrevo a mencionarlos uno por uno por temor a olvidarme de alguno, pero ustedes saben que cada uno es muy especial para mí y son una bendición en mi vida.

Gracias a todo el personal del Departamento de Ingeniería Química, de los laboratorios de Química Analítica, Operaciones Unitarias e Investigaciones Aplicadas, así como también al personal del DEMEX y del DECAB sin su apoyo no habría sido posible el desarrollo de esta investigación.

Para finalizar, quiero expresar mi sincero agradecimiento para los profesores de la Carrera de Ingeniería Química como: a la Dra. Florinella Muñoz por su ayuda, consejos y paciencia, a los Ingenieros: Marcelo Albuja, Mario Aldás y Pedro Vásquez (+) por su amistad, consejos y apoyo durante el desarrollo de este trabajo y en especial agradezco al Ing. Oswaldo Proaño por su amistad, dirección, enseñanzas, experiencia y consejos compartidos, su trabajo y dedicación han sido una inspiración para poner en práctica los conocimientos adquiridos.

¡Que Dios los Bendiga a TODOS!

DEDICATORIA

El presente trabajo se lo dedico con mucho amor a mi mamita Tere y mi papito Juan, quienes con su amor, consejos, ejemplo y fortaleza han sido y serán mi guía para seguir adelante y alcanzar mis objetivos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

		PÁGINA
RESUMEN		x
INTRODUCCIÓN		xi
1	PARTE TEÓRICA	1
1.1	Características botánicas del piñón	1
	1.1.1 Taxonomía	1
	1.1.2 Nombres comunes	1
	1.1.3 Descripción	2
	1.1.4 Manejo y composición química	3
1.2	Cultivo y cosecha del piñón	4
	1.2.1 Ecología	4
	1.2.2 Silvicultura	5
	1.2.3 Plagas y enfermedades	6
1.3	Tratamiento del fruto para la obtención de la semilla	7
1.4	Usos y Métodos de extracción de aceite	7
	1.4.1 Usos del aceite	7
	1.4.2 Métodos de extracción	9
	1.4.2.1 Centrifugado	9
	1.4.2.2 Prensa de expulsor	9
	1.4.2.3 Prensa hidráulica	10
	1.4.2.4 Extracción por solventes	11
1.5	Métodos de obtención de biodiesel	11
	1.5.1 Obtención de biodiesel	11
	1.5.2 Productos, subproductos y aspectos ambientales en la obtención de biodiesel	15
	1.5.2.1 Biodiesel	15
	1.5.2.2 Glicerina	15
	1.5.2.3 Aguas de lavado, álcali, jabón y triglicéridos	16
	1.5.2.4 Metanol	16
	1.5.2.5 Aspectos ambientales	17
	1.5.3 Cinética de la reacción de transesterificación	17
	1.5.4 Proceso tradicional	19
	1.5.5 Producción de biodiesel mediante proceso supercrítico	23
	1.5.6 Síntesis enzimática de biodiesel	25
	1.5.7 Transesterificación con catálisis heterogénea	26

2.	PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1	Tratamiento de la semilla para la obtención de aceite	29
2.2	Ensayos para la obtención del aceite	33
2.3	Caracterización del aceite	36
2.4	Métodos de obtención de biodiesel	37
2.5	Caracterización de biodiesel	37
2.6	Caracterización de los subproductos obtenidos en la elaboración de aceite y biodiesel	37
2.6.1	Residuos del tratamiento previo realizado al fruto y la semilla	38
2.6.1.1	Obtención de carbón activado a partir de cáscaras de fruto y semilla de piñón	38
2.6.1.2	Obtención de ceras y grasas, celulosa y lignina	40
2.6.2	Residuos de la extracción del aceite	40
2.6.3	Subproductos y residuos de la obtención de biodiesel	40
2.7	Determinación del proceso y la maquinaria para la obtención de aceite y biodiesel	41
2.7.1	Tamaño de la planta	41
2.7.2	Localización de la planta	41
2.7.3	Balances de materia y energía	42
2.7.3.1	Balance de materia	42
2.7.3.2	Balance de energía	42
2.7.4	Descripción de operaciones	44
2.7.5	Diseño de equipos	45
2.7.6	Determinación de servicios	45
2.8	Análisis económico preliminar para el proceso de obtención de aceite y biodiesel	47
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
3.1	Resultados del tratamiento del fruto y la semilla	49
3.2	Extracción del aceite	50
3.3	Caracterización del aceite	50
3.3.1	Análisis físico químico del aceite	50

		x
3.3.2	Análisis de los ácidos grasos presentes en el aceite	52
3.3.3	Comportamiento como combustible del aceite de piñón	53
3.4	Obtención de biodiesel	54
3.5	Caracterización del biodiesel	55
3.6	Caracterización de los residuos de la obtención del aceite	60
3.6.1	Análisis de los residuos del descascarado del fruto y la semilla	60
3.6.2	Análisis de los residuos de la extracción del aceite	61
3.7	Equipos requeridos para la elaboración de biodiesel	62
3.8	Análisis Económico Preliminar para la elaboración de aceite y biodiesel	66
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	71
4.1	Conclusiones	71
4.2	Recomendaciones	73
	BIBLIOGRAFIA	74
	ANEXOS	81

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Plagas y Enfermedades Potenciales que afectan a la planta de <i>Jatropha curcas</i>	6
Tabla 1.2.	Especificaciones del Biodiesel en Estados Unidos (a partir de Julio, 1996)	12
Tabla 1.3.	Propiedades físicas de la glicerina	16
Tabla 1.4.	Propiedades del biodiesel comparadas con las del gasoil y las de ésteres metílicos de ácidos grasos	22
Tabla 1.5.	Comparación de las propiedades específicas para el diesel y biodiesel	22
Tabla 1.6.	Comparación entre el método con catalizador básico y el método con metanol supercrítico para la producción de biodiesel	25
Tabla 1.7.	Comparación entre los procesos catalizados por álcalis y enzimas para la producción de biodiesel	27
Tabla 1.8.	Solubilidad en metanol de catalizadores sólidos heterogéneos	28
Tabla 2.1.	Energía requerida para el proceso	43
Tabla 2.2.	Materias Primas	44
Tabla 2.3.	Productos Obtenidos	45
Tabla 3.1.	Características físicas del fruto seco y semilla	49
Tabla 3.2.	Porcentaje de cáscaras y semilla del fruto seco	49
Tabla 3.3.	Porcentaje de aceite	50
Tabla 3.4.	Caracterización del aceite de la semilla con cáscara	51
Tabla 3.5.	Caracterización del aceite de la semilla pelada	52
Tabla 3.6.	Ácidos grasos del aceite de piñón	53
Tabla 3.7.	Índices de comportamiento como combustible del aceite	54

Tabla 3.8.	Obtención de Biodiesel	55
Tabla 3.9.	Propiedades del Biodiesel de piñón tipo A y B	57
Tabla 3.10.	Obtención de Carbón activado a partir de las cáscaras del fruto y la semilla	61
Tabla 3.11.	Porcentaje de celulosa, lignina, ceras y grasas de las cáscaras del fruto y semilla	61
Tabla 3.12.	Análisis de Nitrógeno, fósforo y potasio	62
Tabla 3.13.	Análisis económico preliminar para la obtención de aceite de piñón en la fábrica de Santo Domingo de los Tsáchilas	69
Tabla 3.14.	Análisis económico preliminar para la obtención de biodiesel a partir de aceite de piñón	70
Tabla AV.1.	Titulación del destilado con hidróxido de sodio	102
Tabla AVI.1.	Condiciones para obtener carbón activado a partir de cáscara de piñón	107

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Piñón: a) Frutos de piñón tiernos, b) Cambio de color del fruto de piñón durante su maduración	2
Figura 1.2.	Esquemas de reacción para la transesterificación	13
Figura 1.3.	Diagrama del proceso de transesterificación	14
Figura 1.4.	Mecanismo de la reacción de transesterificación	18
Figura 1.5.	Diagrama de la transesterificación con catalizador básico	20
Figura 1.6.	Ciclo de Vida del CO ₂	23
Figura 1.7.	Comparación del grado de conversión entre el óxido de calcio y el hidróxido de bario	28
Figura 2.1.	Esquema de la metodología empleada en el proyecto	30
Figura 2.2.	a) Balanza Analítica b) Calibrador, empleados para determinar las propiedades físicas del fruto y la semilla	31
Figura 2.3.	Imágenes del Fruto seco, semilla y semilla pelada	31
Figura 2.4.	Peladora Bowermeister	32
Figura 2.5.	Limpiadora de granos The Hance Company	33
Figura 2.6.	Extrusor marca Bonnot, empleado para la extracción del aceite	34
Figura 2.7.	Recolección del aceite a la salida del extrusor	34
Figura 2.8.	Prensa Hidráulica para extraer el aceite parte del aceite del residuo	35
Figura 2.9.	Filtrado del aceite	35
Figura 2.10.	Muestras de aceite para ser analizadas	36
Figura 2.11.	Horno Nichols Herreshoff mono solera	40
Figura 2.12.	Horno tubular Thermolyne, para realizar la activación de carbón	41

Figura 2.13.	Balance de Masa	43
Figura 2.14.	Diagrama de flujo para producción de biodiesel	46
Figura 2.15.	Planta para extracción de aceite de una empresa de Santo Domingo	47
Figura 3.1.	Equipos para la disolución del etanol e hidróxido de sodio	63
Figura 3.2.	Reactor con agitación y calentamiento	64
Figura 3.3.	Evaporador de etanol	64
Figura 3.4.	Tanque de separación	65
Figura 3.5.	Tanque de lavado	66
Figura 3.6.	Expeller de la Fábrica de Aceites ubicada en Santo Domingo	67
Figura 3.7.	Esquema del expeller de la planta piloto del CCICEV	67
Figura 3.8.	Balance de masa global	68
Figura AII.1.	Biodiesel obtenido con metanol e hidróxido de sodio	92
Figura AII.2.	Separación del biodiesel de la glicerina	93
Figura AII.3.	Separación del biodiesel del agua de lavado y mezcla de biodiesel con agua.	93
Figura AII.4.	Esquema para el proceso de transesterificación con hidróxido de sodio y metanol	94
Figura AII.5.	Esquema del proceso de transesterificación con catalizador hidróxido de potasio y etanol	95
Figura AII.6.	Reactor empleado para la transesterificación a 250°C y 18 atm	96
Figura AII.7.	Esquema para el proceso de transesterificación a 250 °C y 18 atm.	96
Figura AII.8.	Esquema para la transesterificación con óxido de calcio y etanol a 150 °C y 8 atm	97
Figura AIII.1.	Cromatografía de papel para biodiesel estándar y biodiesel A y B	98

Figura AIV.1.	Cromatograma del aceite de piñón y de las muestras de biodiesel A y B	100
Figura AV.1.	Equipo para digestión	101
Figura AV.2.	Equipo de destilación	102
Figura AVII.1.	Equipo Soxhlet para determinación de ceras y grasas	109
Figura AVII.2.	Equipo de reflujo con plancha de calentamiento para determinación de lignina	111
Figura AVII.3.	Determinación de celulosa	112

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Ensayos para la caracterización del aceite	82
ANEXO II	
Métodos de Obtención de Biodiesel	92
ANEXO III	
Cromatografía de papel para el biodiesel obtenido con metanol y etanol comparado con una muestra de biodiesel estándar	98
ANEXO IV	
Cromatograma del aceite de piñón y de las muestras de biodiesel A y B	99
ANEXO V	
Ensayos para los residuos de la extracción del aceite	100
ANEXO VI	
Ensayos para obtención de carbón activado	105
ANEXO VII	
Ensayos para la obtención de ceras y grasas, celulosa y lignina	108

RESUMEN

El presente proyecto consistió en estudiar la obtención de biodiesel a partir de aceite de piñón (*Jatropha curcas*), planta que no es de uso alimenticio y que posee un alto contenido de aceite. Las producciones de piñón se estiman en 180 quintales por hectárea, con rendimientos del 37% en aceite. (Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias, 2008).

Se realizaron estudios preliminares sobre las características físicas del fruto y la semilla de piñón, posteriormente se realizó la extracción del aceite en un extrusor a partir de las semillas peladas y sin pelar obteniéndose un rendimiento de aceite entre 30 y 40 %. Se analizó las propiedades fisicoquímicas del aceite obtenido, el aceite analizado tiene una composición rica en ácido oleico (42%) y ácido linoleico (30%), y de acuerdo a los parámetros para uso como combustible está dentro de los valores indicados por las normas INEN y ASTM.

En la obtención de biodiesel se emplearon metodologías que incluyen el uso de metanol con hidróxido de sodio (A), etanol al 95% con hidróxido de potasio (B), etanol con óxido de calcio y etanol sin catalizador pero con condiciones elevadas de presión y temperatura, obteniendo un rendimiento entre 76% y 90 %, y los productos fueron sometidos a ensayos según las normas INEN y ASTM.

Los residuos generados en la obtención del aceite contienen una cantidad de nitrógeno, fósforo y potasio que los hace factibles de ser usados como abono, además las cáscaras del fruto y la semilla tienen un buen porcentaje de celulosa, por tanto podrían emplearse en la obtención de alcohol.

Para el diseño preliminar de una planta de biodiesel se consideró el uso de etanol al 95% con hidróxido de sodio como catalizador y se realizó un análisis económico preliminar obteniéndose un costo para el aceite de \$ 0,53 por litro y para el biodiesel de \$0,72 por litro.

INTRODUCCIÓN

A principio del 2001, a nivel mundial varios sectores respondieron de diferente manera con respecto al alza de los precios del petróleo. La elevación de los precios, ponía en riesgo aún a las grandes economías e inclusive motivaron la creación de proyectos expansivos con el objetivo de proporcionar y asegurar el abastecimiento de tanpreciado recurso (Rodríguez, 2007, p.7)

Esta situación propició que se comience a investigar sobre la probabilidad de encontrar sustitutos energéticos y alternativos, que tengan una naturaleza diferente para la elaboración de combustibles no fósiles. Lo cual permitió que se genere una revolución científica tecnológica, para la producción de biocombustibles como una alternativa rápida, sostenible y económica (Rodríguez, 2007, p.8).

El biodiesel producido a partir de aceites vegetales, puede convertirse en una alternativa a nivel mundial como sustituto del diesel derivado del petróleo y que en nuestro país debería ser aprovechado; puesto que permitiría reemplazar parcialmente los volúmenes de diesel que se importan actualmente (Arpel-IICA, 2006, p.76).

Para la producción del biodiesel actualmente se emplean aceites de origen vegetal de plantas comestibles como: maíz, soya, palma africana, etc. Cuyos cultivos por lo general se realizan en tierras con las mejores condiciones meteorológicas y de calidad de suelo (Rosa do Espirito Santo, 2006, p. 9-10).

Sin embargo, si se usan aceites vegetales no comestibles para la producción de biodiesel e incluso si las plantas de las que se obtienen los mismos pueden ser cultivadas en zonas alejadas con escasas lluvias, suelos arenosos, salinos o áridos, que corresponden a áreas o regiones que actualmente no se encuentran cultivadas totalmente, se favorecería su cultivo y aprovechamiento (Méndez, 2007, p.6).

De este modo se evitaría la pugna entre los sectores Agroalimentario y Agroenergético, a la vez que se introducirían especies vegetales adecuadas para la producción de aceite y de biodiesel para uso como combustible, cuyo cultivo impulsaría el incremento de la mano de obra en el área rural del país (Gómez, 2007,p.12).

La especie vegetal *Jatropha curcas*, comúnmente llamado piñón, reuniría las características agroindustriales, que indiscutiblemente le concederán convertirse en una alternativa productiva y sostenible, social y económicamente rentable para la elaboración de biodiesel. El fruto del piñón no es alimenticio, puesto que contiene una toxialbúmina denominada *curcina*, que provoca efectos laxantes y en dosis altas puede provocar la muerte (Heller, 1996, p.7)

1. PARTE TEÓRICA

1.1. CARACTERÍSTICAS BOTÁNICAS DEL PIÑÓN

A continuación se detalla las principales características botánicas de la planta de piñón para tener un mejor conocimiento de esta especie:

1.1.1. TAXONOMÍA

Según Heller (1996), la clasificación taxonómica de la *jatropha curcas* es la siguiente (p.96):

Reino: Plantae

Subreino: Tracheobionta

División: Magnoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Subclase: Rosidae

Orden: Euphorbiales

Familia: Euphorbiaceae

Género: Jatropha

Especie: Curcas

1.1.2. NOMBRES COMUNES

Esta planta es conocida en diferentes países con los siguientes nombres: en México como nuez purgante, tempate, piñón o piñoncillo, en Inglaterra como purging nut, en Costa Rica como tempate, en India como Seemai Kattamanakku, en Portugal como Habel meluk y en otros 30 países como piñón blanco o piñón de leche. También se le conoce como piñón botija, yupur, barbasco, coquito en algunas regiones de América (Janick, 2002, p.371).

1.1.3. DESCRIPCIÓN

Es una planta oleaginosa, tiene su origen en México y en países de América Central, sin embargo crece en la mayoría de los países de clima tropical. Se la cultiva en Centroamérica, Sudamérica, Sureste de Asia, India y África.

Es un arbusto que puede alcanzar entre 2 y 5 m de altura, su corteza es blanco grisácea. “Los tallos crecen con discontinuidad morfológica en cada incremento; se forman cinco raíces, una central y cuatro periféricas; las hojas normalmente se forman con 5 a 7 lóbulos acuminados, pocos profundos y grandes con pecíolos largos de 10 a 15 cm y de igual ancho” (Neubert, 2004, p.2).

Produce dos tipos de flores, masculinas y femeninas, son pequeñas, de color verde - amarillo y pubescentes. Cada inflorescencia rinde un manojo de aproximadamente 10 frutos ovoides, los cuales al inicio son carnosos de color verde, pero dehiscentes y de color café oscuro o negro cuando se secan (Miller, 1991, p.10).

Las semillas están maduras cuando el fruto cambia de color del verde al amarillo, el fruto produce tres almendras negras, cada una aproximadamente de 2 centímetros de largo y 1 centímetro de diámetro (Narave, Cano, Hernández y Pacheco, 1984, p.6). Los frutos del piñón pueden observarse en la Figura 1.1.



(a)



(b)

Figura 1.1. Piñón: a) Frutos tiernos, b) Cambio de color del fruto de piñón durante su maduración

1.1.4. MANEJO Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

Frecuentemente en la costa ecuatoriana y en parte de la sierra sur es cultivada y se mantiene en huertos familiares como planta de sombra y cerca viva. Junto a ella se cultivan especies como: papaya, cacao, guayusa, jengibre, caimito, chancapiedra, hierba luisa, yuca, limón, plátano, calabaza, fréjoles, café, etc.

El género *Jatropha* contiene: alcaloides, sapogeninas, taninos, esteroides, toxialbúminas, compuestos cianogénicos. Además, contiene aceites fijos, ácidos grasos (palmítico, oleico, linoleico, esteárico). La presencia en la semilla de curcina, una albúmina termolábil, es la responsable de su elevada toxicidad. La semilla contiene minerales como fósforo, calcio, sodio, potasio y magnesio. Las hojas contienen estigmasterol y glicósidos flavonoides (NIIR, 2006, p.23-28).

Cada 100 g de semilla contiene: 6,6 g H₂O, 18,2g proteína, 38,0 g de aceite vegetal, 33,5 g el hidrato de carbono total, 15,5g fibra, y 4,5g ceniza (Duque y Atchey, 1983, p.78).

Las hojas contienen isovitexina y vitexina, también se reporta presencia del ácido antileuquémico y contenido de sitosterol, estigmasterol, y campesterol (Girón, 2005, p.59).

El aceite está compuesto por ácidos: linoleico, araquídico, mirístico, oleico, palmítico, y también existe la presencia de ácido esteárico.

Las propiedades tóxicas están presentes en toda la planta, por lo que se debe manejarla con cuidado, en especial las semillas no son comestibles, poseen propiedades como purgante debido a la presencia de una fitotoxina llamada curcina, de las que son suficientes unas pocas gotas para matar un niño.

El aceite de estas semillas también produce una fuerte irritación de la mucosa gastrointestinal, vómitos y diarreas. En dosis elevadas puede producir alteraciones en el tracto gastrointestinal, que se manifiestan por malestar, vómitos

y gran sudoración estas reacciones pueden llevar a la muerte. Se han presentado reportes de los efectos inhibidores del etanol sobre los efectos tóxicos (Díaz, 2008, p.103).

El aceite de semillas de *Jatropha curcas*, tiene un modelo de ácido graso similar al de los aceites comestibles, el porcentaje de aminoácidos esenciales y el volumen mineral de la torta residual puede compararse con las tortas de otras semillas usadas como forraje. En ella están presente algunos agentes tóxicos como la lectina (curcina), esteres del forbol, saponinas, inhibidores de proteína, por lo que no pueden usarse las semillas, ni la torta que se obtiene en el proceso de prensado de la semilla, ni el aceite, en seres humanos o en la nutrición animal, sino no se ha realizado un proceso previo de desintoxicación (Heller, 1996, p. 66).

1.2. CULTIVO Y COSECHA DEL PIÑÓN

1.2.1. ECOLOGÍA

El piñón es usado en su mayoría como cerca viva para varios cultivos, además su facilidad de cultivo en tierras deforestadas, constituye una excelente alternativa de cultivo en suelos alejados y agotados, tiene una vida útil de 30- 50 años y crece sin necesidad de cuidado específico.

En su mayoría se la encuentra a bajas elevaciones, por debajo de los 1 200 m sobre el nivel del mar, en áreas secas o húmedas, en planicies o colinas, con precipitaciones de 300 a 1 800 mm y temperaturas de 18 a 28 °C, aunque también se planta en sitios con temperaturas de hasta 34 °C. Es tolerante a la sequía pues su requerimiento de agua es bajo y se adapta a gran variedad de suelos, incluyendo los de bajo contenido de nutrientes, aunque crece mejor en los terrenos ligeros y con buen drenaje pues es susceptible a las inundaciones (Narave et al 1984, p.10).

La planta de piñón tiene varios usos, en países como México y Guatemala ha sido empleada como planta hospedera de un insecto que produce una laca muy apreciada, que se utiliza como barniz para pulir guitarras y otros artículos de madera, en Madagascar la planta se usa para dar soporte a la planta de vainilla, en otros países como Cabo Verde y Bolivia se la emplea en zonas áridas para ayudar al control de la erosión del suelo porque es una planta fijadora de nitrógeno (Pandey, 2009, p. 256-257).

1.2.2. SILVICULTURA

Para la siembra existen algunos métodos, por semilla para lo cual se emplean camas de arena o se las siembra directamente en fundas plásticas, colocando la cicatriz de la semilla hacia abajo. Es recomendable utilizar un sustrato mezclado con abono orgánico. Las plántulas demoran de 5-7 semanas hasta lograr la altura adecuada para ser colocadas en el campo.

También se puede realizar la siembra mediante estacas de 1 m de longitud y 5 cm de diámetro, la brotación ocurre a los 20 días. La floración ocurre aproximadamente luego del primer año, después ocurre la fructificación, el fruto es una nuez verde que luego se torna amarilla y madura tomando un color marrón. Dentro del fruto se encuentran 3 semillas de color negro, la producción de semilla se estabiliza a partir del año 4 ó 5 (Benjumea, 2009, p.15).

La primera cosecha se realiza a los diez meses y luego de año y medio se efectúan dos cosechas anuales. Una vez que la planta se ha desarrollado, anualmente se obtiene alrededor de 10 kg de frutos por planta, de las cuales 4 kg corresponden a la semilla. El rendimiento es de 25 t de frutos por hectárea y 10 t de semilla (para una población de 2 500 plantas por ha). Una buena precipitación de lluvias ayuda a mejorar la producción anual. Para la cosecha se emplea mano de obra puesto que se la realiza de forma manual (Morton, 1981, p.158).

La planta crece sin mayores cuidados, claro que requiere un control de malezas mientras el árbol se fortalece y podas de acuerdo con las necesidades del cultivo al que está ligado.

