

**OBTENCIÓN DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICACIÓN *IN-SITU* A
PARTIR DE SEMILLAS DE *JATROPHA CURCAS L.***

**ROSA ESPERANZA CADENA ROBLES
EDWARD ENRIQUE GÓMEZ DELGADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**OBTENCIÓN DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICACIÓN *IN-SITU* A
PARTIR DE SEMILLAS DE *JATROPHA CURCAS L.***

**ROSA ESPERANZA CADENA ROBLES
EDWARD ENRIQUE GÓMEZ DELGADO**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

**Director:
FREDY AVELLANEDA VARGAS
Doctor en ingeniería Química**

**Codirectora:
LILIANA MENDOZA FLÓREZ
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

Este gran logro no hubiese sido posible sin la ayuda de DIOS, por colmarme de salud, entendimiento y fortaleza para seguir adelante.

A mis padres María Eugenia Delgado P., y Jorge Gómez G. que fueron de gran apoyo en TODO.

A mis tías Berta y Milena Delgado P. por ser un soporte moral y económico.

A mis nonos por su cariño y apoyo moral, brindándome fuerzas y alientos en los momentos que más necesitaba.

Edward Enrique Gómez Delgado

A Dios por darme salud, sabiduría y fortaleza para enfrentar el día a día y por proveerme de todo lo necesario para salir adelante.

A mis padres Nury Robles y Venancio Cadena, por brindarme su apoyo moral y económico para lograr mi desarrollo personal.

A mis hermanos, por confiar en mí y brindarme su amor y amistad incondicional.

A mi sobrino Julián Andrés, por ser mi motor de vida e impulsarme para salir adelante y ser una mejor persona.

A la familia Cuello Arroyo, por creer en mí y contribuir en mi formación personal y académica.

Rosa Esperanza Cadena Robles

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Ingeniería Química, por brindarnos la oportunidad de formarnos en el ámbito profesional y personal.

Al grupo de Investigación en Tecnología de valorización de Residuos y Fuentes Agrícolas e industriales para la Sustentabilidad Energética (INTERFASE), por acogernos y orientarnos en el desarrollo de éste trabajo de investigación, en especial al profesor Fredy Avellaneda y a la Ingeniera Química Liliana Mendoza Flórez.

A los señores Eduardo Carreño P. y Wilson Carreño S., técnicos del laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química, por su colaboración y disposición en el desarrollo de éste trabajo de investigación.

Al administrador de empresas Carlos Andrés Palacio Lopera, Director del departamento técnico de colombiana de biocombustibles S.A. (COLBIO S.A), por facilitarnos la materia prima implementada en este proyecto (*Jatropha Curcas L.*).

Al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de los Alimentos (CICTA) de la Universidad Industrial de Santander, especialmente al Doctor Luis Javier López y al director técnico Arley Villamizar, por sus servicios prestados a la hora de implementar la cromatografía de gases en las muestras de biodiesel obtenidas.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	20
1.1 BODIESEL	20
1.1.1 Transesterificación convencional	20
1.1.2 Transesterificación in-situ	22
1.2 MATERIA PRIMA	23
1.3 NORMA PARA IDENTIFICAR LA CANTIDAD DE METIL-ÉSTERES EN EL BODIESEL	25
2. METODOLOGÍA	26
2.1 ETAPAS DE INVESTIGACIÓN	26
2.2.1 Caracterización de la materia prima	27
2.2.2 Pruebas preliminares	27
2.2.3 Diseño de experimentos	27
2.2.4 Transesterificación in-situ a partir de semillas de <i>Jatropha Curcas L</i>	28
2.2.5 Contenido de metil-ésteres e Índice de acidez de las muestras de biodiesel obtenidas en la transesterificación in-situ	30
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
3.1 CACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA	31
3.2 PRUEBAS PRELIMINARES	31
3.3 ANÁLISIS DEL BODIESEL OBTENIDO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN <i>IN-SITU</i>	33
3.3.1 Análisis del índice de acidez del biodiesel obtenido en la transesterificación in-situ	38
3.4 ANÁLISIS DE VARIANZA	39

3.4.1 Significancia estadística de la interacción de los factores de la ER sobre el rendimiento (g biodiesel/g aceite)	39
3.4.2 Significancia estadística de la interacción de los factores de la ER sobre la pureza del biodiesel (FAME/g aceite)	41
3.5 PUNTO ÓPTIMO DE REACCIÓN OBTENIDO, EXPERIMENTAL Y AJUSTADO.	44
4. CONCLUSIONES	45
5. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	47
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	60

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de Transesterificación.	21
Figura 2. Semillas de <i>Jatropha Curcas L.</i>	25
Figura 3. Etapas de investigación	26
Figura 4. Secuencia experimental en la transesterificación <i>in-situ</i>	29
Figura 5. Estimación del rendimiento con respecto a la temperatura, relación molar y concentración de catalizador	41
Figura 6. Estimación del contenido de FAME con respecto a la temperatura, relación molar y concentración de catalizador	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de reacción y resultados de las pruebas preliminares.	32
Tabla 2. Condiciones de reacción de la transesterificación <i>in-situ</i> y resultados experimentales y cromatográficos	34
Tabla 3. Índice de acidez de dos muestras de biodiesel obtenido de la transesterificación <i>in-situ</i>	38
Tabla 4. Análisis de varianza para el rendimiento (g biodiesel/ g aceite)	39
Tabla 5. Análisis de varianza para la pureza (FAME/ g aceite)	41
Tabla 6. Condiciones óptimas de reacción, cuando se optimizan el rendimiento y el contenido FAME, simultáneamente.	44

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Etapas de reacción de transesterificación.	60
ANEXO B. Propiedades de los aceites crudos de Palma, Soya, Colza y <i>Jatropha Curcas L.</i>	61
ANEXO C. Composición de los ácidos grasos del aceite de <i>Jatropha</i> .	62
ANEXO D. Especificaciones estándar del comité europeo de normalización EN-14214 para el combustible biodiesel.	63
ANEXO E. Diseño de experimentos (superficie de respuesta con diseño central compuesto)	64
ANEXO F. Índice de acidez de las muestras de biodiesel obtenidas en la transesterificación <i>in-situ</i> .	67
ANEXO G. Rendimiento y pureza del biodiesel obtenido	68
ANEXO H. Condiciones Cromatográficas	69
ANEXO I. Cromatografía de la muestra 6 . Temp=50°C, Relación molar metanol:aceite = 125:1 , y Concentración de catalizador = 1,34% p/p.	71
ANEXO J. Obtención del contenido de metil-ésteres – EN 14103	72
ANEXO K. Efectos de la temperatura, concentración de catalizador, relación molar y la interacción entre ellos con respecto a las variables de respuestas (rendimiento, contenido FAME).	74
ANEXO L. Reactivos, materiales y equipos usados en la investigación.	75

RESUMEN

Título: OBTENCIÓN DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICACIÓN *IN-SITU* A PARTIR DE SEMILLAS DE *JATROPHA CURCAS L.*

Autores: Rosa Esperanza Cadena Robles* Edward Enrique Gómez Delgado **

Palabras claves: Biodiesel, semillas *Jatropha Curcas L.*, Transesterificación *in-situ*, Catálisis, Diseño Central Compuesto.

Descripción

Se desarrolló una investigación para la obtención de Biodiesel por transesterificación *in-situ* (extracción reactiva- ER) a partir de semillas de *Jatropha Curcas L.*, proceso con el cual se piensa reducir los costos de operación, producción y tiempo de reacción en comparación con el método convencional, además de reducir el impacto ambiental. El objetivo del estudio consiste en determinar y relacionar las variables más influyentes del proceso con el fin de maximizar los dos parámetros más importantes al evaluar el proceso de producción y calidad de biodiesel (Rendimiento y %FAME), para ello se desarrolló un diseño experimental central compuesto (DCC) con método de superficie de respuesta y así poder analizar los efectos de la Temperatura, Relación molar entre el alcohol empleado (metanol) y la concentración de catalizador. La experimentación se llevó a cabo en 5 etapas: revisión bibliográfica, experimentación preliminar, desarrollo experimental, transesterificación *in-situ* y caracterización del Biodiesel. Los resultados obtenidos indican que el rendimiento y el contenido de FAME se ven afectados principalmente por la concentración del catalizador y en menor medida por la temperatura y que el hexano es un extractor de aceite útil. Se encontró que la condición óptima está a 44°C con una concentración de catalizador 1,2 y una relación molar metanol: aceite 135:1 con velocidad de agitación de 650 rpm y un tiempo de reacción de 3 horas, con la cual se obtuvo un Rendimiento de 71,99% y un contenido de FAME del 90,36%.

* Trabajo de grado

** Facultad: Ingenierías Físicoquímicas. Escuela: Ingeniería Química. Director: AVELLANEDA Vargas Fredy A. Codirector: MENDOZA Flórez Liliana

ABSTRACT

TITLE: BIODIESEL OBTENTION BY TRANSESTERIFICATION *IN-SITU* FROM *JATROPHA CURCAS L.* SEEDS*

AUTHORS: Rosa Esperanza Cadena Robles, Edward Enrique Gómez Delgado**

Keywords: Biodiesel, *Jatropha Curcas L.* seeds, Transesterification *in-situ*, Catalyst, Central Composite Design (CCD).

Description

Research was developed to obtain biodiesel by transesterification *in-situ* (reactive extraction -RE) from seeds of *Jatropha curcas L.*, a process which is thought to reduce operating costs, production and reaction time compared to the conventional method, besides to reduce the environmental impact. The aim of the study is to identify and relate the most influential of the process variables in order to maximize the two most important parameters to evaluate the biodiesel production process (Performance and % FAME) and for this we developed a design of experiments with response surface method, Composite Central Design (CCD) and so to analyze the effects of temperature, molar ratio of the alcohol used (methanol) and the catalyst concentration. The experiment was carried out in five stages: literature review, preliminary experimentation, experimental development, *in-situ* transesterification, characterization of biodiesel and analysis of results. The results obtained indicate that the performance and content of FAME mainly affected by the concentration of the catalyst and to a lesser important by temperature, besides the use of hexane is useful for the extraction of oil from seed. The optimal conditions found is with a 50°C, catalyst concentration 1,2 molar ratio 135:1, stirring speed 650 rpm and 3 hours of reaction time, for a yield 71,99% and 90,36% FAME.

*

* Proyect Grade

** Faculty: Engineering Physicochemical. School: Chemical Engineering. Director: AVELLANDEDA Vargas Fredy A. Codirectora: MENDOZA Flórez Liliana

NOMENCLATURA

FAME	(Fatty Acids Methyl Ester) metil-ésteres de ácidos grasos
Mnsm	metros sobre el nivel del mar
NaOH	Hidróxido de sodio
KOH	Hidróxido de potasio
ER	Extracción Reactiva
NTC	Norma Técnica Colombiana
CG	Cromatografía de Gases
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$\pm\alpha$	Distancia desde el centro del diseño
N	Número de experimentos
K	Número de factores
C_o	Número de Puntos Centrales
Rpm	revoluciones por minuto
AGL	Ácidos Grasos Libres
T	tiempo
Rend.	Rendimiento
Temp, T	Temperatura
Rm	Relación molar metanol:aceite
ANOVA	Analysis of Variance, Análisis de la varianza
Cc, ConcCatal	Concentración de catalizador

INTRODUCCIÓN

El abastecimiento regular de energía limpia y renovable se ha convertido en uno de los mayores desafíos de la humanidad, puesto que la presión internacional no será sólo por obtener más energía a cualquier precio; será por energías limpias, que no degraden el medio ambiente, con procesos más eficientes y sostenibles[1].

En el caso de los combustibles se busca que sustituyan a los ya existentes, que resuelvan las necesidades energéticas de la población y que al mismo tiempo disminuyan los niveles de contaminación ambiental. Es así, como durante la segunda guerra mundial y ante la escasez de combustibles fósiles, cobran auge las investigaciones realizadas sobre la utilización de los combustibles de origen vegetal, aunque fue sólo en la década de los setenta cuando el “biocombustible” se desarrolló de forma significativa debido a la crisis energética que se presentó y al elevado costo del petróleo alcanzado como consecuencia de los factores políticos existentes [2].

Los biocombustibles son producidos de manera renovable a partir de residuos orgánicos que proceden generalmente del azúcar, trigo, maíz (bioetanol) y semillas oleaginosas (biodiesel). Pueden clasificarse de acuerdo a la materia prima con la que son obtenidos, en primera generación y segunda generación: Los de primera generación son obtenidos a partir de cultivos energéticos tradicionales y los de segunda generación son a partir de especies vegetales que no entren en competencia directa con el mercado alimentario [3]. Además se presentan como una oportunidad para suplir la demanda energética de los países no productores de petróleo, generar múltiples beneficios para la población y disminuir las emisiones de gases efecto invernadero [4].

