



INSTITUTO TECNOLOGIO DE TUXTLA GUTIERREZ

RESIDENCIA PROFESIONAL

INGENIERIA BIOQUIMICA

**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD DE LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DEL
ACEITE DE LA SEMILLA DE HIGUERILLA
(*Ricinus communis* L.).**

PRESENTA:

BECKER WILDER LAPARRA RUIZ

ASESOR: DR. ARNULFO ROSALES QUINTERO

REVISORES: DR. ROCIO MEZA GORDILLO

DRA. FEDERICO ANTONIO GUTIERREZ MICELI

DICIEMBRE 2012

TABLA DE CONTENIDO

Contenido

ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABLAS	6
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	7
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES.....	9
2.1 Biodiésel.....	9
2.2 Higuera (<i>Ricinus communis L.</i>)	10
2.2.1 Clasificación	10
2.2.2 Propiedades y características.....	11
2.2.3 El aceite de ricino	13
2.2.4 Requerimiento de agua.....	14
2.2.5 Subproductos y coproductos de su utilización para biocombustible	14
2.3 Viscosidad del aceite	14
2.4 Producción mundial de biodiesel	15
2.5 Producción nacional de biodiesel.....	16
2.5.1 Potencial Productivo Nacional de Especies de Interés Bioenergético	17
2.6 Materias primas para producción de biodiesel	18
2.6.1 Aceites vegetales	18
2.6.2 Grasas animales.....	19
2.7 Etapas de producción de biodiesel	20
2.7.1 Transesterificación	20
2.7.2 Catálisis homogénea.....	22
2.7.3 Transesterificación enzimática.....	23
2.8 Factores que afectan el proceso de transesterificación.....	23

2.8.1	Temperatura de reacción	23
2.8.2	Relación molar alcohol: aceite vegetal.....	24
2.8.3	Tipo de alcohol	24
2.8.4	Tipo de catalizador	24
2.8.5	Concentración del catalizador.....	24
2.8.6	Tiempo de reacción	25
2.8.7	Intensidad de mezclado	25
2.8	Normatividad del biodiesel.....	25
CAPÍTULO 3 JUSTIFICACIÓN		28
CAPÍTULO 4 OBJETIVOS		29
4.1	Objetivo general.....	29
4.2	Objetivo específico.....	29
CAPÍTULO 5 MATERIALES Y MÉTODOS		30
5.1	Materia prima.....	30
5.1.1	Obtención del aceite	30
5.2	Caracterización fisicoquímica del aceite de Higuierilla.....	34
5.2.1	Densidad (NMX-F-075-1987)	34
5.2.2	Índice de refracción (NMX-F-074-S-1981).....	35
5.2.3	Viscosidad.....	35
5.2.4	Índice de acidez (NMX-F-101-1987).....	36
5.2.5	Índice de saponificación (NMX-F-174-S-1981).....	37
5.2.6	Masa molecular promedio	38
5.2.7	Índice de yodo (NMX-F-152-S-1981)	38
5.2.8	Estabilidad oxidativa	38
5.2.9	Humedad.....	39
5.3	Transesterificación con KOH	39

5.3.1 Diseño experimental.....	40
5.4 Determinaciones al biodiesel.....	42
5.4.1 Acidez (NMX-F-101-1987).....	42
5.4.2 Densidad	43
5.4.3 Viscosidad.....	43
5.4.4 Humedad.....	43
5.4.5 Estabilidad oxidativa	44
CAPÍTULO 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
6.1 Caracterización fisicoquímica del aceite de higuera.....	45
6.2 Transesterificación	47
6.3 Propiedades del biodiesel de higuera	50
6.4 Viscosidad de las mezclas biodiesel-diesel	51
CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES	53
CAPÍTULO 8 REFERENCIAS.....	54
CAPITULO 9 ANEXOS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Página
Figura 2.1 Planta de Higuierilla (<i>Ricinus communis</i> L.)	10
Figura 2.2 a) Racimo de frutos de higuierilla, b) semilla a detalle	12
Figura 2.3 a) Frutas secas de higuierilla, b) semillas de higuierilla.....	13
Figura 2.4 Producción actual y capacidad de producción de biodiesel en el periodo 2002- 2008.....	16
Figura 2.5 Áreas identificadas para la producción de biomasa para bioenergéticos.....	18
Figura 2.6 Reacciones reversibles consecutivas.....	21
Figura 2.7 Transesterificación con metanol y catalizador (KOH).....	22
Figura 5.1 Equipo para la recepción de la semilla.....	30
Figura 5.2 Equipo de almacenado de semillas limpias	31
Figura 5.3 Prensa hidráulica	31
Figura 5.4 bomba y tuberías	32
Figura 5.5 filtro prensa	32
Figura 5.6 Aceite envasado	33
Figura 5.7 Pasta o residuo de la extracción del aceite	33
Figura 6.1 Muestras de biodiesel	47
Figura 6.2 Disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción	49
Figura 6.3 Mezclas de biodiesel: diesel	51
Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del B100 y sus mezclas con Diesel.....	52
Figura 9.1 Karl Fischer modelo 756 coulometer, 782 stirrer	60
Figura 9.2 Sanbinger Viscometer modelo SVM300 marca Anton Paar	60
Figura 9.3 Density Meter modelo DMA 4500M marca Anton Paar.	61

Figura 9.4 Rancimat modelo 743 marca Metrohm.	61
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Página
Tabla 2.1 Los principales beneficios de los biocombustibles	9
Tabla 2.2 Composición química promedio de la semilla de higuera.	13
Tabla 2.3 Composición promedio del aceite de ricino.....	14
Tabla 2.4 Perfil de ácidos grasos de grasa de cerdo y res	20
Tabla 2.5 comparación de las normas EN 14214-03 y A.S.T.M D 6751.....	26
Tabla 5.1 Factores y niveles del diseño experimental.	40
Tabla 5.2 Diseño experimental de arreglo ortogonal (L9) para la transesterificación.....	41
Tabla 6.1 Caracterización fisicoquímica del aceite de higuera	45
Tabla 6.2 Promedios de viscosidades por bloque.....	47
Tabla 6.2 Viscosidades de la transesterificación por bloques	48
Tabla 6.3 Propiedades del biodiesel.....	50
Tabla 6.4 Regresiones lineales para la viscosidad en función de temperatura.....	53
Tabla 9.1 Cantidades utilizadas en la transesterificación	58
Tabla 9.2 Viscosidades durante el mezclado de la reacción	59
Tabla 9.3 viscosidades de mezclas biodiesel-diesel	59

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el mundo se está enfrentando a situaciones que requieren decisiones globales y que de alguna manera marcarán el futuro. Por la globalización, cualquier decisión en una región del globo afectará a todo el mundo. Una serie de problemas como: la pobreza no resuelta, la alimentación, la agricultura y la seguridad alimentaria, el cambio climático, etc.

El biocombustible apareció como una solución para varios de estos problemas, especialmente para la reducción de gases de efecto invernadero, para el desarrollo de las economías agrícolas regionales y para la independencia de la economía en base a combustibles fósiles (Ganduglia *et al*, 2009).

Estos biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano a partir de materias producidas recientemente por seres vivos, a las cuales se les denomina “biomasa”. Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, y su finalidad última es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Debido a los avances en la tecnología, esta clasificación se realiza por generaciones. Primera generación son de procedencia agrícola y están conformados por las partes alimenticias de las plantas, las cuales tienen un alto contenido de almidón, azúcares y aceites. Ejemplos de estas materias son el jugo de la caña de azúcar, granos de maíz, jugo de la remolacha o betabel, aceite de semilla de girasol, aceite de soya, aceite de palma, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de maní o cacahuete, entre otros. También se emplean como insumos a las grasas animales, grasas y aceites de desecho provenientes de la cocción y elaboración de alimentos, y desperdicios sólidos orgánicos.

Segunda generación son residuos agrícolas y forestales compuestos principalmente por celulosa. Ejemplos de ellos son el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo de maíz (tallo, hojas y olote), paja de trigo, aserrín, hojas y ramas secas de árboles.

Tercera generación son vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, por lo que se les denomina

“cultivos energéticos”. Entre estos vegetales están los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido, y las algas verdes y verde azules. Dentro de estos cultivos se encuentran algunos como el Piñón, la Higuera, la Parkia, que producen semillas con alto contenido de aceite que potencialmente puede ser transformado en biodiésel.

Cuarta generación son producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean anhídrido carbónico (CO₂) o alguna otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles (Álvarez, 2009).

En cuanto a su aplicación en los motores de combustión interna, el biodiésel puede ser mezclado con diesel tradicional o incluso sustituirlo totalmente (presenta problemas por la alta viscosidad de B100), (Lizana, 2009) presentando ventajas ambientales, económicas, sociales y técnicas. Entre las normas más utilizadas que rigen la calidad del biodiésel se encuentran la ASTM D 975 (American Society of Testing and Materials) y EN 14214-03 (Norma Europea), donde establecen valores límite permitidos para cada parámetro fisicoquímico (Lafont *et al*, 2011).

Debido a que el aceite no se puede utilizar en motores de combustión interna directamente es necesario llevar a cabo un proceso de transesterificación con un alcohol y producir esteres, reduciendo así la viscosidad del aceite.