1.2.3. PLAGAS Y ENFERMEDADES

Las plagas y enfermedades más frecuentes son a causa del insecto *Podagrica* spp y al hongo *Cercospora* spp. Sin embargo existen otros insectos como: hormigas, arañas, pulgones, chinches, grillos, orugas, etc. y hongos que pueden afectar las plantaciones en el caso de un monocultivo extensivo e intensivo de *Jatropha*. En este sentido, las variedades de *Jatropha* tóxica son menos susceptibles a plagas por razón de su misma toxicidad. Un listado de las principales plagas y enfermedades que afectan a la planta de *jatropha curcas* se indican en la Tabla 1.1 (Heller, 1996, p.41).

Tabla 1.1. Plagas y Enfermedades Potenciales que afectan a la planta de *Jatropha curcas*

Nombre	Síntomas/Daños	Fuente
<i>Phytophthora spp.</i>	Pudrición de raíz	Heller 1992
<i>Pythium spp.</i>	Pudrición de raíz	Heller 1992
<i>Fusarium spp.</i>	Pudrición de raíz	Heller 1992
<i>Helminthosporium tetramera</i>	Manchas en hojas	Singh 1983
<i>Pestalotiopsis paraguayensis</i>	Manchas en hojas	Singh 1983
<i>Pestalotiopsis versicolor</i>	Manchas en hojas	Philips 1975
<i>Cercospora Jatropha Curcas</i>	Manchas en hojas	Kar&Das 1987
<i>Julus sp.</i>	Pérdida de plántulas	Heller 1992
<i>Oedaleus senegalensis</i>	Hojas en plántulas	Heller 1992
<i>Lepidoptera larvae</i>	Galerías en hojas	Heller 1992
<i>Pinnapsis strachami</i>	Manchas negras en ramas	Van Harten
<i>Ferrisia virgata</i>	Manchas negras en ramas	Van Harten
<i>Calidea dregei</i>	Succiona frutos	Van Harten
<i>Nezara viridula</i>	Succiona frutos	Van Harten
<i>Spodoptera litura</i>	Larva se alimenta de hojas	Meshram & Joshi
<i>Termitas e insecto dorado</i>	Afectan toda la planta	Van Harten

Heller, 1996.

1.3. TRATAMIENTO DEL FRUTO PARA LA OBTENCIÓN DE LA SEMILLA

Una vez que los frutos han madurado, empieza la recolección cuando estos han comenzado a abrirse, son colocados en sacos de yute y llevados al lugar donde van a ser procesados, para lograr que se sequen por completo son expuestos al sol sobre lonas y entonces se procede a extraer la semilla manualmente. El almacenamiento de las semillas por largo tiempo no ha sido exitoso, a los 15 meses se reportan porcentajes de germinación de menos del 50%. Un kilogramo contiene entre 1 000 y 2 370 semillas (Saturnino, 2005, p.45-48).

1.4. USOS Y MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE ACEITE

1.4.1. USOS DEL ACEITE

Cada semilla posee un contenido de aceite que está entre 35 % y 40 %. Esto significa que tiene menor porcentaje de aceite que la palma africana, la higuera y otras plantas oleaginosas.

El uso de aceite vegetal como combustible, en motores Diesel, es casi tan antigua como el mismo motor. El inventor del motor Diesel, Rudolf Diesel, utilizó en el año 1900 aceite de maní como combustible, para una demostración de la adaptabilidad del motor, con él pretendía potenciar la agricultura como fuente de energía (Shay, 1993, p.180).

Diesel fue muy claro al señalar que *“el motor diesel puede funcionar con aceites vegetales, esto podría ayudar considerablemente al desarrollo de la agricultura de los países que lo usen así”*. Hacia 1912 afirmaría que *“el uso de los aceites vegetales como combustibles para los motores puede parecer insignificante hoy en día, pero con el transcurso del tiempo puede ser tan importante como los derivados del petróleo y el carbón en la actualidad”* (Pahl, 2004, p.5).

En la década de los años 30 y 40, se realizaron varios proyectos experimentales empleando distintos tipos de aceites vegetales crudos, sin embargo con el desarrollo de la industria petroquímica el tema perdió interés.

A finales de los años 1970 y principio de los 1980, el petróleo empezó a sufrir una crisis, la cual fue acrecentada por las dudas que se sembraban sobre que iba a ocurrir con este recurso no renovable, esto motivó la idea de emplear los biocombustibles líquidos de origen vegetal. En la actualidad, a nivel mundial se han realizado un sin número de artículos en los cuales se habla sobre el empleo de aceites vegetales y biodiesel como combustibles. Estos mencionados combustibles alternativos han sido desarrollados experimentalmente y actualmente son empleados en varios países (Pandey, 2008, p.257).

No obstante, el empleo de aceites vegetales puros como combustibles en motores Diesel causó varios problemas, como: excesivo desgaste del motor, taponamiento de filtros, líneas e inyectores, depósitos de carbón en la cámara de combustión (inyector, pistón y culata), degradación del aceite lubricante por polimerización. Para solucionar estos problemas, se han planteado varias alternativas:

- Realizar el diseño de nuevos motores para combustibles alternativos, como es el caso del motor Elsbett, diseñado por la empresa Elsbett Konstruktion Germany, que se fabrica en Alemania, Malasia y Estados Unidos (Benjumea, 2009, p.69).
- Realizar modificaciones a los motores actuales para que se acoplen a los combustibles alternativos (motores con precámara o motores con sistemas de precalentamiento de aceite).
- Mejorar los combustibles alternativos de tal manera que se adapten a los motores actuales.

1.4.2. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Generalmente los métodos para la extracción de aceites vegetales son los siguientes:

1.4.2.1. Centrifugado

El material previamente tratado del cual se va a extraer el aceite, es separado en sólidos, aceite y agua empleando una centrifugadora.

Este método generalmente se emplea para la extracción de aceites comestibles como el de oliva, maíz, etc (Vega, 2004,p.15).

1.4.2.2. Prensa de Expulsor

Conocida también como Tornillo (*Screw*) o expeller, es un extractor mecánico continuo mediante el cual el aceite es extraído de la materia prima bajo alta presión.

Generalmente se utiliza una presa de tornillo sin fin que consiste en “una rosca helicoidal continua, que gira concéntricamente dentro de un cilindro estático perforado, también denominado "jaula". Al transportarse el material a lo largo de la longitud de la jaula, se produce un incremento de la presión que ocasiona que el aceite sea extraído y drenado a través de pequeños surcos (o espacio entre barras) de la jaula” (Becker y Francis, 2004, p.183).

El residuo de la extracción del aceite o torta, se descarga en un extremo del extrusor mientras que el aceite conteniendo algunos sólidos finos pasa a través de los orificios de la cámara del extrusor y se recolecta a la salida del aparato para una posterior clarificación mediante filtrado o decantación.

En la parte superior de la prensa se encuentre una tolva para alimentación del material. El paso del material desde la tolva se regula por un sistema que monitorea la cantidad de carga (Becker y Francis, 2004, p.183).

Este proceso de extracción puede ser realizado en frío o con un precalentamiento previo del material, sea en el mismo expeller o antes de ingresar al mismo.

1.4.2.3. Prensa Hidráulica

Es un método de extracción mecánico por lotes. El aceite es extraído por compresión de la semilla que contiene aceite, en una cámara con émbolo. El proceso puede realizarse en frío o en caliente (Bailey, 1984, p.472).

1.4.2.3.1. Presionado en frío

Esta técnica generalmente se emplea en el prensado mecánico, se aplica calor adicional a la materia prima de la que se va a extraer el aceite. Sin embargo, no resulta un método para todos los aceites vegetales, pero se lo usa específicamente para conseguir un aceite vegetal virgen, puesto que el aceite obtenido mantiene el estado original de sus componentes (Plank, 1980, p.460).

1.4.2.3.2. Presionado en caliente

En este método el material del cual se va a obtener el aceite es sometido a presión mediante una placa precalentada, el calor logra romper las paredes celulares de las semillas permitiendo así que el aceite sea extraído más fácilmente. Se debe tener precaución con la temperatura, puesto que temperaturas muy elevadas pueden cambiar las características del aceite (Ibarz, 2005, p.801).

1.4.2.4. Extracción por solventes

Es un método de extracción por medio de un compuesto que disuelve el aceite contenido en la semilla, el solvente generalmente utilizado es el hexano el cual forma con el aceite una mezcla llamada miscela. Posteriormente mediante destilación, se separa el solvente de la miscela (Colom, 1945, p.224).

1.5. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

1.5.1. OBTENCIÓN DE BIODIESEL

La ASTM (American Society for Testing and Material) define al biodiesel como el “éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores Diesel” (Cummins, 2006, p.132).

El biodiesel normalmente es elaborado a partir de reacciones de aceites vegetales o grasa animal con un tipo de alcohol (metanol o etanol) con la presencia de un catalizador, obteniéndose como productos: biodiesel, glicerina y residuos.

Las características que debe cumplir el biodiesel puro (100%) en los Estados Unidos por la ASTM son descritas en la Tabla 1.2. Las especificaciones Austriacas, Alemanas, y Francesas con respecto al biodiesel han sido aprobadas por sus respectivas organizaciones para fijar estándares. Además, actualmente la International Standard Organization (ISO) tiene especificaciones para este tipo de combustible (Demirbas, 2008, p.161).

Tabla 1.2. Especificaciones del Biodiesel en Estados Unidos (a partir de Julio, 1996)

Propiedad	Método ASTM	Valor	Unidad
Punto de ignición	D93	100,0 mín.	°C
Sedimentos & Agua	D1796	0,050 máx.	Vol. %
Residuo Carbónico	D4530*	0,050 máx.	wt %
Ceniza Sulfatada	D874	0,020 máx.	wt %
Viscosidad (40°C)	D445	1,9 – 6,5	Cst.
Sulfuro	D2622	0,05 máx.	wt %
Número Cetano	D613	40 mín.	
Punto Nube	D2500	----	°C
Corrosión cúprica	D130	Nº. 3b máx.	
Número Ácido	D664	0,80 máx.	mg KOH/gm
Glicerina libre	G.C.**	0,020 máx.	wt %
Glicerina total	G.C.**	0,240 máx	wt %

* O el método de prueba equivalente de la ASTM. **Actualización Australiana del método de prueba USDA (United State Department of Agriculture)

La reacción de transesterificación comúnmente se realiza con catálisis básica homogénea, lo que requiere condiciones anhidras y materias primas prácticamente libre de ácidos grasos. Para poder trabajar con materias primas no ácidas, es necesario primeramente eliminar los ácidos grasos libres, a valores de acidez menores a 2, preferentemente menores a 1, de lo contrario se produce una formación excesiva de jabones durante la reacción de transesterificación, lo cual dificulta el proceso de purificación del biodiesel, además de disminuir el rendimiento del proceso. Los esquemas de reacción se observan en la Figura 1.2.

Los ácidos grasos se puede eliminar al someter a la materia prima a una etapa de neutralización, en la cual se pierde una parte de la misma; o bien realizar la esterificación de dichos ácidos grasos, convirtiéndolos en biodiesel y aumentando así el rendimiento del material. Algunos estudios de esterificación fueron reportados por varios investigadores (Mousdale, 2008, p.285), pero en ninguno de ellos se analizó la cinética del proceso.

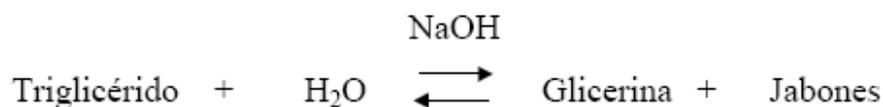
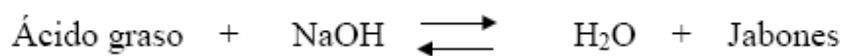
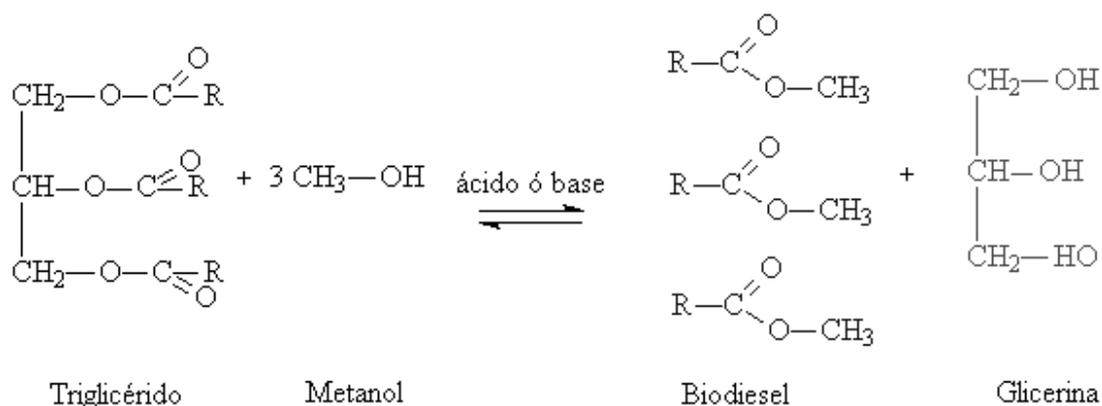


Figura 1.2. Esquemas de reacción para la transesterificación
Arpel-ICCA, 2006

La metanólisis de aceites y grasas puede llevarse a cabo por transesterificación utilizando catalizadores homogéneos de tipo ácido como ácidos: sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y orgánicos sulfonados; catalizadores básicos como: hidróxidos y alcóxidos de sodio y potasio; catalizadores heterogéneos como CaO, Ca(OH)₂, Ca(CH₃O)₂, MgO, Ba(OH)₂, SnO₂, Sn y Ni con soporte de ZnO, SiO₂, Al₂O₃, K₂CO₃, MgO y carbón activado, entre otros; y catalizadores enzimáticos tipo lipasas. Los procesos sin catalizador se realizan en condiciones supercríticas (Benjumea et al., 2009, p46.).

La catálisis básica homogénea es la que se emplea con mayor frecuencia puesto que las condiciones de operación para obtener conversiones altas (>95%) son moderadas: temperatura inferior a 100 °C y presión menor a 0,3 MPa y tiempos de aproximadamente una hora. Sin embargo, su uso está sujeto a la calidad de las materias primas, que deben estar libres de humedad y tener un bajo contenido de ácidos grasos libres para evitar el consumo del catalizador y la formación de jabones que emulsifican la fase rica en glicerina dentro de la fase orgánica,

impidiendo la formación de producto y dificultando las operaciones de separación y purificación (Freedman, 2005)

Los problemas asociados al uso de catalizadores alcalinos homogéneos pueden solucionarse empleando catalizadores heterogéneos o enzimas, que permitan reducir los tiempos de reacción para alcanzar conversiones similares a las obtenidas con los catalizadores tradicionales. Con catalizadores ácidos, el tiempo de reacción se encuentra entre 3 y 48 horas, y con el empleo de enzimas, por lo general es superior a 48 horas. En condiciones supercríticas el tiempo de reacción es corto (240 s) pero la temperatura y la presión alcanzan 350 °C y 35 MPa o más (Saturnino, 2005, p.58).

Otras variables de importancia en el proceso de transesterificación con catalizador son: la relación molar de alcohol a aceite, la temperatura y el porcentaje de catalizador. Los resultados obtenidos sugieren que con una relación molar 6:1 se favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de esteres, obteniéndose la máxima conversión, relaciones mayores no incrementan la conversión y hacen más difícil la separación y purificación (Freedman, 2005).

Un esquema general del proceso de transesterificación se indica en la Figura 1.3.

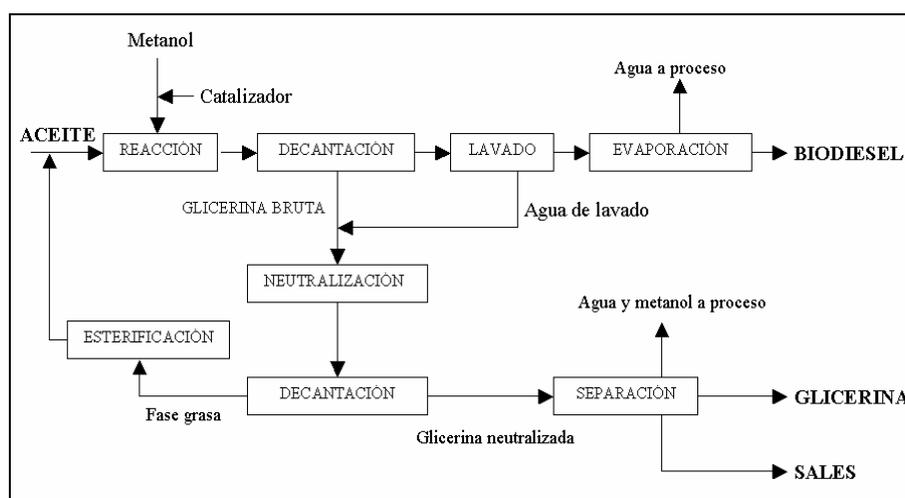


Figura 1.3. Diagrama del proceso de transesterificación
Asociación de productores de energías renovables (APPA), España 2005

1.5.2. PRODUCTOS, SUBPRODUCTOS Y ASPECTOS AMBIENTALES EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

1.5.2.1. Biodiesel

La conversión global (Biodiesel + Jabón) del aceite se calcula por la masa de glicerina formada tanto en la esterificación como en la saponificación comparándola con la teórica (estequiométrica). Las conversiones globales para el aceite se encuentran entre el 60 al 80 % de conversión teórica. (Arky, 2007, p11.)

Para poder determinar el proceso de conversión y si el biodiesel formado corresponde a un tipo específico de éster, es necesario correr estándares con cromatografía de gases o HPLC.

1.5.2.2. Glicerina

Constituye la fase inferior que se separa por sedimentación, se prefiere el nombre glicerina para el compuesto químicamente puro y se aplica el nombre de glicerol a las cantidades técnicas. El compuesto puro es un líquido incoloro, transparente, viscoso, higroscópico, de sabor dulce.

Los usos de la glicerina en la industria son numerosos, pero las mayores cantidades se emplean en la fabricación de resinas sintéticas, gomas de ésteres, dinamita, nitroglicerina, en el tratamiento del tabaco, en la fabricación de películas de celulosa, envolturas para carnes o tripas artificiales, además se la usa en la fabricación de pastas dentífricas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos alimenticios (Primo, 1995, p.215).

Sus propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades físicas de la glicerina

Nombre	Peso Molecular	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Solubilidad		
				Agua	Alcohol	Éter
Glicerol	92,09	17,90	147,90	∞.	∞.	i

Perry, 1998, 6^{ta} Edición

La glicerina debe ser purificada para satisfacer las especificaciones exigidas en la elaboración de productos alimenticios, medicamentos, cosméticos. Para usos técnicos, como la fabricación de resinas y explosivos requiere menor grado de pureza.

El procedimiento para purificar se lo realiza lavando el glicerol precipitando las impurezas, y concentrándolo en evaporadores, para alcanzar una pureza del 100% se lo somete a destilación al vacío.

1.5.2.3. Aguas de lavado, álcali, jabón y triglicéridos

Al proceder al lavado con agua, el álcali se transfiere al agua, los triglicéridos con alto punto de fusión solidifican precipitándose permitiendo decantarlos junto con el agua de lavado, los efluentes pueden ser tratados para recuperar el álcali y los triglicéridos. El primero se lo recupera por evaporación o puede ser usado como agua de neutralización. Los segundos se los puede recuperar dejando en reposo el agua de lavado y por desbordamiento recuperar las grasas. En la sedimentación posterior al lavado se separa el jabón, que se incrementa cuando la materia prima tiene mucha acidez (Marda, 2006, p.23).

1.5.2.4. Metanol

Los problemas con el metanol se presentan desde el almacenamiento, por su presión de vapor alta se evapora rápidamente convirtiéndose en VOCs

(Compuestos Orgánicos Volátiles). Los que están regulados por normas ambientales, este aspecto se lo puede controlar mediante reactores sellados reduciendo sus emisiones. Constituye también un compuesto tóxico en efluentes líquidos para evitar que se lo pierda en los lavados se sugiere un proceso de extracción al vacío previo a la operación de lavado. Es necesario tener presente además se trata de un compuesto inflamable, estos problemas se evitarían si se emplea en la transesterificación etanol, puesto que es menos tóxico, pero tiene otros problemas como la formación de emulsiones y se requiere alcohol absoluto con un contenido de agua menor a 0,08 % (Tyson,2006,p.10).

1.5.2.5. Aspectos ambientales

Todo proceso industrial produce impactos ambientales los anteriormente mencionados corresponden a los más significativos en la obtención de biodiesel. El éxito de la operación está en controlar y monitorear: los efluentes, desechos sólidos y emanaciones gaseosas para evitar la contaminación ambiental.

1.5.3. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

El mecanismo de reacción bajo el cual se producen los ésteres consta de tres reacciones consecutivas reversibles, partiendo de triglicéridos (TG) y alcohol (A), formando como productos intermedios diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG), y como producto final ésteres (E) y glicerina (GL) (Pandey,2008,p.189).

Este mecanismo de reacción se observa en la Figura 1.4.

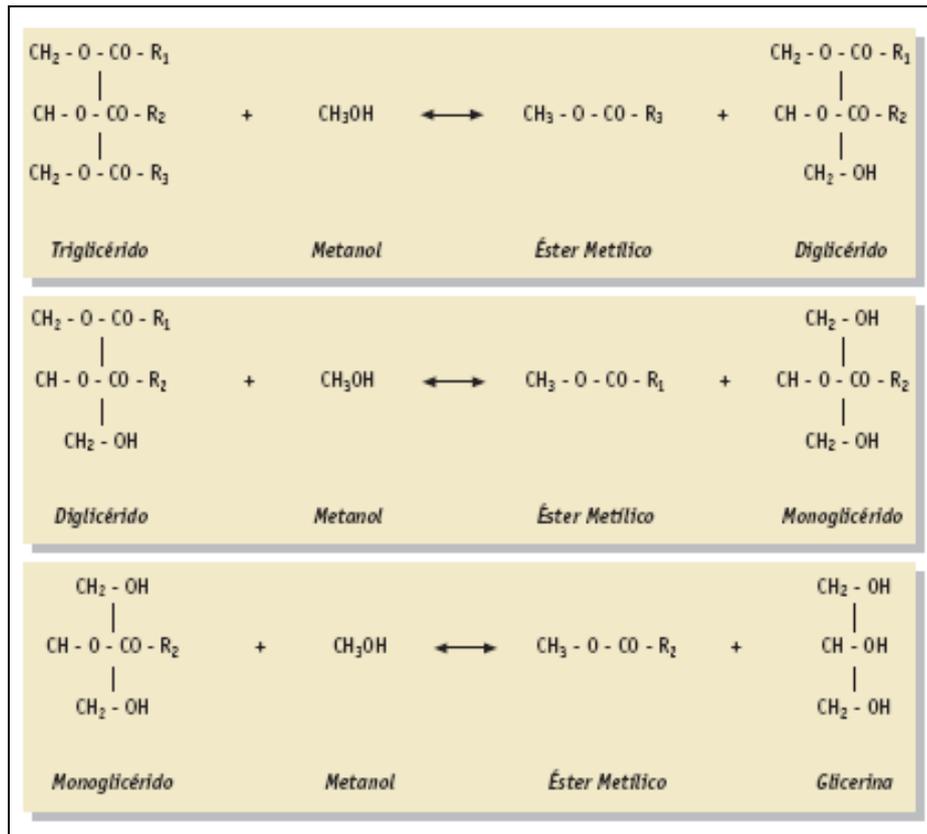
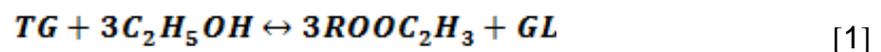


Figura 1.4. Mecanismo de la reacción de transesterificación
(Freedman, 2005)

y la reacción general del proceso de transesterificación se muestra en la ecuación 1:



Los estudios en cinética relacionados directamente con la producción de biodiesel comenzaron en los años 80 con el desarrollo de la transesterificación del aceite de soya utilizando butanol y metanol, con relaciones molares alcohol: aceite de 30:1 y 6:1, y las reacciones se realizaron en un rango de temperaturas entre 20 y 60 °C.