Se estipula que la demanda de energía en el mundo continuará aumentando en las próximas décadas, impulsada principalmente por el auge de países emergentes en los que la población desea mejorar su nivel de vida con un acceso cada vez mayor a la tecnología, medios de transporte y a los bienes propios de la sociedad moderna, que están asociados directamente con el consumo de combustibles derivados del petróleo [1].

Colombia no es ajena a la creciente demanda energética mundial, ya que en este país se constituye el sector transporte como el principal consumidor de combustibles derivados del petróleo. Con el fin de contribuir al consumo de combustibles y para contrarrestar la disminución de los yacimientos, desde el año 2005 en Colombia se vienen adicionando biocombustibles al diesel y gasolina usados principalmente para el transporte terrestre [5].

El biodiesel o FAME por sus siglas en inglés (Fatty Acids Methyl Ester), es un combustible o aditivo para combustibles renovables y biodegradables. Aparece como una alternativa para contribuir a la demanda energética mundial [6] por ser una fuente sustentable y segura que contribuye a mantener el balance de CO₂ y reduce las emisiones de gases de efecto invernadero como los SO_x y el CO [4]. Se obtiene de materias primas orgánicas como aceites vegetales o grasas animales que son sometidas a una reacción química denominada reacción de transesterificación [7].

La *Jatropha Curcas L.* se ha venido estudiando en los últimos años como materia prima en la producción de biodiesel de segunda generación dado que el aceite contenido en la semilla contiene entre el 35-55% p/p, y a las características favorables para su cultivo con respecto a otras plantas oleaginosas. La utilización de la *Jatropha* como biodiesel no afecta la seguridad alimentaria puesto que es un cultivo no comestible, esto se debe a que la semilla posee ésteres de forbol que son los responsables de la toxicidad de la misma y que según investigaciones la

ingestión en bajas concentraciones afectan negativamente a los animales y personas [8]. Adicionalmente este cultivo tiene un bajo consumo de agua y se puede cultivar en zonas marginales como las tierras ociosas o utilizadas para cultivos ilícitos, es decir, no compite con terrenos fértiles que se pueden destinar para el cultivo de plantas alimenticias, estas características garantizan que la *Jatropha Curcas L.* tenga una gran perspectiva para el progreso de las regiones [3,8, 9].

La producción convencional de biodiesel implica la extracción, refinado del aceite y su transesterificación. La etapa de extracción y refinación constituye más del 70% de los costos totales de producción de biodiesel y esto hace que su precio sea uno de los principales aspectos a resolver [10]. La transesterificación *in-situ* es una alternativa de obtención de biodiesel, con la cual se busca simplificar el proceso, evitando la mayoría de etapas del refinado del aceite y realizando la transesterificación al interior de las semillas.

Esta investigación tiene como objetivo principal la obtención de biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas L.* mediante transesterificación *in-situ* y de este modo encontrar las mejores condiciones para obtener el máximo rendimiento significativo y el mayor contenido de FAME posible en el producto obtenido.

1. MARCO TEÓRICO

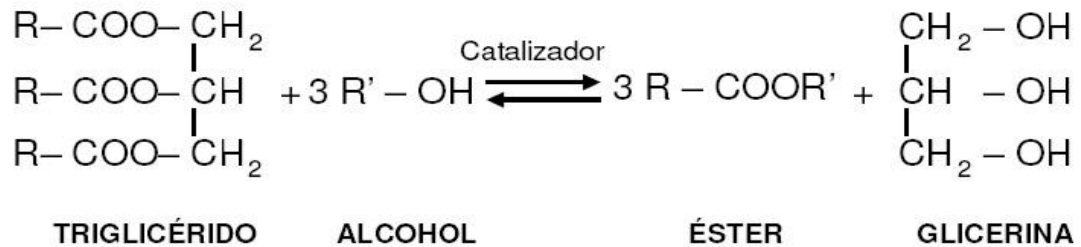
1.1 BIODIESEL

El biodiesel está formado principalmente por metil-ésteres que se pueden producir a partir de aceites vegetales o grasas animales, pudiéndose producir de mezcla directa de aceites vegetales crudos con diesel, microemulsiones, craqueo térmico (pirólisis) o transesterificación [11], siendo esta última la más usada por sostenibilidad y renovabilidad [12].

La ventaja principal del uso de biodiesel está en que proviene de materia prima renovable, adicional a eso reduce las emisiones de CO₂, tiene menos contenido de azufre y aromáticos en comparación con el diesel de petróleo, no es tóxico, es biodegradable, tiene un índice de cetano entre 60-65 (dependiendo de la materia prima) más alto que el diesel (53), su producción a gran escala podría ayudar al desarrollo rural y proporcionar un buen impacto social y ambiental. Sin embargo tiene un 12% menos de contenido energético que el diesel y debido a su alto contenido de oxígeno tiende a liberar NO_x durante la combustión [6].

1.1.1 Transesterificación convencional. La transesterificación es una reacción química que involucra ácidos grasos previamente extraído y un alcohol (preferiblemente de cadena corta) en presencia de un catalizador ácido o básico (usualmente NaOH o KOH) para formar ésteres y glicerol (ver figura 1). La relación estequiométrica de la reacción de transesterificación incluye 3 moles de alcohol por cada mol de triglicérido para obtener 3 moles de metil-ésteres y una mol de glicerina, sin embargo es necesario utilizar exceso de alcohol para asegurar transesterificación completa del aceite utilizado [13]. (Ver Anexo A).

Figura 1. Reacción de Transesterificación.



Fuente: Net Energy, CO2 Emission and Land-Based Cost-Benefit Analyses of *Jatropha* Biodiesel: A Case Study of the Panzhihua Region of Sichuan Province in China. DENG X., HAN J., YIN F.

La transesterificación convencional se ve afectada por diferentes factores que influyen en el rendimiento de la reacción; en el caso de la *Jatropha curcas L.* los más importantes son la temperatura, la razón molar entre alcohol:aceite, concentración de catalizador y el tiempo de reacción [13]. Ying M. et al, ha reportado Temperaturas óptimas de 60°C usando metanol, concluyendo además que la temperatura no se puede exceder de su valor óptimo para que no beneficie la saponificación y no se evapore el alcohol empleado [14,15].

Soriano Jr. et al. y Chitra P. et al. Consideran que para aceites bajos en AGL (1% p/p), se emplean razones molares alcohol:aceite de 5:1 o 6:1 [16], y para altos en AGL (mayores al 3% p/p) entre el 20:1 y 24:1 usando *Jatropha Curcas L.* [17].

Patil P et al., han encontrado valores de 1,4% p/p al usar NaOH y de 2% p/p con KOH para lograr conversiones entre 90-98% usando aceite de *Jatropha Curcas L.* y *Karanja* [18].

Para los tiempos de reacción Shuit S. et al, y Ying M. et al, han registrado tiempos de reacción óptimos de 2 horas por otro lado Kartika A. ha reportado tiempos de reacción de 3 horas con rendimientos del 77-87%. [19]. También existen otros factores que también influyen en el rendimiento de la reacción como es la calidad, tipo de aceite, tipo de materia prima y humedad presente [20].

1.1.2 Transesterificación in-situ. En la transesterificación *in-situ* a diferencia del método convencional, no se hace necesario extraer el aceite de la semilla para que reaccione con el alcohol, sino que se macera y se ponen en contacto directo con ella para que la extracción del aceite y la reacción de transesterificación ocurran simultáneamente, este método se comporta como una extracción reactiva (ER), que podría reducir los pasos en la producción y eliminar los altos costos relacionados a la extracción y el pretratamiento del aceite [21].

Haas et al, y Olusegun et al. encuentran entre las ventajas que podría tener la ER: el aumento en la conversión, menor gasto energético, equipos más compactos, menor número de equipos y menor tiempo en la línea de producción; aunque hay que tener en cuenta que para que ocurra la reacción es necesario exponer los reactivos por prolongados periodos de tiempo y además tener un exceso en la relación molar alcohol: aceite [20, 22, 23].

Los parámetros más influyentes en la transesterificación *in-situ* son la temperatura, relación molar entre alcohol:aceite, la concentración del catalizador, contenido de humedad, y tamaño de partícula, despreciando la velocidad de agitación, debido a su efecto insignificante según una investigación realizada por Subhalaxmi P., Madankar C., Pravakar M. y Naik S., quienes implementaron el método de superficie de respuesta para optimizar las condiciones de la ER para obtener biodiesel a partir de aceite de castor [22, 24].

Qian, J., reporta que al disminuir la humedad y aumentar la concentración de catalizador aumenta el porcentaje de conversión mejorando el rendimiento en la transesterificación *in-situ* a semillas de algodón usando catálisis alcalina. Georgogianni aplicando ER a semillas de girasol usando como catalizador NaOH y metanol y etanol como reactivos, reporta que el porcentaje de FAME es mayor con metanol además que el rendimiento da valores parecidos usando agitación por ultrasonido o agitación magnética [25].

Aunque en la literatura se han reportado rendimientos altos y bajos, Harrington K., Boocock D., y Han H., han considerado que una de las causas por la que se puede dar un bajo rendimiento en la ER está en la transferencia de masa debido a la baja solubilidad entre el aceite y alcohol, para ello se ha propuesto como solución usar un solvente como ayudante para la extracción del aceite y acelerar la reacción, mejorando el rendimiento. Algunos de los solventes-extractores que han probado son el tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, y n-hexano [25].

El hexano es un solvente eficiente en la transesterificación *in-situ* de semillas de *Jatropha Curcas L.*, además su apolaridad ayuda a eliminar los ácidos grasos presentes en el aceite según Kartica A. et al [36]. Hincapie G., y Haas M., han registrado que el hexano usado como solvente no presenta una mejora para el rendimiento cuando se aplica transesterificación convencional, pero la diferencia se nota al aplicarse en ER lo que demuestra que es un ayudante para extraer el aceite y mejorar la reacción con el metanol [21, 25].

Subhalaxmi, P., ha reportado rendimientos de FAME que cumplen con la norma EN-14103, el estudio concluyó que la producción de metil-ésteres es factible por lo menos a escala de laboratorio, este estudio fue aplicado a semillas de ricino [20]. Olusegun et al, concluye que los resultados de las investigaciones hechas con *in-situ* pueden ser usadas efectivamente para producir biodiesel, además que los valores óptimos encontrados a escala de laboratorio pueden ser llevadas a nivel de planta si los investigadores logran reducir el volumen de alcohol en la reacción, además se ha podido demostrar que técnicamente se puede trabajar con una amplia gama de materias primas, catalizadores y alcoholes [22, 26].

1.2 MATERIA PRIMA

Jatropha curcas L., de nombre común Piñón, *Jatropha*, Coquito o Piñón de leche, es una planta silvestre de clima tropical y subtropical originaria de América central

y del sur [13]. Se cultiva en altitudes sobre el nivel del mar hasta los 1200 msnm, con temperatura media anual de 15-40 °C y lluvias entre 250 y 3000 mm [27], puede lograr alturas entre los 5.3 y 8.10 m [28]. Es una planta que requiere de sol intenso y no se adapta muy bien a la sombra del bosque, puede crecer en condiciones adversas, debido a su capacidad de adaptación siendo las temperaturas bajas lo que más la afecta [29]. En tierras más favorables donde se mejoren sus nutrientes se aprecia su diferencia en cantidad y calidad de aceite [30].

Existen algunas otras variedades en la especie de *Jatropha*, como la *J. hieronymi* y *macrocarpa*, pero en climas tropicales la que mejor resultados da en calidad y cantidad de aceite es *J. curcas L.* [13]. La cantidad de aceite contenido en la semilla está entre los 35-55% p/p [8]. Este presenta buena estabilidad comparada con el aceite de soya, baja viscosidad comparado con el aceite de colza y se comporta mejor en clima frío comparado con el aceite de palma. (ver anexo B).

Se ha identificado que el aceite de *J. curcas L.* contiene más del 50% en ácidos oleico y linoleico (ver Anexo C) que son ácidos grasos insaturados que favorecen el rendimiento de la conversión, y mejoran las propiedades del combustible a temperaturas bajas, adicionalmente se están realizando investigaciones para convertir los ácidos grasos saturados presentes en el aceite en insaturados y así mejorar el rendimiento [11, 30].

Figura 2. Semillas de *Jatropha Curcas* L.



Fuente: COLBIO, Colombiana de Biocombustibles S.A., Biodiesel.

1.3 NORMA PARA IDENTIFICAR LA CANTIDAD DE METIL-ÉSTERES EN EL BIODIESEL

Existen normas que regulan la calidad del biodiesel para su comercialización, donde su principal parámetro es el contenido de FAME [31]. La norma europea EN-14214 especifica los requisitos y estándares técnicos de calidad para el biodiesel [32]. (Ver anexo D). En Colombia existe una norma homóloga a la europea NTC-5444 [20].