Por lo que en este trabajo se propone minimizar la viscosidad del aceite de higuera (*Ricinus communis* L.) mediante la reacción de transesterificación con metanol y su posterior mezclado con diesel de petróleo.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Biodiésel

Es un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como aceites vegetales, empleado en motores de ignición de compresión, tanto como en calderas de calefacción. Dicho en términos más simples: el biodiésel es un combustible de origen orgánico producido a partir de aceites vegetales o grasas animales; asimismo, puede ser utilizado como sustituto o aditivo del diesel convencional. El término *bio* hace referencia a su naturaleza renovable y biológica en contraste con el combustible diesel tradicional derivado del petróleo; por su parte, *diesel* alude a su uso en motores de este tipo (Acosta *et al*, 2008).

Tabla 2.1 Los principales beneficios de los biocombustibles (Thanh *et al*, 2012; Lizana, 2009).

Los impactos ambientales	La reducción de gases de efecto invernadero. Reducción de la contaminación del aire La mayor eficiencia de combustión. Fácilmente biodegradable.
La seguridad energética	Suministro de fiabilidad. La reducción del uso de combustibles fósiles. La reducción de la dependencia del petróleo importado. Renovables.
impactos económicos	Sostenibilidad. Aumento del número de empleos en la manufactura rurales Desarrollo local y regional: Mejora la cohesión económica y social y posibilita la creación de puestos de trabajo.
Otras	Puede ser usado directamente en motores de inyección directa, sin necesidad de adaptaciones especiales. El desempeño de los motores registran diferencias significativas en relación a los combustibles fósiles, debidas a su alto poder lubricante. El manejo es más seguro, pues posee flash point (punto de inflamación) muy alto.

2.2 Higuera (*Ricinus communis* L.)

2.2.1 Clasificación

La higuera tiene su origen en África oriental, desde donde se ha propagado en forma natural o artificial hacia muchas regiones del mundo. Su importancia comercial radica en que a partir de su semilla se extrae el aceite de ricino. El cual tiene múltiples usos industriales. Además, la pulpa obtenida después de la extracción del aceite por prensa puede ser utilizada como fertilizante orgánico o suplemento proteico en alimentación animal previa detoxificación. De su tallo se puede obtener leña, fibra y pulpa para celulosa (Vaderrama *et al*, 1994).



Figura 2.1 Planta de Higuera (*Ricinus communis* L.).

Acorde a (Meneses, 2011) se clasifica de la siguiente forma:

Orden: Euphorbiales

Familia: *Euphorbiaceae*

Género: *Ricinus*

Especie: *Ricinus communis*

2.2.2 Propiedades y características

2.2.2.1 Descripción de la planta

Raíz

Es pivotante y puede alcanzar hasta 3m de profundidad constituyéndose en el anclaje principal de la planta. Presenta raíces secundarias numerosas y oblicuas, situadas a poca profundidad.

Tallo

La planta está dotada de un tallo principal recto seccionado por entrenudos, hueco en su parte interior lo cual facilita la eliminación de la soca. Su color depende de la variedad puede ser verde, rosado o caoba. El tallo principal termina en el primer racimo (inflorescencia), siendo este el más grande de la planta. A partir del cuarto nudo empiezan a aparecer las ramas secundarias que producen a su vez ramas adicionales observándose en ambas producción de racimos.

Hojas

Alternas, pecioladas, palmeadas con 7 a 11 lóbulos, dentadas, con nerviación palmatinervia. Peciolos redondos de 8 a 50 cm de largo y de 10 a 20 cm de longitud; con dos glándulas nectaríferas en la unión con la lámina, dos glándulas en la unión con el peciolo; la lamina de la hoja tiene 10 a 75 cm de diámetro y de un color que va de verde a rojo.

Flores

Están agrupadas en una panícula terminal de 10 a 40 cm de largo, la cual es monoica, las flores femeninas están localizadas en la parte superior y las masculinas en la parte inferior de la inflorescencia. Las flores masculinas están en cimas de 3 a 16 flores de pedicelo de 0.5 a 1.5 cm de largo, de 3 a 5 sépalos verdes de 5 a 7 cm de largo, pétalos ausentes, estambres numerosos de 5 a 10 mm de largo con muchos filamentos ramificados, cada filamento termina en una antera pequeña esférica y de color amarillo claro. Las flores femeninas en cimas de 1 a 7 flores, pedicelo de 4 a 5 mm de largo de 3 a 5 sépalos de color verde de 3 a 5 mm de largo los cuales se caen rápidamente; ovario superior con tres celdas, un óvulo por cada celda, la pared del ovario cubierta con espinas verdes y suaves, cada

una termina en un punto transparente, el cual se cae cuando el fruto se desarrolla, estilo muy corto que se divide en tres estigmas bien definidos de color rojo, suaves, papilados y persistentes.

Frutos

Es una cápsula globosa con pedicelo elongado con tres lóculos de 1.5 a 2.5 cm de diámetro, generalmente espinoso. Los frutos inmaduros son generalmente verdes y algunas veces rojos, se vuelven cafés en la maduración, los estigmas permanecen en el fruto en forma leñosa. La cápsula puede abrirse y soltar las semillas que son tres, estas pueden ser negras o jaspeadas.



Figura 2.2 a) Racimo de frutos de higuera y b) semilla a detalle.

Semillas

De forma oval aplastada, redondeadas en un extremo y con una excrecencia en el otro llamada curúncula, de superficie brillante y lisa, de color variable que suele ser gris con manchas rojizas y parduzcas de tamaño variable que va de 0.5 a 1.5 cm de largo; la semilla tiene una cubierta dura y quebradiza exterior y otra inferior muy fina de color blanquecino, ambas protegen la semilla, la cual consta de un embrión pequeño con sus dos cotiledones delgado y el albumen que es blando, compacto y aceitoso, el albumen es el que contiene el aceite. La semilla contiene toxinas que son ricina (albúmica) y la ricenina (alcaloide) las cuales quedan en el bagazo o torta que sobra en la extracción del aceite (Meneses, 2011).



(a)



(b)

Figura 2.3 a) Frutas secas de higuera, b) Semillas de higuera

Tabla.2.2 Composición química promedio de la semilla de higuera (Vaderrama *et al*, 1994).

Composición	% en peso
Agua	4-8
Carbohidratos	5-10
Fibra	15-18
Proteínas	14-18
Cenizas	2-3
Aceites	48-50

2.2.3 El aceite de ricino

El contenido de aceite se encuentra entre el 35%-55%. El porcentaje de aceite depende de las condiciones del cultivo (agua, fertilizantes, etc.) (Ganduglia, 2009).

El aceite de higuera conocido comercialmente como aceite de ricino o castor oil no es comestible. Es un líquido amarillo pálido o casi incoloro, transparente, viscoso, de olor débil que al gusto produce una sensación dulce seguida de un sabor ligeramente agrio y usualmente nauseabundo (Vaderrama *et al*, 1994).

Tabla. 2.3 Composición promedio del aceite de ricino. (Guerrero *et al*, 2010)

Ácido Graso	% p/p
Linoleico	4.4
Esteárico	0.9
Dihidroxiesteárico	0.5
Linolenico	0.2
Ricinoleico	90.2
Oleico	2.8
Palmítico	0.7
Araquídico	0.3

2.2.4 Requerimiento de agua

Si bien es un cultivo resistente a sequías durante períodos prolongados, éstas afectan el peso y el contenido de aceite de las semillas. Se considera deseable una precipitación mínima de 500 mm a 600 mm. Una mayor precipitación o el uso de irrigación aumentan la productividad. Puede tener un rendimiento agrícola (tn/ha) 0,94 (media mundial).

2.2.5 Subproductos y coproductos de su utilización para biocombustible

Los derivados del aceite de ricino constituyen ingredientes claves para las síntesis de fluidos hidráulicos, grasas y lubricantes de equipos mecánicos. La torta de las semillas obtenida del proceso de extracción del aceite (0,42 a 0,95 tn/ha) no se puede emplear como alimento animal, a menos que se le extraiga el componente tóxico, por lo que su principal uso es como fertilizante. La torta contiene alrededor de 20,5% de proteína un 6,6% de nitrógeno, y también se puede utilizar para la generación de biogás (Ganduglia, 2009).

2.3 Viscosidad del aceite

Una de las principales preocupaciones en el uso de aceite de semilla como materia prima para la producción de biodiesel es su punto de alta viscosidad cinemática. La viscosidad cinemática es "la resistencia al flujo de un fluido por gravedad" y se expresa en unidades típicas: Centistokes (cSt) = 2 mm / seg, Stokes (St) = 2 cm /seg. La alta viscosidad significa alta resistencia al flujo, mientras que una baja viscosidad significa baja resistencia al flujo. Esta viscosidad varía inversamente con la temperatura.

Es evidente que hay varios problemas asociados con los aceites vegetales que se utilizan como combustible en los motores, causada principalmente por su alta viscosidad. La alta viscosidad se debe a la gran masa molecular y la estructura química de los aceites vegetales que a su vez conduce a problemas en el bombeo, la combustión y la atomización en el sistema de inyector de un motor diesel. Debido a la alta viscosidad, en el funcionamiento prolongado, los aceites vegetales normalmente presentan el desarrollo de engomado, en los depósitos del inyector, así como la incompatibilidad con los aceites lubricantes convencionales.