Otros investigadores estudiaron la cinética de la metanólisis del aceite de girasol. Aunque en este estudio no desarrollaron mecanismos de reacción ni calcularon constantes de velocidad, se estableció que la reacción de transesterificación se veía seriamente afectada por el hecho de que, en los primeros dos minutos la reacción transcurría como un sistema de dos fases, seguido por un periodo en que

ocurría una solución casi completa y, por último, cuando se formaba suficiente glicerina, se establecen nuevamente dos fases. (Freedman, Pryde y Mounts, 1984, p.1216)

Posteriormente en el 2002 se desarrolló un modelo para la metanólisis del aceite de colza, estableciendo un mecanismo que tenía en cuenta todas las reacciones competitivas que existen en la reacción de transesterificación. Es decir, tomando en cuenta las reacciones de formación de metóxido, metanólisis y saponificación.

En el 2006 se realizó un estudio teórico de la cinética de transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* utilizando alcohol etílico y metílico. Para ello se realizaron simulaciones cuánticas en las que se compararon los mecanismos de reacción propuestos a inicios de los años 80. (Freedman, et al 1984, p.1218)

Los resultados mostraron que existía correspondencia con el mecanismo propuesto. Además, se estableció que la etapa que controla la reacción es donde ocurre la separación del glicerol del monoglicérido.

La evolución de los estudios de cinética de la reacción de transesterificación para producir biodiesel muestra que estas investigaciones se han concentrado en el uso de metanol con diversos aceites vegetales y que el punto de referencia para el mecanismo de reacción y la metodología experimental es la desarrollada por Freedman *et al.* (1984, 1986).

1.5.4. PROCESO TRADICIONAL

El biodiesel se elabora en base a la reacción de transesterificación de diferentes tipos de aceites. Los aceites están constituidos por moléculas de triglicéridos formadas de tres cadenas de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerol. La transesterificación consiste en la sustitución del glicerol por un alcohol simple,

como el metanol o el etanol, de forma que se produzcan esteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (Antolín, 2002, p.83).

Mediante este proceso se logra disminuir la viscosidad del aceite, la cual es principalmente ocasionada por la presencia de glicerina en la molécula. Debido a la alta viscosidad los aceites no pueden ser usados directamente en motores diesel que no han sido modificados, por tanto al realizar la transesterificación esta condición mejora notablemente.

Las condiciones necesarias para que la reacción de transesterificación se realice son: temperaturas entre 40 y 80 °C, presencia de un catalizador que puede ser hidróxido de sodio o potasio (NaOH o KOH). Un esquema del proceso se muestra en la Figura 1.5.

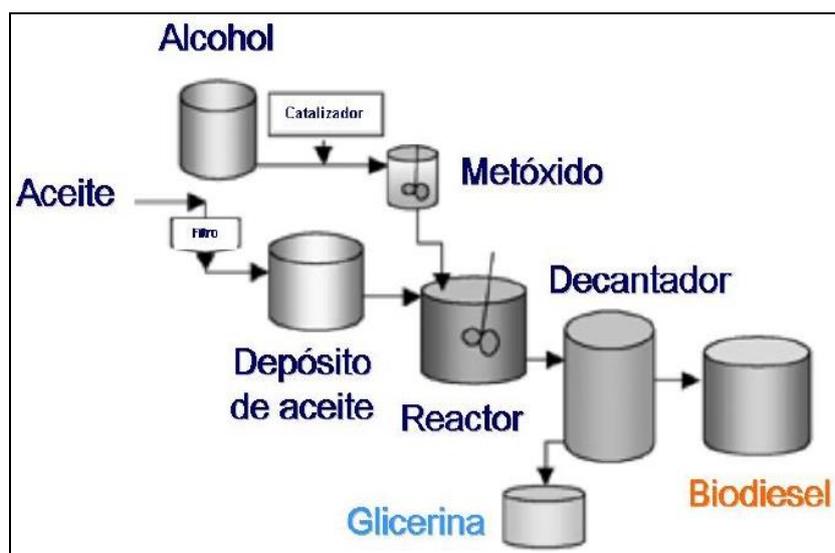


Figura 1.5. Diagrama de la transesterificación con catalizador básico
Departamento de Suelos y Aguas, Seminario Técnico Biodiesel, 2004

Posteriormente se precalienta el aceite a la temperatura deseada, se incorpora el alcohol con el catalizador disuelto en el mismo y se mantiene reaccionando durante 1 a 2 horas con agitación constante.

Una vez realizada la reacción se separan dos fases en la mezcla: una superior de apariencia líquida y cristalina que es el biodiesel; y otra inferior, de color generalmente más oscuro y viscosa que contiene la glicerina y residuos. Si el

aceite que fue empleado para el proceso contiene agua o ácidos grasos libres, en la reacción se forma además jabón (Primo, 1995,943).

Una vez decantada la mezcla se procede a la separación por gravedad del biodiesel y la glicerina, a continuación se realiza la purificación del biodiesel, la cual principalmente consiste en lavar esta fase con agua, lo que ayudará a separar cualquier resto de glicerina, metanol, catalizador y jabón que hayan podido quedar en el biodiesel (Martínez, 2006, p.276).

Las propiedades fisicoquímicas del biodiesel son muy similares a las del diésel de petróleo como se muestran en las Tablas 1.4 y 1.5, y su uso no requiere mayores cambios para ser empleado directamente en los motores diésel y puede mezclarse en cualquier proporción con el diésel (IICA, 2007,p.175).

El biodiesel puede ser bombeado, almacenado y manipulado con los mismos equipos, procedimientos e infraestructura que el diesel, además el encendido, rendimiento, torque y potencia de los motores no varía significativamente, pero en cambio su consumo puede incrementarse (Kemp, 2006,p.96).

El biodiesel puede ser bombeado, almacenado y manipulado con los mismos equipos, procedimientos e infraestructura que el diesel, además el encendido, rendimiento, torque y potencia de los motores no varía significativamente, pero en cambio su consumo puede incrementarse (Camps, 1997, p.15).

El biodiesel tiene varias ventajas sobre el diesel tradicional:

- Disminución de emisiones de SO_2 al no contener sulfuros, por tanto mejor el poder lubricante del combustible.
- Su elevado punto de inflamación (150°C) lo hace más seguro de manejar.
- Se lo puede elaborar a partir de materias primas existentes en el país.
- Es altamente biodegradable en medio acuoso, por lo que es ideal para transporte fluvial.

Tabla 1.4. Propiedades del biodiesel comparadas con las del gasoil y las de ésteres metílicos de ácidos grasos

Propiedades	Unidades	Gasoil EN 590:1993	FAME DIN E51.606:1997	Biodiesel ASTM D 6751
Densidad a 15°C	kg/m ³	820-960	875-900
Viscosidad a 40 °C	cSt	2,00 – 4,50	3,5 – 5,0	1,9 -6,0
Punto de inflamación	°C	> 55	>110	> 130
Azufre	% peso	< 0,20	< 0,01	< 0,05
Número de cetano		> 49	> 49	> 47
Contenido de oxígeno	% peso	0,0	10,9
Valor calórico	MJ/dm ³	35,6	32,9
Grado de eficiencia	%	38,2
Agua y sedimentos	% vol.	< 0,050
Ceniza sulfatada	% peso	< 0,020
Corrosión a la lámina de cobre			< N° 3
Residuo carbonoso	% peso	< 0,50
Acidez	mg KOH/g	< 0,80
Glicerina libre	% peso	< 0,020
Glicerina total	% peso	< 0,240
Contenido de fósforo	% peso	< 0,001
Temperatura de destilación	°C	< 360

Knothe, 2003

Tabla 1.5. Comparación de las propiedades específicas para el diesel y biodiesel

Propiedades representativas para combustibles	Diesel N° 2	Biodiesel	Diesel “Premium”
Flash point, °C (mín)	52	118	52
Azufre, % (máx)	0,05	< 0,01	0,05
Número cetano	42	50	50
Lubricidad, g (mín)	2 500	6 000	3 500

Pahl, 2004.

- En caso de ser ingerido, no es tóxico, de acuerdo a análisis realizados en peces como en mamíferos.

- Emite menos CO₂ en su ciclo de vida que el fijado mediante fotosíntesis por las plantas usadas para producirlo, por tanto aporta en la reducción del calentamiento global. Al ser un combustible con alto contenido de oxígeno, el biodiesel tiene una combustión más completa en comparación con el diesel, reduciendo las emisiones de CO, material particulado e hidrocarburos sin combustionar. El ciclo de vida del CO₂, se puede apreciar en la Figura 1.6 (Gómez et al, 2006, p.8).



Figura 1.6. Ciclo de Vida del CO₂

1.5.5. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE PROCESO SUPERCRÍTICO

La transesterificación supercrítica, es un mecanismo de reacción muy similar al anterior con la salvedad de que no requiere de catalizador debido a las condiciones extremas de presión y temperatura ($T > T_c$, $P > P_c$) que alcanza; se favorece la cinética de la reacción de transesterificación, así como, también la transferencia de masa, ya que forma una sola fase con el aceite (Benjumea, 2009, p.89).

Este tipo de procesamiento para la obtención de biodiesel tiene importantes ventajas con respecto al método tradicional, como la disminución de costos de

operación debido a la menor agitación y tiempo de reacción necesarios y el menor empleo de energía para la etapa de purificación ya que solo se necesita eliminar el metanol que quedó sin reaccionar y no son necesarias las etapas de remoción del catalizador, de eliminación de la saponificación de los ácidos grasos libres y la casi nula producción de efluentes (Camps, 1997, p.35).

Algunas ventajas de este proceso son:

- Se evitan los problemas de difusión, puesto se tiene una fase homogénea.
- Los ácidos grasos libres y los glicéridos tienen reacciones de velocidad similares.
- La eliminación de la saponificación de ácidos grasos libres (FFA).
- Los reactivos empleados al inicio del proceso pueden tener grandes porcentajes de agua; mientras que los procesos catalíticos requieren de la eliminación del agua en la materia prima y en las etapas intermedias del proceso para prevenir la desactivación del catalizador.
- Se elimina la remoción del catalizador.
- Puede alcanzarse la conversión total de los reactivos en pocos minutos si se emplean relaciones altas de metanol – aceite.
- Casi nula producción de efluentes.

En la Tabla 1.6, se muestra una comparación entre el método clásico y el uso de metanol supercrítico.

Sin embargo este nuevo proceso presenta algunas desventajas:

- Altas presiones de trabajo (20-25 MPa).
- Las temperaturas elevadas que se emplean involucran también altos costos de construcción, calentamiento y enfriamiento.
- Las grandes relaciones metanol - aceite implican costos adicionales para la evaporación del metanol no reaccionado.

Tabla 1.6. Comparación entre el método con catalizador básico y el método con metanol supercrítico para la producción de biodiesel

Parámetro	Método Tradicional	Método con metanol Supercrítico
Tiempo de reacción	1-6 h	240 s
Condición de reacción	0,1 MPa, 30-60 °C	4MPa, 350 °C
Catalizador	Ácido o base	Ninguno
Ácidos grasos libres	Productos saponificados	Metil esteres
Rendimiento	97%	98,5%
Purificación	Se debe retirar metanol, catalizador y productos saponificados	Se debe retirar metanol

En trabajos recientemente publicados se ha propuesto una solución a las desventajas anteriores. La figura de un reactor para el proceso supercrítico clásico puede ser cambiada por dos reactores supercríticos en serie, así se elimina el glicerol entre los dos pasos de reacción para permitir que la misma continúe hasta completarse con relaciones de metanol-aceite razonablemente bajas (6 - 1), a bajas temperaturas (250 - 300 °C) y presiones ($P < 2,5 - 5,0$ MPa).

1.5.6. SÍNTESIS ENZIMÁTICA DE BODIESEL

En el proceso tradicional uno de los inconvenientes es la co-generación de glicerol contaminado con el catalizador, y además, si en la fabricación de biodiesel se utilizan aceites que tienen un alto grado de acidez, se generan jabones que al trabajar como agentes dispersantes dificultan el proceso de purificación. El agua en presencia de un catalizador alcalino, favorece la formación de jabones (Arpel-IICA, 2006, p.41).

La presencia de jabones es inconveniente, no sólo porque contaminan el producto final, sino también porque facilita la formación de emulsiones estables. Por esto, en el proceso alcalino, debe asegurarse la menor cantidad de agua durante el

proceso, lo cual implica un secado del aceite y el uso de alcoholes de más del 98,5 % de pureza (Benjumea, 2009, p.40).

Es por eso que el uso de alcohol etílico en la transesterificación, lo hace un proceso poco rentable ya que éste forma con el agua una mezcla azeotrópica con una concentración máxima del 96 % y es necesario emplear etanol absoluto con una concentración mayor al 99 % que tiene un mayor costo (Hou, 2005, p.78).

La metanólisis enzimática de aceites, permite que el sistema se simplifique, en especial cuando se utilizan lipasas colocadas en un soporte inorgánico. Estas tienen la ventaja de utilizar como sustrato para la producción de biodiesel los ácidos grasos, así como, los tri, di, y monoglicéridos.

En el proceso enzimático, el glicerol se obtiene libre de impurezas lo que facilita su recuperación. La reacción enzimática presenta sin embargo dificultades por la baja solubilidad del metanol y la consiguiente formación de una segunda fase que inactiva la enzima (Méndez, 2007, p.21).

Además, al utilizar enzimas inmovilizadas, el glicerol formado recubre el biocatalizador provocando problemas de difusión.

Para evitar estos problemas y mejorar el proceso enzimático se pueden usar solventes orgánicos como hexano que permite solubilizar totalmente el metanol y el glicerol producido.

1.5.7. TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Para realizar el proceso de transesterificación de aceites vegetales existen variados catalizadores heterogéneos con los que diversos autores han realizado los ensayos, principalmente se probaron óxidos, carbonatos, hidróxidos, metóxidos y fosfatos de metales como potasio, calcio, hierro, bario, zinc y magnesio (Primo, 1195, p.945).

Tabla 1.7. Comparación entre los procesos catalizados por álcalis y enzimas para la producción de biodiesel

Parámetro	Proceso catalizado por	
	Álcali	Lipasa
Temperatura de reacción	60-70 °C	30-40 °C
Ácidos libres en la materia prima	Productos saponificados	Ésteres metílicos
Agua en la materia prima	Interfiere con la reacción	No influye
Rendimiento en ésteres metílicos	Normal	Más alto
Recuperación de glicerol	Difícil	Fácil
Purificación de ésteres metílicos	Lavados repetidos	Ninguno
Costo del catalizador	Barato	Relativamente caro

Fukuda H, Kondo A, Noda H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils.

Otros trabajos incluyen sólidos bimetalicos Sn-Ni, resinas de intercambio y zeolitas y compuestos organometálicos. En la transesterificación de triglicéridos se observan varios problemas cuando se utilizan hidróxidos de sodio y potasio como catalizadores entre ellas podemos mencionar:

1. El catalizador metálico alcalino, disuelto en el medio de reacción, permanece en el producto y forma jabones de ácidos grasos, como subproductos de la transesterificación, que ocasionan una baja velocidad de separación entre la fase de esteres de ácidos grasos y la fase de glicerol.
2. Después de la separación, de las fases debe removerse mediante lavados con agua, el catalizador disuelto y los jabones de ácidos grasos que muchas veces forman emulsiones muy difíciles de separar
3. Debido a las características del catalizador heterogéneo: insolubilidad en el medio de reacción como se puede observar en la Tabla 1.8, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad en las etapas de separación y purificación y la posibilidad de recuperación del catalizador, se logran altas velocidades de reacción.

Tabla 1.8. Solubilidad en metanol de catalizadores sólidos heterogéneos*

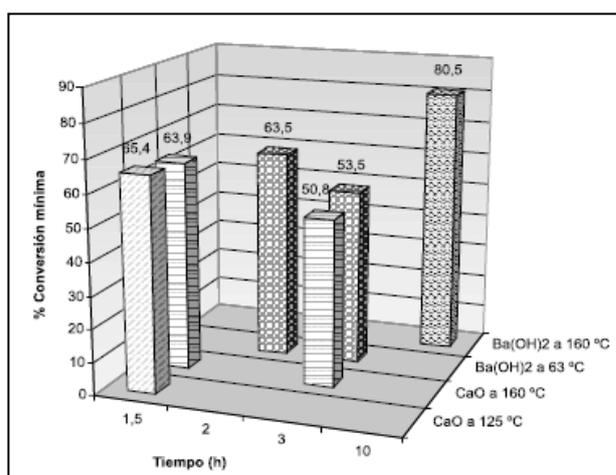
Compuesto	Solubilidad (%)
MgO	0,130
CaO	0,035
Ba (OH) ₂	1,170

*Klager, 2005

Un catalizador heterogéneo permite conseguir a una disminución en el número de etapas en el proceso de transesterificación, disminuye la cantidad de productos no deseados y facilita la separación de la mezcla después de la reacción y al final de la reacción no se requiere agua de lavado. Los catalizadores heterogéneos más empleados son: óxido de calcio (CaO), hidróxido de bario (Ba (OH)₂), óxido de magnesio (MgO) y óxido de estaño (SnO₂) (Klager, 2005,p.45).

De los catalizadores mencionados anteriormente, el óxido de calcio es considerado el mejor catalizador porque presenta la menor energía de activación reflejada en la menor temperatura de operación, en la Figura 1.7 se puede apreciar una comparación entre el óxido de calcio y el hidróxido de bario.

Además otras ventajas del óxido de calcio son su bajo precio y su carácter no tóxico, pero el proceso requiere mayor tiempo de reacción y una mayor agitación.

**Figura 1.7.** Comparación del grado de conversión entre el óxido de calcio y el hidróxido de bario (Klager,2005)

2. PARTE EXPERIMENTAL

En forma general, los métodos de obtención del aceite y de biodiesel se llevan a cabo con el objeto de obtener los mejores rendimientos y la menor cantidad de residuos. Antes de realizar los ensayos de obtención del aceite se caracterizó físicamente a la semilla y se realizó un tratamiento previo.

Posteriormente se realizó la extracción del aceite mediante un extrusor y se determinó sus características físicas y químicas, y sus propiedades como combustible.

Se obtuvo el biodiesel mediante tres métodos distintos y al igual que el aceite se realizó la caracterización físico – química y se comparó con normas internacionales puesto que en el país, aún no existen normas para biocombustibles.

Dentro de la obtención tanto del aceite como de biodiesel se generaron residuos o subproductos que fueron caracterizados para poder sugerir sus posibles usos.

En la Figura 2.1, se presenta la metodología del trabajo realizado.

2.1. TRATAMIENTO DE LA SEMILLA PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE

Para empezar la fase experimental, se realizó la caracterización del fruto y de la semilla proveniente de la provincia de Manabí, determinando las dimensiones y el peso promedio de varios frutos y semillas para lo cual se empleó una balanza analítica marca ADAM, de capacidad 0,001 g y un calibrador de apreciación 0,01 mm como se muestran en la Figura 2.2.

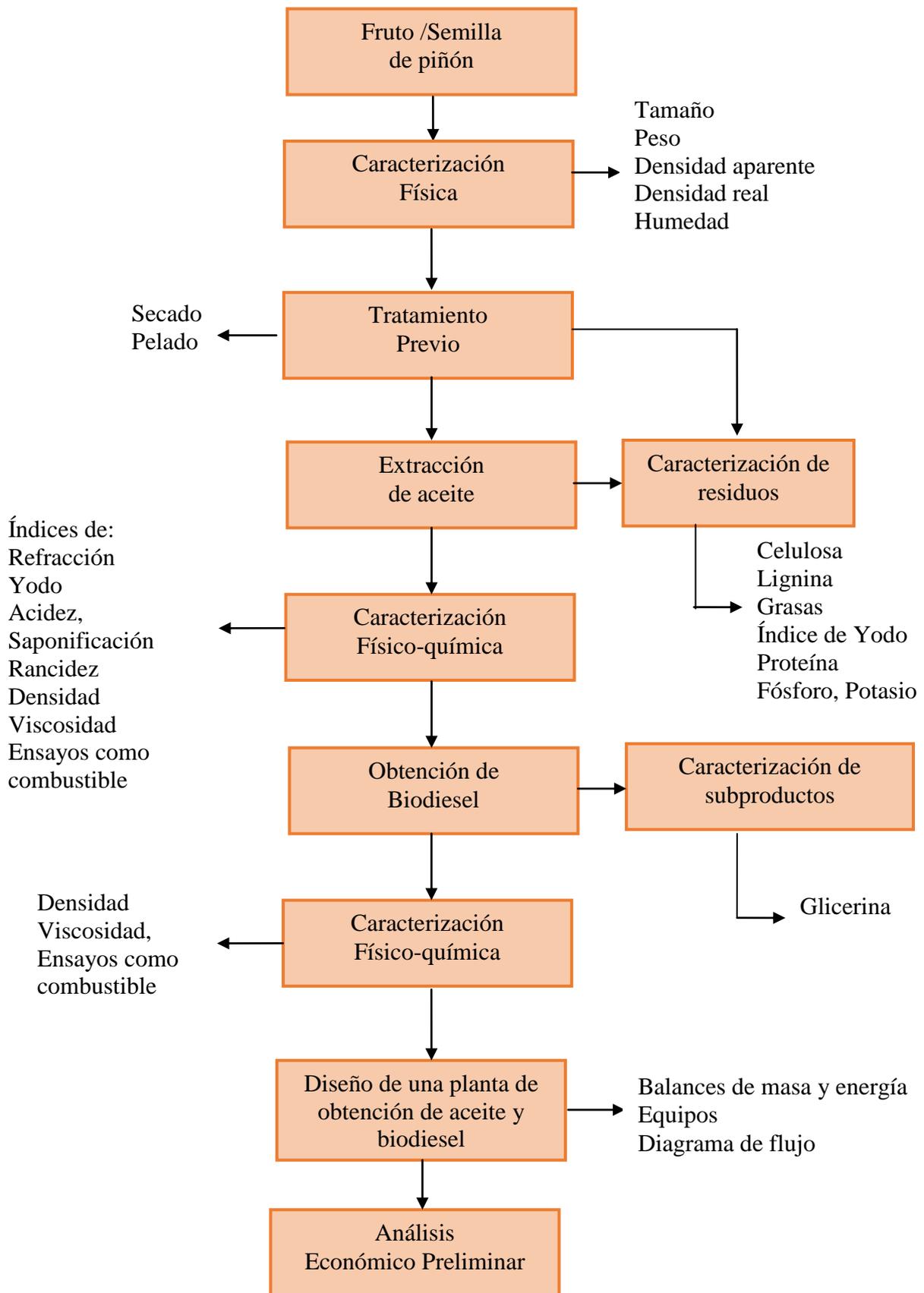


Figura 2.1. Esquema de la metodología empleada en el proyecto



Figura 2.2. a) Balanza Analítica b) Calibrador, empleados para determinar las propiedades físicas del fruto y la semilla

Posteriormente se determinó la densidad real y la densidad aparente para lo cual se empleó una probeta graduada y alcohol como solvente para determinar el volumen ocupado por el fruto y la semilla.

Los frutos que no estaban completamente secos, se procedió a secarlos en una estufa Selecta de tiro forzado.

Luego se realizó un pelado manual de la corteza del fruto para obtener la semilla, cuyas imágenes se muestran en la Figura 2.3.



Figura 2.3. Piñón, de izquierda a derecha: Fruto seco, semilla, semilla pelada

Posteriormente se realizaron dos ensayos previos a la extracción del aceite, uno con la semilla con cáscara y otro con la semilla pelada.

Para la semilla con cáscara se realizó un precalentamiento en Estufa selecta a 90 °C durante 45 minutos, este tratamiento se realizó puesto que en bibliografía se recomienda precalentar la semilla para facilitar la extracción del aceite.

Para descascarar la semilla, se precalentó la misma en una estufa selecta a 60 °C durante 20 min con el propósito de facilitar el descascarado de la semilla en la peladora de granos Bowermeister y luego se procedió separar completamente la cáscara de la almendra con un tamiz con circulación de aire The Hance Corporation, cuyas imágenes se muestran en las Figuras 2.4 y 2.5.



Figura 2.4. Peladora Bowermeister



Figura 2.5. Limpiadora de granos The Hance Company

2.2. ENSAYOS PARA LA OBTENCIÓN DEL ACEITE

Una vez lista la semilla por cualquiera de los dos procedimientos mencionados anteriormente, se procedió a extraer el aceite en un extrusor marca Bonnot que se muestra en la Figura 13, el cual mediante calentamiento externo con vapor, permite que la temperatura en la cámara interna se eleve a 250 °F y alcance una presión de alrededor de 150 psi.