Para determinar y cuantificar las características exigidas por la norma 14214, la cromatografía de gases (CG) es la técnica más implementada debido a su alta precisión [22, 25], esta técnica está regida por la norma 14103.

La norma europea 14103 determina el contenido de FAME en el biodiesel, esta permite verificar que este contenido sea superior al 90% (m/m), la técnica consiste en identificar los ésteres metílicos de ácidos grasos presentes en la muestra de biodiesel mediante CG.

2. METODOLOGÍA

2.1 ETAPAS DE INVESTIGACIÓN

Figura 3. Etapas de investigación



2.2.1 Caracterización de la materia prima. Para determinar la cantidad de aceite presente en la semilla seleccionada se hizo una extracción soxhlet usando hexano, se maceró 10 gramos de semilla y se secó a 105°C durante dos horas para eliminar la humedad presente en ésta, se empleó 180 ml de hexano y se sometió al soxhlet durante aproximadamente 6 horas.

El índice de acidez del aceite extraído de las semillas por extracción soxhlet se determinó mediante la norma UNE EN ISO 660 para aceites y grasas de origen animal; consistió en una titulación ácido-base, donde se obtiene un índice en KOH necesarios para neutralizar un gramo de aceite.

2.2.2 Pruebas preliminares. Debido a la no uniformidad de las condiciones de obtención de biodiesel encontradas por medio de revisión bibliográfica y dado que algunas de estas son contradictorias, se realizaron pruebas en las cuales se trabajaron diferentes temperaturas de reacción, concentración de catalizador, tiempo de reacción y relaciones molares metanol:aceite, para poder así establecer las condiciones apropiadas a la hora de implementar el diseño de experimentos.

Algunas de las pruebas fueron realizadas con una mezcla metanol-hexano, empleando el hexano como disolvente eficaz para contribuir a la extracción del aceite durante la ER [33] y otras con metanol como agente reactivo-extractor.

2.2.3 Diseño de experimentos. Se decidió emplear la metodología de superficie de respuesta [34], que es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras, con el fin de optimizarla [35]; comprendiendo un diseño central compuesto y pudiendo así estudiar los efectos de la temperatura de reacción, la concentración del catalizador y la relación molar metanol:aceite, en este caso llamados factores, sobre el contenido de FAME y el rendimiento del biodiesel,

estipulados como variables de respuesta; manteniendo fijo el tiempo, la humedad y la agitación.

Se obtiene un diseño con 17 experimentos y para asegurarla reproducibilidad de cada uno se decidió hacer una réplica de cada uno de ellos (ver anexo E). Las pruebas se realizaron de forma aleatoria.

2.2.4 Transesterificación in-situ a partir de semillas de *Jatropha Curcas* L. La extracción reactiva o transesterificación *in-situ* de las semillas de *Jatropha* se llevó a cabo en un reactor discontinuo, teniendo un suministro de temperatura por medio de una placa de calentamiento con agitación magnética. En éste caso el reactor implementado fue un balón de vidrio de 250 ml equipado con un condensador de reflujo y sumergido en un baño maría, en el cual se controló su temperatura por medio de termocuplas.

Previamente a la reacción se mezcló el metanol y la cantidad de catalizador establecida a cada una de las pruebas hasta que éste se disolvió completamente en el alcohol (solución alcalina), para así adicionar hexano, aproximadamente una tercera parte de la cantidad de metanol utilizado, con el fin de ayudar a extraer el aceite contenido en la semilla, posteriormente se adicionó alrededor de 20 gramos de semilla maceradas y secadas previamente a 105°C durante dos horas para retirar la humedad. Se introdujo el reactor en el baño maría y se estipula la temperatura de reacción, con agitación de 650 rpm durante tres horas aproximadamente para asegurar una reacción completa. Las relaciones de temperatura, concentración de catalizador y relación molar fueron establecidas previamente en el diseño de experimentos.

Luego de transcurrir el tiempo de reacción se dejó en reposo la mezcla durante 6 horas, se filtró con una bomba de vacío para separar la parte sólida (torta de semillas de *Jatropha*) de la parte líquida (biodiesel, metanol sin reaccionar,

glicerina, hexano). La torta se secó a 105 °C durante dos horas y fue pesada para mirar la cantidad de peso perdido; la parte líquida se rotoevaporó a 60°C y 325 mbar para recuperar el metanol y el hexano de la mezcla líquida. Luego de la rotoevaporación quedó una mezcla de biodiesel y glicerina que se separó por medio de un embudo de decantación, donde quedó la glicerina en la parte inferior del embudo decantador por la diferencia de densidades, se retiró la glicerina obtenida y se pesó. El biodiesel se lavó con agua ligeramente acidulada 0.01%p/p (agua destilada con ácido orto-fosfórico), con temperatura de 65 °C para retirar impurezas y restos de residuos. El biodiesel se retiró del embudo, luego se centrifugó y se pesó. Finalmente el biodiesel se secó en el horno a 105°C durante dos horas, posteriormente se dejó enfriar en el desecador, después se pesó la cantidad de biodiesel obtenido. Por último se almacenó para el posterior análisis del contenido de metil-ésteres presente en el biodiesel obtenido.

Figura 4. Secuencia experimental en la transesterificación *in-situ*



2.2.5 Contenido de metil-ésteres e Índice de acidez de las muestras de biodiesel obtenidas en la transesterificación in-situ. Se determinó el rendimiento de cada una de las muestras obtenidas por medio de la cantidad de biodiesel obtenido con respecto a la cantidad de aceite contenida en la semilla implementada en la reacción (%p/p).

El índice de acidez fue medido bajo la norma En 14104 (ver anexo F) y el contenido de metil-ésteres de las muestras obtenidas de biodiesel fue estipulado según la norma europea EN 14103 (ver anexos G, H, I, J)

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 CACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Se empleó la variedad *Jatropha Curcas L.* la cual fue adquirida de la empresa Colombiana de Biocombustibles S.A. (COLBIO S.A.). Se obtuvo que la semilla contiene un porcentaje de aceite de 50% p/p, este valor se encuentra en el rango de 35-55% p/p señalado por Farizul H [8], y muy cercano al 54,4% obtenido en la investigación realizada por Hoong S. et al. [10].

El índice de acidez del aceite obtenido fue 0,54 mg de KOH/g de aceite, que equivale a una acidez de 0,27(gramos de AGL/g de muestra). Este parámetro no supera el valor máximo establecido de 2,0 mg de KOH/gramos de aceite (Norma de calidad para aceites vegetales DIN V 51605). Se asumió que los valores de acidez del aceite contenido en la semilla se mantuvieron constantes en el transcurso de la investigación.

3.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Para los ensayos experimentales se empleó metanol como reactivo en exceso debido a su uso frecuente en la industria y por ser el alcohol más ligero [25].

La tabla 1 muestra el rendimiento de biodiesel respecto a la temperatura, tiempo de reacción, concentración del catalizador, relación molar metanol:aceite y cantidad de hexano. Se deciden las condiciones a implementar en el diseño de experimentos teniendo en cuenta el porcentaje de rendimiento.

Tabla 1. Condiciones de reacción y resultados de las pruebas preliminares.

Nº	Tiempo de rxn (horas)	Temp. (°C)	Concentración Catalizador %p/p	Hexano (ml)	Relación Molar met:aceite	Rend. %p/p
1	2	60	1	0	72:1	45,697
2	2	60	1	0	101:1	45,930
3	2:30	60	1	0	72:1	44,792
4	2:30	60	1	0	101:1	50,982
5	3	60	1	0	151:1	60,043
6	3	60	1	0	129:1	42,929
7	3	60	0,8	0	151:1	39,201
8	3	50	1	20	86:1	75,096
9	3	56	0,8	23	151:1	43,467
10	3	60	0,95	23	140:1	45,239
11	3	50	0,95	18,8	120:1	64,581

En la tabla 1 se observa que la concentración del catalizador y la relación molar metanol: aceite tiene influencia significativa en el rendimiento del biodiesel. En las muestras 3 y 4, donde se trabajan las mismas condiciones de tiempo, temperatura, cantidad de hexano y concentración de catalizador, el rendimiento se muestra en una proporción de 6% mayor en la muestra 4 donde la relación molar es mayor (101:1) con respecto a la de la muestra 3 (72:1), esto se debe principalmente a que el exceso de metanol desplaza la reacción hacia formación de éster y se alcanzan conversiones más altas [36].

En las muestras 7 y 5, se trabajan a temperatura y relación molar de metanol igual pero a diferentes concentraciones de catalizador. La muestra 5 que contiene una concentración mayor de catalizador presenta un mayor rendimiento; se estima que es debido a que cuando aumenta la concentración de catalizador, se incrementa la solubilidad del aceite en el alcohol [36].

El tiempo de reacción se empleó de acuerdo al tipo de catálisis aplicada (catálisis básica) y dado que el rendimiento más alto generado en las pruebas preliminares (muestras 8 y 11) fue de tres horas, se decidió emplear este tiempo de reacción en esta investigación para asegurar una reacción completa.

Las dos mejores muestras se encuentran cuando se adiciona hexano a la reacción de transesterificación, se considera que esto se debe a que cuando se usa hexano como solvente extractor, este ayuda a romper las paredes celulares de la semilla para que el metanol tenga mayor acceso al aceite [22].

Dado que Ying M. et al. reporta temperaturas óptimas para la obtención de biodiesel por transesterificación convencional entre 60-62 °C con puro metanol (temperaturas altas) [11], se podría concluir que la temperatura se ve afectada con la adición de hexano ya que con este se observa un aumento en el rendimiento a temperaturas próximas a 50°C (temperaturas bajas).

Se observa que las muestras 8 y 11 obtuvieron los mayores rendimientos a temperatura de 50°C, concentraciones de catalizador alrededor de 1% p/p y una cantidad de hexano de aproximadamente la tercera parte de la cantidad de metanol adicionado, por esta razón se decidió trabajar las pruebas del diseño experimental empleando hexano como extractor y en condiciones aproximadas a las encontradas con los mejores rendimientos.

3.3 ANÁLISIS DEL BIODIESEL OBTENIDO A PARTIR DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN *IN-SITU*

Para cada una de las muestras obtenidas se analizó el rendimiento del biodiesel (g de biodiesel/ g de aceite contenido en la semilla) y el contenido en FAME (g de FAME/ g de biodiesel), siendo este último el parámetro más relevante, ya que la

norma EN-14214 estipula un mínimo de 96,5% masa/masa para la comercialización del mismo. Estos resultados pueden observarse en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de reacción de la transesterificación *in-situ* y resultados experimentales y cromatográficos

N°	CONDICIONES DE REACCIÓN			RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CROMATOGRÁFICOS			
	T (°C)	Conc. Catal.	Rel. Molar	Rendimiento (%p/p)	%prom. Rend.	FAME	%prom. FAME
11	40	1	125:1	69,38	68,28	57,82	53,9
28	40	1	125:1	67,19		49,98	
10	44	0,8	115:1	57,56	56,21	21,66	21,66
27	44	0,8	115:1	54,86		21,66	
1	44	1,2	115:1	80,39	78,53	62,72	61,06
18	44	1,2	115:1	76,68		59,42	
14	44	0,8	135:1	63,35	67,31	35,86	34,42
31	44	0,8	135:1	71,27		32,98	
9	44	1,2	135:1	69,45	71,99	92,93	90,36
26	44	1,2	135:1	74,54		87,79	
12	50	1	108:1	72,1	73,08	41,02	37,41
29	50	1	108:1	74,1		33,81	
7	50	1	125:1	65,91	65,96	48,65	48,49
8	50	1	125:1	61,04		47,64	
13	50	1	125:1	60,72		48,70	
24	50	1	125:1	72,81		44,10	
25	50	1	125:1	68,70		53,22	
30	50	1	125:1	66,58		48,66	
17	50	0,66	125:1	75,26	67,60	7,48	7,47
34	50	0,66	125:1	59,93		7,46	
6	50	1,34	125:1	80,71	79,75	91,1	87,25
23	50	1,34	125:1	78,78		83,42	
2	50	1	142:1	67,59	69,83	38,91	38,86
19	50	1	142:1	72,07		37,81	
5	56	0,8	115:1	69,04	65,63	26,25	26,16

CONDICIONES DE REACCIÓN				RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CROMATOGRÁFICOS			
t _{reacción} = 3 h							
Nº	T (°C)	Conc. Catal.	Rel. Molar	Rendimiento (%p/p)	%prom. Rend.	FAME	%prom. FAME
22	56	0,8	115:1	62,22		26,07	
16	56	1,2	115:1	63,92	69,89	70,83	70,76
33	56	1,2	115:1	75,88		70,70	
4	56	0,8	135:1	75,64	71,10	18,45	18,11
21	56	0,8	135:1	66,55		17,78	
3	56	1,2	135:1	76,25	77,89	68,10	68,20
20	56	1,2	135:1	79,52		68,30	
15	60	1	125:1	67,68	68,45	52,15	52,15
32	60	1	125:1	69,21		52,30	

En esta tabla puede observarse que los factores más influyentes en cuanto al rendimiento de biodiesel son la concentración del catalizador y la temperatura de reacción, obteniéndose el mayor rendimiento (79,75%) a concentraciones de catalizador en 1,34% p/p, esto concuerda con investigaciones realizadas por Olusegun D. et al., que reportan la importancia del catalizador en la transesterificación *in-situ*; y concluye que la conversión del aceite en ésteres metílicos es muy alta normalmente cuando se utiliza metanol e hidróxido de sodio; en su trabajo obtuvo para el girasol rendimientos de aproximadamente el 97% y para la soja del 88% [29].