De manera similar, una viscosidad más baja o una reducción significativa de la viscosidad puede resultar en la pérdida de lubricidad causando un desgaste excesivo, causando una mayor fricción mecánica alta generación de calor que puede causar alto consumo de energía, la reducción de la película de aceite causará fricción entre las partes móviles en el sistema, causando la contaminación de partículas. Por lo tanto, una reducción en la viscosidad es de vital importancia que los aceites vegetales como combustible alternativo adecuado para motores diesel. El problema de la alta viscosidad de los aceites vegetales puede ser abordado de varias maneras, tales como, el precalentamiento de los aceites, mezcla o dilución con otros combustibles, el craqueo térmico / pirólisis, ultrasónicamente asistida por transesterificación metanol y transesterificación metanol supercrítico. Todos éstos se han utilizado para reducir la viscosidad y los hacen adecuados para aplicaciones de motor (Guti et al, 2006).

2.4 Producción mundial de biodiesel

La producción mundial de biodiesel se mantuvo relativamente estable entre dos y tres millones de toneladas anuales hasta el 2004, y no es hasta el 2005, cuando la producción se dispara hasta alcanzar en el 2008 las 11.1 millones de toneladas. Con ello se registra una tasa anual de crecimiento de 37 % para el periodo 2004-2005.

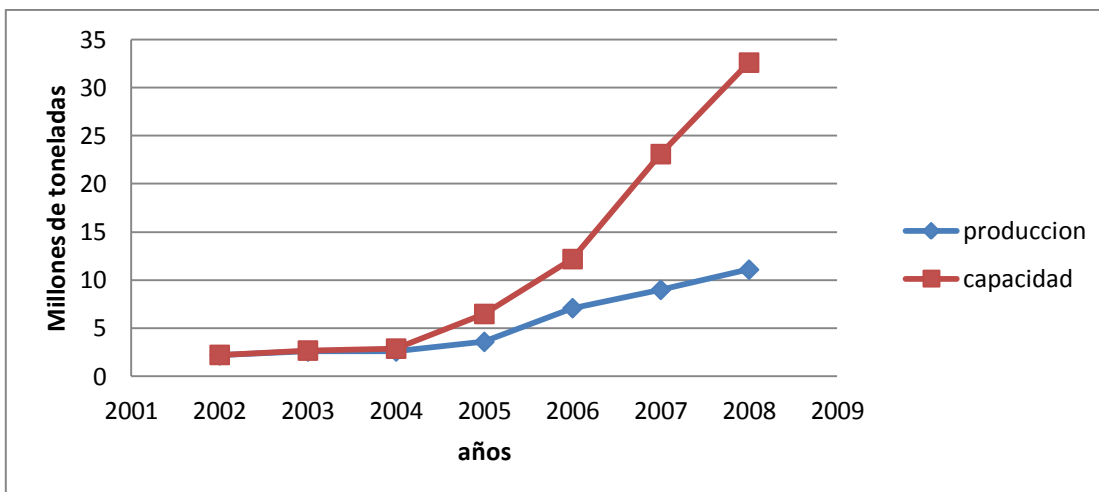


Figura 2.4 Producción actual y capacidad de producción de biodiesel en el mundo en el periodo 2002- 2008 (Adaptado de IICA, 2010).

En la actualidad, la producción mundial de biodiésel se concentra en pocos países. Por ejemplo, del total durante el 2006, alrededor del 75% se produjo en Europa, donde Alemania contribuyó con el 55%, y la mayor parte del 25% restante fue producido por estados unidos de América. Estas cifras son muy dinámicas entre los países de América que reportan la producción de biodiesel a cierta escala comercial (como Canadá, Brasil y Argentina), mientras que la mayoría de los demás países informan una producción incipiente o en una escala de prueba.

Aunque se puede producir biodiésel de cualquier aceite, las fuentes que han sido utilizadas hasta el presente son pocas. La producción de la Unión Europea proviene principalmente del aceite de colza y en menor medida del aceite de palma aceitera, mientras que la producción de los Estados Unidos proviene principalmente del aceite de soja. En términos potenciales, se puede decir que para los países de climas templados, la materia prima para la producción de biodiesel proviene del aceite de la colza y de soja, mientras que para los países subtropicales y tropicales, procede del aceite de la palma africana y otras oleaginosas (IICA, 2010).

2.5 Producción nacional de biodiesel

México cuenta con un potencial muy importante en cuestión de recursos energéticos renovables, cuyo desarrollo permitirá al país contar con una mayor diversificación de fuentes de energía, ampliar la base industrial en un área que puede tener valor estratégico

en el futuro y atenuar los impactos ambientales ocasionados por la producción, distribución y uso final de las formas de energía convencionales; en este marco, el país posee vastos recursos naturales para la producción de bioenergéticos resultado de su gran diversidad agrícola y de sus condiciones climáticas y geográficas idóneas para este propósito.

En 2007 la producción de energía primaria a partir de biomasa (incluye bagazo de caña y leña) en México, fue del 3.3% de acuerdo con el Sistema de Información Energética (SIE) de la Secretaría de Energía. Si bien existen varios cultivos potenciales para la producción de bioenergéticos, los considerados elegibles por la SAGARPA, entre otros, son la caña de azúcar, sorgo dulce y remolacha para la producción de etanol y *Jatropha*, higuierilla y palma de aceite para la producción de biodiesel.

2.5.1 Potencial Productivo Nacional de Especies de Interés Bioenergético

Los potenciales productivos son estimados por el INIFAP e incluyen las tierras agrícolas de temporal en la que es susceptible la siembra de insumos para bioenergéticos; sin embargo este potencial no significa que estén disponibles para bioenergéticos.

La caña de azúcar actualmente se cosecha en aproximadamente 700 mil hectáreas, sin embargo su potencial productivo (alto y medio) es de más de 4 millones de hectáreas.

La remolacha azucarera es un cultivo cuya superficie registrada en México es muy incipiente, sin embargo su potencial productivo es de más de 2 millones de hectáreas de temporal, lo que lo hace un cultivo viable para la producción de bioenergéticos.

No se tienen registros de superficies sembradas de sorgo dulce de manera comercial, sin embargo el potencial productivo de este cultivo es de poco más de 2 millones de hectáreas.

A pesar de que la *jatropha* es un cultivo nativo de México, las superficies comerciales registradas son recientes (del 2007 a la fecha, CONAFOR a destinado apoyos para la siembra de 28 mil hectáreas), la mayoría de ellas en Chiapas. También existen proyectos importantes que se comienzan a desarrollar en la Península de Yucatán. La *jatropha* es un cultivo cuyo potencial productivo, se ubica en zonas tropicales y subtropicales del país, con más de 2 millones de hectáreas.

La Palma de Aceite registra una superficie plantada de 27,500 hectáreas sembradas, de ésta el 75% se encuentra en Chiapas. Su mayor potencial productivo son los climas cálidos y subcálidos húmedos, en una superficie de más de 250 mil hectáreas (Mayorga, 2009).



Figura 2.5 Áreas identificadas para la producción de biomasa para bioenergéticos (Mayorga, 2009).

2.6 Materias primas para producción de biodiesel

2.6.1 Aceites vegetales

Los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos (triésteres), que son moléculas resultantes de la esterificación de la glicerina o glicerol (trialcohol) con tres moléculas de ácido graso. La industria del biodiesel en el ámbito mundial nació con el aceite de colza, posteriormente los aceites de mayor producción y demanda en el mercado alimentario han sido los aceites de girasol, soya y palma aceitera (Ávalos *et al*, 2012).

Además se pueden mencionar otras materias primas para la elaboración de Biodiesel:

Aceites vegetales convencionales

- Aceite de coco

Aceites vegetales alternativos

- Aceite de *Brassica carinata*
- Aceite de *Cynara cardunculus*
- Aceite de *Camelina sativa*
- Aceite de *Crambe abyssinica*
- Aceite de *Pogonius*
- Aceite de *Jatropha curcas*

Aceites de semillas modificadas genéticamente

- Aceite de girasol de alto oleico

Aceites de fritura usados

Aceites de otras fuentes

- Aceites de microalgas

(García et al, 2006).

2.6.2 Grasas animales

Entre las materias primas alternativas, destacan los residuos grasos animales, los cuales son una materia prima ideal a bajo costo. Además se ha demostrado que existe una buena disponibilidad, por ejemplo en USA se tiene una disponibilidad estimada de 470 millones de toneladas. Estos residuos podrían ser utilizados como materia prima para biodiesel, evitando los debates éticos de utilizar cultivos y tierras que se destinan para fines alimenticios (Rivera *et al*, 2009).

Las grasas animales son caracterizadas por contener un gran porcentaje de ácidos grasos (tabla 2.4) saturados en comparación con los aceites vegetales. Esto afecta las propiedades del biodiesel y su comportamiento a bajas temperaturas, lo que representa un problema para operar en invierno. Por otro lado presentan un gran poder calorífico y un alto número de cetano. Las grasas animales normalmente son consideradas como productos de desecho, por esta razón normalmente son mucho más baratas que las otras materias primas de primera generación, lo cual las hace atractivas para la producción del biodiesel. (Avellaneda, 2010)

Tabla 2.4 Perfil de ácidos grasos de grasa de cerdo y res (Adaptado de Rivera *et al*, 2009).