Se alimentó la semillas mediante la tolva ubicada en la parte superior del extrusor y luego mediante presión se produjo en primer lugar la salida del residuo, quedando el aceite retenido en el interior para posteriormente ser evacuado. Como se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6. Extrusor marca Bonnot, empleado para la extracción del aceite



Figura 2.7. Recolección del aceite a la salida del extrusor

Parte del residuo contenía algo de aceite por lo que se procedió a prensarla en caliente para lo cual se empleó una prensa hidráulica que se puede apreciar en la Figura 2.8, para así obtener la mayor cantidad de aceite.



Figura 2.8. Prensa Hidráulica para extraer el aceite parte del aceite del residuo.

Luego de la extracción se filtró el aceite como se puede apreciar en la Figura 2.9.



Figura 2.9. Filtrado del aceite

Finalmente se obtuvo el aceite listo para ser analizado como se puede ver en la Figura 2.10.



Figura 2.10. Muestras de aceite para ser analizadas: 1 y 2. Aceite con cáscara, 3 y 4.
Aceite sin cáscara

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

En el aceite se realizaron las siguientes determinaciones:

- Densidad
- Viscosidad
- Índice de acidez
- Índice de refracción
- Índice de saponificación
- Índice de yodo
- Índice de rancidez

Los métodos y procedimientos que se utilizaron constan en el Anexo I.

Los ensayos como combustible del aceite fueron realizados en el Laboratorio de Petróleos de la Carrera de Ingeniería Química de acuerdo a las normas INEN para combustibles.

2.4. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Para la obtención de biodiesel se utilizaron cuatro métodos de transesterificación los cuales fueron seleccionados previamente tomando en cuenta las condiciones de operación: temperatura, presión y tiempo y los catalizadores empleados. Los métodos empleados se describen en el Anexo II.

2.5. CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

Los ensayos como combustible del biodiesel fueron realizados en el Laboratorio de Petróleos de la Carrera de Ingeniería Química de acuerdo a las normas INEN para combustibles.

Se realizó un análisis preliminar para saber si hubo transesterificación con la cromatografía de papel con hexano – acetato de etilo como solvente (95:5). Los resultados de la cromatografía de papel se pueden apreciar en el Anexo III.

También se realizó una cromatografía en el espectrofotómetro de masas del Laboratorio de Investigaciones Aplicadas, del Departamento de Ciencias Nucleares, para saber en que porcentaje ocurrió la transesterificación para el biodiesel obtenido con etanol e hidróxido de potasio y el biodiesel con etanol sin catalizador. Los cromatogramas se encuentran en el Anexo IV.

2.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS EN LA ELABORACIÓN DE ACEITE Y BIODIESEL

Como todo proceso, la obtención del aceite de piñón y de biodiesel genera residuos, por tanto, es importante darles un tratamiento adecuado, en el presente trabajo se realizaron pruebas preliminares para poder sugerir los posibles usos de los residuos generados.

2.6.1. RESIDUOS DEL TRATAMIENTO PREVIO REALIZADO AL FRUTO Y LA SEMILLA

La materia prima para la obtención del aceite es la semilla del piñón, por tanto el primer residuo que se generó fue la cáscara del fruto y de la semilla.

Se realizaron estudios para obtención de carbón activado y para contenido de celulosa y lignina.

2.6.1.1. Obtención de carbón activado a partir de cáscaras de fruto y semilla de piñón

En primer lugar se realizó la carbonización de las muestras de las cáscaras del fruto y la semilla en un Horno Nichols Herreshoff mono solera como se muestra en la Figura 2.11, con una relación de alimentación de combustible – oxígeno de 1,52 y una temperatura 500 °C, para lo cual se pesó 500 g de muestra de la cáscara del fruto en un tiesto y se colocó en la cámara del horno, se dejó carbonizar durante 30 minutos, luego se retiró la muestra y se la enfrió rápidamente para evitar que continúe la combustión, se realizó el mismo procedimiento para la muestra de la cáscara de la semilla.



Figura 2.11. Horno Nichols Herreshoff mono solera

A continuación se realizó la activación del carbón obtenido, con vapor de agua en un horno tubular marca Thermolyne, a 500 °C y 850 °C como se puede apreciar en la Figura 2.12.



Figura 2.12. Horno tubular Thermolyne, para realizar la activación de carbón

La activación se realizó para las dos muestras de las cáscaras, tanto con carbón pulverizado y granular.

Para la temperatura de 50 °C, se pesó un gramo de carbón en una navetilla de porcelana, cuando el horno estuvo a la temperatura de operación se introdujo la navetilla, y se esperó 20 min para la activación. Se retiró la muestra, se enfrió y se almacenó herméticamente. Se repitió el procedimiento para tiempos de operación de 40 min y 1 h.

Para la temperatura de 850 °C, se realizó el mismo procedimiento pero para tiempos de operación de 5, 10 y 15 min.

Con el fin de conocer el grado de activación de los carbones se realizó la determinación del índice de yodo. El procedimiento para determinar el índice de yodo se describe en el Anexo VI.

2.6.1.2 Obtención de ceras y grasas, celulosa y lignina

Las cáscaras se sometieron a un tratamiento previo antes de realizar el análisis de determinación de ceras y resinas, según la norma TAPPI T-17 m-55.

Posteriormente se determinó el porcentaje de ceras y grasas, de celulosa y lignina. Los procedimientos empleados se detallan en el Anexo VII, y los equipos

2.6.2. RESIDUOS DE LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE

Luego del proceso de extracción del aceite se tuvo como residuo la torta o harina de la semilla de la cual se determinó el contenido de aceite residual, así como, el contenido de celulosa y lignina, y el contenido de Nitrógeno, Fósforo y Potasio.

Para la determinación de la cantidad de aceite en la torta y para la determinación de celulosa y lignina se emplearon los procedimientos descritos anteriormente.

El análisis de potasio fue realizado en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional.

Los ensayos empleados para el análisis de fósforo y nitrógeno orgánico (proteínas) se presentan en el Anexo IV.

2.6.3. SUBPRODUCTOS Y RESIDUOS DE LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL

El principal subproducto del biodiesel es la glicerina, en el presente trabajo no se trató de aislarla y purificarla, puesto que la cantidad obtenida fue pequeña, además el estudio del tratamiento de los subproductos y residuos provenientes de la obtención de biodiesel es motivo de otro estudio.

2.7. DETERMINACIÓN DEL PROCESO Y LA MAQUINARIA PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE Y BIODIESEL

2.7.1. TAMAÑO DE LA PLANTA

De acuerdo a las proyecciones actuales que tienen los aceites vegetales no comestibles para su uso como biocombustibles, en el presente estudio sobre el aceite de piñón, se ha determinado una planta de capacidad de 3 000 000 litros de biodiesel por año, trabajando 300 días y 8 horas por día, a partir de un cultivo de 850 hectáreas.

En primera instancia la producción sería para la exportación, puesto que en el país aún no existen regulaciones para el uso de biodiesel, mientras que en el mercado internacional la demanda del mismo es creciente, en especial para el proveniente de semillas oleaginosas no comestibles.

2.7.2. LOCALIZACIÓN DE LA PLANTA

La localización de la planta influye en el costo de producción, la posibilidad de expansión, la distribución del producto, la adquisición de materia prima, las relaciones con la comunidad, etc.

Para la localización de la planta se tomaron en cuenta las siguientes condiciones:

- El Suministro de materia prima provendría de la provincia de Manabí en donde se encuentran desarrollando cultivos de piñón en terrenos marginales poco utilizados para la agricultura.
- La facilidad para la exportación vía marítima y en caso de existir demanda nacional la distribución tanto del aceite o del biodiesel sería factible tanto para la Costa como para la Sierra.
- La mano de obra puede ser obtenida con facilidad, puesto que el propósito de este proyecto es emplear la mano de obra existente en la zona.

- En la provincia de Manabí existe abastecimiento tanto de luz eléctrica, combustibles y agua potable
- El clima cálido - húmedo de la provincia de Manabí, las pocas precipitaciones y una temperatura entre 20 °C a 30 °C, resulta un ambiente adecuado para el cultivo de piñón.

2.7.3. BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA

2.7.3.1. Balance de materia

Con la capacidad de producción determinada anteriormente se tendría una base de cálculo para el balance de materia de 10 Toneladas/día de aceite para ser transformado en biodiesel, es decir 1 250 kg/h. Pero considerando que en el proceso seleccionado se empleará etanol en lugar de metanol, para la transesterificación, se obtiene un valor de 1 189,4 kg/h. El balance de masa por hora se observa en la figura 2.13.

2.7.3.2. Balance de energía

La estimación de la energía requerida para el proceso se determinó teniendo en cuenta el consumo de vapor empleado por el caldero para el precalentamiento de la semilla, la energía necesaria para la extracción del aceite en el expeller y para la reacción de transesterificación y la recuperación del etanol, los resultados se muestran en la tabla 2.1.

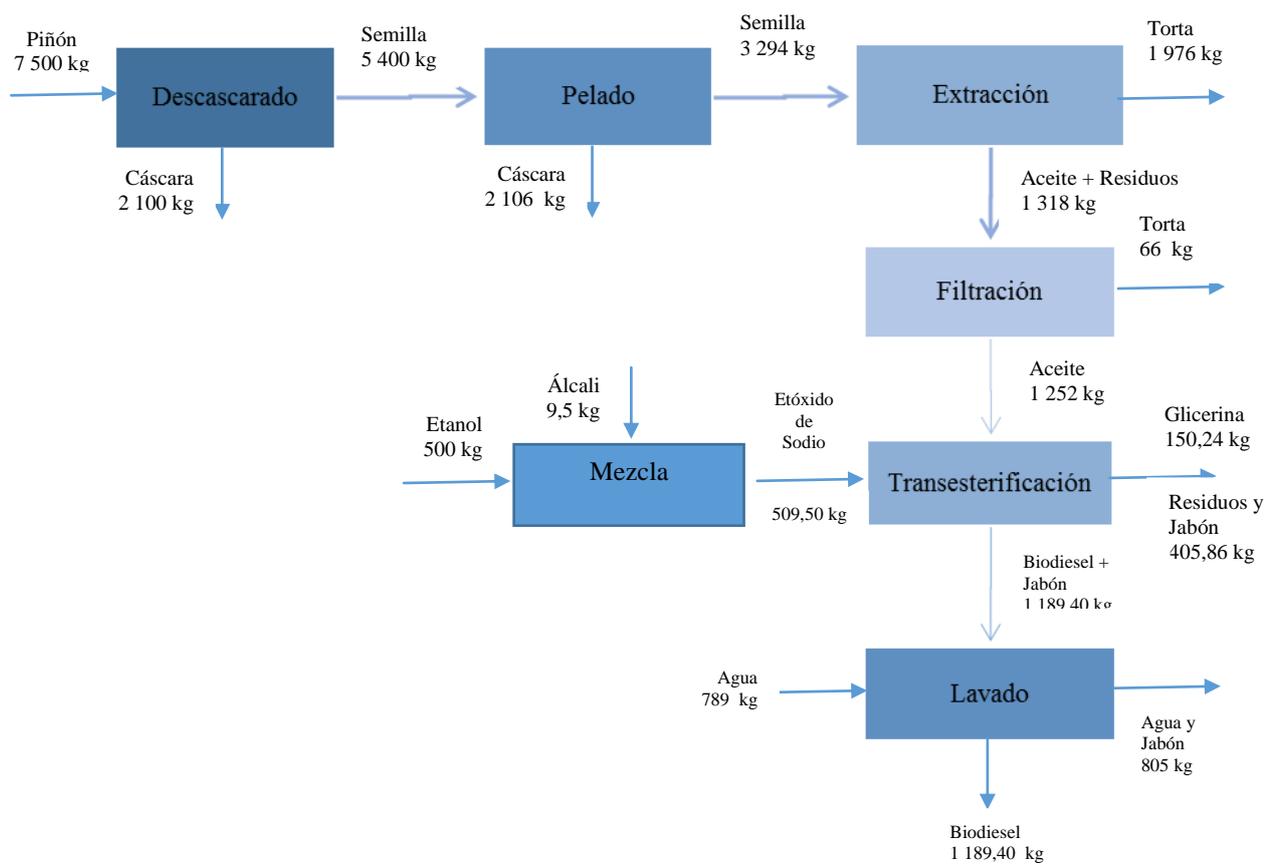


Figura 2.13. Balance de Masa por hora

Tabla 2.1. Energía requerida para el proceso

OPERACIÓN	FORMA DE ENERGÍA	MASA DE VAPOR (kg/día)	CANTIDAD DE ENERGÍA
Obtención de aceite	Vapor	434	72 HP
Preparación Etóxido	Eléctrica	---	3 HP
Transesterificación	Eléctrica y Vapor	1 200	5 HP
Evaporación	Vapor	1 800	---
Lavado	Eléctrica	---	8 HP

2.7.4. DESCRIPCIÓN DE OPERACIONES

Se realizó un diseño preliminar de una planta industrial para la producción de biodiesel a base de aceite de piñón, que utiliza etanol y sosa como reactivos principales para el proceso de esterificación, los valores de consumo de los reactivos para la planta se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.2. Materias Primas

Producto	Consumo t/día	Consumo t/año
<i>Aceite</i>	10,00	3 000,00
<i>Etanol</i>	4,00	1 200,00
<i>Sosa</i>	0,08	24,00

Para el diseño preliminar se consideró los siguientes procesos que se realizan en la planta:

Disolución.- En este proceso se realiza la preparación de etóxido de sodio a base de sosa y etanol.

Reacción.- El aceite y el etóxido de sodio reaccionan (esterificación) para formar biodiesel y obteniendo como subproductos jabón y glicerina.

Evaporación.- A través de la evaporación se recupera el etanol que es recirculado y utilizado como materia prima.

Decantación.- En este proceso se separan las diferentes fases formadas en la reacción, claramente se puede distinguir biodiesel, jabón con glicerina, y glicerina.

Lavado.- El biodiesel obtenido en la decantación es lavado con agua fría en principio para eliminar las trazas de jabón, luego se calienta para romper la emulsión formada con el agua.

Al finalizar el proceso se estimó la producción de biodiesel y glicerina como residuo los valores se registran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Productos Obtenidos

Producto	Índice de producción (t/año)
Biodiesel	2 854,56
Glicerina	360,57

La operación para producir biodiesel a nivel industrial se puede observar en el diagrama de flujo de la figura 2.14.

2.7.5. DISEÑO DE EQUIPOS

Para el diseño preliminar de los equipos se tomó en cuenta los procesos que involucran la obtención de biodiesel a partir del aceite de piñón, puesto que para la primera etapa que constituye la obtención del aceite se tomó como base la planta para extracción de aceites vegetales de Santo Domingo de los Tsáchilas que se puede apreciar en la figura 2.15, que comprende la peladora de semillas, el expeller para la extracción del aceite, el caldero que proporciona el vapor para el expeller y la prensa para extraer el aceite de la torta.

2.7.6. DETERMINACIÓN DE LOS SERVICIOS

Para la determinación de los servicios se estimó un consumo promedio de agua, energía eléctrica y combustible.

Agua

El consumo de agua se determinó para el caldero es de 434 litros/día

Para limpieza y para uso del personal 2 000 litros /día

Para lavado del biodiesel 3 000 litros/día

Para incendio 10 500 litros/día

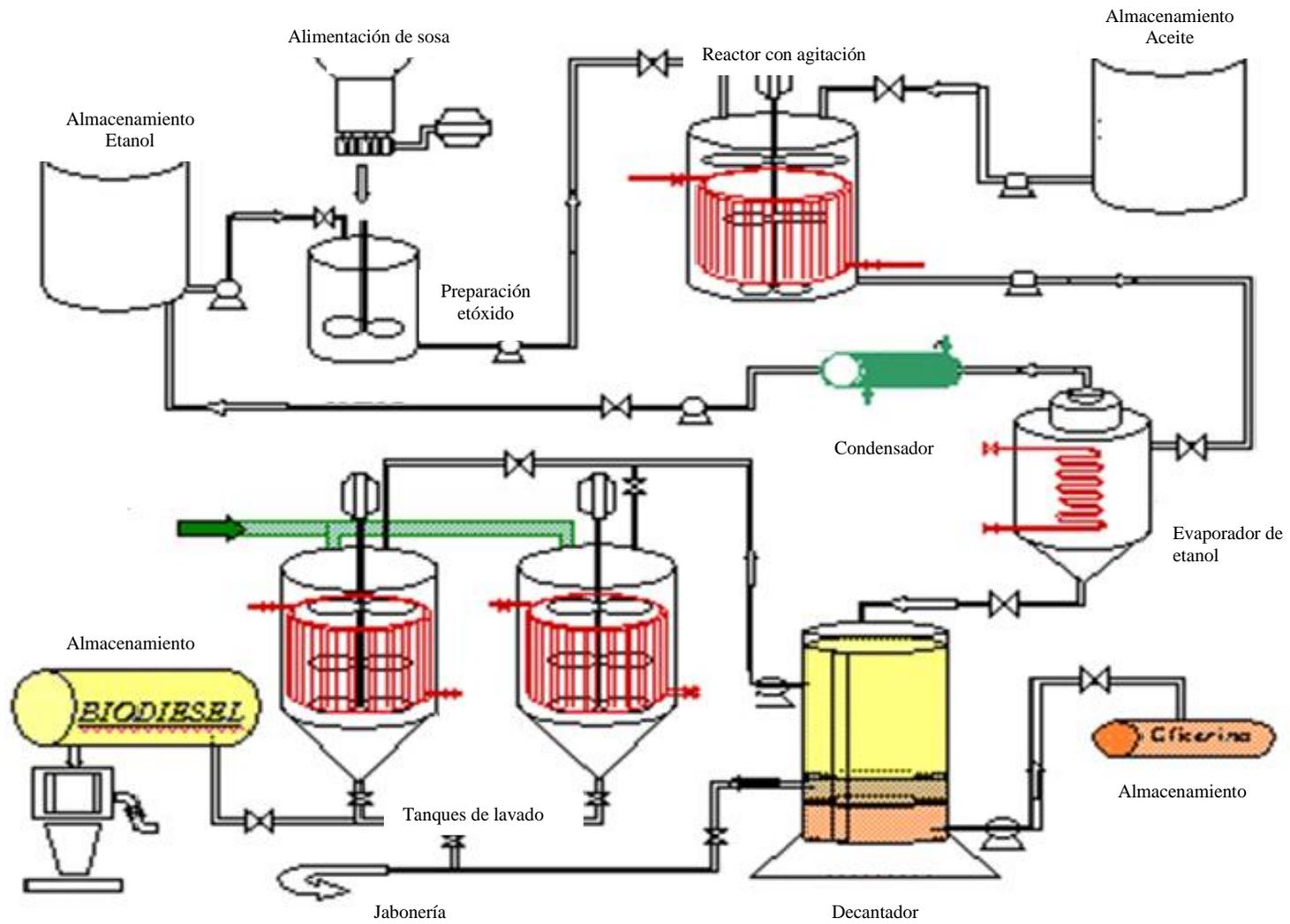


Figura 2.14. Diagrama de flujo para producción de biodiesel



Figura 2.15. Planta para extracción de aceite de una empresa de Santo Domingo

Energía Eléctrica

El consumo total de energía eléctrica sería de 840kWh/día, este es un consumo elevado y este gasto se reduciría si se emplea un motor a diesel en el expeller que consume 412 kWh / día.

Combustible

Para el caldero el consumo de diesel es de 7 gal/h y si se emplea un motor diesel para el expeller el consumo adicional del diesel es de 2 gal/h. Si se emplearía el material residual para la calefacción del caldero los gastos de combustible se podrían reducir.

2.8. ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR PARA EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ACEITE Y BIODIESEL

Se realizó un análisis económico preliminar para una planta de producción de aceite y biodiesel de piñón a partir de los datos del proceso obtenidos

anteriormente y tomando en cuenta los datos de procesamiento de aceite en una planta de Santo Domingo de los Tsáchilas y considerando los consumos aproximados de servicios de agua, electricidad y vapor.

A partir de un precio estimado del aceite de \$ 0,53 por litro, si se toma en cuenta el costo de \$ 5 del saco de piñón de 45 Kg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DEL FRUTO Y LA SEMILLA

De la metodología descrita en la sección 2.1 se obtuvieron los resultados que se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Características físicas del fruto seco y semilla

Parámetro	Fruto seco	Semilla sin pelar	Semilla pelada
Peso promedio (g)	3,202	0,783	0,458
Tamaño promedio(cm)	3,13× 2,19	1,59 × 0,94	1,41 × 0,82
Densidad aparente (g/ml)	0,269	0,518	0,519
Densidad real (g/ml)	0,626	0,914	0,890
Volumen ocupado por 100 kg (m ³)	0,37	0,19	0,19

De los valores obtenidos en la tabla 3.1 se determinó los porcentajes que corresponden a la cáscara del fruto y de la semilla y a la semilla pelada, tales porcentajes se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Porcentaje de cáscaras y semilla del fruto seco

% Cáscara Fruto	% Cáscara Semilla	% Semilla Pelada
27,92	28,41	43,67

De los porcentajes obtenidos anteriormente se puede apreciar que aproximadamente el 56 % del total del fruto seco del piñón corresponde a las cáscaras del fruto y semilla. Con estos valores se puede determinar la capacidad de la materia prima, ya que el volumen que ocupan los frutos enteros es casi el doble del que ocuparían las semillas con o sin cáscara. Además el fruto fresco contiene un porcentaje de humedad de 36,3 %.

3.2. EXTRACCIÓN DEL ACEITE

Como se indicó en la sección 2.2. Se realizó la extracción del aceite de la semilla con cáscara y de la semilla pelada obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Porcentaje de aceite

	Semilla con cáscara	Semilla pelada
% Aceite	26	36
%Aceite en el residuo	14	8,3
Coloración del aceite	Amarillo pardo	Amarillo claro

Como se puede apreciar la obtención del aceite a partir de semilla pelada tiene un mejor rendimiento, además que la coloración del aceite es diferente respecto al aceite obtenido de la semilla con cáscara, el mayor rendimiento se debe a que al no existir la corteza que recubre a la “almendra” se facilita la extracción del aceite, puesto que la cáscara dura obstaculiza la salida del aceite.

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

3.3.1. ANÁLISIS FÍSICO QUÍMICO DEL ACEITE

Las tablas 3.4 y 3.5 muestran los resultados de los ensayos descritos en el Anexo I. Para el aceite obtenido de la semilla con cáscara y para el aceite obtenido de la semilla pelada respectivamente.

Tabla 3.4. Caracterización del aceite de la semilla con cáscara

Parámetro	Norma	Unidad	Valores*		Aceite
			min.	máx.	
Índice de Refracción	INEN 42				1,48
Índice de Acidez	INEN 38	mg KOH/g de muestra	--	2,0	1,07
Índice de Saponificación	AACC 58-50				167
Índice de Rancidez	AACC 58-16	meq O ₂ /kg de muestra			20,8
Índice de Yodo	INEN 37	cg/g de muestra	95	125	101
Punto de nube	Laboratorio**	°C			-4
Punto de escurrimiento	Laboratorio	°C			-6
Punto de solidificación	Laboratorio	°C			-8
Calcio y magnesio	Laboratorio	mg/kg	--	20	13,50
Fósforo	Laboratorio	mg/kg	--	12	26,90
Agua	Laboratorio	% (m/m)	--	0,075	0,005

* Estos valores corresponden a la norma V DIN 51605 para calidad de aceites vegetales naturales para uso como combustibles.

** Procedimiento usado en el laboratorio

Los ensayos de caracterización del aceite extraído de las semillas con cáscara y sin cáscara indican que existe una diferencia significativa entre los dos aceites en la cantidad de calcio - magnesio y fósforo, puesto que en el aceite extraído de la semilla con cáscara es de 13,5 y 26,9 mg/kg respectivamente, mientras que en el segundo caso es de 12,6 y 18,53 mg/kg, esto se debe a que la semilla sin pelar contiene mayor cantidad de estos elementos que pasan directamente al aceite.