Adicionalmente, este resultado coincide con los obtenidos por Kasim H. et al., donde al aumentar la concentración de catalizador, el rendimiento aumenta hasta aproximadamente el 90% p/p, sin embargo el exceso de catalizador aumenta la formación de emulsiones incrementando la viscosidad y favorece la formación de geles que afectan el rendimiento [8]. La causa más probable de la emulsión es la formación de jabón, porque esta formación es una reacción competitiva en el proceso de transesterificación con catálisis básica, lo que explica que a concentraciones mayores de 1,34% p/p no se obtengan buenos resultados.

En el caso de la temperatura, se puede observar que entre 44 y 50°C hay mayor influencia para la extracción reactiva, sin despreciar que los triglicéridos se pueden convertir en biodiesel a baja y alta temperatura con rendimientos por encima del 50%; estos valores no concuerdan con las investigaciones realizadas por Kasim et al., donde se estipula que en el proceso de ER, la temperatura no tiene un efecto significativo en el rendimiento de biodiesel. Se considera que el rendimiento se presentó en mayor proporción a temperaturas bajas, porque a 60°C (aproximadamente la temperatura de ebullición del metanol) se forman burbujas que limitan la reacción en las interfaces alcohol/aceite/biodiesel, y dado que en las pruebas preliminares se estimó que la adición de hexano favorece mejores rendimientos a temperaturas bajas (ver muestras 9 y 26). [37].

Kasim et al., muestran la influencia de la relación molar de alcohol en el rendimiento del biodiesel y sugieren que la cantidad de metanol debe ser muy alta (aprox. 600:1) para lograr una velocidad de reacción apreciable y así conducir a la penetración alcalina del alcohol en la semilla de *Jatropha* logrando rendimientos de 87,8% [8], esto diverge de lo encontrado en esta investigación, dado que se obtuvo rendimientos del 79,75% con una relación molar de alcohol:aceite de 125:1, la cual es relativamente baja en comparación a la empleada por Kasim, es decir que en este trabajo se obtuvieron rendimientos semejantes empleando menos alcohol en la transesterificación.(siendo este uno de los principales problemas a resolver para que el método *in-situ* alcance la viabilidad industrial, dado el costo y la procedencia del metanol) .

También se puede notar en la tabla 2 que los factores más influyentes en el contenido de FAME son la concentración del catalizador y la relación molar metanol:aceite de manera simultánea, dado que al aumentar la concentración del catalizador de 1,2% p/p a 1,34% p/p y disminuir la relación molar de metanol de 135:1 a 125:1 se obtienen contenidos de FAME de 90,36% y 87,25% respectivamente.

Se puede apreciar que el contenido de FAME mejora al aumentar la relación molar, y esto coincide con un estudio realizado por Subhalaxmi P., quien estudió el efecto de variar la relación molar de metanol:aceite en la ER de las semillas de ricino para producir FAME obteniendo un porcentaje de aproximadamente el 88% para relaciones molares de 225:1 metanol:aceite y del 98,3% para relaciones molares de 350:1 metanol: aceite, debido a la solubilidad del aceite en el alcohol [24].

Otros estudios realizados por Avellaneda F., comprueban que al aumentar la relación molar metanol:aceite aumentaba de manera significativa el contenido en FAME y concluye que es posible obtener porcentajes altos de FAME con una metanólisis básica del aceite crudo de palma con una acidez relativamente alta, siempre y cuando se agregue una cantidad apropiada de catalizador que garantice la neutralización de los ácidos grasos libres [38].

En conclusión, y según los datos experimentalmente obtenidos y mostrados en la tabla 2, se seleccionó como óptima la muestra 9, la cual se llevó a cabo a Temp.= 44°C, concentración de catalizador= 1,2 gramos de NaOH/gramos de aceite y relación molar= 135:1 metanol:aceite, obteniendo un rendimiento de 72%p/p y un contenido FAME de 90,36 %p/p, sin embargo, no se alcanzó el porcentaje en FAME requerido en la norma EN- 14214 (96,5%p/p). Aunque se lograron contenidos del 93% en FAME y rendimientos del 80% sin posibilidad de réplica.

Para superar este problema, por lo general la materia prima se podría tratar previamente con catalizador ácido para esterificar los ácidos grasos libres antes del proceso de transesterificación con catalizador alcalino, esto se hace principalmente cuando la materia prima tiene alto contenido de ácidos grasos libres como en la palma o el aceite de fritura [38] y dado que el aceite de *Jatropha* tiene un alto valor ácido se hace factible implementar el método.

También se hace factible implementar agitación con ultrasonidos para favorecer la interacción de los reactivos y el contacto entre fases ó implementar una destilación al biodiesel para obtener los metil-ésteres de manera más pura, sin embargo esto representaría un aumento en el costo de producción que nos alejaría del objetivo de obtener un biodiesel económico y un proceso más simple que el convencional.

3.3.1 Análisis del índice de acidez del biodiesel obtenido en la transesterificación in-situ. En la tabla 3 se muestra que en las dos muestras analizadas el índice de acidez se encuentra dentro del rango estipulado en la norma EN-14104, donde el límite máximo es de 0,5 mg KOH/ gramo de muestra.

Dado que el índice de acidez puede variar dependiendo a las condiciones en las que se encuentre la muestra, se considera que a pesar del tiempo de almacenamiento de las mismas (45 y 53 días respectivamente) su índice no afectó el valor esperado según la norma, esto puede ser porque cada una de las muestras se encontraban selladas y en un lugar alejado de la luz y humedad. Dado esto se puede concluir que la estabilidad a la oxidación es una propiedad que hace de la *Jatropha Curcas L.* una materia prima promisoría para producción de biodiesel.

Tabla 3. Índice de acidez de dos muestras de biodiesel obtenido de la transesterificación in-situ

Nº	Temp. (°C)	Conc. Catal. %p/p	Relación Molar met:aceite	Rend. %p/p	FAME %p/p	Índice de acidez (mg KOH/g muestra)
9	44	1,2	135:1	69,45	92,93	0,364
6	50	1,34	125:1	80,71	91,1	0,499

3.4 ANÁLISIS DE VARIANZA

Se empleó el software STATGRAPHICS Centurion XV como herramienta estadística para el diseño de la experimentación y su análisis.

3.4.1 Significancia estadística de la interacción de los factores de la ER sobre el rendimiento (g biodiesel/g aceite). Para evaluar la significancia estadística de las interacciones de los parámetros que influyen en el rendimiento se realizó una comparación de los valores P. Los cuales si son inferiores a 0,05 indican que son significativamente diferentes de cero y brindan un nivel de confianza del 95,0%.

En la Tabla 4 se observa que la concentración del catalizador es el parámetro más significativo en el rendimiento (valor P menor 0,05) y los otros parámetros influyen de manera poco significativa. Ver anexo K (figura K-1).

El parámetro estadístico R-cuadrado explica que el 78,68% de la variabilidad en el rendimiento de la ER, esto indica que aproximadamente el 79% de los datos experimentales son compatibles con los datos predichos por el modelo, con esto se puede estimar que aunque el R-cuadrado no es muy alto, el modelo se ajusta a los datos experimentales.

Tabla 4. Análisis de varianza para el rendimiento (g biodiesel/ g aceite)

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
A:Temp	8,53039	1	8,53039	0,56	0,4794
B:Conc cat	250,093	1	250,093	16,36	0,0049
C:Rel molar	11,348	1	11,348	0,74	0,4174
AA	0,158556	1	0,158556	0,01	0,9217
AB	31,8003	1	31,8003	2,08	0,1924
AC	9,92351	1	9,92351	0,65	0,4469

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
BB	45,0093	1	45,0093	2,94	0,1299
BC	28,539	1	28,539	1,87	0,2141
CC	16,6988	1	16,6988	1,09	0,3307
Total error	106,993	7	15,2847		

R-cuadrado = 78,68%

Error estándar de estimación = 3,90957

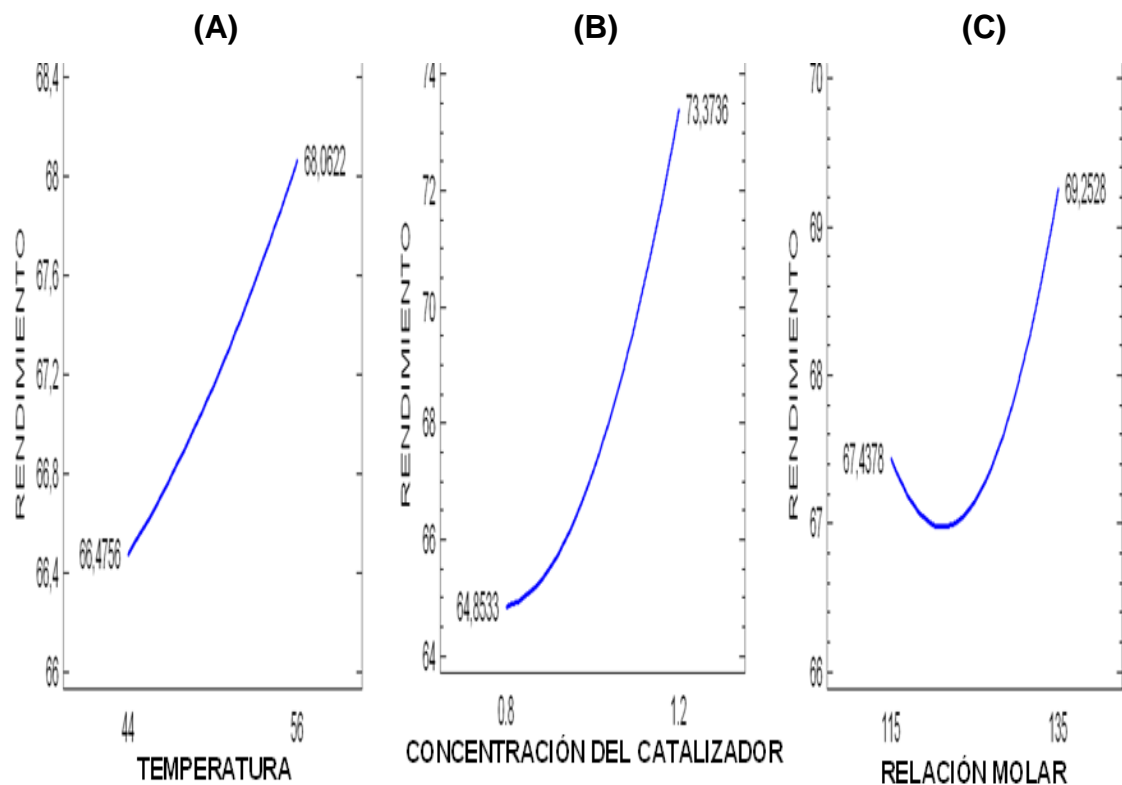
Para predecir el comportamiento del rendimiento de la ER con la variación de los factores que influyen en la reacción, usando los datos experimentales se aplicó un modelo con el cual se obtuvo un polinomio de segundo grado.

%Rendimiento

$$\begin{aligned}
 &= 187,371 - 0,8617 * T - 2,8854 * Rm + 124,164 * Cc \\
 &+ 0,0034 * T^2 + 0,0119 * Rm^2 + 45,1285 * Cc^2 \\
 &+ 0,1856 * T * Rm - 1,6615T * Cc - (0,9444 Rm * Cc)
 \end{aligned}$$

En la figura 5 (B) se puede observar que el rendimiento es favorecido principalmente por la concentración del catalizador, dado que el rendimiento varía considerablemente a altas concentraciones. En la figura 5 (A) y (C), se aprecia que la relación molar metanol:aceite y la temperatura favorecen el rendimiento pero de manera menos significativa, dado que variación este parámetro es relativamente despreciable (aproximadamente del 2%).