Acido graso	Tipo	Grasa de cerdo (%)	Grasa de res (%)
Laurico	Saturado	0.10	0.10
Mirístico	Saturado	1.50	3.20
Palmítico	Saturado	26.00	24.30
Palmitoleico	Insaturado	3.30	3.70
Heptadecanoico	Saturado	0.40	1.50
Esteárico	Saturado	13.50	18.60
Oleico	Insaturado	43.90	42.60
Cis-vaccenico	Insaturado	0.00	0.00
Linoleico	Insaturado	9.50	2.60
Alfa-linolenico	Insaturado	0.40	0.70
Araquidico	Saturado	0.20	0.20
Eicosenico	Insaturado	0.70	0.30
Otros		0.50	2.20
Total		100.00	100.00

2.7 Etapas de producción de biodiesel

2.7.1 Transesterificación

La reacción de transesterificación con alcohol consiste en reacciones reversibles consecutivas (figura 2.4). El primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, mientras es seguido por la conversión de diglicéridos a monoglicéridos y de monoglicéridos a glicerol produciendo una molécula de metil éster de cada glicérido por paso.

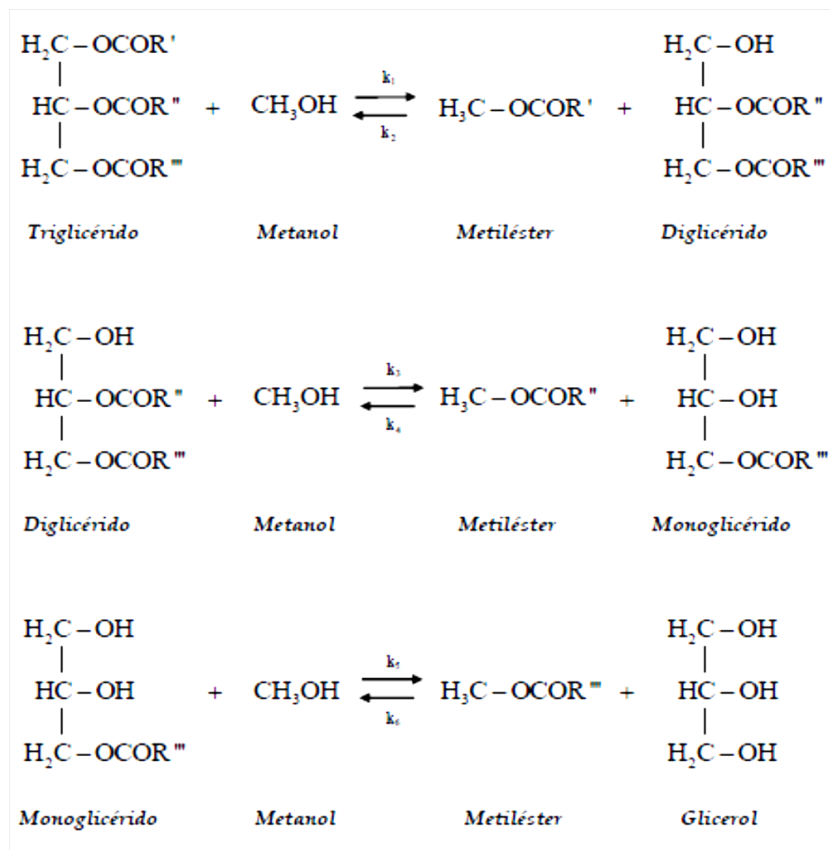


Figura 2.6 Reacciones reversibles consecutivas

La reacción es reversible, por lo cual se utiliza exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la producción de ésteres. La reacción estequiométrica requiere 1 mol de un triglicérido y 3 moles de alcohol, sin embargo, se usa alcohol en exceso para aumentar la producción de ésteres alquílicos y permitirles separar el glicerol de la fase formada. Los aceites vegetales pueden ser transesterificados calentándolos con un gran exceso de metanol y catalizador.

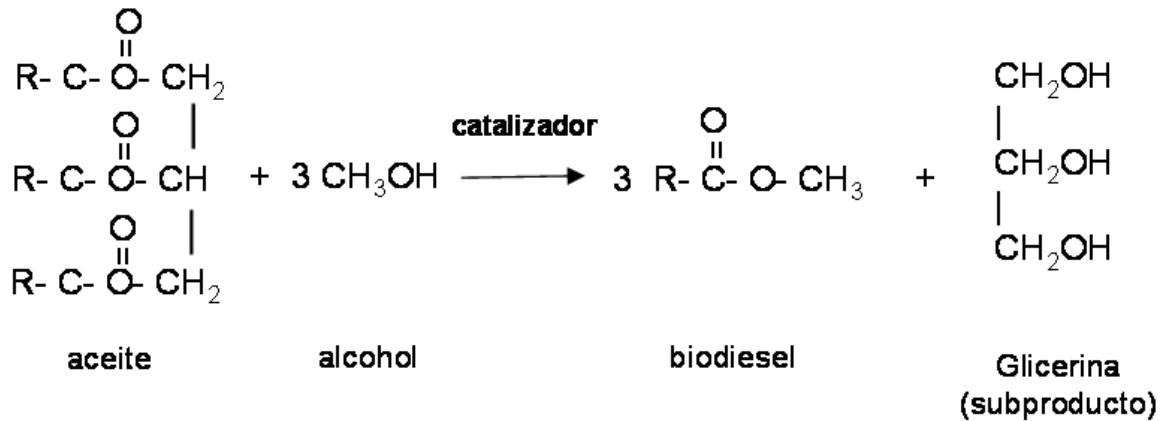


Figura 2.7 Transesterificación con metanol y catalizador (KOH).

La reacción de biodiesel requiere un catalizador; usualmente una base fuerte. Pero existen dos clases de catalizadores que podemos considerar para la reacción. La cual procede bien con catalizadores homogéneos como el hidróxido de potasio e hidróxido de sodio y ácido sulfúrico o catalizadores heterogéneos como óxidos metálicos o carbonatos. El hidróxido de sodio es muy bien aceptado y extensamente usado (Gómez, 2010).

2.7.2 Catálisis homogénea

2.7.2.1 Catálisis básica

La transesterificación de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular catalizados por catalizadores alcalinos homogéneos es el proceso más común en la industria de biodiésel debido al bajo costo del catalizador y las buenas conversiones que se pueden alcanzar en tiempos de reacción cortos y temperaturas moderadas. Los catalizadores tales como hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos y carbonatos son los más utilizados. Comercialmente, NaOH y KOH se prefieren debido a su disponibilidad y bajo costo. Los alcóxidos son más caros que los hidróxidos y son más difíciles de manejar, ya que son higroscópicos (Arumugam *et al*, 2009).

2.7.2.2 Catálisis ácida

Los catalizadores homogéneos ácidos son significativamente más eficaces que los catalizadores de base en la esterificación de ácidos grasos libres, pero no son tan eficaces como los catalizadores básicos en la transesterificación de triglicéridos. La transesterificación catalizada por ácido procede aproximadamente 4000 veces más lenta

que la reacción catalizada por la misma cantidad de un catalizador alcalino y también necesita más rigurosas condiciones de temperatura y presión.

Sin embargo, las ventajas de los catalizadores ácidos incluyen su baja sensibilidad a la humedad y la ausencia de formación de jabón. Los catalizadores ácidos se pueden utilizar en la transesterificación de materias primas que contienen un alto contenido de ácidos grasos libres, tales como los aceites de cocina usados, donde el uso de catalizadores básicos es indeseable debido a la formación de jabón (Arumugam *et al*, 2009).

2.7.3 Transesterificación enzimática

Los catalizadores enzimáticos como las lipasas son capaces de catalizar la transesterificación de los triglicéridos. Tienen la ventaja de ser reutilizables y hacer que el glicerol sea fácilmente eliminado, convierten los ácidos grasos libres en ésteres y no son inhibidas por la presencia de agua. Sin embargo, el metanol o el glicerol pueden inactivar las enzimas al acumularse, pero su mayor inconveniente es que los costos de producción de las lipasas son mayores que los catalizadores alcalinos o los ácidos (Avellaneda, 2010).

2.8 Factores que afectan el proceso de transesterificación

2.8.1 Temperatura de reacción

La alcoholisis ocurre a variadas temperaturas dependiendo del aceite y alcohol empleado. Aunque al incrementar la temperatura el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol/aceite/biodiesel . Para el aceite de ricino la metanólisis con NaOH (0,35% en peso de aceite, pa) procede eficientemente entre 20 y 35°C, para el aceite de soya entre 45 y 60 °C (NaOH 1%, 1h), y para el aceite de fritura usado, AFU, a 95 °C en catálisis ácido (sulfato férrico 2%, 4h)/base (KOH 1%).