En los índices de acidez y yodo se tienen valores mayores para el aceite obtenido de la semilla pelada, la acidez constituye un factor importante puesto que aceites con porcentajes superiores al 7% son muy difíciles de transesterificar favoreciendo la saponificación, mientras que el índice de yodo permite predecir la estabilidad del aceite.

Tabla 3.5. Caracterización del aceite de la semilla pelada

Parámetro	Norma	Unidad	Valores*		Aceite
			min.	máx.	
Índice de Refracción	INEN 42				1,49
Índice de Acidez	INEN 38	mg KOH/g de muestra	--	2,0	1,52
Índice de Saponificación	AACC 58-50				153
Índice de Rancidez	AACC 58-16	meq O ₂ /kg de muestra			18,3
Índice de Yodo	INEN 37	cg/g de muestra	95	125	115
Punto de nube	Laboratorio**	°C			-4
Punto de escurrimiento	Laboratorio	°C			-6
Punto de solidificación	Laboratorio	°C			-8
Calcio y magnesio	Laboratorio	mg/kg	--	20	12,60
Fósforo	Laboratorio	mg/kg	--	12	18,53
Agua	Laboratorio	% (m/m)	--	0,075	0,006

* Estos valores corresponden a la norma V DIN 51605 para calidad de aceites vegetales naturales para uso como combustibles.

** Procedimiento usado en el laboratorio

3.3.2. ANÁLISIS DE LOS ÁCIDOS GRASOS PRESENTES EN EL ACEITE

Los resultados de este análisis fueron proporcionados por el Laboratorio de la Empresa DANEC S.A. reportándose los siguientes datos:

Del análisis de ácidos grasos se observa que el aceite de piñón tiene un alto porcentaje de ácido oleico, linoleico y palmítico lo que lo hace un aceite vegetal apto para ser empleado en la elaboración de biodiesel.

Tabla 3.6. Ácidos grasos del aceite de piñón

<u>Ácidos Grasos</u>		Composición %
Saturados		23,7
	Laúrico	0,1
	Mirístico	1,0
	Palmítico	15,6
	Esteárico	6,7
	Araquídico	0,3
Monoinsaturados		42,7
	Palmitoleico	0,1
	Oleico	42,6
Poliinsaturados		33,6
	Linoleico	30,6
	Linolénico	3,6

3.3.3. COMPORTAMIENTO COMO COMBUSTIBLE DEL ACEITE DE PIÑÓN

Una vez obtenido el aceite de piñón puro, se realiza las pruebas como combustible de acuerdo a las normas ASTM D 6751 e INEN. Los resultados como combustible del aceite se presentan en la tabla 3.7.

Las propiedades obtenidas para el aceite se toman como referencia para comparar con las propiedades que tendrá el biodiesel, puesto que como se observa en la Tabla 3.7, los valores viscosidad del aceite puro son elevados por lo que se dificultaría su uso por sí solo como biocombustible. Mientras que en los otros ensayos se observa que las propiedades como combustible del aceite se encuentran dentro de los límites establecidos.

Tabla 3.7. Índices de comportamiento como combustible del aceite

ENSAYO	NORMA	Valores *		VALOR DETERMINADO
		min.	máx.	
Punto de inflamación (°C)	INEN 1047	220	--	335
Corrosión a la lámina de cobre	INEN 927	No.1	No.3	1 ^a
Índice de cetano calculado	INEN 1495	39	--	51
Ensayo de destilación: Temperatura del 90 % (°C)	INEN 926		370	320
Contenido de azufre %p	ASTM D-4294		0.7	0.0
Residuo de Carbón Conradson masa - (%)	INEN 1491	--	0,4	0,32
Cenizas (% p)	INEN 1492		0,01	0,03
Viscosidad cinemática a 37.8 °C (mm ² /s)	INEN 1981	--	46,0	40,8
Densidad (kg/m ³)	INEN 2319	900	930	925
Agua y Sedimentos (mg/kg)	INEN 1494	--	24	0,0
Poder calorífico kcal / kg	8 600 (Valor no sujeto a norma, promedio estadístico)			9 471

* Estos valores corresponden a la norma V DIN 51605 para calidad de aceites vegetales naturales para uso como combustibles.

3.4. OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Luego de la obtención del biodiesel por las metodologías mencionadas anteriormente se tienen los rendimientos que se presentan en la tabla 3.8, en la cual se puede apreciar que se obtiene un mayor rendimiento al emplear la transesterificación a condiciones de presión y temperatura elevadas y la transesterificación que emplea óxido de calcio como catalizador.

Estas pruebas se realizaron solamente a escala laboratorio puesto que no se cuenta con los equipos necesarios para obtener el biodiesel en mayor cantidad, pero estos resultados preliminares permiten sugerir otras investigaciones empleando metodologías para la obtención de biodiesel que no emplean

catalizador o el catalizador es óxido de calcio, las cuales reducen o eliminan algunas etapas que se realizan con la metodología tradicional.

Tabla 3.8. Obtención de Biodiesel

Método de obtención	Rendimiento % (V/V)
Con metanol e hidróxido de sodio (A)	76,4
Con etanol e hidróxido de potasio (B)	44,0
Con etanol sin catalizador *	90,0
Con etanol y óxido de calcio	85,0

* Realizado en un reactor a 18 atm y 250 °C, el biodiesel obtenido se separa 40% en una fase sólida y 60% en una fase líquida

3.5. CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL

Los análisis se realizaron de acuerdo a la Norma ASTM D 6751 y las normas EN e ISO que indican las características del biodiesel al 100 %, estos análisis se realizaron en el Laboratorio de Petróleos de la Carrera de Ingeniería Química de la EPN y los análisis complementarios se realizaron en el laboratorio de la empresa DANEC.

Los análisis se realizaron para el biodiesel obtenido con hidróxido de sodio y metanol (Tipo A) y para el biodiesel con hidróxido de potasio y etanol (Tipo B), los otros dos procedimientos si bien dieron mejores rendimientos en las pruebas de laboratorio, la cantidad obtenida no alcanzó para ser analizada. Los resultados se muestran en la tabla 3.9, en la cual constan los valores referenciales para el diesel y el biodiesel.

3.5.1. ANÁLISIS DEL BIODIESEL TIPO A Y B

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 3.9 de la evaluación como combustible, se estableció que los productos obtenidos A y B en algunos ensayos se encuentran dentro de los rangos establecidos.

Los productos obtenidos A y B están fuera de los límites permitidos para el ensayo de viscosidad que en ambos casos son ligeramente superiores al límite del biodiesel pero no dificultaría el bombeado del biocombustible.

Al realizar la comparación del punto de inflamación entre los productos A y B obtenidos por las metodologías descritas anteriormente, se pudo observar que existe una diferencia de 10 °C entre los mismos. Esto permite establecer que se requiere mayor tiempo para lograr la inflamación del biodiesel obtenido empleando etanol e hidróxido de potasio.

Los ensayos de punto de nube muestran para los dos casos valores fuera de los límites establecidos. El punto de nube trae problemas en lugares con temperaturas inferiores a 20 °C cuando se utiliza el biocombustible, sin embargo cuando se lo trata con aditivo o en mezclas con diesel este problema desaparece.

El contenido de azufre de los dos productos obtenidos presenta valores superiores al máximo permitido para el biodiesel de acuerdo a las normas ASTM establecidas, pero es menor al valor permitido para el diesel.

El ensayo de residuos de carbón Conradson muestra valores inferiores a los límites establecidos tanto para el diesel como para el biodiesel para los dos productos, esto muestra que el biodiesel obtenido cumple con su objetivo de reducir el material particulado.

Tabla 3.9. Propiedades del Biodiesel de piñón tipo A y B

Ensayo	Diesel Internacional	Biodiesel ASTM EN- ISO	Biodiesel Piñón		Descripción
	Diesel Nacional		Tipo A	Tipo B	
Densidad [kg/m ³]	816-870	860-900	886	895	La densidad de hidrocarburos es un indicador de la energía del combustible. Densidades altas indican mayor energía y buen rendimiento del combustible.
Viscosidad a 37,8 °C [mm ² /s]	1,3 -5,3	3,5-5	5,7	5,6	Una adecuada viscosidad proporciona un bombeado adecuado y características lubricantes a los componentes del sistema
	2,5 – 6				
Punto inflamación (Flash Point) [°C]		100 mínimo	160	150	Caracteriza el contenido de productos volátiles y permite así conocer hasta que temperatura podrá ser calentado un producto sin peligro
	51 mínimo				
Punto de Nube (Cloud Point) [°C]	----	- 9 °C en verano -20 °C en invierno	10	8	El punto de nube del combustible es la temperatura a la cual empieza a cristalizar el combustible. Los cristales causan taponamiento en los filtros. Permite apreciar los límites de temperatura a respetar en la manipulación de productos en invierno.

Contenido de Azufre % P/p	0,5 máximo	0,01 máximo	0,023	0,027	Los compuestos azufrados ácidos contenidos provocan la corrosión de los depósitos; es un veneno de los catalizadores; disminuye la capacidad antidetonante; se transforma en anhídrido sulfuroso SO ₂ que, en presencia de agua, da ácido sulfuroso muy diluido que corroe fuertemente los tubos de escape y las chimeneas; el SO ₂ es un contaminante ambiental.
	0,7 máximo				
Destilación ASTM 90% de destilado [°C]	360 máximo	340 máximo	310	320	La curva de destilación refleja en cierto sentido la composición del producto. Es muy interesante para la regulación de las torres de destilación. Permite predecir el Índice de cetano a través de la correlaciones.

Tabla 3.9. Propiedades del Biodiesel de piñón tipo A y B, (continuación...)

Ensayo	Diesel Internacional	Biodiesel ASTM EN- ISO	Biodiesel Piñón		Descripción
	Diesel Nacional		Tipo A	Tipo B	
Residuos de carbón Conradson [% P/p]	0.35 máximo	0.3 máximo	0,10	0,10	Indica la tendencia a formar coque o depósitos carbonosos en el curso de una combustión incompleta.
	0.15 máximo				
Número de Cetano	42 mínimo	51 mínimo	66,4	59,5	Capacidad de arranque en frío. En ambientes fríos un alto número de cetano es deseable.
	45 mínimo				
Cenizas [% P/p]	0,02 máximo	0,02 máximo	0	0	Denuncia la cantidad de residuo sólido que un combustible dejaría en los cilindros en las mejores condiciones de combustión completa.
	0,05 máximo				
Contenido de Agua y Material Particulado [% V/V]		0,005 máximo	0,0032	0,0051	El agua por si misma no molestaría, pero contiene, generalmente materias orgánicas disueltas o en suspensión, que pueden dejar cenizas, en particular cloruro de sodio y magnesio. La cantidad de agua se fija, pues, como trazas no determinables. Para poder eliminar el agua se recomienda centrifugación.
Corrosión al Cobre	No. 3 máximo	No. 1	No 1 A	No 1 A	Señala un valor de corrosividad de acuerdo con el código ASTM N°1 Ligeramente Atacada N°2 Medianamente Atacada N°3 Muy Atacada N°4 Corrosión Neta
Estabilidad de Oxidación [h]		6 mínimo 15 máximo	6,3	7,2	Medida de su contenido de oxígeno activo. Capacidad para oxidarse enranciar, modificando el olor.
Cenizas sulfatadas (% Peso)	0,01 máximo	0,02 máximo	< 0,005	< 0,004	Cantidad de sólidos abrasivos, remanentes de catalizador. Pueden provocar desgaste del inyector, pistones, aros y formación de depósitos en el motor.
Esterificación [% Volumen]		98 mínimo	95,4	85,8	Idea de conversión y cantidad de aceite sin reaccionar

Tabla 3.9. Propiedades del Biodiesel de piñón tipo A y B, (continuación...)

Ensayo	Diesel Internacional	Biodiesel ASTM EN- ISO	Biodiesel Piñón		Descripción
	Diesel Nacional		Tipo A	Tipo B	
Acidez (mg KOH/g)	0,5 máximo	0,5 máximo	0,41	0,38	
Contenido de Metanol o Etanol [% P/P]		0,2 máximo	0,015	0,022	Determinado por evaporación.
Monoglicéridos [% P/P]			1,44	2,01	
Diglicéridos [% P/P]			13,85	14,65	
Triglicéridos [% P/P]			60,61	58,25	
Glicerina Libre [% P/P]		0,02 máximo	0,16	0,28	
Glicerina Total [% P/P]		1,2 máximo	0,00	0,79	
Índice de Yodo [cgI ₂ /g]		120 máximo	63	67	Grado medio de insaturación
Fósforo [mg/kg]	10 máximo	10 máximo	< 0,001%	< 0,002%	
Calcio/magnesio [mg/kg]	5 máximo	5 máximo	0,1/0,3 ppm	0,1/0,2 ppm	
Sodio/potasio [mg/kg]	5 máximo	5 máximo	0,4/0,7 ppm	0,5/0,6 ppm	
Poder calorífico kcal / kg	8 600 (Valor no sujeto a norma, promedio estadístico)		9 252	8 926	La energía liberada por el combustible

De acuerdo al ensayo de corrosión en una lámina de cobre se estableció que los productos obtenidos no producen corrosión y permiten aumentar el tiempo de vida útil tanto del motor como de los tanques de almacenamiento.

En el porcentaje de esterificación se observa que tanto el biodiesel A y el B tienen un valor menor al establecido como máximo para el biodiesel, lo que indica que la transesterificación en el biodiesel B es menor que en el biodiesel A esto se debe al uso de etanol e hidróxido de potasio en su obtención.

El índice de yodo para los dos productos obtenidos presenta valores menores al máximo permitido, lo cual permite predecir la inestabilidad que tendrá el biocombustible, en este caso el biodiesel A tendría mayor estabilidad que el biodiesel B.

Los productos A y B, al presentar valores inferiores al máximo permitido en los ensayos de contenido de agua y material particulado, cenizas, contenido de calcio-magnesio, contenido de fósforo no permitirán la formación de incrustaciones en el motor, ni producirían desgaste en el inyector.

El poder calorífico determinado para los dos productos obtenidos es menor al poder calorífico que tiene el aceite puro debido a la transesterificación incompleta, además si bien el aceite puro tiene mayor poder calorífico, su alta viscosidad dificulta su uso como biocombustible, de ahí su importancia de emplearlo en la elaboración de biodiesel.

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE LA OBTENCIÓN DEL ACEITE

3.6.1. ANÁLISIS DE LOS RESIDUOS DEL DESCASCARADO DEL FRUTO Y LA SEMILLA

Se realizaron los siguientes análisis para determinar el posible uso de los residuos generados en durante el proceso de obtención de biodiesel:

Carbón Activado

El índice de yodo es un parámetro que indica la calidad del carbón activado, un buen carbón activado tiene un índice de yodo entre 700 y 1 000, por tanto de acuerdo a los datos de la tabla 3.10 las cáscaras tanto del fruto como de la semilla no son buen material para obtener carbón activado.

Tabla 3.10. Obtención de Carbón activado a partir de las cáscaras del fruto y la semilla

Muestra	Índice de yodo
Cáscara Fruto	---
Cáscara Semilla	372

Análisis de celulosa, lignina, ceras y grasas

El análisis de celulosa, lignina cera y grasas, que se resume en la tabla 3.11 determinó que existe un alto porcentaje de celulosa en la cáscara de la semilla, en la cáscara del fruto y en la torta residual, por lo que se podría sugerir emplear estos residuos en la elaboración de alcohol.

Además al realizar la extracción del aceite en la torta residual con soxhlet, se logró recuperar el 15,45 % de aceite, lo que demuestra que luego del proceso de extracción del aceite con expeller es necesario someter los residuos a un proceso de extracción con solventes para retirar todo el aceite y posteriormente los residuos pueden ser empleados como alimento para ganado.

Tabla 3.11. Porcentaje de celulosa, lignina, ceras y grasas de las cáscaras del fruto y semilla

Parámetro	Cáscara Fruto	Cáscara Semilla	Torta
% Celulosa	35,26	46,72	23,14
% Lignina	17,27	27,59	---
% Ceras y Grasas	2,05	1,83	15,45

3.6.2. ANÁLISIS DE LOS RESIDUOS DE LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE

Se realizó el análisis de nitrógeno, fósforo y potasio en los residuos de la extracción de aceite para determinar su posible uso como abono o alimento para ganado. En la tabla 3.12 se indican los resultados del contenido de nitrógeno, fósforo y potasio.

Tabla 3.12. Análisis de Nitrógeno, fósforo y potasio

Residuo	% Nitrógeno	% Fósforo	% Potasio
Extracción de aceite de semilla con cáscara	5,2	3,7	2,8
Extracción de aceite de semilla pelada	4,6	1,1	1,7

Con base a los resultados obtenidos se observa que los residuos de la extracción del aceite de piñón, se pueden utilizar como abonos naturales debido a su contenido de nitrógeno, fósforo y potasio. Además se observa que los porcentajes de nitrógeno, fósforo y potasio de los residuos de la extracción de aceite de la semilla con cáscara son mayores que en los residuos de la extracción de aceite de la semilla pelada.

3.7. EQUIPOS REQUERIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE BIODIESEL

Para la obtención del biodiesel se tiene los siguientes procesos:

Disolución

El etanol y la sosa previamente almacenados son alimentados al tanque de disolución; el etanol es bombeado desde un tanque de almacenamiento y la sosa es dosificada a través de una tolva que posee un tornillo sin fin movido por un motor.

El tanque de disolución está provisto de un agitador de una hélice movido por un motor. Un esquema de los equipos para la etapa de disolución se puede apreciar en la figura 3.1.

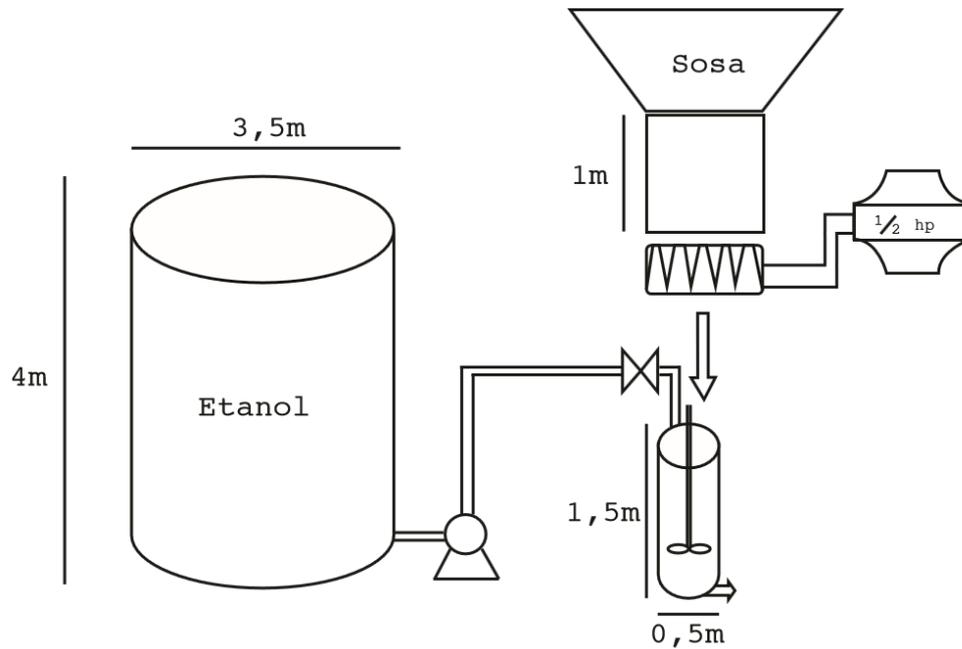


Figura 3.1. Equipos para la disolución del etanol e hidróxido de sodio

Reacción

El reactor está provisto de un agitador de tres hélices de diferente tamaño, en la parte superior la hélice es grande y en la parte inferior la hélice es pequeña, en la parte media la hélice es de tamaño promedio, las hélices son de diferente tamaño con el fin de distribuir la agitación en el tanque reactor, la reacción se realiza a elevada temperatura por lo que el tanque de reacción está provisto de un sistema de calefacción de vapor que se distribuye por el tanque a través de una canasta de tubos por donde circula el vapor.

El reactor empleado en este proceso se puede observar en la figura 3.2.

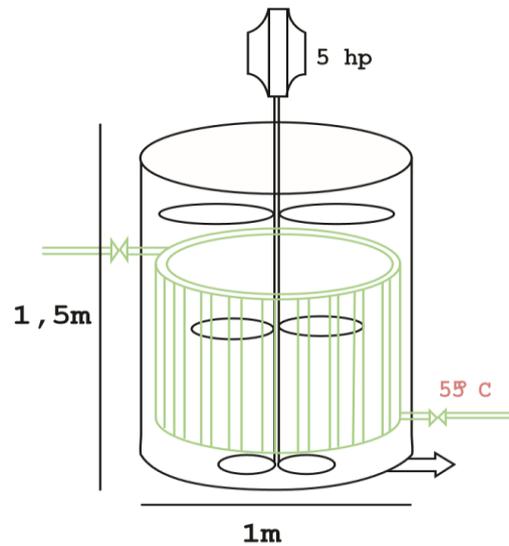


Figura 3.2. Reactor con agitación y calentamiento

Evaporación

El evaporador tiene la función de recuperar el etanol por medio de la evaporación de esta sustancia, consta de un sistema de calefacción por vapor a través de un tubo serpentín, el evaporado pasa por un condensador y el condensado es bombeado al tanque de etanol. El esquema del evaporador se observa en la figura 3.3.

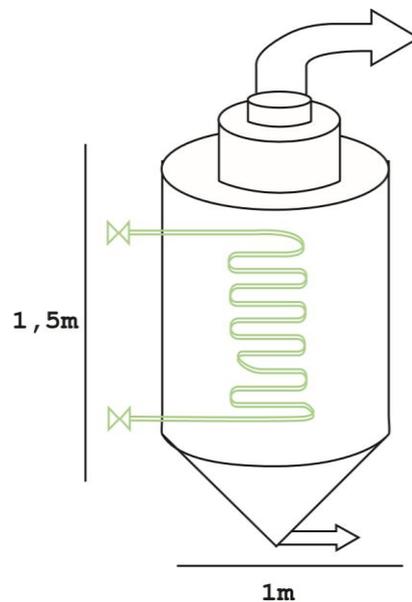


Figura 3.3. Evaporador de etanol

Decantación

El tanque decantador posee una placa transparente vertical la que permite observar la separación de las fases, el tanque es alimentado por el caudal del condensado que sale del evaporador formando tres fases, la fase superior que corresponde al biodiesel pasa a los tanques de lavado, la fase de jabón y glicerina es extraída al fondo.

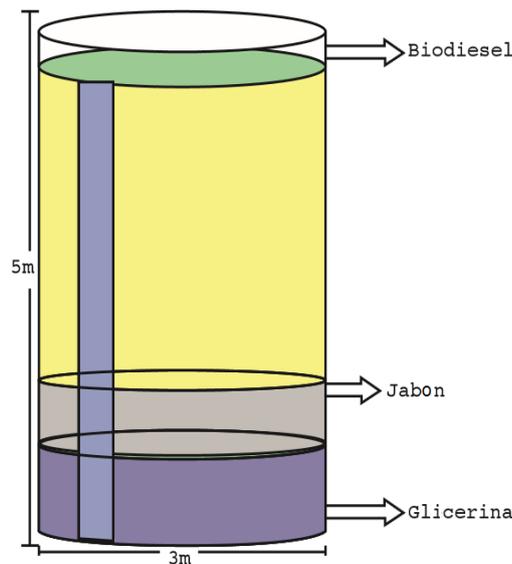


Figura 3.4. Tanque de separación

Lavado

El lavado se realiza en dos tanques provistos de agitación y calefacción, además cuentan con una alimentación de agua fría, y por la parte inferior se descarga el agua con jabón que es conducida a la sección de jabonería, como se puede apreciar en la figura 3.5.