Figura 5. Estimación del rendimiento con respecto a la temperatura, relación molar y concentración de catalizador



3.4.2 Significancia estadística de la interacción de los factores de la ER sobre la pureza del biodiesel (FAME/g aceite). En la tabla 5 se puede observar que siete factores presentan un Valor P menor a 0,05, donde el parámetro más influyente es la concentración del catalizador, este valor se puede corroborar en el anexo K (figura K-2).

Tabla 5. Análisis de varianza para la pureza (FAME/ g aceite)

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
A:T	111,916	1	111,916	7,58	0,0113
B:Cc	15431,3	1	15431,3	1045,53	0,0000
C:Rm	149,346	1	149,346	10,12	0,0042

Factores	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	Valor F	Valor P
AA	110,596	1	110,596	7,49	0,0117
AB	0,021	1	0,021	0,00	0,9702
AC	698,281	1	698,281	47,31	0,0000
BB	0,630	1	0,630	0,04	0,8381
BC	124,657	1	124,657	8,45	0,0080
CC	240,112	1	240,112	16,27	0,0005
Total error	339,464	23	14,759		

R-cuadrado= 98,04 %

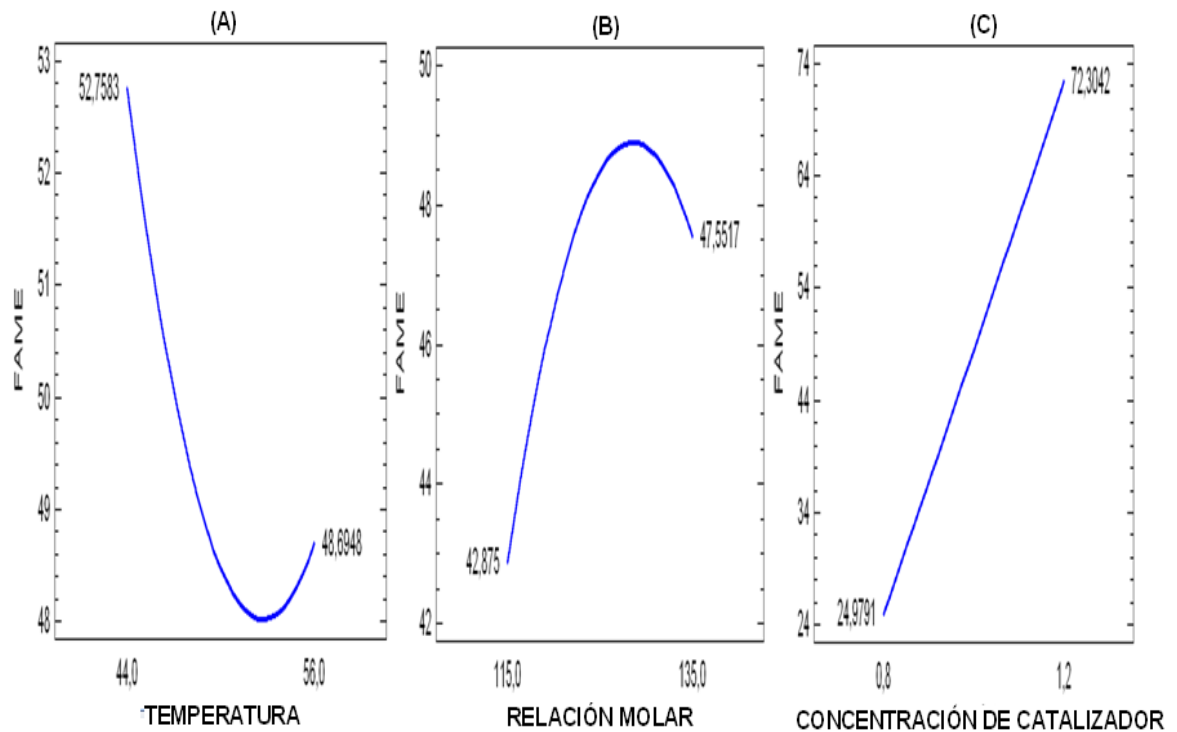
Error estándar de estimación = 3,84178

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo ajustado explica el 98,05% de la variabilidad en los datos del FAME, lo que se traduce en una compatibilidad del 98% aproximadamente de los datos experimentales con los datos predichos por el modelo aplicado. También se puede observar que el R-cuadrado aunque es muy alto, el modelo no se ajusta completamente, esto puede ser debido a que el polinomio que más se ajuste sea de un grado mayor.

El polinomio de segundo grado obtenido fue:

$$\begin{aligned}
 \%FAME = & -947,051 + 7,207 * T - 62,8425 * Cc + 12,5035 * Rm \\
 & + 0,0624 * T^2 - 0,0326 * Rm^2 + 4,1063 * Cc^2 \\
 & - 0,1101 T * Rm - 0,0302 T * Cc + (1,3956 Rm * Cc)
 \end{aligned}$$

Figura 6. Estimación del contenido de FAME con respecto a la temperatura, relación molar y concentración de catalizador



En la figura 6 (A) y (C), se puede observar que el contenido de FAME es favorecido principalmente debido a altas concentraciones de catalizador y a temperaturas bajas, además se puede apreciar en la figura 6 (B), que la relación molar metanol:aceite es la variable menos influyente, dado que el alcohol usado para la reacción se adicionó en exceso para asegurar conversión completa del aceite por lo que su variación no afectó significativamente el contenido de FAME. Aunque al excederse de su valor óptimo (126:1), el contenido FAME disminuye porque aumenta la formación de jabones.

3.5 PUNTO ÓPTIMO DE REACCIÓN OBTENIDO, EXPERIMENTAL Y AJUSTADO.

Para analizar los datos obtenidos de manera experimental la metodología de superficie de respuesta generó un modelo que se ajustó a los datos obtenidos experimentalmente.

Se optimizó el rendimiento de biodiesel y el contenido en FAME simultáneamente, obteniendo un punto óptimo:

Tabla 6. Condiciones óptimas de reacción, cuando se optimizan el rendimiento y el contenido FAME, simultáneamente.

Experimentalmente					Ajustado				
Condiciones			Resultados		Condiciones			Resultados	
Temp. (°C)	Conc. Catal.	Rel. molar	Rend. (%p/p)	FAME (%p/p)	Temp. (°C)	Conc. Catal.	Rel. molar	Rend. (%p/p)	FAME (%p/p)
44	1,2	135:1	71,99	90,36	40	1,34	126:1	82,76	100

En la tabla 6 observamos que el punto óptimo ajustado no coincide en todas las condiciones con el experimental, aunque los valores dados son cercanos. De esta manera se puede concluir que la metodología de superficie de respuesta generó un modelo que se ajusta aunque no de manera significativa a los datos obtenidos en la experimentación.

4. CONCLUSIONES

- La obtención de Biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas L.*, por transesterificación *in-situ* es un método viable a pesar de que el aceite tiene un alto contenido de acidez. Se obtuvieron rendimientos de 71,99% y 79,75% a temperaturas 44 y 50°C respectivamente y contenidos de FAME de aproximadamente el 90,36% y 87,25%, con lo que se podría considerar la posibilidad de que este método alternativo de transesterificación *in-situ* reduzca costos para la producción de biodiesel.
- Del biodiesel obtenido por transesterificación *in-situ* a partir de semillas de *Jatropha Curcas L.* se considera que los factores más influyentes en el contenido de FAME son la concentración del catalizador y la relación molar metanol:aceite de manera simultánea, dado que al aumentar la concentración de catalizador de 1,2% p/p a 1,34% p/p y disminuir la relación molar de metanol de 135:1 a 125:1 se obtienen contenidos de FAME de 90,36% y 87,25% respectivamente.
- La temperatura se ve afectada con la adición de hexano, ya que con este se observa un aumento en el rendimiento a temperaturas próximas a 44°C (temperaturas bajas).
- Experimentalmente se encontró que la muestra 9 y su respectiva replica (muestra 26) reportaron las mejores condiciones de operación para la obtención de biodiesel por transesterificación *in-situ*, con una Temp = 44°C, Concentración de catalizador = 1,2 %p/p, una Relación molar de metanol:aceite = 135:1 y una velocidad de agitación de 650 rpm durante 3 horas de reacción. Estas condiciones reportaron un rendimiento de 71,99% y un FAME de 90,36%.

5. RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas periódicas de acidez para el aceite de la semilla *Jatropha Curcas L*, y del biodiesel obtenido, además de caracterizar las muestras sin dejar mucho tiempo almacenado para que no se alteren por oxidación, hidrólisis o polimerización.
- Tener cuidado con la humedad durante cada una de las etapas del proceso de obtención de biodiesel, ya que esta favorece la formación de jabones en la transesterificación.
- Experimentar con un metóxido como catalizador alternativo sería una buena opción, debido a que puede absorber menos agua que el NaOH, por lo cual la transesterificación se podría ver menos afectada por la gelificación o formación de jabones.
- Pretratar previamente la materia prima con un catalizador ácido para esterificar los ácidos grasos libres antes del proceso de transesterificación con catalizador alcalino podría arrojar mejores resultados pero aumentaría los costos de producción.
- Una posible alternativa para mejorar los resultados sería la aplicación de agitación con ultrasonidos para favorecer la interacción de los reactivos con el aceite contenido en las semillas.
- Si se deseara obtener un biodiesel comercial sería necesario un procedimiento adicional como la destilación para poder obtener el biodiesel de manera pura, sin embargo esto representaría un aumento en el costo de producción.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] GUTIÉRREZ, Fernando. Ecopetrol, energía limpia para el futuro; En:<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Libro60anos/esp/presentacion.htm>. Consultado en agosto 2013.
- [2] COLBIO S.A., Colombiana De Biocombustibles S.A., Biodiesel. En: <http://www.colbio.com/biodiesel/>. Consultado en septiembre 2013
- [3] QUIMBAYO, Aida. El uso actual del cultivo de la *Jatropha curcas* L. en sistemas agroforestales y silvopastoriles y su potencia para contribuir al desarrollo social y económico de un cultivo en expansión mundial. En: Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA). 2010, p. 20-25.
- [4] SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides- Based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable Energy review. 2000. no.4, p. 111-133.
- [5] ROMERO, L., LEÓN, I., ANDRADE, J. Proyección de Demanda de Energía en Colombia. República de Colombia- Ministerio de Minas y Energía, upme- Unidad de Planeación Minero Energética. En: http://www.upme.gov.co/Docs/Energia/PROYECC_DEMANDA_ENERGIA_OCTUBRE_2010.pdf.
- [6] ATABANI, A., SILITONGA A., ANJUM, I., MAHILA, T., MASJUKI, H., MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. no 16, p. 2070-2093.
- [7] BALLESTEROS, Mercedes. Los Biocarburantes. Departamento de energía. Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas CIEMAT. En: <http://www.ciemat.es/portal.do?IDM=61&NM=2&identificador=326>. Consultado en septiembre 2013.

- [8] KASIM, FARIZUL, H., ADAM, P., HARVEY. Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. En: Chemical Engineering Journal. 2011. no. 171, p1373– 1378.
- [9] DENG, X., HAN, J., YIN, F. Net Energy, CO₂ Emission and Land-Based Cost-Benefit Analyses of *Jatropha* Biodiesel: A Case Study of the Panzhihua Region of Sichuan Province in China. En: Energies. 2012. no. 5, p. 2150-2164.
- [10] HOONG, S., TEONG, K., KAMARUDDIN, A., YUSSUP S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. En: Fuel. 2010. no. 89, p. 527-530.
- [11] YING, M., IDATY, T., GAHSZI. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. En: Renewable and Sustainable Energy Review. 2011. no. 15, p. 2240-2250.
- [12] MAKKAR, H., BECKER, K., SPORER, F. AND WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998. no. 45, p. 3152-3157.
- [13] FALASCA, S., ULBERICH, A. Potencialidad bioenergética sudamericana a partir de forestaciones con *Jatropha* sp. (*J. curcas*, *hieronymi* y *macrocarpa*). En: Revista Virtual REDESMA. 2008, p. 102-115.
- [14] BERCHMANS, H., HIRATA, S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. Seed oil with a high content of free fatty acids. En: BioresourceTechnology. 2008. no. 99, p.1716–21.
- [15] BARNWAL, B., SHARMA, M. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2005. no. 9, p 396-78.
- [16] CHITRA, P., VENKATACHALAM, P., SAMPATHRAJAN, A. Optimization of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. En: Energy for Sustainable Development. 2005. no.9, p.13-8.