2.8.2 Relación molar alcohol: aceite vegetal

En la alcoholisis química se utilizan relaciones molares mayores a la estequiométrica (> 3:1), alimentando un exceso de alcohol. Sin embargo, esto puede generar problemas de separación de las fases, disminuye el rendimiento y aumenta los costos de producción. La relación molar óptima en catálisis básica es 6:1 (rendimientos > 93%) en la metanólisis de aceite de soya, girasol, maní, algodón.

2.8.3 Tipo de alcohol

Comercialmente el metanol es el alcohol más utilizado, aunque se pueden utilizar otros como: etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, pentanol e isopentanol. La selección del alcohol depende de los costos, del desempeño en la etapa de separación, y que provenga de fuentes renovables. Se ha encontrado que durante la reacción se forma una emulsión que desaparece formando dos fases líquidas cuando se utiliza metanol, pero dicha emulsión permanece al emplear etanol, evitando la separación y purificación de las fases. Esto se puede evitar evaporando el alcohol al terminar la reacción. Se ha reportado que la etanólisis mejora cuando se utiliza NaOH, debido a que se incrementa la solubilidad del alcohol en el aceite.

2.8.4 Tipo de catalizador

El tipo de catalizador depende de la naturaleza del aceite utilizado (contenido de AGL y agua) y de su precio. Si el aceite tiene un alto contenido de AGL y agua se recomienda emplear catalizadores ácidos, ya que la catálisis básica favorece las reacciones de saponificación. Sin embargo, los catalizadores básicos son los más utilizados en la industria por que se requieren temperaturas y relación molar alcohol: aceite bajas, tiempos cortos de reacción, y corroen menos los equipos y tuberías. Los catalizadores básicos más eficientes son los alcóxidos de sodio, pero por su elevado costo son industrialmente menos utilizados.

2.8.5 Concentración del catalizador

Este parámetro afecta el rendimiento hasta ciertos valores, ya que promueve la formación de sales, la emulsificación de la mezcla, y genera costos adicionales por su consumo. Se ha encontrado que los mayores rendimientos en la metanólisis de aceite de soya con KOH se

obtienen a una concentración de 1% pa (rel. molar de 6:1, 20 °C, 0,5 h); mientras que con Ca(OCH₃) al 4% pa se alcanza un rendimiento del 98%, en 3 h.

2.8.6 Tiempo de reacción

Se ha encontrado que el rendimiento aumenta con el tiempo de reacción de transesterificación AFU (H₂SO₄ 4% pa, relación molar metanol: aceite 16:1, a 95 °C) y encontraron que a tiempos de reacción de 1, 6 y 10 h el rendimiento fue de 27, 80 y 93%, respectivamente. Se ha reportado que la conversión aumenta de 87,81 a 88,90%, con tiempos de reacción de 5 y 90 minutos, respectivamente, cuando se transesterifica aceite de ricino (catalizador al 0,5%, rel. molar 3:1, a 63 °C). También se ha encontrado que se requiere menor tiempo de reacción cuando se emplea metanol en lugar de etanol, con similares condiciones de operación, ya sea en catálisis ácida o alcalina, para alcanzar el mismo rendimiento.

2.8.7 Intensidad de mezclado

La intensidad del mezclado es importante al comienzo de la reacción, dado que al alimentar los reactivos al reactor se forma un sistema de dos fases líquidas inmiscibles entre el aceite y la solución alcohol/catalizador. Una vez mezcladas las fases e iniciada la reacción, no se requiere de agitación fuerte y sostenida, aunque en la catálisis heterogénea es importante la agitación. Se han encontrado altos rendimientos con velocidades de agitación de 360 y 600 rpm, esto se debe a que a velocidades superiores a 360 rpm se supera el valor mínimo del número de Reynold de 10.000, garantizando que la transferencia de masa de los reactantes y productos no limite la velocidad de reacción (Rojas *et al*, 2009).

2.8 Normatividad del biodiesel

Los estándares y especificaciones técnicas establecidos en las normas de calidad existentes para el biodiésel se basan en una amplia variedad de factores que varían entre las distintas regiones. Entre estos factores se incluyen los estándares existentes para el diesel convencional, los tipos de motores diesel más comunes en la región y los límites establecidos por la regulación sectorial sobre la protección del medio ambiente y las emisiones en el sector del transporte. Aunque existen numerosas normas de calidad para el biodiésel, la mayor parte de ellas se basan en la norma europea EN 14214 y la estadounidense

A.S.T.M

D

6751.

Las diferencias entre ellas no sólo incluyen los estándares de calidad considerados y los valores límite aplicados a cada uno de ellos, sino que también a los métodos de medida, que aunque en muchos casos se tratan técnicas similares, emplean procedimientos distintos que implican una difícil comparación entre los valores límite de los estándares.

Tabla 2.5 comparación de las normas EN 14214-03 y A.S.T.M D 6751(Ambrisol, 2008).

Propiedad	Unidades	EN 14214-03	A.S.T.M D 6751
Contenido de ésteres	% (m/m)	Mín. 96.5	-----
Densidad a 15 °C	g/cm³	0.86 – 0.90	-----
Viscosidad 40 °C	mm²/s	3.50 – 5.00	1.90 – 6.00
Punto de Inflamación	°C	Mín. 120	Mín. 130
Azufre	% (m/m)	Máx. 10	Máx. 0.05
Número de cetano	----	Mín. 51	Mín. 45
Cenizas	%	Máx. 0.02	Máx. 0.01
Agua	mg/Kg	Máx. 24	-----
Estabilidad de la oxidación a 110°C	Hr	Mín. 6	Máx. 5
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0.50	Máx. 0.80
Índice de yodo	gr yodo/100gr	Max. 140	
Metanol	% (m/m)	Máx. 0.20	-----
Monoglicéridos	% (m/m)	Máx. 0.80	-----
Diglicéridos	% (m/m)	Máx. 0.20	-----
Triglicéridos	% (m/m)	Máx. 0.20	-----
Glicerol libre	% (m/m)	Máx. 0.02	Máx. 0.02
Glicerol total	% masa	Máx. 0.25	Máx. 0.24
Fosforo	mg/kg	Máx. 10	-----

Otra diferencia esencial entre las especificaciones técnicas europeas y norteamericana es que la norma A.S.T.M D6751 se aplica tanto a los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME (Metil éster de ácido graso)) como a los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE (Éster etílico del ácido graso)), mientras que la norma EN 14214 solo es de aplicación para los primeros (FAME). Asimismo, la norma estadounidense establece las especificaciones técnicas para el componente biodiésel (B100) mezclado con diesel convencional mientras que la europea lo hace tanto para el combustible resultado de mezclar biodiésel con diesel convencional como para el componente puro B100 que compone la mezcla (Ambrisol, 2008).

CAPÍTULO 3

JUSTIFICACIÓN

Los combustibles alternativos para motores diesel han sido cada vez más importantes debido a la disminución de las reservas de petróleo y las preocupaciones crecientes ambientales han hecho a los combustibles renovables una alternativa excepcionalmente atractivo como combustible para el futuro.

Los aceites vegetales pueden ser utilizados como combustible para motores de combustión, pero su viscosidad es mucho mayor que la del combustible diesel común y requiere modificaciones de los motores. El principal problema asociado con el uso de aceites vegetales puros como combustibles para motores diesel es la viscosidad de combustible de alta en la ignición por compresión. Por lo tanto, los aceites vegetales se convierten en sus ésteres metílicos (biodiesel) mediante la transesterificación. Los valores de viscosidad de los aceites vegetales oscilan entre los 27,2 y 53,6 mm²/s, mientras que los de metilésteres de aceites vegetales son entre 3,6 y 4,6 mm²/s (Demirbas, 2009). En cuanto a la viscosidad de la higuera presenta una viscosidad de 266.81 (mm²/s) a 313.15 °K (Benavides *et al*, 2007). Los valores de viscosidad de metilésteres de aceite vegetal disminuyen considerablemente tras el proceso de transesterificación. La viscosidad del diesel es de 2,7 mm²/s a 313.15 °K. En comparación con el combustible diesel todos los ésteres metílicos de aceites vegetales tienen una mayor viscosidad.

De acuerdo a este problema de viscosidad que presentan los aceites vegetales se propuso una metodología de transesterificación previamente citada en publicaciones científicas empleando metanol y KOH, con el fin de minimizar la viscosidad de la higuera.

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Estudiar la factibilidad de producción de biodiesel a partir de la a partir del aceite de la semilla de higuera (*Ricinus communis* L.).

4.2 Objetivo específico

- Transesterificación química a diferentes concentraciones de catalizador, relación metanol/aceite.
- Minimizar la viscosidad del biodiesel obtenido de higuera (*Ricinus communis* L.)
- Evaluar la viscosidad de las mezclas diesel: biodiesel.

CAPÍTULO 5

MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materia prima

El aceite de higuera (*Ricinus communis*) fue obtenida de planta procesadora de higuera, Aceites Torres Barriga ubicada en La calle 20 de noviembre 715 centro Oaxaca, Oaxaca. Posteriormente se almacenaron en frascos secos muy bien tapados, cubiertos de la luz y la humedad para evitar su oxidación.

5.1.1 Obtención del aceite

5.1.1.1 Recepción

En esta etapa la semilla de higuera, se pasa por un tamiz para separar materias extrañas. Y mediante una banda transportadora se pasa a un contenedor para ser prensado.