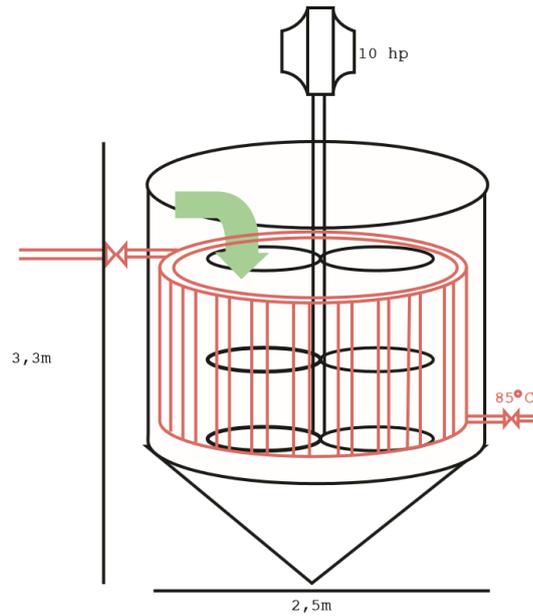


Figura 3.5.Tanque de lavado

Almacenamiento

Luego del lavado el biodiesel pasa a los tanques de almacenamiento.

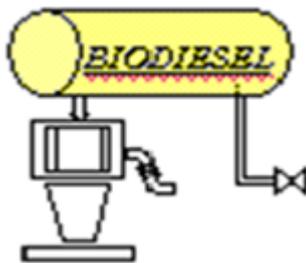


Figura 3.6.Tanque de Almacenamiento

3.8. ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR

3.8.1. BALANCE DE MATERIA PARA LA OBTENCIÓN DE ACEITE Y BIODIESEL

Con los datos obtenidos en la experimentación del laboratorio, en la planta piloto construida por el CCICEV y en la fábrica de Aceites Vegetales Especiales en la provincia de Santo Domingo, cuyas imágenes se muestran en la figuras

3.7 y 3.8, se estableció el balance de materia a partir de 100 kg de fruto fresco que se muestra en la figura 3.9.

Con base en el balance de masa y energía realizado se estableció un análisis económico preliminar que se describe en las tablas 3.13 y 3.14.



Figura 3.7. Expeller de la Fábrica de Aceites ubicada en Santo Domingo

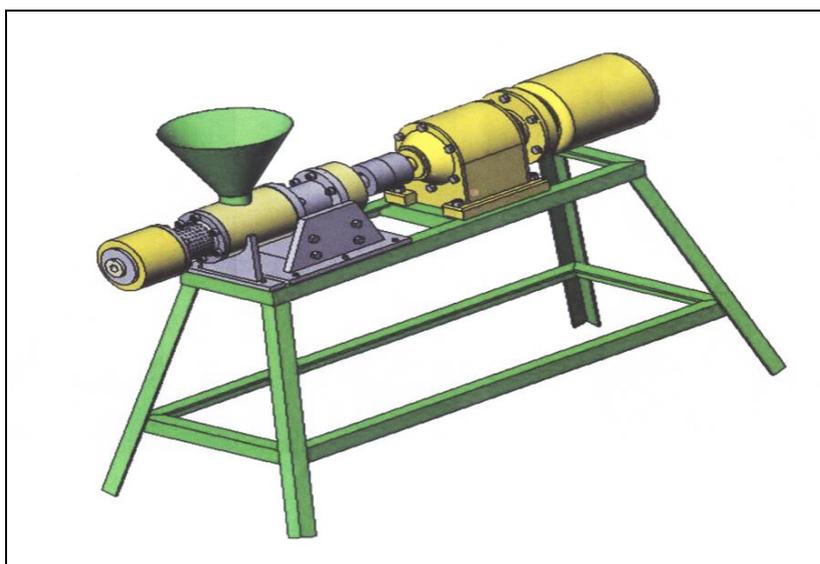


Figura 3.8. Esquema del expeller de la planta piloto del CCIEV

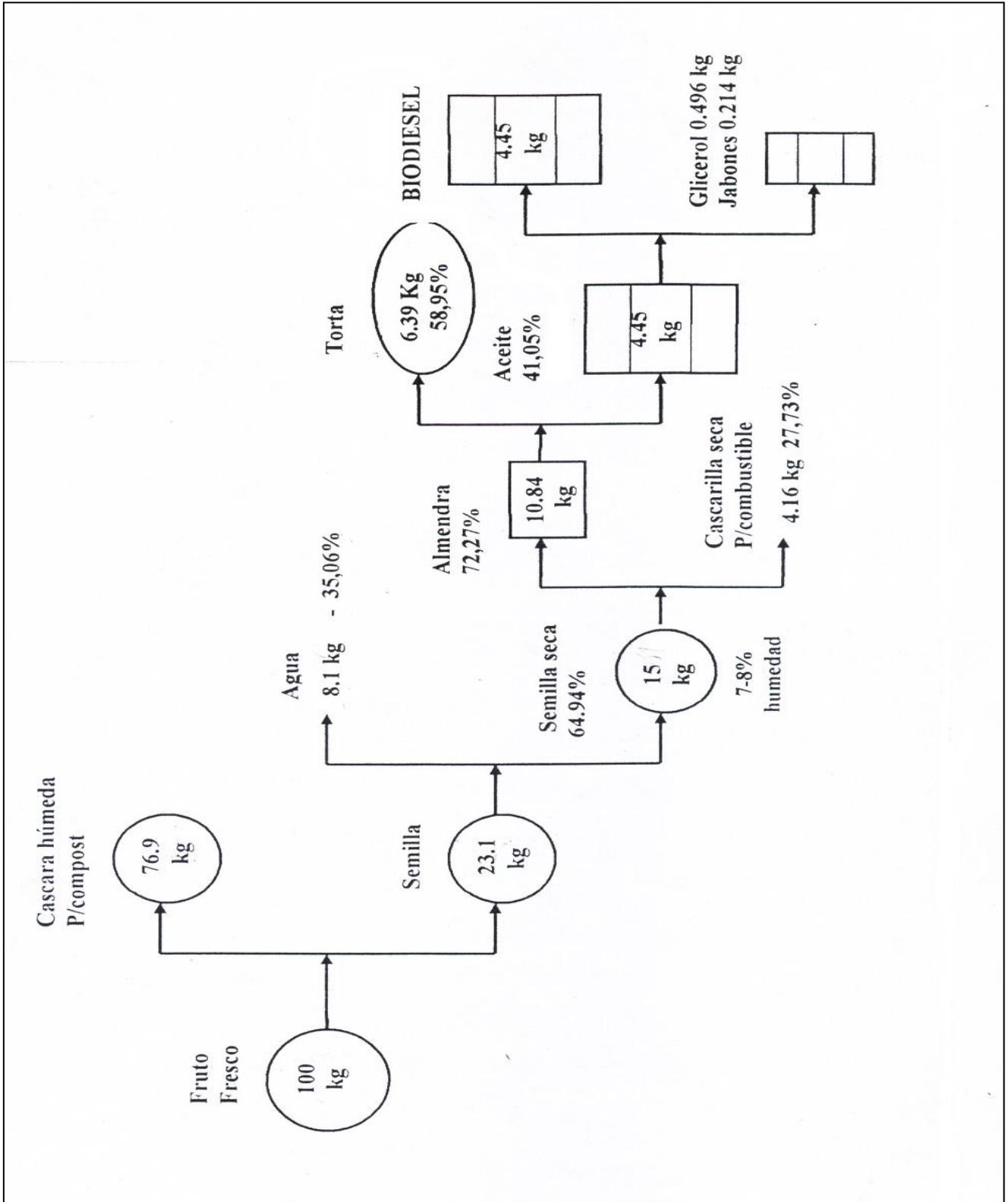


Figura 3.9. Balance de masa global

Tabla 3.13. Análisis económico preliminar para la obtención de aceite de piñón en la fábrica de Santo Domingo de los Tsáchilas

Base:	4 toneladas por día
Tiempo de operación:	8 horas por día 300 días por año

1. Inversión Total	\$ 50 000
2. Costos Variables	\$ 139 710 / año
2.1 Materias primas	\$ 133 500 / año
Semillas de piñón	
(\$445/día)*(300 días/año)	\$ 133 500 / año
2.2 Servicios	\$ 6 210 / año
Agua	
(\$1/día)*(300 días/año)	\$ 300 / año
Electricidad	
(\$8/día)*(300 días/año)	\$ 2 400 / año
Vapor	
(\$11,70/día)*(300 días/año)	\$ 3 510 / año
3. Costos Fijos	\$ 36 250 / año
3.1 Mano de obra	
(5 obreros)*(\$254/mes)*(12 meses/ año)	\$ 15 000 / año
3.2 Gastos Generales	
(\$15000/año)*0,75	\$ 11 250 / año
3.3 Carga de capital	
(\$50 00*0,2/año)	\$ 10 000 / año
4. Costo Total	\$ 175 960 / año
(\$ 139 710 + \$ 36 250)	
5. Costo por unidad de producto	\$ 0,53/litro
(\$175 960)/ (4 000 kg de semilla/ día)(0,30 kg aceite / kg de semilla) (0,925 l de aceite/kg de aceite)(300 días/año)	
Si el precio de la materia prima es de \$ 12 el saco, el precio del aceite es de \$ 1,1 / litro.	

Tabla 3.14. Análisis económico preliminar para la obtención de biodiesel a partir de aceite de piñón

Base:	3 000 000 litros de biodiesel por año
Tiempo de operación:	8 horas por día
	300 días por año

1. Inversión Total	\$ 300 000
2. Costos Variables	\$ 2 027 395 / año
2.1 Materias primas	\$ 2 010 195 / año
Aceite de piñón	
(2 751 00 l/año)*(\$ 0,53/l)	\$ 1 616 500 / año
Etanol	
(610 000 l/año)*(0,62/l)	\$ 378 200 / año
Hidróxido de sodio	
(2 089 kg/ año)*(\$ 0,76/l)	\$ 15 495 / año
2.2 Servicios	\$ 17 200 / año
Agua	
(5 500 m ³ / año)*(\$1/m ³)	\$ 5 500 /año
Electricidad	
(12 000 kWh/ año)*(\$ 0,1/kWh)	\$ 1 200 / año
Vapor	
(7 191 kg/ año)*(\$1,46/kg)	\$ 10 500 / año
El costo del vapor se estima con los gastos de los insumos que necesita el caldero	
3. Costos Fijos	\$ 144 000 / año
3.1 Mano de obra	
(10 obreros)*(\$400/ mes)*(12 meses/ año)	\$ 48 000 / año
3.2 Gastos Generales	
(\$48 000/año)*0,75	\$ 36 000 / año
3.3 Carga de capital	
(\$300 000*0,2/año)	\$ 60 000 / año
4. Costo Total	\$ 2 171 395 / año
(\$ 2 027 395 + \$ 144 000)	
5. Costo por unidad de producto	\$ 0,72/litro
(\$ 2 171 395/ año)/(3 000 000 l/año)	

4 .CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

1. Según los ensayos de laboratorio y los balances de masa, se obtiene un rendimiento en volumen del 98 % de biodiesel respecto al aceite. empleando el método de transesterificación con etanol e hidróxido de sodio. Por otra parte el rendimiento en masa para el aceite respecto al fruto es del 40 % considerando una extracción del aceite en caliente con un expeller.
2. Los datos de tamaño, peso y densidad tanto del fruto como de la semilla sirven para realizar el dimensionamiento de los silos de almacenamiento.
3. El rendimiento y las características visuales del aceite extraído de la semilla pelada mejora en comparación con el aceite extraído de la semilla con cáscara.
4. De acuerdo a los análisis de las propiedades físicas y químicas y como combustible el aceite está dentro de los estándares establecidos para su uso como combustible a excepción del contenido de fósforo que es elevado tanto en el aceite obtenido de las semillas con cáscara y de las semillas peladas.
5. El porcentaje de cáscara en el fruto y en la semilla sirve para conocer la cantidad de residuo así como la cantidad de semilla pelada que se requerirá para la extracción del aceite.
6. En cuanto al empleo de las cáscaras del fruto y de la semilla para la obtención de carbón activado las cáscaras de la semilla posiblemente se podrían emplear como carbón activado.
7. La cantidad de celulosa presente en la cáscara de la semilla, en la del fruto y en la torta residual de la extracción del aceite permitiría sugerir su empleo para la obtención de etanol.

8. La ventaja de usar como combustible el aceite de piñón se debe a su estado de agregación, su alto poder calorífico y por ser un recurso renovable. Pero también existen algunas limitaciones como su alta viscosidad, su baja volatilidad y la reactividad de las cadenas hidrocarbonadas insaturadas.
9. En la obtención del biodiesel se aprobó que con etanol e hidróxido de potasio se obtiene un bajo rendimiento, mientras que con el uso de etanol y condiciones de 18 atm y 250°C se obtiene un alto rendimiento pero el biodiesel se separa en dos fases a las condiciones ambientales en Quito. Mientras que con etanol y óxido de calcio como catalizador a 8 atm y 150°C se obtiene un rendimiento aceptable y el biodiesel no se separa en fases y se elimina el proceso de lavado del biodiesel.
10. La importancia del uso de etanol es la producción de ésteres etílicos a partir del aceite de piñón y además al emplear el etanol, se aprovecha la producción nacional del mismo y su manejo es menos tóxico que al emplear el metanol.
11. La composición de ácidos grasos está de acuerdo con los análisis realizados en otros países. Por lo tanto el aceite de piñón es apto para ser empleado como materia prima para obtener biodiesel.
12. El precio del biodiesel debe compararse con el precio real y variable del diesel importado por el gobierno y no con el precio fijo del diesel subsidiado que se expende en las estaciones de servicio.
13. Los equipos requeridos para la producción de biodiesel a nivel planta piloto o industrial se pueden construir en el país, por lo que establecer una planta para la obtención de biodiesel a partir de aceite de piñón es factible.
14. El análisis económico preliminar para la obtención de aceite de piñón, indica un precio de \$ 0,53 por litro siempre, cuando el costo de la materia prima sea de aproximadamente \$5 por saco de 45 kg y con este valor el precio estimado para el biodiesel sería de \$0,72 por litro es decir \$2,95 por galón.

4.2. RECOMENDACIONES

1. Para una mejor obtención del aceite se debería realizar las operaciones de descascarado y calentamiento de la semilla previas a la extracción del aceite.
2. Estudiar el tratamiento para evitar la separación de fases del biocombustible para las diferentes condiciones ambientales del país.
3. Buscar alternativas para la utilización de subproductos en la elaboración del biodiesel.
4. La glicerina que se obtiene como subproducto se debería utilizarla para la obtención de productos de mayor valor agregado como el 1,3 propanodiol que es empleado para la obtención de materiales poliméricos.
5. Realizar un estudio de la eliminación de los residuos generales en el proceso de lavado del biodiesel y en la purificación de la glicerina. Así como, de métodos de obtención del biodiesel que eviten: el empleo de catalizadores alcalinos, la formación de jabones y la utilización de agua para lavado.
6. Realizar pruebas a nivel piloto de obtención de biodiesel para verificar el rendimiento obtenido a nivel de laboratorio.
7. Realizar las pruebas de torque, potencia, consumo y eficiencia en motores; así como las pruebas de emisiones gaseosas, tanto para el aceite como para el biodiesel.

BIBLIOGRAFÍA

1. Albis,A. Parra,J. y Sánchez,F. (2005).*Transesterificación del aceite de palma con metano por catálisis heterogénea*. Revista de Ingeniería e Investigación.Vol.25.Nro.2.Bogotá, Colombia.
2. Arky,J.(2007).Preguntas y respuestas más frecuentes sobre Biocombustibles. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica.
3. Antolín, G. Briceño,Y. y Castaño.V, (2003).Optimisation of Biodiesel production by sunflower oil transesterification. Bioresource Technology, México.
4. Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y El Caribe (ARPEL). (2006). *Manual de Biocombustibles*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA). San José, Costa Rica.
5. Bailey .A. (1984). *Aceites y Grasas Industriales* (1ra.ed). Barcelona,España: Reverté.
6. Biodiesel, The Official Site of National Biodiesel Board. (2005). *Biodiesel Definitions*. Recuperado de <http://www.biodiesel.org/definitions/default.htm>, (Enero, 2007)
7. Becker, K. y Francis,G. (2004). Biodiesel from Jatropha plantations on degraded land. *Multifunctional plants, food, feeds and industrial products*.University of Hohenheim. Stuttgart,Estados Unidos de América.
8. Benjumea, P,N.Hernández, J.Agudelo,R. y Ríos,A. (2009). *Producción, calidad y caracterización de biodiesel*. Antioquía, Colombia:Universidad de Antioquía.
9. Camps, M. (1997).*Los Biocombustibles*. (2da ed).Madrid, España:Mundi Prensa.
- 10.Ceriani,R. y Meirelles, A.(2004).*Fluid phase equilibria* (1ra.ed). California, Estados Unidos de América: A.J.A.

11. Colom, R. (1945). *Extracción por disolventes y refinación industrial de aceites y grasas*. (1ra.ed). Instituto Químico de Barcelona. Barcelona, España: Casals S.A.
12. Cox, H. y Pearson, D. (1962). *The Chemical Analysis of foods*. (1ra ed.). New York, Estados Unidos de América.
13. Cummins Inc. (2006). *What is Cummins position on the use of Biodiesel fuel in Cummins engines?* Recuperado de <http://cummins.com/cmi/content.jsp?stile d=1.htm>. (Enero, 2007)
14. Díaz, G. (2008). *Plantas tóxicas de importancia en salud y producción animal en Colombia*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
15. Demirbas, A. (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Londres, Inglaterra: Springer.
16. Departamento de Suelos y Aguas (2004), *Obtención de Biodiesel*. En Seminario Técnico Biodiesel. Madrid, España.
17. Duque, A. y Atchey, J. (1983), *Jatropha Curcas and Biodiesel*. (1ra.ed). Delhi, India.
18. Empresa Nicaragüense del petróleo. (1997), *Sistema Agroindustrial del cultivo de tempate (Jatropha curcas)*, versión digital. Managua, Nicaragua.
19. Environmental Protection Agency (EPA). (2002). *Clean Alternative Fuels: Biodiesel*. Recuperado de <http://www.epa.gov/oms/consumer/fuels/altfuels/420f00032.pdf>, (Enero 2007)
20. Ergomix. (2008). *Ensayo de Jatropha Curcas*. Recuperado de http://www.engormix.com/agro_energia_s_articulos_1812_AGR.htm, (Marzo 2008)

21. Estalella, T. (1963). *Tratado de Química Analítica Aplicada*. (3ra ed.). Roma, Italia: CSIC.
22. Freedman, B. Pryde, E. y Mounts, T. (1984). *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*. Journal of the American Oil Chemists Society. Vol.61. Nro.10.
23. Freedom, B. (2005). *Métodos para obtención de biodiesel*. Recuperado de <http://www.biocarburantes.com>, (Enero 2008)
24. Foglia, T.A. Nelson, L.A. y Marmer, W.N. (1998). *Production of biodiesel, lubricants and fuel and lubricant additives*. (2 da.ed). California, USA.
25. Foild, N. y Eder P. (1997). *Explotación agroindustrial de la tuerca del physic (Jatropha curcas)*. Recuperado de <http://www.ibe.com.ni>, (Febrero 2008)
26. Fukuda, H. Kondo, A. y Noda, H. (2001). *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. Chennai, India.
27. Furuta, S. Matsushashi, H. y Arata, K. (2004). *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*. (1ra.ed). Sudáfrica.
28. García, L. (2001). *Biocarburantes Líquidos: Biodiesel y Bioetanol*. (2da.ed). Madrid, España: CEIM.
29. Girón, J. (2005). *Proteínas alimentarias y coloides de interés industrial*. JIPAC. Sevilla, España: Universidad de Sevilla
30. Gómez, J.J. Samaniego, J. y Antonissen, M. (2006). *Consideraciones ambientales en torno a los biocombustibles líquidos*. Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Serie Medio Ambiente y desarrollo. N°137. Santiago de Chile, Chile.

31. Gübitz, G., Mittelbach, M. y Trabi, M. (1997). *Biofuel and industrial products from Jatropha curcas*. Recuperado de <http://cis.tu.graz.at/jatropha/proceedings.htm> (Enero 2007)
32. Grimm, C. (1996). *Energy plantation of physic nut*. Recuperado de <http://www.ibw.com.ni/biomasa7index.htm>, (Febrero 2007)
33. Heller, J. (1996). *Physic Nut, Jatropha Curcas L.* International Plant Genetic Resources Institute. Roma, Italia.
34. Henley, E. y Deader, J. (1981). *Equilibrium Flash Vaporization and Partial Condensation*. (1ra ed.) Chicago, Estados Unidos de América.
35. Hou, Ch. T. (2005). *Handbook of Industrial Biocatalysis*. (1ra ed.) Florida, Estados Unidos de América: Taylor & Francis Group).
36. Ibarz, G. y Barbosa, V. (2005). *Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos*. (1ra ed.) Madrid, España: Mundi Prensa.
37. Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). *Norma técnica para análisis de aceites y grasas: 1973-08*.
38. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). (2008). *Aprovechamiento del piñón como fuente de combustibles*. Boletín Técnico. Nro. 128. Portoviejo, Ecuador.
39. Janick, J. Robert, E. y Paull, R. (2002). *The Encyclopedia of Fruit and Nuts*. (1ra ed.) Berlín, Alemania.
40. Kemp, W. (2005). *Biodiesel: Basics and Beyond a Comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm*. (1ra ed.) Texas, Estados Unidos de América : Aztext Press.
41. Knothe, G. y Gerpen, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. (1ra ed.) Illinois, Estados Unidos de América: AOCS.

42. Klages, F. (1997). *Tratado de química orgánica: Química orgánica sistemática*. Vol. 1. (1ra. ed). Barcelona, España: Reverté.
43. Marda, S. (2006). *Production of Biodiesel from Tall Oil*. University of New York, Estados Unidos de América.
44. Martínez, J. (2006). *Estudios del piñón en México*. Centro de desarrollo de productos Bióticos. México D.F, México.
45. Martínez. (2007). *El piñón mexicano: una alternativa bioenergética para México*. Revista Digital universitaria. Vol 8. Nro. 12. Recuperado de: <http://www.revista.unam.mx/vol.8/num12/art88/int88.htm>. (Marzo 2008)
46. Méndez, E. (2007). *Biodiesel: biodiesel - Producción y Aplicaciones*. (1ra. ed) México D.F, México: Mundi Prensa.
47. Miller, J.N. (1991). *Jatropha Curcas: a multipurpose species for problematic sites*. Land Resour. Ser. Nro. 1. India.
48. Morton, J. (1981). *Propiedades de la jatropha curcas*. Centro de Investigaciones de Nicaragua, Nicaragua.
49. Morrison, H. y Boyd, R. (1981). *Química Orgánica*. (1ra. ed). Madrid, España: Fondo Educativo Interamericano.
50. Mousdale, D. (2008). *Biofuels: Biotechnology, Chemistry, and Sustainable Development*. Florida, Estados Unidos de América: Taylor & Francis Group.
51. Narave, H. Cano, L. Hernández, C. y Pacheco, L. (1984). *El piñoncillo, Jatropha curcas: recurso biótico silvestre del trópico*. Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. México. D.F, México.
52. Neubert, M. (2004). *Manejo técnico en la siembra de estacas de Jatropha curcas*. Producción de Agro Combustibles. Nicaragua: D.E.D

53. NIIR Board of Consultants and Engineers.(2005). *The Complete Book on Jatropha (Bio-Diesel) with Ashwagandha, Stevia, Brahmi*. Delhi, India: Asia Pacific Business Press.
54. Pahl, A. (2004). *Biodiesel: Growing a New Energy Economy*. (2da.ed). Florida, Estados Unidos de América.
55. Pandey, A. (2008). *Handbook of Plant-Based Biofuels*. (1ra.ed). Florida, Estados Unidos de América: Taylor & Francis Group.
56. Perry, R., Green, D. y Maloney, J. (1992). *Manual del Ingeniero Químico*. (4ta ed). Vol.1. Madrid, España: Mc Graw-Hill.
57. Planck, R. (1980). *El empleo del frío en la industria de la alimentación*. (1ra.ed). Barcelona, España: Reverté.
58. Polaina, J. Andrew, P. y MacCabe, R. (2007). *Industrial Enzymes: Structure, Function and Applications*. Dordrecht, Holanda: Springer.
59. Primo, E. (1995). *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*. Vol.2. Barcelona, España: Reverté.
60. Ramesh, D y Kinck, L. (2004). *Production of Biodiesel from Jatropha curcas oil by using pilot Biodiesel Plant*. Recuperado de http://www.jatropha.de/Journal/Pilot_Plant_for_Biodiesel-leaflet1.pdf. (Mayo 2007)
61. Ramirez, J. (2005). *Cultivo del piñón (Jatropha curcas)*. Recuperado de: <http://www.andiapro.com/AndiaPeru.htm>. (Abril 2008)
62. Rodríguez, A. (2007). *Perspectivas para la Matriz Energética al 2020*. Boletín del Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. Quito, Ecuador.
63. Romano, S. Suárez, E. y Laborde, M. (2005). *Combustibles Alternativos*. (1ra ed). Argentina, Buenos Aires.