- [17] SORIANO, J., VENDITTI, R., ARGYROPOULOS, D. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. En: Fuel. 2009. no. 88, p. 560-5.
- [18] PATIL, P., DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oil s. En: Fuel. 2009. no. 68, p. 1302-6.
- [19] SHUIT, S., LEE, K., KAMARUDDIN, A., YUSUP, S. Reactive extraction and in situ etherification of *Jatropha curcas L.* seeds for the production of biodiesel. En: Fuel. 2009. [short communication].
- [20] BARBOSA, Nadia. Producción de Biodiesel por Transesterificación *in situ* a Partir de Semillas de Higuierilla. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. 2012. p. 20-23
- [21] HAAS, M., SCOTT, K., MARMER, W., FOGLIA, T. In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. En: JAmOilChemSoc. 2011.no. 81, p. 83–9.
- [22] OLUSEGUN, D., OLAWALE, U. A Critical Review of *in-situ* Transesterification Process for Biodiesel Production. En: The Pacific Journal of Science and Technology. 2012. no. 13, p. 74-77.
- [23] MONTOYA, M., CARDONA, C., ORREGO, C., GUTIÉRREZ, L. Obtención de biodiesel por reacción extractiva. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. 2006. p. 105-107.
- [24] SUBHALAXMI, P., MADANKAR, C., PRAVAKAR, M., NAIK, S. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. En: Industrial Crops and Products. 2012. No. 43, p. 283-290.
- [25] HINCAPIÉ, G., MONDRAGÓN, F., LÓPEZ, D. Conventional and *In situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production. En: Fuel. 2011. no. 90, p. 1618-1623
- [26] GEORGOGIANNI, K., KONTOMINAS, M., POMONIS, P., AVLONITIS, D., GERGIS, V. Conventional and *In situ* transesterification of sunflower seed oil

- for the production of biodiesel. En: Fuel Processing Technology. 2008. no. 89, p. 503-509.
- [27] FOIDL, N., FOIDL, G., SANCHEZ, M., MITTELBEACH, M., AND HACKEL, S. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. En: Bioresource Technology. 1996. no. 58.77-82.
- [28] QUIMBAYO, Aida. El uso actual del cultivo de la *Jatropha curcas* L. en sistemas agroforestales y silvopastoriles y su potencia para contribuir al desarrollo social y económico de un cultivo en expansión mundial. En: Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA). 2010, p. 11-18.
- [29] ZHANG, F., NIU, B., WANG, Y., CHEN, F., WANG, S., XU, Y., JIANG, L., GAO, S., WU, J., TANG, L. AND JIA, Y. A novel betaine aldehyde dehydrogenase gene from *Jatropha curcas*, encoding an enzyme implicated in adaptation to environmental stress. En: Plant Science. 2008. no. 174, p. 510-518.
- [30] MARTIN, C., MOURE, A., MARTIN, G., CARRILLO, E., DOMINGUEZ, H., PARAJO, JC. Fractional characterization of *Jatropha*, *neem*, *morinda*, *trisperma*, *castor* and *candlenut* seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. En: Biomass and Bioenergy. 2010. no. 34.533–538.
- [31] Colombia. Departamento Nacional de Planeación (marzo 31 de 2008) CONPES. Consejo Nacional de Política Económica y Social. Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. Bogotá D.C. Ministerio de Minas y Energía. <http://www.minminas.gov.co/miminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Biocombustible/Conpes203510.pdf>.
- [32] ARDILA, J., LEÓN, A. Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuera y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina. Trabajo de grado de Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2010. p. 95.

- [33] KARTIKA, A., M, YANI., ARIONO, D., EVON, P., RIGAL, L. Biodiesel production from *Jatropha* seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. En: *Fuel*. 2013. no. 106, p. 111-117.
- [34] JALILIANOSRATI, H., SAIDINA, A., TALEBIAN, A., NOSHADI, I. Microwave assisted biodiesel production from *Jatropha curcas* L. seed by two-step *in-situ* process: Optimization using response surface methodology. En: *Bioresource Technology*. 2013. no. 136, p. 565-573.
- [35] PIQUERAS Víctor. Metodología de la superficie de respuesta. Universitat Politècnica de València. En: <http://victoryepes.blogs.upv.es/2013/05/09/que-es-la-metodologia-de-las-superficies-de-respuesta/> .Consultado en septiembre 2013.
- [36] CERVERÓ, J., COCA, J., LUQUE, S. Production of biodiesel from vegetable oils. En: *Grasas y Aceites*. 2008. no. 59, p. 76-83.
- [37] URIBE, Morayma. Simulación de una Planta Piloto para la Producción de Biodiesel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la ESIQUE. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Instituto Politécnico Nacional. 2010. p. 15-30.
- [38] AVELLANEDA, Fredy. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Taragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament d'Enginyeria Química. 2010. p. 22-120.
- [39] DIVAKARA, B., UPADHAYAYA, H., LAXMIPAHTIGOWDA, C. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L. a review. En: *Applied Energy*. 2010. no. 87, p. 732-42.
- [40] RODRIGUEZ, C., LAFARGUE, F., SOTOLONGO, J., RODRIGUEZ, A., CHITUE, J. Determinación de las Propiedades Físicas y Carga Crítica del Aceite Vegetal *Jatropha Curcas* L. En: *Ingeniería Mecánica*. 2012. no. 15, p. 171-177

[41] MEHER I., CHURAMANI C., ARIF M., AHMED Z., NAIK S., Jatropha curcas as a renewable source for bio-fuels- A review. En: Renewable and Sustainable EnergyReviews. 2013. no. 26, p. 397-407.

BIBLIOGRAFÍA

ARDILA, J., LEÓN, A. Caracterización del biodiesel producido a partir de aceite de higuera y evaluación de las variables de proceso sobre el porcentaje de glicerina. Trabajo de grado de Ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2010. p. 95.

ATABANI, A., SILITONGA A., ANJUM, I., MAHILA, T., MASJUKI, H., MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2012. no 16, p. 2070-2093.

AVELLANEDA, Fredy. Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Taragona: Universitat Rovira i Virgili. Departament d'Enginyeria Química. 2010. p. 22-120.

BALLESTEROS, Mercedes. Los Biocarburantes. Departamento de energía. Centro de investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas CIEMAT. En: <http://www.ciemat.es/portal.do?IDM=61&NM=2&identificador=326>. Consultado en septiembre 2013.

BARBOSA, Nadia. Producción de Biodiesel por Transesterificación *IN SITU* a Partir de Semillas de Higuera. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. 2012. p. 20-23

BARNWAL, B., SHARMA, M. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews.2005. no. 9, p 396-78.

BERCHMANS, H., HIRATA, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. Seed oil with a high content of free fatty acids. En:BioresourceTechnology.2008. no. 99, p.1716–21.

CERVERÓ, J., COCA, J., LUQUE, S. Production of biodiesel from vegetable oils. En: Grasas y Aceites. 2008. no. 59, p. 76-83.

CHITRA, P., VENKATACHALAM, P., SAMPATHRAJAN, A. Optimization of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalyzed transesterification of Jatropha curcas oil. En: Energy for Sustainable Development. 2005. no.9, p.13-8.

COLBIO, Colombiana De Biocombustibles S.A., Biodiesel. En: <http://www.colbio.com/biodiesel/>. Consultado en septiembre 2013

Colombia. Departamento Nacional de Planeación (marzo 31 de 2008) CONPES. Consejo Nacional de Política Económica y Social. Lineamientos de política para promover la producción sostenible de biocombustibles en Colombia. Bogotá D.C. Ministerio de Minas y Energía.

Disponible en:
<http://www.minminas.gov.co/miminas/downloads/UserFiles/File/hidrocarburos/Biocombustible/Conpes203510.pdf>.

DENG, X., HAN, J., YIN, F. Net Energy, CO₂ Emission and Land-Based Cost-Benefit Analyses of Jatropha Biodiesel: A Case Study of the Panzhihua Region of Sichuan Province in China. En: Energies. 2012. no. 5, p. 2150-2164.

DIVAKARA, B., UPADHAYAYA, H., LAXMIPAHTIGOWDA, C. Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L. a review. En: *Applied Energy*. 2010. no. 87, p. 732-42.

FALASCA, S., ULBERICH, A. Potencialidad bioenergética sudamericana a partir de forestaciones con *Jatropha* sp. (*J. curcas*, *hieronymi* y *macrocarpa*). En: *Revista Virtual REDESMA*. 2008, p. 102-115.

FOIDL, N., FOIDL, G., SANCHEZ, M., MITTELBEACH, M., AND HACKEL, S. *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. En: *Bioresource Technology*. 1996. no. 58. 77-82.

GEORGOGIANNI, K., KONTOMINAS, M., POMONIS, P., AVLONITIS, D., GERGIS, V. Conventional and *In situ* transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. En: *Fuel Processing Technology*. 2008. no. 89, p. 503-509.

GUTIÉRREZ, Fernando. *Ecopetrol, energía limpia para el futuro*; En: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Libro60anos/esp/presentacion.htm>. Consultado en agosto 2013

HAAS, M., SCOTT, K., MARMER, W., FOGLIA, T. *In situ* alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. En: *JAmOilChemSoc*. 2011. no. 81, p. 83–9.

HINCAPIÉ, G., MONDRAGÓN, F., LÓPEZ, D. Conventional and *In situ* transesterification of castor seed oil for biodiesel production. En: *Fuel*. 2011. no. 90, p. 1618-1623

HOONG, S., TEONG, K., KAMARUDDIN, A., YUSSUP S. Reactive extraction and in situ esterification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. En: Fuel. 2010. no. 89, p. 527-530.

JALILIANOSRATI, H., SAIDINA, A., TALEBIAN, A., NOSHADI, I. Microwave assisted biodiesel production from *Jatropha curcas* L. seed by two-step *in-situ* process: Optimization using response surface methodology. En: Bioresource Technology. 2013. no. 136, p. 565-573.

KARTIKA, A., M, YANI., ARIONO, D., EVON, P., RIGAL, L. Biodiesel production from *Jatropha* seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. En: Fuel. 2013. no. 106, p. 111-117.

KASIM, FARIZUL, H., ADAM, P., HARVEY. Influence of various parameters on reactive extraction of *Jatropha curcas* L. for biodiesel production. En: Chemical Engineering Journal. 2011. no. 171, p. 1373– 1378.

MAKKAR, H., BECKER, K., SPORER, F. AND WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. En: Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1998. no. 45, p. 3152-3157.

MARTIN, C., MOURE, A., MARTIN, G., CARRILLO, E., DOMINGUEZ, H., PARAJO, JC. Fractional characterization of *Jatropha*, *Neem*, *Moringa*, *Trisperma*, *Castor* and *Candlenut* seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba. En: Biomass and Bioenergy. 2010. no. 34. 533–538.

MEHER I., CHURAMANI C., ARIF M., AHMED Z., NAIK S., *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels- A review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. no. 26, p. 397-407.

MONTOYA, M., CARDONA, C., ORREGO, C., GUTIÉRREZ, L. Obtención de biodiesel por reacción extractiva. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. 2006. p. 105-107.

OLUSEGUN, D., OLAWALE, U. A Critical Review of *in-situ* Transesterification Process for Biodiesel Production. En: The Pacific Journal of Science and Technology. 2012. no. 13, p. 74-77.

PATIL, P., DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oil s. En: Fuel. 2009. no. 68, p. 1302-6.

PIQUERAS Victor. Metodología de la superficie de respuesta. Universitat Politècnica de València. En: <http://victoryepes.blogs.upv.es/2013/05/09/que-es-la-metodologia-de-las-superficies-de-respuesta/> .Consultado en septiembre 2013.

QUIMBAYO, Aida. El uso actual del cultivo de la *Jatropha curcas* L. en sistemas agroforestales y silvopastoriles y su potencia para contribuir al desarrollo social y económico de un cultivo en expansión mundial. En: Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA). 2010, p. 20-25.

QUIMBAYO, Aida. El uso actual del cultivo de la *Jatropha curcas* L. en sistemas agroforestales y silvopastoriles y su potencia para contribuir al desarrollo social y económico de un cultivo en expansión mundial. En: Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (CORPOICA). 2010, p. 11-18.

RODRIGUEZ, C., LAFARGUE, F., SOTOLONGO, J., RODRIGUEZ, A., CHITUE, J. Determinación de las Propiedades Físicas y Carga Crítica del Aceite Vegetal *Jatropha Curcas* L. En: Ingeniería Mecánica. 2012. no. 15, p. 171-177

ROMERO, L., LEÓN, I., ANDRADE, J. Proyección de Demanda de Energía en Colombia. República de Colombia- Ministerio de Minas y Energía, upme- Unidad de Planeación Minero Energética. En: http://www.upme.gov.co/Docs/Energia/PROYECC_DEMANDA_ENERGIA_OCTUBRE_2010.pdf.

SHUIT, S., LEE, K., KAMARUDDIN, A., YUSUP, S. Reactive extraction and in situ etherification of *Jatropha curcas* L. seeds for the production of biodiesel. En: Fuel. 2009. [short communication].