Figura 5.1 Equipo para la recepción de la semilla

5.1.1.2 Almacenado

En esta etapa las semillas de higuera limpias se almacenan en un contenedor posterior al prensado.



Figura 5.2 Equipo de almacenado de semillas limpias

5.1.1.3 Prensado

En esta etapa las semillas de pasan a una prensa hidráulica donde se obtiene el aceite y la pasta (esta se utiliza para una segunda extracción).



Figura 5.3 Prensa hidráulica

5.1.1.4 transporte

En esta etapa el aceite se transporta mediante una bomba y tuberías a un filtro prensa.



Figura 5.4 bomba y tuberías

5.1.1.5 filtrado

En esta etapa el aceite se pasa por un filtro prensa para clarificarlo.



Figura 5.5 filtro prensa

5.1.1.6 Aceite de higuera

Después del clarificado del aceite se envasa.



Figura 5.6 Aceite envasado

5.1.1.7 Pasta

Pasta que se utiliza para fertilizante.



Figura 5.7 Pasta o residuo de la extracción del aceite

5.2 Caracterización fisicoquímica del aceite de Higuierilla

5.2.1 Densidad (NMX-F-075-1987)

Se limpio cuidadosamente el picnómetro con agua. Se escurre y luego se con etanol y éter etílico. Se determino la masa del picnómetro completo con la precisión de 0.1 mg, se lleno con agua destilada evitando la formación de burbujas de aire se coloco el termómetro y se deja destapada la rama del capilar.

Se sumergió en un baño de agua a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ó $40^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ durante 30 min controlando la temperatura del baño con el termómetro del picnómetro cuando se alcanzo la temperatura deseada se enraso la rama capilar del picnómetro con agua destilada a la misma temperatura y se tapo, se extrajo del baño, se seco externamente y se determino su masa con la precisión de 0.1 mg.

El picnómetro se vacía y luego se lava con etanol y éter etílico. Se seco como es descrito anteriormente y se llena con la muestra, después se procede como se detalla para el agua destilada.

La densidad relativa se calculó con las siguientes formulas:

$$G1 = M1 - M$$

$$G2 = M2 - M$$

$$\delta = \frac{G1}{G2}$$

En donde:

M1 = Masa del picnómetro con muestra.

M2 = Masa del picnómetro con agua.

M = Masa del picnómetro vacío.

G1 = Masa neta del aceite o grasa.

G2 = Masa neta del agua.

δ = Densidad relativa del aceite o grasa a temperatura.

5.2.2 Índice de refracción (NMX-F-074-S-1981)

La calibración del instrumento debe verificarse efectuando una prueba con una placa de índice de refracción conocido. La placa se adhiere al prisma superior por medio de un líquido por lo regular agua y se efectúa la lectura. Los errores pueden corregirse por medio del tornillo de ajuste.

Después de calibrado, el refractómetro se coloca frente a la fuente de luz y se ajusta la circulación de agua, de manera que los prismas adquieran la temperatura adecuada. Los prismas se limpian con el disolvente y se dejan secar. Se coloca una gota de la muestra sobre el prisma inferior y se presiona con el superior hasta que ambos queden juntos. Se enfoca el ocular sobre las líneas transversales cruzadas y sobre los lentes de la escala.

Moviendo el brazo del prisma se encuentra que la parte baja del campo está oscura y la superior iluminada. Se gira la cremallera de ajuste cromático, hasta que aparezca una línea de separación perfectamente definida.

Se mueve el brazo del prisma hasta la línea de separación se encuentre en la intersección del retículo.

El índice de refracción se calculo con la siguiente fórmula:

$$nDt = nD't' + K (t' - t)$$

En donde:

n = Lectura de la temperatura de referencia.

n' = Lectura a la temperatura t' en K (°C).

t = Temperatura de referencia.

t' = Temperatura a la cual se hizo la lectura n'.

K = 0.000385 para aceites.

5.2.3 Viscosidad

Para determinar la viscosidad del aceite se empleó un viscosímetro Stanbinger Viscometer modelo SVM300 marca Anton Paar. (Anexo Figura 9.2)

Para determinar la viscosidad cinemática (mm²/s) primeramente se conecto el equipo y se ajusto la temperatura a 40°C de acuerdo la norma EN 14214-03 para la determinación de

viscosidad. Seguidamente se lavo con hexano con una inyectándolo con una jeringa, después secándola con aire a través de una bomba integrada al equipo.

Luego se tomo la muestra con una jeringa asegurándose de no tener ninguna burbuja de aire dentro de la jeringa, y se inyecto al viscosímetro tratando de inyectar suficiente muestra, después se pulso <STAR> después de unos minutos se vuelve a inyectar mas muestra de la misma jeringa, repitiendo esto tres veces, al final se imprimió el resultado con un porcentaje de error de acuerdo a las tres replicas hechas.

Después de cada lectura de viscosidad, se lava inyectando hexano y secándola con aire.

5.2.4 Índice de acidez (NMX-F-101-1987)

Se peso 7.05 ± 0.05 gr de muestra en un matraz Erlenmeyer de 150 ml, se le agregan 75 ml de alcohol etílico. Esta mezcla se homogenizo y se le añadió 1 ml de fenolftaleína como indicador. Luego la mezcla se titulo con la solución de hidróxido de potasio al 0.25 N, agitando frecuentemente hasta que una coloración rosada persistiera durante 30 segundos.

El resultado se expresa en miligramos de hidróxido de potasio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Índice de acidez} = 56.1 \times N \times V / P$$

En donde:

56.1 = equivalente químico del hidróxido de potasio.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio (0.25 N).

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = masa de la muestra en gramos (7.05 g).

Además de expresarlo como porciento de ácido oleico, palmítico o láurico aplicando la siguiente expresión, utilizando el meq del ácido graso de referencia:

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = \frac{\text{meq} \times N \times V}{P} \times 100$$

En donde:

meq = mili equivalente químico del ácido graso de referencia

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio (0.25 N).

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = peso de la muestra en gramos (7.05 g).

5.2.5 Índice de saponificación (NMX-F-174-S-1981)

Se pesó 5 gr de muestra en un matraz Erlenmeyer, se le agregan 50 ml de hidróxido de potasio en solución alcohólica (Se pesaron 10 gramos de hidróxido de potasio y se disolvió en 250 ml de etanol al 96%).

Al matraz se le adaptó un refrigerante de reflujo y se colocó en un baño María hirviendo durante 30 minutos, agitándolo frecuentemente. La saponificación se prolongó de 30 a 60 minutos para que se completara.

Una vez terminada la saponificación de 60 minutos se le agrega 1 ml de solución indicadora de fenolftaleína al 1.0 % titulándose en frío, con ácido clorhídrico 0.5 N, se considerándose como tal cuando después de transcurrir medio minuto de que se agrega la última gota del ácido clorhídrico 0.5 N se produjo la decoloración. Se hizo una prueba testigo usando la misma cantidad de reactivo.

El índice de saponificación se calculó con la siguiente fórmula:

$$I.S. = \frac{V_1 - V \times 28.05}{P}$$

En donde:

I.S. = Índice de saponificación.

V₁ = los mililitros de solución de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación del testigo.

V = los mililitros de ácido clorhídrico 0.5 N empleados en la titulación de la muestra.

P = Masa de la muestra en gramos (5 gr).

28.05 = Miligramos de hidróxido de potasio equivalente a 1 ml de ácido clorhídrico 0.5 N

5.2.6 Masa molecular promedio

La masa molecular promedio se obtiene de la siguiente relación

$$\text{Masa molecular promedio} = \frac{56}{\text{Índice de saponificación}} \times 1000$$

Donde 56/ índice de saponificación es la masa en gramos de aceite saponificado por 56 g de hidróxido de potasio (Akintayo, 2004).

5.2.7 Índice de yodo (NMX-F-152-S-1981)

Se pesó de 5.0 g \pm 0.05 g de muestra dentro de un matraz, se añadió 10 ml de tetracloruro de carbono al aceite y se disuelve, después se le añaden 25 ml de solución de yodo, y se deja reposar a oscuras durante 10 minutos, al cabo se le añaden 20 ml de solución de yoduro de potasio al (15%) y 100 ml de agua, se mezclan y se titula con solución de tiosulfato 0.1N adicionándolo gradualmente con agitación constante y vigorosa. Continuar la titulación hasta que el color amarillo, casi desaparezca, adicionar 1 o 2 ml de solución indicadora de almidón y proseguir la titulación hasta la desaparición del color azul.

El índice de yodo se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$I = \frac{(V_t - V_m) N \times 12.69}{G}$$

En donde:

I = Índice de yodo.

V_t = Volumen de solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación del blanco, en ml.

V_m = Volumen de solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación de la muestra, en ml.

N = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio.

12.69 = Equivalente del yodo.

G = Masa de la muestra en gramos.