64. Rosa do Espirito, B. (2006). *La agroenergía en la matriz energética*. (1ra.ed). Buenos Aires, Argentina: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
65. Saturnino, H.M. Pacheco, D.D. Kakida, J. Tominaga, N. y Goncalves, N.P. (2005). *Cultivo de Piñón manso (Jatropha curcas). Producción de oleaginosas para biodiesel*. Informe agropecuario. V.26. Belo Horizonte, Brasil.
66. Shay, P. (1993), *Biodiesel: Combustible alternativo*, (1ra ed). México. D.F, México: Mundi Prensa.
67. The American Society for Testing and Materials A.S.T.M. (2003). *The Significance of Tests of Petroleum Products: Standar Specification D 6751-03a for Biodiesel Fuel (A00)*. Estados Unidos de América.
68. Tyson, K. (2006). *Biodiesel Handling and Use Guidelines*. (3ra.ed). U.S. Department of Energy. Washington, Estados Unidos de América.
69. Willard, H. Howell, N. y Bricker, C. (1961). *Análisis Químico Cuantitativo. Teoría y Práctica*. (3ra ed.). Barcelona, España: Marín S.A.
70. Vega, A. (2004). *Guía para la elaboración de aceites comestibles y caracterización*. Serie Ciencia y Tecnología. Nro.139. Bogotá, Colombia: Convenio Andrés Bello.
71. Vogel, A. (1960). *Química Analítica Cuantitativa*. Vol 1. (1ra.ed). Buenos Aires, Argentina: Kapeluz.

ANEXOS

ANEXO I

ENSAYOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE

Para la determinación de las propiedades del aceite se emplearon las normas INEN para grasas y aceites comestibles.

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD RELATIVA

NTE 0035:1973

Método

1. Calibración del picnómetro

- 1.1 Lavar el picnómetro con una solución crómica preparada con 45 g de dicromato de potasio en 100 cm³ de agua destilada y agregar 1 000 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, luego enjuagar el picnómetro cinco veces con agua corriente y dos veces con agua destilada. A continuación lavar varias veces con alcohol etílico y luego con éter etílico, y secar completamente para eliminar los vapores de éter.
- 1.2 Llenar el picnómetro completamente con agua destilada a 20° C, y tapanlo cuidadosamente evitando la inclusión de burbujas de Aire. A continuación, sumergirlo en el baño de agua a 25° ± 0,2 °C y mantenerlo allí durante 30 min.
- 1.3 Remover cuidadosamente cualquier porción de agua que haya exudado el capilar: sacar el picnómetro del baño y secarlo con papel absorbente. Enfriarlo a temperatura ambiente durante 30 min y pesarlo con aproximación a 0,1 mg; registrar el resultado como m₁.

1.4 Vaciar el picnómetro y enjuagarlo varias veces con alcohol etílico y luego con éter etílico; dejarlo secar completamente y junto con todas sus partes, pesarlo con aproximación a 0,1 mg; registra el resultado como m.

2. Determinación para aceites o grasas líquidas a 25 °C

2.1 Llenar completamente el picnómetro (limpio y seco) con la muestra homogenizada y llevada a 23 °C y tapanlo cuidadosamente evitando la inclusión de burbujas de aire. A continuación, sumergirlo en el baño de agua a 25 °C ± 0,2 °C y mantenerlo allí durante 30 min.

2.2 Remover cuidadosamente cualquier porción de muestra que haya exudado el capilar, sacar el picnómetro del baño y secarlo con papel absorbente. Enfriarlo a temperatura ambiente durante 30 min y pesarlo con aproximación a 0,1 mg; registra el resultado como m₂.

2.3 Realizar la determinación por duplicado.

Cálculos

Para los aceites y grasas líquidas a 25 °C, la densidad relativa a 25/25 °C se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$d_{25} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \quad [A.I.1]$$

siendo:

d_{25} = densidad relativa a 25/25 °C

m = masa del picnómetro vacío, en g.

m₁ = masa del picnómetro con agua destilada, en g.

m₂ = masa del picnómetro con muestra, en g.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO

NTE 0037 : 1973

Método

1. Pesar con aproximación a 0,2 mg, una masa de muestra tal, que el volumen de solución de Wijs que se añada, asegure un exceso de 100 a 150 % con respecto a la cantidad de yodo que sea absorbida por la muestra.
2. La masa de la muestra que permite cumplir la condición establecida en 1 puede calcularse, en forma aproximada, mediante la siguiente ecuación:

$$m = \frac{26}{i} \quad [A.1.2]$$

siendo:

m = masa de muestra para la determinación, en g.

i = índice de yodo que se espera encontrar, en cg/g.

3. Transferir la cantidad pesada de la muestra a un matraz Erlenmeyer de 500 cm³ y añadir 20 cm³ de tetracloruro de carbono. Luego, usando una pipeta aforada, agregar 25 cm³ de solución de Wijs, tapar el matraz y agitarlo para conseguir una mezcla homogénea de su contenido.
4. Guardar el matraz en un lugar oscuro durante 1 h a una temperatura comprendida entre 20 °C a 30 °C.
5. Añadir 20 cm³ de solución de yoduro de potasio al 15 % y 100 cm³ de agua destilada, titular el yodo libre con una solución 0,1N de tiosulfato de sodio estandarizada (con agitación constante y enérgica), hasta que el color amarillo haya casi desaparecido; añadir de 1 cm³ a 2 cm³ de solución

indicador de almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca completamente. Cerca del punto final de la reacción, el matraz debe taparse y agitarse enérgicamente para que cualquier remanente de yodo que se encuentre presente en la capa de tetracloruro de carbono pase a la solución acuosa de yoduro de potasio.

6. Deben realizarse dos ensayos en blanco para cada determinación usando todos los reactivos y siguiendo el mismo procedimiento pero sin añadir muestra.

Cálculos

El índice de yodo se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$i = \frac{12,69 (V - V_1)N}{m} \quad [A.I.3]$$

siendo:

i = índice de yodo de la muestra, en cg/g.

V = media aritmética de los volúmenes de solución de tiosulfato de sodio empleados en la titulación de los ensayos en blanco, en cm^3

V_1 = volumen de solución de tiosulfato de sodio empleado en la titulación de la muestra, en cm^3

N = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

m = masa de la muestra analizada, en g.

DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ

NTE 0038:1973

Método

1. La determinación debe efectuarse por duplicado sobre la misma muestra.
2. Transferir 300 cm³ de la mezcla (1:1) de alcohol – éter a un matraz erlenmeyer; añadir 1 cm³ de solución indicadora de fenolftaleína y agregar, agitando energéticamente, solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio hasta que aparezca un color rosado que persista durante aproximadamente 30 segundos.
3. Sobre un matraz erlenmeyer de 250 cm³ pesar, con aproximación a 0,01 g, una cantidad de muestra homogenizada comprendida entre 5 g y 10 g.
4. Agregar 100 cm³ de la mezcla de alcohol –éter neutralizada de acuerdo con 2 y titular los ácidos grasos libres con la solución 0,1 N de hidróxido de sodio o potasio hasta alcanzar el punto final, una coloración rosada persistente durante aproximadamente 30 segundos. La solución debe agitarse enérgicamente durante la titulación. El volumen de solución 0,1 N empleado en la titulación debe ser menor de 20 cm³; en caso contrario debe usarse la solución 0,5 N de hidróxido de sodio o potasio.

Cálculos

La acidez se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$A = \frac{M.V.N}{10.m} \quad [A.I.4]$$

siendo:

A = acidez del producto, en porcentaje de masa.

M = masa molecular del ácido usado para expresar el resultado

V = volumen de la solución de hidróxido de sodio o de potasio empleado en la titulación, en cm^3 .

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio o potasio

m = masa de la muestra analizada, en g.

Las masas moleculares de los ácidos empleados para expresar los resultados son las siguientes:

Ácido láurico 200 en las grasas de coco, palma real, palmaste y similares.

Ácido palmítico 256 en la grasa de palma africana

Ácido erúcico 282 en los aceites de colza y ciertas crucíferas

Ácido oléico 338 en los demás casos

De ser necesario, el índice de acidez puede calcularse mediante la ecuación siguiente:

$$i = \frac{56,1 \cdot V \cdot N}{m} \quad [\text{A.I.5}]$$

siendo:

i = índice de acidez del producto, en mg/g.

V = volumen de la solución de hidróxido de sodio o de potasio en la titulación, en cm^3 .

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio o de potasio

m = masa de la muestra analizada, en g.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE SAPONIFICACIÓN

NTE 0040:1973

Método

1. La determinación debe efectuarse por duplicado sobre la misma muestra.
2. Sobre un matraz erlenmeyer de 250 cm³ pesar, con aproximación a mg, una cantidad de muestra homogenizada entre 2g y 3 g.
3. Con una pipeta volumétrica agregar 25 cm³ de la solución etanólica de hidróxido de potasio preparada al disolver 35 a 40 g de hidróxido de potasio en 20 ml de agua caliente y diluir a un litro de alcohol al 95 %. Conectar al matraz el refrigerante de reflujo y hervir la mezcla en baño María durante 60 min para conseguir completa saponificación de la muestra.
4. Añadir 1 cm³ de solución indicadora de fenolftaleína y titular, en caliente, el exceso de hidróxido de potasio con solución 0,5 N de ácido clorhídrico o sulfúrico hasta que desaparezca la coloración rosada.
5. Simultáneamente, y para cada determinación, debe realizarse un ensayo en blanco con todos los reactivos, sin la muestra y siguiendo el mismo procedimiento descrito.

Cálculos

El índice de saponificación se calcula mediante la ecuación siguiente:

$$i = \frac{56,1(V_1 - V_2) N}{m} \quad [A.I.6]$$

siendo:

i = índice de saponificación del producto, en mg/g.

V_2 = volumen de la solución de ácido clorhídrico o sulfúrico empleado en la titulación de la muestra, en cm^3 .

V_1 = volumen de la solución de ácido clorhídrico o sulfúrico empleado en la titulación del ensayo en blanco, en cm^3 .

N = normalidad de la solución de ácido clorhídrico o sulfúrico

m = masa de la muestra analizada, en g.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

NTE 0042:1973

Método

1. La determinación debe efectuarse por triplicado sobre la misma muestra homogenizada.
2. Ajustar la temperatura del refractómetro a 25 °C ó 40 °C, según el caso, y verificar la completa limpieza y sequedad de los prismas.
3. Colocar unas 2 ó 3 gotas de muestra llevada aproximadamente a 25 °C sobre el prisma inferior. Cerrar los prismas y ajustarlos firmemente mediante el tornillo correspondiente. Dejar el sistema en reposo durante unos pocos minutos para que la muestra adquiriera la temperatura del instrumento, ajustar el instrumento y la luz para obtener la lectura más clara posible, y determinar el índice de refracción.

Cálculos

Si la determinación ha sido realizada a una temperatura diferente de 25 °C ó 40 °C, el resultado debe corregirse mediante la ecuación siguiente:

$$R = R' + K(t'-t) \quad [A.I.7]$$

siendo:

R = índice de refracción a t °C.

R' = índice de refracción a t'°C,

t = temperatura de referencia (25 °C ó 40 °C).

t' = temperatura a la cual se realizó la determinación, en °C.

K = 0,000365 para grasas, y 0,000385 para aceites.

DETERMINACIÓN DEL VALOR PERÓXIDO O DE RANCIDEZ

Método

1. Pesar alrededor de 1 g de muestra de aceite en una matraz limpio y seco, añadir 1 g de yoduro de potasio y 20 ml de mezcla solvente (2 volúmenes de ácido acético glacial y 1 volumen de cloroformo)
2. Colocar el matraz en un recipiente a baño maría durante 30 s a 1 min y luego agitar vigorosamente por no más de 30 s.
3. Transferir la mezcla a un recipiente que contiene 20 cm³ de solución de yoduro de potasio al 5 %, y lavar el matraz con 25 cm³ de agua.
4. Titular con una solución de tiosulfato 0,002 N usando almidón como indicador.

5. El valor peróxido se reporta como la cantidad en cm^3 de solución de tiosulfato 0,002 N por g de muestra, que se gastaron en la titulación.
6. Aceites frescos tienen valores peróxido de alrededor de 5 cm^3 de tiosulfato 0,002 N por g. Se habla de rancidez cuando el valor peróxido está alrededor de 10 a 20 cm^3 .

ANEXO II

MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

1. Transesterificación con metanol e hidróxido de sodio

Este es el método tradicional que se emplea para la obtención de biodiesel, para lo cual se realizó la disolución de 2,5 g de hidróxido de sodio en 135 ml de metanol.

Se calentó 500 ml de aceite a 90 °C (temperatura óptima obtenida de literatura y confirmada en pruebas preliminares) durante 30 minutos, se dejó enfriar a 40 °C y se añadió la solución de alcohol e hidróxido de sodio siempre con agitación constante para que la reacción sea completa y homogénea durante unos 15 minutos, como se puede apreciar en la Figura AII.1, luego se dejó reposar la mezcla hasta el otro día y se separaron las dos fases formadas, la una corresponde al biodiesel y la otra a la glicerina formada y el residuo.



Figura AII.1. Biodiesel obtenido con metanol e hidróxido de sodio

Posteriormente se realizó el lavado del biodiesel, para lo cual se puso a calentar el biodiesel a 80 °C para eliminar el metanol que no reaccionó, se añadió agua,

siempre con agitación, se dejó enfriar, para luego realizar la separación de las fases en un embudo de separación, la fase más densa corresponde al agua de lavado, el jabón y otras impurezas y finalmente se decantó la fase que corresponde al biodiesel. Obteniéndose 490 ml de biodiesel.

El proceso de lavado se realizó por tres veces hasta que la fase correspondiente al agua de lavado sea clara y limpia. Las Figuras AII.2 y AII.3 muestran el proceso de separación de la glicerina y lavado del biodiesel.



Figura AII.2. Separación del biodiesel de la glicerina.



Figura AII.3. Separación del biodiesel del agua de lavado y mezcla de biodiesel con agua.

En la figura AII.4 se puede observar el esquema de la metodología empleada en este proceso.

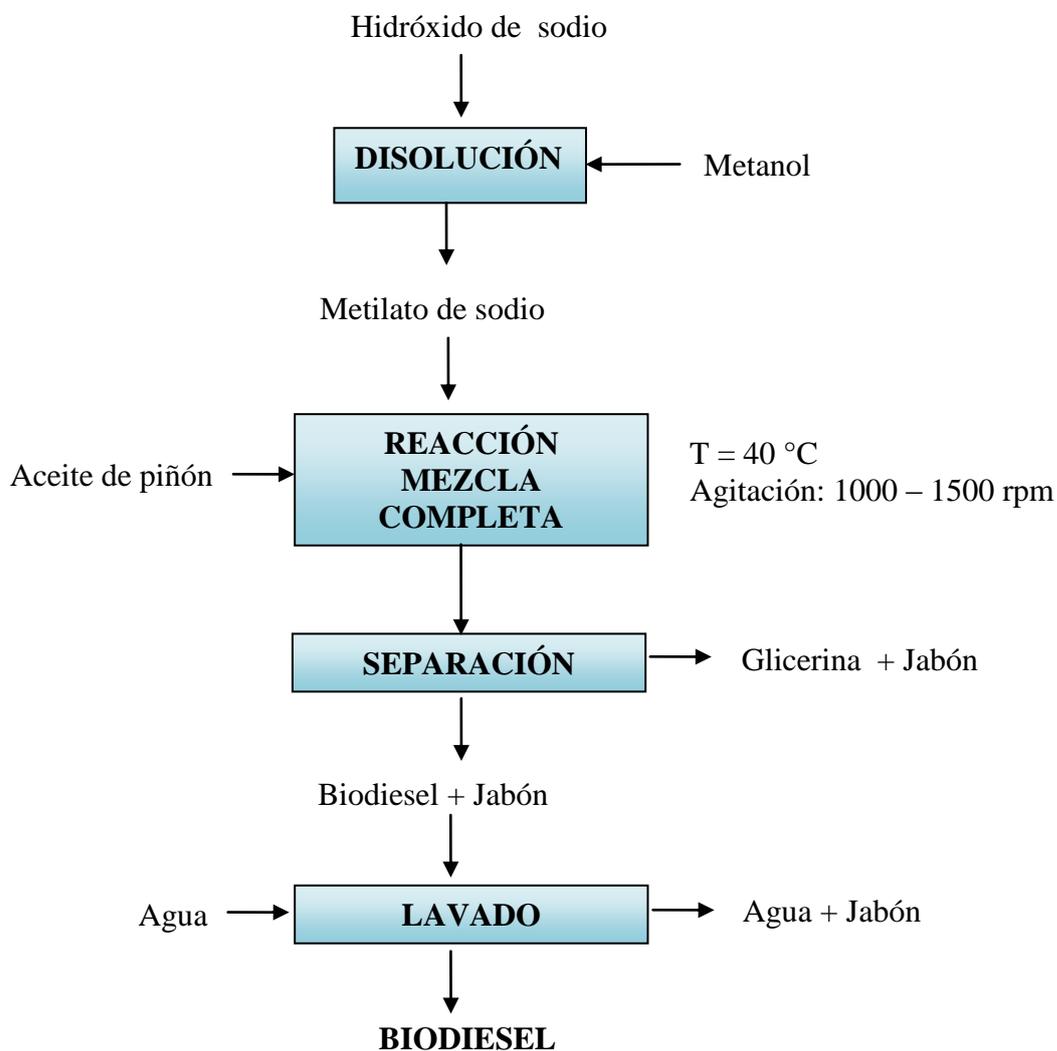
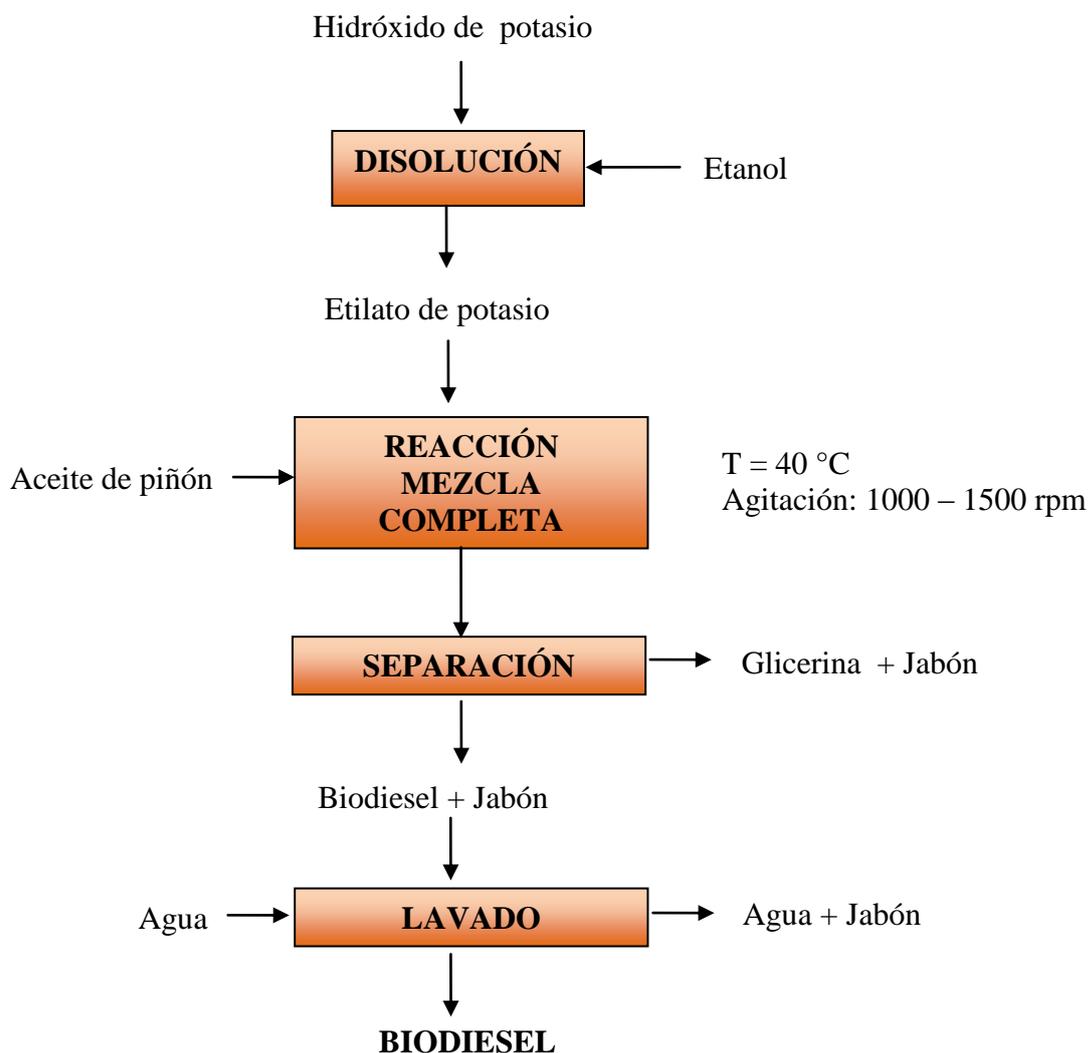


Figura AII.4. Esquema para el proceso de transesterificación con hidróxido de sodio y metanol

2. Transesterificación con etanol e hidróxido de potasio

Este método es similar al descrito en la sección 1, la diferencia radica en que en lugar de usar metanol, se empleó etanol absoluto y en lugar de hidróxido de sodio se empleó hidróxido de potasio. Todo el procedimiento es el mismo al que se realizó con metanol. Un diagrama del proceso se indica en la Figura AII.5.



FiguraAII.5. Esquema del proceso de transesterificación con catalizador hidróxido de potasio y etanol.

3. Transesterificación con etanol

En este proceso se realizó una transesterificación a temperatura de 250 °C y 18 atm de presión durante una hora, no se alcanzaron las condiciones supercríticas en el reactor empleado, puesto que sólo se logró superar la temperatura crítica del etanol 514 K (241 °C) más no la presión crítica que es de 63 atm.

El reactor empleado se muestra en la Figura AII.6, y un esquema de este proceso se indica en la Figura II.7.



Figura AII.6. Reactor empleado para la transesterificación a 250°C y 18 atm

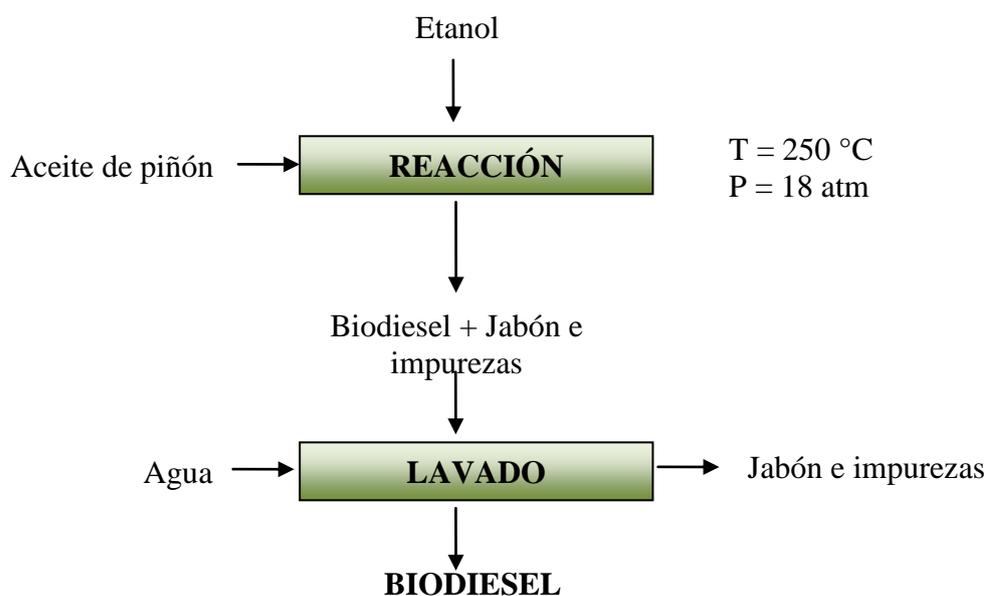


Figura AII.7. Esquema para el proceso de transesterificación con $T = 250\text{ °C}$ y $P = 18\text{ atm}$.