SORIANO, J., VENDITTI, R., ARGYROPOULOS, D. Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. En: Fuel. 2009. no. 88, p. 560-5.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglycerides- Based Diesel Fuels. Renewable and Sustainable Energy review. 2000. no.4, p. 111-133.

SUBHALAXMI, P., MADANKAR, C., PRAVAKAR, M., NAIK, S. Optimization of reactive extraction of castor seed to produce biodiesel using response surface methodology. En: Industrial Crops and Products. 2012. No. 43, p. 283-290.

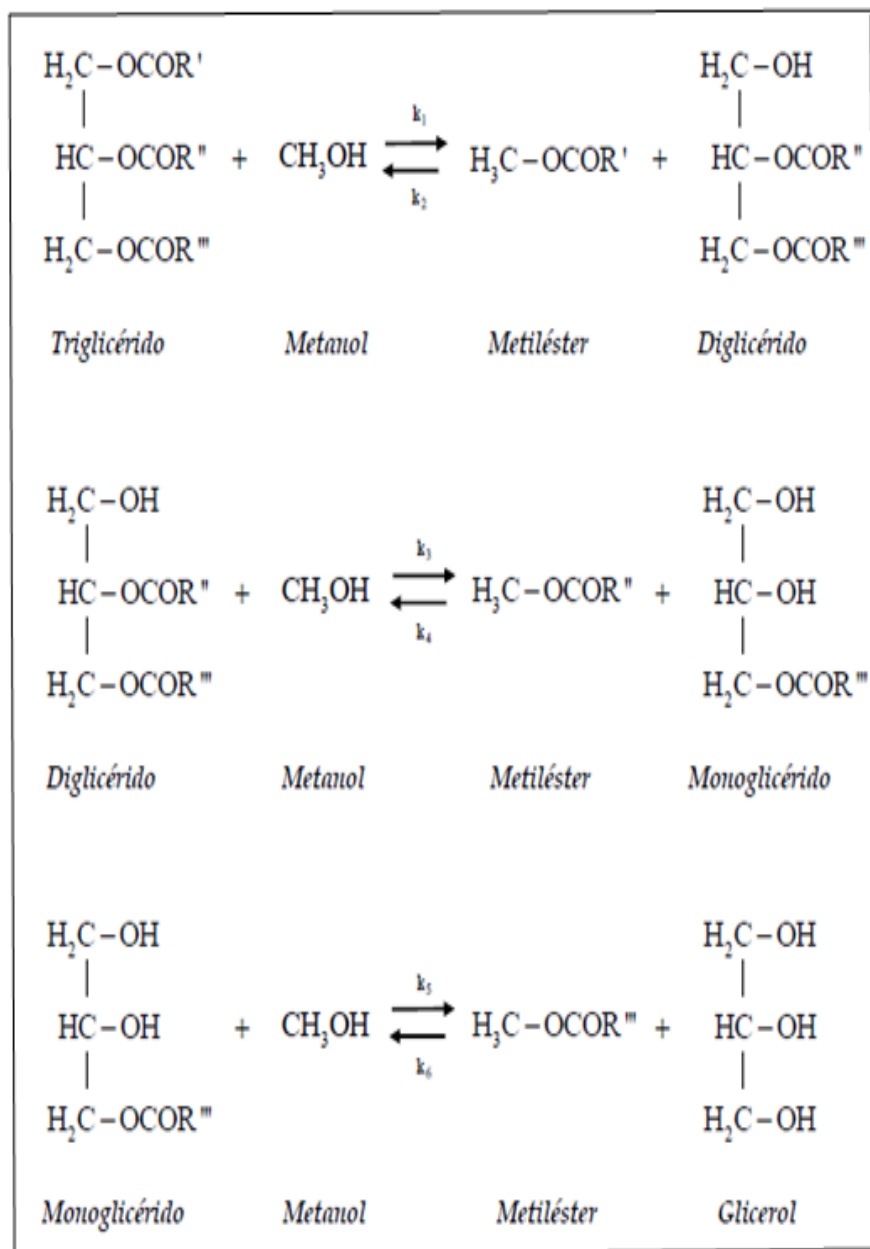
URIBE, Morayma. Simulación de una Planta Piloto para la Producción de Biodiesel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la ESIQUE. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico. Instituto Politécnico Nacional. 2010. p. 15-30.

YING, M., IDATY, T., GAHSZI.A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil.En: Renewable and Sustainable Energy Review. 2011. no. 15, p. 2240-2250.

ZHANG, F., NIU, B., WANG, Y., CHEN, F., WANG, S., XU, Y., JIANG, L., GAO, S., WU, J., TANG, L. AND JIA, Y. A novel betaine aldehydedehydrogenase gene from *Jatropha curcas*, encoding an enzyme implicated in adaptation to environmental stress. En: Plant Science. 2008. no. 174, p. 510-518.

ANEXOS

ANEXO A. Etapas de reacción de transesterificación.



Fuente: Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L. a review. DIVAKARA, B., UPADHAYAYA, H., LAXMIPAHTIGOWDA, C.

**ANEXO B. Propiedades de los aceites crudos de Palma, Soya, Colza y
*Jatropha Curcas L.***

PROPIEDAD	Aceite de Palma	Aceite de Soya	Aceite de Colza	Aceite de J. Curcas
Densidad a 15°C (Kg/m³)	918	897	903	900
Viscosidad a 40°C (mm²/s)	39.6	32,40	39	33,89
Punto de Nube (°C)	-	-	-	4
Número de Cetano	42.0	-	35,9	58,5
Punto de ignición (°C)	267	234	200	172

Fuente: Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. AVELLANEDA F. Determinación de las Propiedades Físicas y Carga Crítica del Aceite Vegetal *Jatropha Curcas L.* RODRIGUEZ C., LAFARGUE F., SOTOLONGO J., RODRIGUEZ A., CHITUE J. *Jatropha curcas* as a renewable source for bio-fuels- A review. MEHER I., CHURAMANI C., ARIF M., AHMED Z., NAIK S.

ANEXO C. Composición de los ácidos grasos del aceite de Jatropha.

ÁCIDO GRASO	COMPOSICIÓN [%p/p]
Ácido araquídico	0.25
Ácido Behénico	0.06
Ácido Esteárico	7.84
Ácido Gadoleico	0.07
Ácido Linoleico	28.90
Ácido Linolénico	0.24
Ácido Margárico	0.12
Ácido Margaroleico	0.06
Ácido Mirístico	0.06
Ácido Oleico	47.66
Ácido Palmítico	14.24
Ácido Palmitoleico	0.95

Fuente: Potencialidad bioenergética sudamericana a partir de forestaciones con *Jatropha* sp. (*J. curcas*, *hieronymi* y *macrocarpa*). FALASCA, S., ULBERICH, A.

**ANEXO D. Especificaciones estándar del comité europeo de normalización
EN-14214 para el combustible biodiesel.**

PROPIEDAD	NORMAS DE ENSAYO	LÍMITES	UNIDADES
Contenido de éster	EN 14103	96,5 min	% (mol/mol)
Densidad, 15°C	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860-900	Kg/m ³
Viscosidad cinemática, 40°C	EN ISO 3104 ISO 3105	3,5-5,0	
Punto de inflamación	EN ISO 3679	120 min	°C
Contenido de azufre	EN ISO 20846 EN ISO 20884	10,0 max	mg/kg
Residuo carbonoso	EN ISO 10370	0,30 max	% (mol/mol)
Índice de cetano	EN ISO 5165	51 min	
Contenido de agua	EN ISO 12973	500 max	mg/kg
Contaminación total	EN 12662	24 max	mg/kg
Corrosión en lámina de cobre (3 h, 50°C)	EN ISO 2160	1	Grado de corrosión
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	EN 14112	6,0 min	h
Valor ácido	EN 14104	0,50 max	mg KOH/g
Índice de yodo	EN 14111	120 max	g yodo/100g
MetilésterLinoléico	EN 14103	12,0 max	%(mol/mol)
Metil-éster insaturado	EN 14103	1 max	%(mol/mol)
Contenido de metanol	EN 14110	0,20 max	%(mol/mol)
Contenido de Monoglicéridos	EN 14105	0,80 max	%(mol/mol)
Contenido de Diglicéridos	EN 14105	0,20 max	%(mol/mol)
Contenido de Triglicéridos	EN 14105	0,20 max	%(mol/mol)
Glicerina libre	EN 14105 EN 14106	0,20 max	%(mol/mol)
Glicerina total	EN 14105	0,25 max	%(mol/mol)
Metales grupo I (Na, K)	EN 14108 EN 14109	5,0 max	mg/kg
Metales grupo II (Ca, Mg)	EN 14538	5,0 max	mg/kg
Contenido de fósforo	EN 14107	10,0 max	mg/kg

Fuente: Producción de Biodiesel por transesterificación *in-situ* a Partir de semillas de Higuera. BARBOSA N.

ANEXO E. Diseño de experimentos (superficie de respuesta con diseño central compuesto)

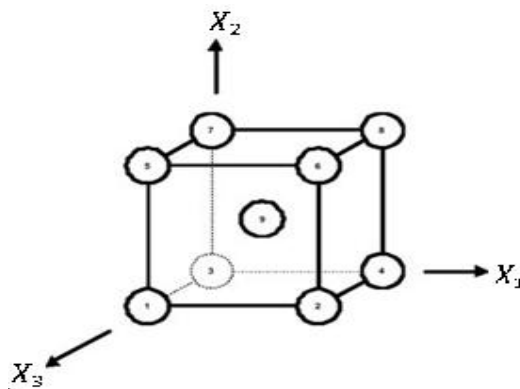
Se empieza con un diseño factorial completo 2^k y un conjunto de puntos axiales, donde cada factor es seleccionado en sus niveles mayores o menores (hacia una distancia $\pm\alpha$ del centro del diseño) y otros factores en su nivel central, para lo cual el número de puntos de diseño necesitados (N) son: $N = 2^k + 2k + C_o$, donde k= Número de factores y C_o = Número de puntos centrales o estrellas.

El valor preciso de α depende del número de factores y está dado por la relación:

$$\alpha = \pm 2^{k/4}$$

Para el diseño central compuesto con tres factores se tiene:

Figura E-1. Diseño central compuesto con tres factores



Donde x_1, x_2, x_3 corresponden a los tres factores: temperatura, concentración del catalizador y relación molar metanol:aceite; y los puntos centrales o estrellas se encuentran en cada uno de los extremos de los ejes o factores, para lo que corresponde:

$$N = 2^3 + 2 * 3 + 3 = 17$$

$$\alpha = \pm 2^{3 \cdot 4} \cong 1,68818$$

De este modo se obtiene un diseño con 17 experimentos.

Tabla E-1. Diseño Experimental con replicas.

No	Temperatura (°C)	Concentración Catalizador %p/p	Relación Molar metanol:aceite
1	44	1,2	115:1
2	50	1	142:1
3	56	1,2	135:1
4	56	0,8	135:1
5	56	0,8	115:1
6	50	1,34	125:1
7	50	1	125:1
8	50	1	125:1
9	44	1,2	135:1
10	44	0,8	115:1
11	40	1	125:1
12	50	1	108:1
13	50	1	125:1
14	44	0,8	135:1
15	60	1	125:1
16	56	1,2	115:1
17	50	0,66	125:1
18	44	1,2	115:1
19	50	1	142:1
20	56	1,2	135:1
21	56	0,8	135:1
22	56	0,8	115:1
23	50	1,34	125:1
24	50	1	125:1
25	50	1	125:1
26	44	1,2	135:1
27	44	0,8	115:1
28	40	1	125:1
29	50	1	108:1
30	50	1	125:1

No	Temperatura (°C)	Concentración Catalizador %p/p	Relación Molar metanol:aceite
31	44	0,8	135:1
32	60	1	125:1
33	56	1,2	115:1
34	50	0,66	125:1

ANEXO F. Índice de acidez de las muestras de biodiesel obtenidas en la transesterificación *in-situ*.

Se pesó y se diluyó el biodiesel en un solvente orgánico (2-propanol al 99.8% de pureza), luego se tituló con una solución de KOH en etanol estandarizada. El índice fue medido bajo la norma En 14104, la cual estipula un máximo de 0,5 mg de KOH/gramos de muestra y fue hecha a las dos pruebas con mayor contenido de FAME.

Se debe tener en cuenta que este parámetro indica la cantidad de KOH que se necesita para neutralizar los ácidos grasos libres (AGL) y los ácidos minerales presentes en un gramo de biodiesel (mg KOH/g muestra).

ANEXO G. Rendimiento y pureza del biodiesel obtenido

Los parámetros de análisis de biodiesel más importantes son el rendimiento y la pureza (contenido de FAME) [25].