5.2.8 Estabilidad oxidativa

Para determinar la estabilidad oxidativa del aceite se empleó el equipo Rancimat modelo 743 marca Metrohm. (Anexo Figura 9.4)

Para determinar la estabilidad oxidativa se enciende en equipo y la PC conectada a ella. Se pesa 5gr aproximadamente de muestra en los tubos, después se instala las siguientes partes del equipo tapando el tubo con la tapa que tendrá un tubo capilar donde pasara el aire, a continuación se conecto las mangueras de entrada y salida del aire de acuerdo al bloque en donde se coloque las muestras, se llenan de agua aun mismo nivel los vasos de cristal libre de sales de otra forma la lectura será errónea, una vez acoplado todas partes se elige el método y se configura la temperatura a 110°C. Se designan los nombres a cada muestra para identificarlos y se selecciona el botón de iniciar la temperatura de los hornillas, cuando estén a los 110°C se introducen los tubos en las hornillas, y se selecciona <STAR> en el panel de control.

5.2.9 Humedad

Para determinar la humedad del aceite se empleó el equipo Karl Fischer modelo 756 coulometer, 782 stirrer. (Anexo Figura 9.1)

Para la determinación: el recipiente de titracion está preparado y el coulometer conectado. En la pantalla aparece pulse la tecla <ATART>

Empieza el preacondicionamiento, es decir, el recipiente de titracion se seco. El piloto “COND” esta intermitente. La flecha de la indicación de la deriva muestra la tendencia de esta (descendente, ascendente, estable). Cuando el recipiente de titracion está seco, se oye una señal acústica y el piloto “COND” permanece estable. Pulse <ATART> se inyectoro la muestra. Introduzca el peso y confírmelo con <ENTER>. Durante la titracion Vd. Ver la curva ug H₂O respecto a tiempo. A la izquierda de la curva aparecen los siguientes valores medidos. H₂O en ug , velocidad en ug/min y tiempo en s.

Después de la titracion se indica el resultado y se imprime en la impresora interna. El recipiente de titracion se mantiene constantemente seco y se indica la deriva actual.

5.3 Transesterificación con KOH

El proceso para las reacciones de transesterificación se realizo de la siguiente manera:

Preparación del metoxido: Se pesaron los gramos de hidróxido de potasio (KOH) de acuerdo al diseño experimental luego se añadieron a un volumen de metanol de acuerdo al

cálculo las relaciones molares con el aceite y se llevaron a una temperatura de reacción utilizando una parrilla con agitación durante 120 minutos.

Una vez terminado el tiempo de la reacción, la mezcla fue enfriada hasta temperatura ambiente, y se mantuvo en reposo durante 24 horas hasta formarse dos fases, correspondiendo la capa superior a los esteres y la inferior a la glicerina.

Después se separaron las dos fases y se midieron las viscosidades de los esteres a 40°C.

5.3.1 Diseño experimental

Tabla 5.1 Factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Niveles		
Temperatura	40 °C	50 °C	60 °C
Relación alcohol/aceite	6:1	9:1	12:1
Catalizador (% por peso)	2	2.5	3

Tabla 5.2 Diseño experimental de arreglo ortogonal (L9) para la transesterificación

BLOQUE	TEMPERATURA (°C)	RELACIÓN ALCOHOL/ ACEITE	CATALIZADOR
1	50	6.1	2.5
1	50	6.1	2.5
1	50	6.1	2.5
2	40	9.1	2.5
2	40	9.1	2.5
2	40	9.1	2.5
3	60	9.1	2
3	60	9.1	2
3	60	9.1	2
4	60	6.1	3
4	60	6.1	3
4	60	6.1	3
5	40	6.1	2
5	40	6.1	2
5	40	6.1	2
6	50	9.1	3
6	50	9.1	3
6	50	9.1	3
7	50	12.1	2
7	50	12.1	2
7	50	12.1	2
8	40	12.1	3
8	40	12.1	3
8	40	12.1	3
9	60	12.1	2.5
9	60	12.1	2.5
9	60	12.1	2.5

5.4 Determinaciones al biodiesel

5.4.1 Acidez (NMX-F-101-1987)

Se pesó 7.05 ± 0.05 gr de muestra en un matraz Erlenmeyer de 150 ml, se le agregan 75 ml de alcohol etílico. Esta mezcla se homogenizó y se le añadió 1 ml de fenolftaleína como indicador. Luego la mezcla se tituló con la solución de hidróxido de potasio al 0.25 N, agitando frecuentemente hasta que una coloración rosada persistiera durante 30 segundos.

El resultado se expresa en miligramos de hidróxido de potasio de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Índice de acidez} = 56.1 \times N \times V / P$$

En donde:

56.1 = equivalente químico del hidróxido de potasio.

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio (0.25 N).

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = masa de la muestra en gramos (7.05 g).

Además de expresarlo como porcentaje de ácido oleico, palmítico o láurico aplicando la siguiente expresión, utilizando el meq del ácido graso de referencia:

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = \frac{\text{meq} \times N \times V}{P} \times 100$$

En donde:

meq = mili equivalente químico del ácido graso de referencia

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio (0.25 N).

V = cm³ de solución valorada de hidróxido de potasio gastados en la titulación de la muestra.

P = peso de la muestra en gramos (7.05 g).

5.4.2 Densidad

Para determinar la densidad de los esteres se empleó un densímetro Density Meter modelo DMA 4500M marca Anton Paar. (Anexo Figura 9.3)

Para determinar la densidad se eligió el método de a través del panel de control seleccionando el método Density 15°C, después de unos minutos de calibrarse, en un tubo con tapa de 12 ml se agrego la muestra y se dejo en la recepción de muestra, en la cual se toma 1ml de la muestra para determinación en tiempo real. Inmediatamente en el panel de control se pulso STAR, en donde una barra nos indicaba el avance de la lectura al termino se imprimió el resultado en la impresora externa.

5.4.3 Viscosidad

Para determinar la viscosidad de los esteres se empleó un viscosímetro Stanbinger Viscometer modelo SVM300 marca Anton Paar. (Anexo Figura 9.2)

Para determinar la viscosidad cinemática (mm^2/s) primeramente se conecto el equipo y se ajusto la temperatura a 40°C de acuerdo la norma EN 14214-03 para la determinación de viscosidad. Seguidamente se lavo con hexano con una inyectándolo con una jeringa, después secándola con aire atreves de una bomba integrada al equipo.

Luego se tomo la muestra con una jeringa asegurándose de no tener ninguna burbuja de aire dentro de la jeringa, y se inyecto al viscosímetro tratando de inyectar suficiente muestra, después se pulso <STAR> después de unos minutos se vuelve a inyectar mas muestra de la misma jeringa, repitiendo esto tres veces, al final se imprimió el resultado en la impresora externa con un porcentaje de error de acuerdo a las tres replicas realizadas.

Después de cada lectura de viscosidad, se lava inyectando hexano y secándola con aire.

5.4.4 Humedad

Para determinar la humedad de los esteres se empleó el equipo Karl Fischer modelo 756 coulometer, 782 stirrer. (Anexo Figura 9.1)

Para la determinación: el recipiente de titracion está preparado y el coulometer conectado. En la pantalla aparece pulse la tecla <ATART>

Empieza el preacondicionamiento, es decir, el recipiente de titracion se seca. El piloto “COND” esta intermitente. La flecha de la indicación de la deriva muestra la tendencia de esta (descendente, ascendente, estable). Cuando el recipiente de titracion está seco, se oye una señal acústica y el piloto “COND” permanece estable. Pulse <ATART> e inyecte la muestra. Introduzca el peso y confírmelo con <ENTER>. Durante la titracion Vd. Ver la curva ug H₂O respecto a tiempo. A la izquierda de la curva aparecen los siguientes valores medidos. H₂O en ug, velocidad en ug/min y tiempo en s.

Después de la titracion se indica el resultado y se imprime en la impresora interna. El recipiente de titracion se mantiene constantemente seco y se indica la deriva actual.

5.4.5 Estabilidad oxidativa

Para determinar la estabilidad oxidativa de los esteres se empleó el equipo Rancimat modelo 743 marca Metrohm. (Anexo Figura 9.4)

Para determinar la estabilidad oxidativa se enciende en equipo y la PC conectada a ella. Se pesa 5gr aproximadamente de muestra en los tubos, después se instala las siguientes partes del equipo tapando el tubo con la tapa que tendrá un tubo capilar donde pasara el aire, a continuación se conectan las mangueras de entrada y salida del aire de acuerdo al bloque en donde se coloque las muestras, se llenan de agua aun mismo nivel los vasos de cristal libre de sales de otra forma la lectura será errónea, una vez acoplado todas partes se elige el método y se configura la temperatura a 110°C. Se designan los nombres a cada muestra para identificarlos y se selecciona el botón de iniciar la temperatura de los hornillas, cuando estén a los 110°C se introducen los tubos en las hornillas, y se selecciona <STAR> en el panel de control.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Caracterización fisicoquímica del aceite de higuierilla

El aceite de higuierilla presenta una densidad de $0.9584 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ que se encuentra cercano al rango de la norma, Pratas *et al* (2011) establece que la densidad es importante en las operaciones unitarias en la producción de biodiesel. Los datos de densidad deben ser conocidos para diseñar correctamente reactores, unidades de destilación y el proceso de separación, tanques de almacenamiento y tuberías de proceso.

La viscosidad del aceite de higuierilla es alta a los $40 \text{ }^\circ\text{C}$, en comparación con los demás aceites vegetales que comúnmente oscilan entre 27 y $40 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C . A comparación de Lafargue *et al* (2011) reportan $33.89 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 40°C para el aceite de *jatropha curcas l*, esto debido a que la higuierilla presenta un gran número de ácidos grasos saturados.