4. Transesterificación con etanol y óxido de calcio

En este proceso se emplean temperatura y presión moderadas, para ello se colocaron en el reactor 500 cm^3 de aceite, 5 g de óxido de calcio y 185 cm^3 de

etanol absoluto, se trabajó a 150 °C y 8 atm, durante una hora y media y con una agitación de 600 rpm.

Luego se filtró la mezcla para separar el biodiesel del catalizador con algo de glicerina formada. El esquema general del proceso se muestra en la Figura AII.8.

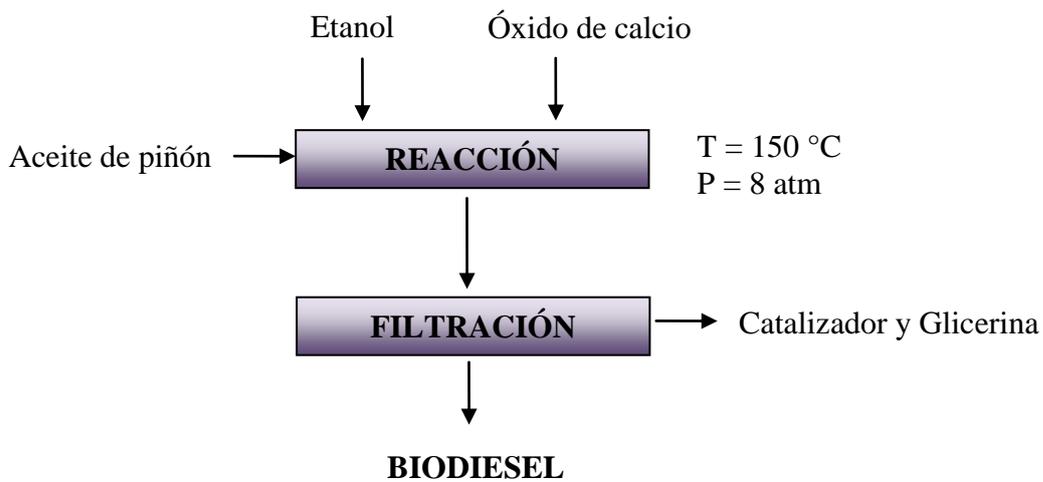


Figura AII.8. Esquema para la transesterificación con óxido de calcio y etanol a 150 °C y 8 atm

ANEXO III

CROMATOGRAFÍA DE PAPEL PARA EL BIODIESEL OBTENIDO CON METANOL Y ETANOL COMPARADO CON UNA MUESTRA DE BIODIESEL ESTÁNDAR Y EL BLANCO CORRESPONDIENTE AL ACEITE DE PIÑÓN

A continuación se presenta en la figura AIII.1, la cual indica la cromatografía de papel realizada a las muestras de biodiesel obtenidas, tanto con metanol y etanol.

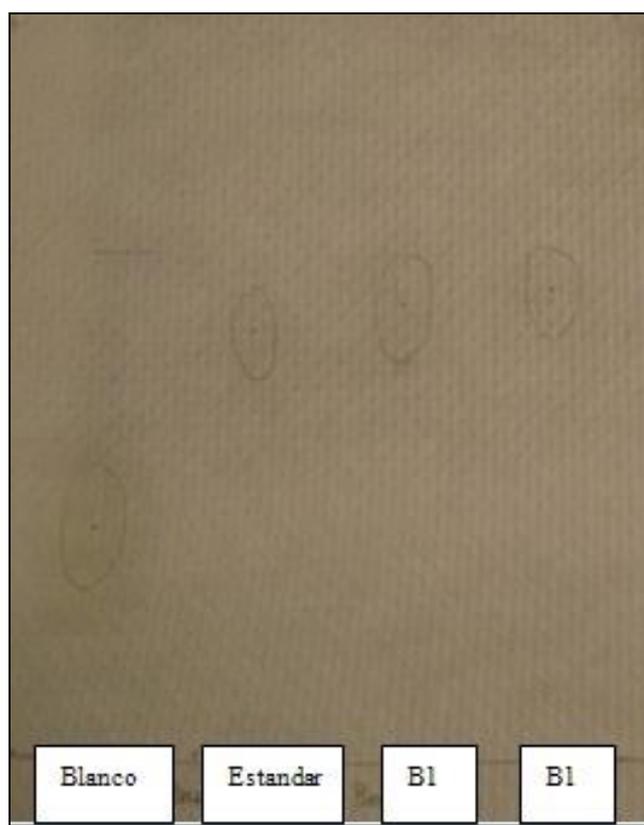


Figura AIII.1. Cromatografía de papel para biodiesel estándar y biodiesel A y B

ANEXO IV

CROMATOGRAMA DEL ACEITE DE PIÑÓN Y DE LAS MUESTRAS DE BIODIESEL A Y B

A continuación se adjunta el cromatograma realizado con el espectrofotómetro de masas a las muestras de biodiesel obtenido en la cual se puede observar la presencia de los grupos de carbono que indican que sí ocurrió la transesterificación.

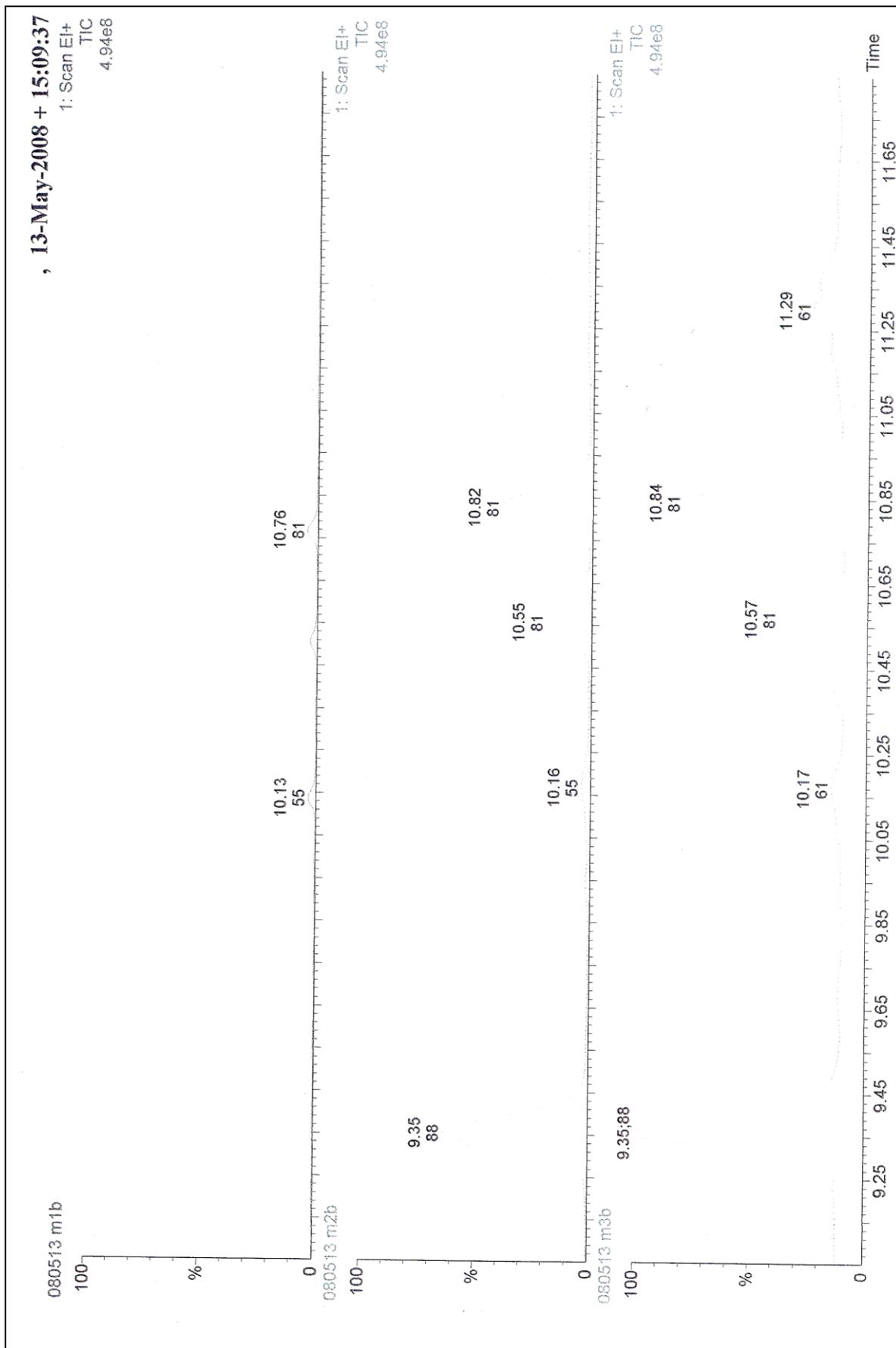


Figura AIV.1. Cromatograma realizado al biodiesel obtenido

ANEXO V

ENSAYOS PARA LOS RESIDUOS DE LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE

Los residuos provenientes de la extracción del aceite de piñón fueron sometidos a varias pruebas para determinar la presencia y cantidad de ciertos elementos, que los pudiesen volver útiles para otros usos.

PROTEÍNAS

Método de Kjeldahl (Nitrógeno Orgánico)

1. Colocar 0,1 g de muestra, 0,125 g de sulfato cúprico pentahidratado, 0,7 g de sulfato de potasio y 1,2 ml de ácido sulfúrico en los balones del digestor.
2. Calentar 10 minutos, bajar la potencia de temperatura esperar 45 minutos y apagar y enfriar.
3. Agregar cuidadosamente 10 ml de agua, transferir cuidadosamente la mezcla al equipo de destilación de amoníaco.
4. Colocar unos pequeños trozos de porcelana y añadir poco a poco 10 ml de solución de sosa al 40 %.
5. Destilar el amoníaco y recoger en un erlenmeyer con 10 ml de ácido sulfúrico 0,1 N.
6. Titular el exceso de ácido con sosa 0,1N, empleando como indicador rojo de metilo.
7. Es necesario realizar una prueba en blanco, empleando todos los reactivos pero sin muestra.

Procedimiento

Se preparó la mezcla catalítica con 0,125 g de sulfato de cobre pentahidratado, 0,7 g de sulfato de potasio y 1,2 ml de ácido sulfúrico, esta mezcla fue colocada en un balón del digestor. Se conectó el equipo y se dejó en digestión por aproximadamente una hora hasta que la mezcla se vuelve transparente. Se dejó enfriar y cuidadosamente se añadió 10 ml de agua destilada. El equipo de digestión se indica en la Figura AV.1



Figura AV.1 Equipo para digestión

Se transfirió cuidadosamente la mezcla al balón del equipo de destilación de amoníaco, se añadió poco a poco 10 ml de solución de sosa al 40 % hasta que la mezcla cambió a color café.

Se conectó el equipo y se realizó la destilación durante 30 minutos, tiempo en el cual se recogió en el erlenmeyer con ácido sulfúrico 0,1 N, el destilado como se muestra en la figura AV.2.



Figura AV.2. Equipo de destilación

Se tituló el destilado con hidróxido de sodio 0,1 N, añadiendo previamente unas gotas de rojo de metilo, en la Tabla AV.1 se presenta el gasto de la titulación realizada.

Tabla AV.1. Titulación del desilado con hidróxido de sodio

Gasto blanco (ml)	Gasto muestra (ml)
5,1	2,0

Ejemplo de cálculo

$$\text{Proteínas} = \frac{0,0014 * (\text{Gasto muestra} - \text{Gastoblanco}) * 6,25}{\text{Peso muestra}} * 100\%$$

$$\text{Proteínas} = \frac{0,0014 * (5,1 - 2,0) \text{ ml} * 6,25}{0,1 \text{ g}} * 100\%$$

$$\text{Proteínas} = 28\%$$

Para el nitrógeno total se realiza el siguiente cálculo

$$H_2SO_{4\text{CONSUMIDO}} = 10\text{ ml} - 7,1\text{ ml} = 2,9\text{ ml}$$

$$\text{Amonio}_{\text{equivalente}} = \frac{3,60\text{ mg NH}_4 * 2,9\text{ ml H}_2\text{SO}_{4\text{CONSUMIDO}} * 0,1\text{N}}{1\text{ ml H}_2\text{SO}_{4\text{CONSUMIDO}}} = 10,44\text{ mg NH}_4$$

$$\text{Amonio}_{\text{equivalente}} = \frac{10,44\text{ mg NH}_4}{100\text{ mg}_{\text{muestra}}} * 100\% = 10,44\%$$

$$\text{Nitrógeno total} = \frac{10,44\% \text{NH}_4 * 14\text{ g N}}{18\text{ g NH}_4}$$

$$\text{Nitrógeno total} = 8,12\%$$

FÓSFORO

Procedimiento

Se calcina 2 g de muestra en una cápsula de porcelana con un mechero a gas y luego se mantiene en una mufla a 600 °C por 4 horas.

Las cenizas obtenidas se disuelven en una solución al 6 % de ácido clorhídrico hasta completa disolución.

Se toman 25 ml de la solución ácida y se neutraliza a pH 7 con amoníaco, se añade 1,25 ml de ácido nítrico concentrado y se calienta a 65 – 70 °C, luego se añaden 15 ml de solución de molibdato de amonio al 3 %, se agita la mezcla y se mantiene por 15 -20 minutos a 60-70 °C para que el precipitado sedimente bien, se enfría y se filtra a través de un crisol Gooch.

El precipitado amarillo se lava con 25 ml de solución de nitrato de potasio al 1%. Se transfiere el precipitado amarillo a un erlenmeyer de 125 ml empleando 20 ml de agua, se añaden 2 gotas de fenolftaleína y desde una bureta graduada se añade gota a gota sosa 0,5 N hasta que el precipitado sea disuelto completamente, se añade una gota más para tener un ligero exceso de sosa (va cambiando de coloración de amarillo a blanco opalescente y a rojo brillante), después se titula con ácido clorhídrico 0,5 N.

Ejemplo de cálculo

Gasto total=Gasto sosa -Gasto ácido clorhídrico

Gasto tota =(6,5– 4,5) ml

Gasto tota =1,5 ml

$$\text{Anhídrido fosfórico}_{25\text{ml}} = \frac{1,5\text{ml}_{\text{gasto}} - 0,001544\text{ g } P_2O_5}{1\text{ml}_{\text{gasto}}} = 0,00232\text{ g } P_2O_5$$

$$\text{Anhídrido fosfórico}_{100\text{ml}} = \frac{0,00232\text{ g } P_2O_5 * 100\text{ml}_{\text{sol}}}{25\text{ml}_{\text{sol}}} = 0,00926\text{ g } P_2O_5$$

$$\text{Anhídrido fosfórico} = \frac{0,00926\text{ g } P_2O_5}{1\text{ g muestra}} * 100\%$$

Anhídrido fosfórico = 0,93%

ANEXO VI

ENSAYOS PARA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

CARBONIZACIÓN

Equipo: Horno Nichols Herreshoff mono solera

Condiciones de Operación:

Temperatura: 500 °C

Lambda: 1,52

Tiempo de Operación: 30 minutos por muestra

Cantidad de muestra: 500 g de cáscara gruesa
500 g de cáscara fina

Metodología utilizada

1. Encendido del horno hasta llegar a la temperatura de 500°C.
2. Colocar en un tiesto 500 g de cáscara gruesa de piñón, y carbonizar durante 30 minutos.
3. Retirar la muestra y se coloca en un recipiente para enfriar y evitar que continúe la combustión.
4. Realizar el mismo procedimiento para la siguiente muestra.

ACTIVACIÓN CON VAPOR DE AGUA

Equipo: Horno Tubular

Condiciones de Operación:

a. Temperatura: 500 °C**Tiempo de Operación:** 20, 40 minutos y 1h**Cantidad de muestra:** 1 g de carbón pulverizado**b. Temperatura: 850 °C****Tiempo de Operación:** 5,10 y 15 minutos**Cantidad de muestra:** 1 g de carbón pulverizado

1 g de carbón granular

Metodología utilizada

1. Encendido del horno hasta llegar a la temperatura de 500 °C.
2. Pesarse un gramo de carbón y colocarlo en una navetilla de porcelana.
3. Introducir la navetilla.
4. Esperar el tiempo necesario para la activación de acuerdo a los tiempos citados en las condiciones de operación.
5. Retirar las muestras y dejar enfriar. Almacenar.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo fue analizado en cada muestra, según el procedimiento establecido en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

Del análisis realizado a las muestras para las primeras condiciones de operación (a) se observa que el gasto de tiosulfato de sodio en cada caso, no permite establecer un valor de índice en las tablas de referencia.

Mientras que del análisis de las muestras tanto pulverizadas como granulares para las segundas condiciones de operación (b) se pudo apreciar que solamente una muestra tiene un gasto de tiosulfato que permite obtener un valor de índice de yodo. Las condiciones de dicha muestra se indican a continuación:

Tabla AVI.1. Condiciones para obtener carbón activado a partir de cáscara de piñón

Muestra	Carbón	Activación		Índice de Yodo
		Temperatura	Tiempo	
Cáscara fina de piñón	Pulverizado	850 °C	5 min	372

Método:

1. Pulverizar una muestra representativa de carbón. (>95 % a 45 μm).
2. Secar la muestra de carbón toda la noche a 110 °C y enfriar a temperatura ambiente.
3. Pesar 1,000 g de carbón tratado, en un erlenmeyer limpio, seco y con tapa.
4. Pipetear 10 ml de una solución al 5 % de ácido clorhídrico y adicionar al erlenmeyer. Mover el erlenmeyer tapado delicadamente con el fin de que todo el carbón se humedezca.
5. Sobre una plancha de calentamiento calentar la mezcla hasta que llegue a ebullición nucleada. Mantener en este estado 30 segundos, luego retirar y enfriar el erlenmeyer a temperatura ambiente.
6. Pipetear 100 ml de una solución valorada de Yodo/Yoduro 0,1 N, añadir a la mezcla fría y tapar inmediatamente el erlenmeyer. Agitar vigorosamente el contenido por 30 segundos. Inmediatamente filtrar sobre papel filtro cuantitativo.
7. Descartar los primeros 20 a 30 ml iniciales y recolectar el filtrado remanente.
8. Del filtrado final, tomar 50 ml de muestra y colocarlos en un nuevo erlenmeyer limpio y seco.
9. Titular con una solución valorada de Tiosulfato de Sodio 0,1 N hasta que la solución contenida en el erlenmeyer adquiera una coloración amarilla pálida, agregar 2 ml de solución de almidón (1 g/l) y seguir titulando hasta que la solución sea incolora.
10. Con el gasto de Tiosulfato de Sodio 0,1 N se puede obtener el valor del índice de yodo.

ANEXO VII

ENSAYOS PARA LA OBTENCIÓN DE CERAS Y GRASAS, CELULOSA Y LIGNINA

Previo a la extracción de ceras y grasas se realizó el siguiente procedimiento:

- Se muele con un molino de malla de 1 mm
- Se tamiza la muestra molida utilizando tamices # 40 y #60.
- Se recolecta la muestra que quedó en el tamiz # 60.
- Se pesan 2 gramos de muestra molida y tamizada, se trabajó con paralelas en todos los análisis.
- Se colocan los 2 gramos en la estufa a 105 °C por un lapso de 12 horas
- Una vez transcurridas las 12 horas se sacan las muestras y se colocan en el desecador hasta que se enfríen.
- Se pesan las muestras desecadas resultantes del proceso

El contenido de humedad de análisis se determina por medio de la siguiente fórmula.

$$\% \text{ Humedad H} = \frac{\text{Masa inicial} - \text{Masa final}}{\text{Masa inicial}} * 100 \quad [\text{A.VII.1}]$$

Una vez que se realizó el tratamiento previo se procedió a extraer las ceras y grasas mediante el equipo de extracción shoxlet.

Ceras y grasas

- Se pesan 5 gramos de muestra molida y tamizada que pas por la malla #40 y quedó retenida en la malla #60.
- Se coloca la muestra en un timble previamente tarado.
- Se coloca en un balón previamente tarado 150 cm³ de hexano.

- Se arma el equipo de reflujo shoxlet que se muestra en la Figura VII.1.
- Se mantiene en reflujo por 12 horas a 80°C
- Una vez transcurrido el tiempo de reflujo se saca la muestra y se la deja secar a temperatura ambiente.
- Se pesa la muestra de nuevo.
- Se recupera el hexano del balón con ayuda de un rotavapor hasta que el contenido del balón se vacía completamente y en su interior la grasa se quede adherida en las paredes del balón.
- Se coloca el balón en la estufa a 105 °C por un período de 3 horas, transcurrido ese tiempo se coloca el balón en el desecador hasta que se enfríe y se toma el peso del balón.
- Con el nuevo peso del balón se procede a calcular el contenido de ceras, grasas y resinas con la ecuación A.VII.2.

$$\% \text{ Grasas} = \frac{\text{Masa inicial del balón} - \text{Masa final del balón}}{\text{Masa inicial del timble} * (1 - H \text{ análisis})} * 100$$

[A.VII.2]



Figura AVII.1.Equipo Soxhlet para determinación de ceras y grasas

Determinación del contenido de Lignina

- Se pesa 1 gramo de muestra de fibra tratada con hexano y se coloca en un erlenmeyer de 125 cm³
- Se añaden 15 cm³ de ácido sulfúrico al 72 % y se agita continuamente durante 2 horas manteniendo a la muestra a una temperatura entre 18 y 20 °C.
- Se coloca la muestra en un balón de 100 cm³ y se añade 560 cm³ de agua.
- La muestra se la deja hervir a reflujo por un periodo de 4 horas
- Transcurrido el tiempo de reflujo de deja enfriar y sedimentar la mezcla contenida en el balón.
- La solución del balón se filtra en un crisol poroso, previamente tarado y se lava el residuo del balón con 500 cm³ de agua caliente.
- La muestra contenida en el crisol se seca en la estufa por 3 horas y luego se la enfría en el desecador.
- Se pesa el crisol y la muestra contenida y se calcula el contenido de lignina de la muestra con la ecuación A.VII.3.

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Masa inicial del crisol} - \text{Masa final del crisol}}{\text{Masa inicial muestra} * (1 - H \text{ análisis})} * 100 \quad [\text{A.VII.3}]$$



Figura AVII.2. Equipo de reflujo con plancha de calentamiento para determinación de lignina

Determinación del contenido de Celulosa

- Se pesa 2 gramos de la muestra tarada con hexano y se coloca en un erlenmeyer de 125 cm³ añadiendo 50 cm³ de hipoclorito de sodio al 10%.
- Se deja reposar la mezcla por 8 horas
- Se filtra el material en un crisol poroso previamente tarado. Se lava el material con 50 cm³ de agua, 50 cm³ de bióxido de azufre al 3 %, 50 cm³ de agua y 50 cm³ de sulfito de sodio al 2%.
- Se transfiere el material del crisol a un vaso de precipitación y se añaden 115 cm³ de sulfito de sodio al 2%.
- Se deja reposar por un periodo de 30 minutos y se vuelve a filtrar la solución en el mismo crisol.
- Se lava el material filtrado con 250 cm³. de agua y se seca la muestra a 105 °C en la estufa por un lapso de 3 horas, luego se coloca el crisol en el desecador hasta que la muestra se enfríe para pesar el crisol junto con el material obtenido al final del proceso.

- El contenido de celulosa se determina con la ecuación A.VII.4.

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{\text{Masa inicial del crisol} - \text{Masa final del crisol}}{\text{Masa inicial de la muestra}} * 100 \quad [\text{A.VII.4}]$$



Figura AVII.3. Determinación de celulosa