- **RENDIMIENTO**

El rendimiento del biodiesel se representa como los gramos de biodiesel obtenidos por gramos de aceite usado para la transesterificación.

- **PUREZA**

La pureza se representa como la cantidad de FAME que hay por gramo de biodiesel obtenido, el contenido de metil-ésteres fue analizado a todas las muestras y algunas de las muestras preliminares. Este análisis fue realizado por CG basado en la norma estándar europea EN-14103.

ANEXO H. Condiciones Cromatográficas

- **EQUIPO:** Cromatógrafo Agilent 7890A con detector FID y autoinyector Agilent 64513A.

- **GAS PORTADOR:** Hidrógeno, H₂, 99,999%

- **GAS AUXILIAR (make up):** Nitrógeno, N₂, 99,999%

- **INYECTOR:**
 - ❖ **Temperatura:** 250 °C
 - ❖ **Modo de inyección:** Splitless
 - ❖ **Relación Split:** 10
 - ❖ **Modo de control de flujo:** Velocidad lineal
 - ❖ **Presión:** 13,45 psi
 - ❖ **Flujo total:** 14 ml/min
 - ❖ **Flujo de purga septum:** 3 ml/min

- **HORNO:** 50°C inicialmente, aumenta 15°C/min hasta 132°C y luego 5°C/min hasta 250°C.

➤ **COLUMNA:**

- ❖ **Longitud:** 60 cm
- ❖ **Diámetro interno:** 0.25 mm
- ❖ **Espesor de película:** 0,20 micrómetros
- ❖ **Flujo:** 1ml/min

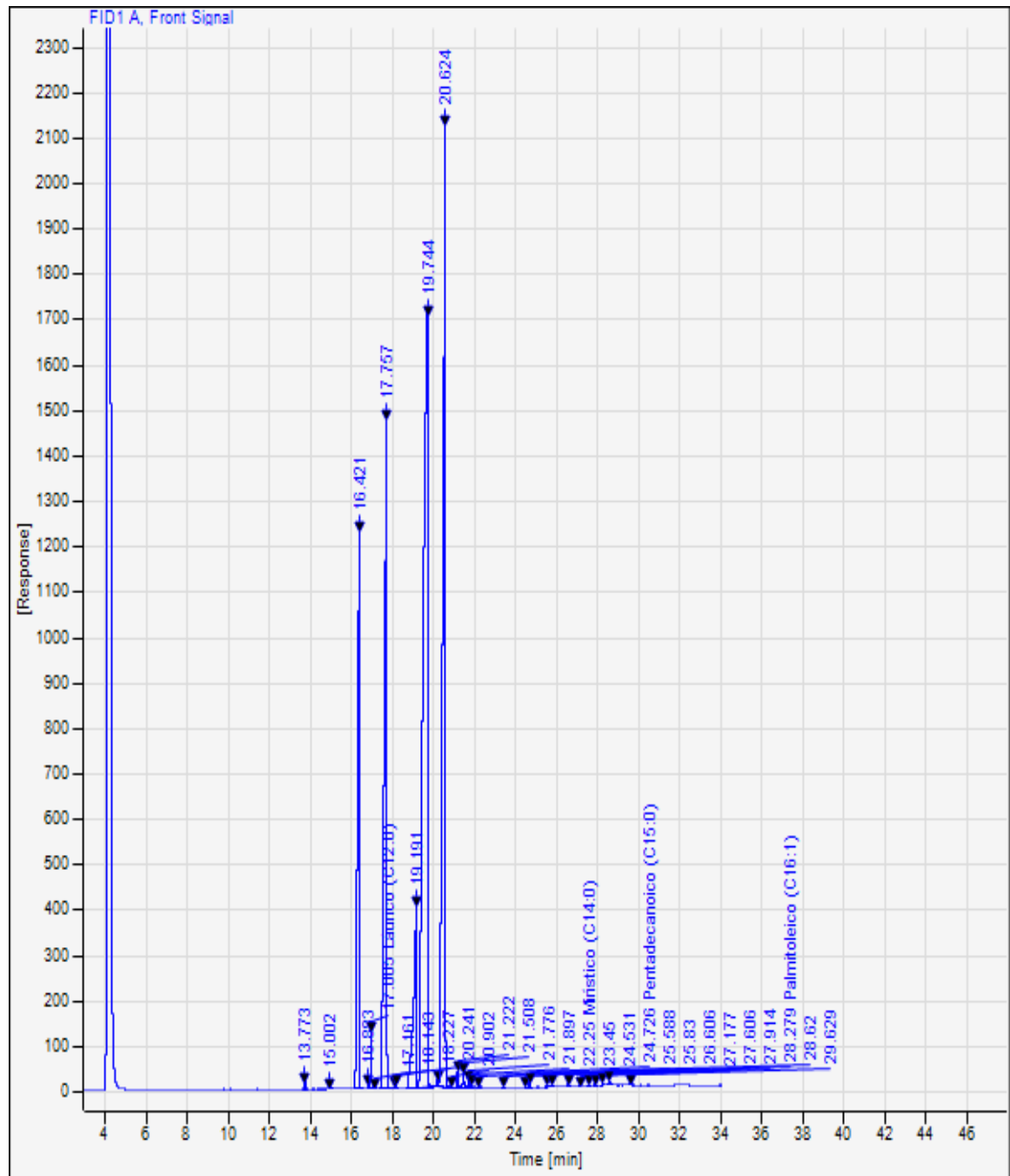
➤ **DETECTOR: FID (Ionización en llama)**

- ❖ **Temperatura:** 250 °C
- ❖ **Flujo H_2 :** 30 ml/min
- ❖ **Flujo N_2 :** 25 ml/min
- ❖ **Fuente de la señal(signal source):** 20 Hz/0,1 min

➤ **AUTOTINYECTOR:**

- ❖ **Volumen de inyección:** 1 microlitro
- ❖ **Número de prelavados y lavados con solvente:** 4 y 4
- ❖ **Número de lavados con muestras:** 2
- ❖ **Pumps de la muestra:** 6
- ❖ **Tiempo total:** 34,067 min

ANEXO I. Cromatografía de la muestra 6 . Temp=50°C, Relación molar metanol:aceite = 125:1 , y Concentración de catalizador = 1,34% p/p.



ANEXO J. Obtención del contenido de metil-ésteres – EN 14103

En la tabla A.10-1. Se muestra el contenido de metil-ésteres de la muestra 9 y la muestra 6. Los datos fueron obtenidos del análisis cromatográfico y regidos por la norma EN-14103. El contenido de éster (C) es estimado mediante la fórmula:

$$C = \frac{(A - A_{EI})}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100$$

Donde:

ΣA = El área total de los picos

A_{EI} = El área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico

C_{EI} = Concentración de la disolución de heptadecanoato metílico (mg/L)

V_{EI} = Volumen de la disolución de heptadecanoato metílico en ml

m = Masa de la muestra en miligramos.

Muestra 6			Muestra 9		
Muestra [mg]	244		Muestra [mg]	242,5	
Vol [ml]	5		Vol [ml]	5	
Patrón 1 [mg/ml]	9,946		Patrón 1 [mg/ml]	9,946	
Esteres	Área	tiempo RT [min]	Esteres	Área	tiempo RT [min]
Metil- heptadecanoato	12512,8262	17,757	Metil- heptadecanoato	12827,168	17,749
Metil oleato	24795,0469	19,744	Metil oleato	25921,9707	19,735
Metilinooleato	18917,0664	20,624	Metilinooleato	19571,9063	20,622
Metil palmitato	7722,7886	16,421	Metil palmitato	7946,3916	16,416
Metil estearato	3816,3726	19,191	Metil estearato	4011,7874	19,18
Metilinoleanato	427,3023	17,005	Metilinoleanato	433,974	17,001
otros	239,42	21,21	otros	240,5536	21,21

Total	68430,8243
Resultados	
%FAME	91,0803803
%oleico	40,8431052

Total	70953,7516
resultados	
%FAME	92,92888609
%oleico	44,59572384

ANEXO K. Efectos de la temperatura, concentración de catalizador, relación molar y la interacción entre ellos con respecto a las variables de respuestas (rendimiento, contenido FAME).

Figura K-1. Efectos de la temperatura, concentración de catalizador, relación molar e interacción entre ellos sobre el rendimiento.

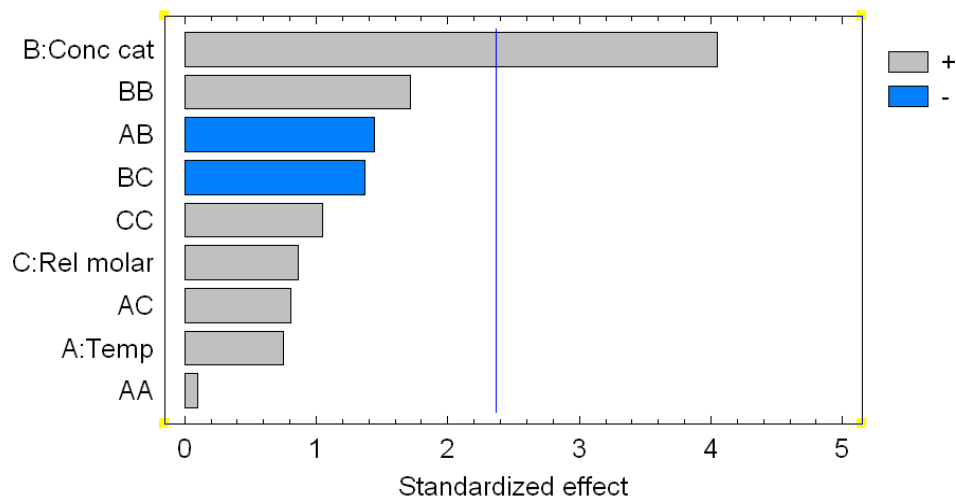
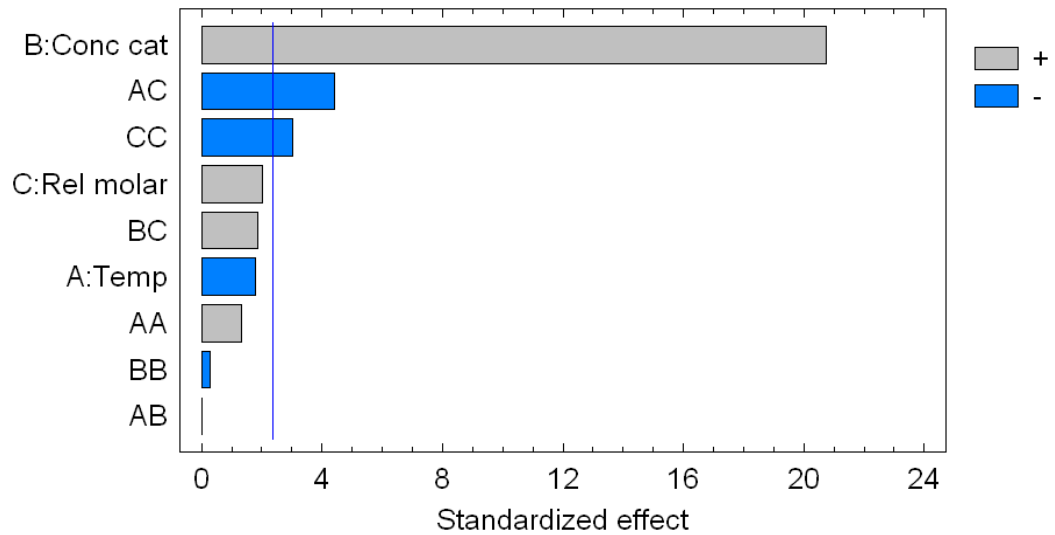


Figura K-2. Efectos de la temperatura, concentración de catalizador, relación molar e interacción entre ellos sobre el contenido FAME



ANEXO L. Reactivos, materiales y equipos usados en la investigación.

- **REACTIVOS**

Semillas de *Jatropha curcas L.*, aportadas por COLBIO S.A.

Metanol anhidro (99,9%, Merck)

Hexano`s (60-66%, Merck)

Etanol (99,9%, Merck)

Agua acidulada (0,01% p/p)

Metilheptadecanoato (95%,aldrich)

Heptano (99,3%, Merck)

Pellets NaOH, (99%, Merck)

Pellets KOH, (85%, Merck)

- **MATERIALES Y EQUIPOS**

Balones de 250ml

Plancha de calentamiento y agitación Scott-Instruments

Enfriadores con serpentín

Balanza analítica Shimadzu ATY224

Embudo Buchner

Kitasato de 100ml

RotoevaporadorBuchi R-200, BuchiVaccumController V-800, Heating Bath B-490

Embudo de decantación 100ml

Estufa memmertGmbHmodel 100800

Bomba de vacío BOECO Germany R-400

Cromatógrafo de Gases