Tabla 6.1 caracterización fisicoquímica del aceite de higuierilla

Propiedad	Unidades	Estándar ASTM	Resultado	Valor típico (Benavides <i>et al</i> , 2007)
Densidad	g/cm^3	D-5	0.9584 ± 0.02	0.96
Viscosidad a $40 \text{ }^\circ\text{C}$	cSt (mm^2/s)	D-445	251.30 ± 0.09	297
Viscosidad a $80 \text{ }^\circ\text{C}$	cSt (mm^2/s)		36.422 ± 0.02	
Índice de acidez	mg KOH/g	D-664	2.122 ± 0.11	0.5
	%		106.66 ± 5.77	-----
Índice de saponificación	mg KOH/g aceite	D-5558	226.27 ± 6.85	-----
Masa molecular Promedio	Gr	-----	247.49	-----
Índice de yodo	g yodo/100 g aceite	D-5554	45.27 ± 0.29	81-97
Índice de refracción a 29°C	-----	-----	1.478 ± 0.00	-----
Humedad	mg/g	D-4928	0.0636 ± 4.80	0.05 mg/g
Estabilidad oxidativa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$	Horas	EN14112	22	6

Diversos investigadores como Salimon *et al* (2008) han concluido que un valor elevado del 5% de índice de acidez indica que un aceite contiene alta cantidad de ácidos grasos libres, generado por un alto grado de hidrólisis. El índice de acidez del aceite de higuera presenta un mínimo aumento al 5% lo que representa una ventaja para la transesterificación.

El valor del índice de saponificación permite saber indirectamente si existen ácidos grasos en el aceite, la cual higuera se obtuvo 226.27 mg KOH/ g a comparación de Salimon *et al* (2008) que reporta 197.8 mg KOH/ g para *Jatropha curcas*, esto es muy favorable ya que presenta un alto valor para su transformación en ésteres.

En el Índice de yodo fue 45.27 g yodo/100 g este valor no se encuentra dentro del rango establecido por la norma, este valor nos representa el grado de insaturaciones presentes en el aceite, (Moreno, 2003) cuanto más grande es el índice de yodo la grasa es líquida, insaturada o técnicamente se diría que tiene mayor cantidad de enlaces dobles y algunas veces se rancia más fácilmente.

Los índices de refracción de los aceites varían entre 1.466 y 1.484. (Plank, 2005) El aceite de higuera tiene un índice de 1.478 que se encuentra entre estos valores, esta determinación nos ayuda a identificar y comprobar la pureza del aceite, que no ha sido adulterado con mezclas de aceites o disolventes.

El % de humedad obtenido se encuentra alrededor del valor establecido en la norma (ASTM). Este valor de humedad cambiara con de acuerdo al manejo y almacenamiento el aceite. La cantidad de agua presente puede causar problemas de saponificación. (Benjumea *et al*, 2009)

La prueba de estabilidad de oxidación del aceite de higuera indica que puede estar almacenado durante meses a una temperatura ambiente sin que pierda su calidad, después de ese tiempo el aceite empieza a oxidarse. Los dobles enlaces son atacados por oxígeno formándose ácidos, alcoholes y aldehídos (Demirbas, 2009).

6.2 Transesterificación

Para los valores de RMA inferiores a 12:1 se obtuvieron mayores viscosidades, mientras que las viscosidades a 12:1 fueron menores.

En la tabla 6. Se puede observar una reducción en la viscosidad del aceite de higuierilla durante la transesterificación esta se minimiza, hasta un valor óptimo de 7.828 ± 0.642 (mm^2/s) con una relación molar metanol aceite de 12:1 y un porcentaje de catalizador del 2% a 50 °C. Comparado con Benavides et al (2007) reporto un valor de viscosidad de 14.89 (mm^2/s) a una RMA 9:1 con 0.8 % de catalizador a temperatura ambiente, obtuvimos una mayor ventaja al disminuir aproximadamente un 50% la viscosidad de lo reportado.

Tabla6.2 Promedios de viscosidades por bloque

BLOQUE	T(°C)	RMA	CATALIZADOR %	VISCOSIDAD CINEMATICA(mm^2/s)
B1	50	6:1	2.5	20.6003333±1.8154813
B2	40	9:1	2.5	12.602±0.50341335
B3	60	9:1	2	14.195±3.64331237
B4	60	6:1	3	18.1426667±0.96833121
B5	40	6:1	2	18.047±6.46765151
B6	50	9.1	3	13.579±1.83044612
B7	50	12:1	2	7.82896667±0.64248496
B8	40	12:1	3	10.6201±5.78472157
B9	60	12:1	2.5	10.8185333±1.93380729



Figura 6.1 muestras de biodiesel

Tabla 6.2 Viscosidades de la transesterificación por bloques.

BLOQUE	TEMPERATURA (°C)	RELACIÓN ALCOHOL/ ACEITE	CATALIZADOR	VISCOSIDAD (mm ² /s)
1	50	6.1	2.5	22.272
1	50	6.1	2.5	18.669
1	50	6.1	2.5	20.86
2	40	9.1	2.5	12.187
2	40	9.1	2.5	13.162
2	40	9.1	2.5	12.457
3	60	9.1	2	17.01
3	60	9.1	2	10.08
3	60	9.1	2	15.495
4	60	6.1	3	19.154
4	60	6.1	3	18.05
4	60	6.1	3	17.224
5	40	6.1	2	25.513
5	40	6.1	2	14.157
5	40	6.1	2	14.471
6	50	9.1	3	13.815
6	50	9.1	3	15.28
6	50	9.1	3	11.642
7	50	12.1	2	8.4253
7	50	12.1	2	7.913
7	50	12.1	2	7.1486
8	40	12.1	3	17.284
8	40	12.1	3	6.8915
8	40	12.1	3	7.6848
9	60	12.1	2.5	10.401
9	60	12.1	2.5	12.927
9	60	12.1	2.5	9.1276

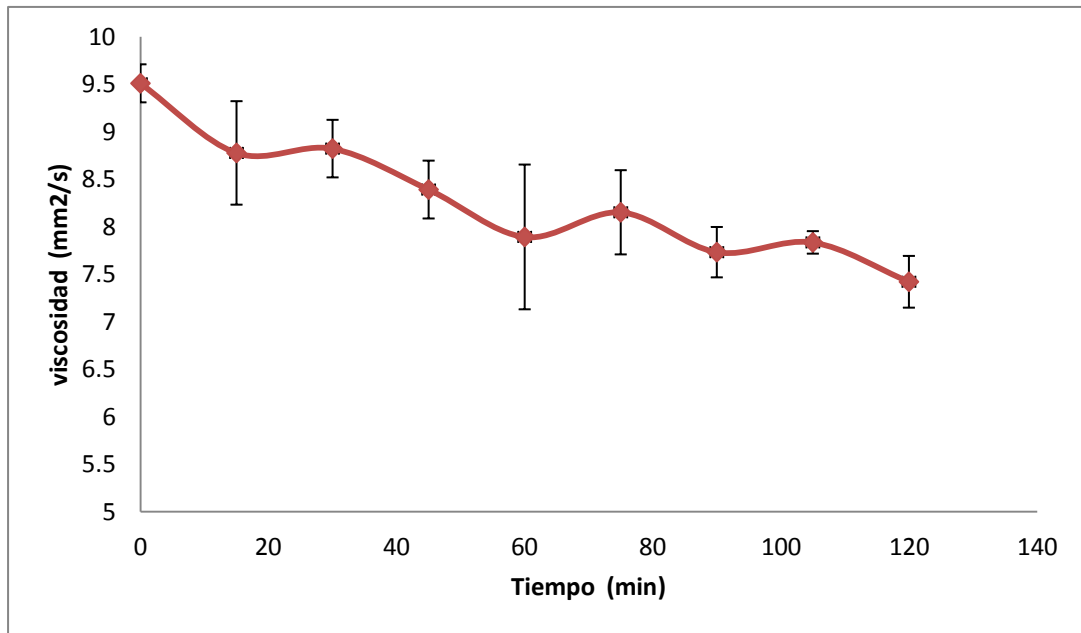


Figura 6.2 Disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción.

Se muestra el comportamiento de la viscosidad durante la mezcla de reacción de transesterificación a 50°C en 12° minutos.

6.3 Propiedades del biodiesel de higuera

De acuerdo a los resultados de densidad se obtuvo 0.9216 g/cm^3 y se encuentra por encima de los límites marcados norma EN14214. Según Pratas *et al* (2011), la densidad es una propiedad importante de combustible, porque los sistemas de inyección, bombas e inyectores deben suministrar una cantidad de combustible ajustado con precisión para proporcionar una combustión correcta.

En cuanto a la viscosidad se obtuvo $7.82 \text{ (mm}^2/\text{s)}$ este no se encontró dentro del rango de la norma entre $3.5\text{-}5 \text{ (mm}^2/\text{s)}$ comparado con Bernal (2010) reporto un valor de $4.8 \text{ (mm}^2/\text{s)}$ en el biodiesel de *jatropha curcas* el cual es menor y se encuentra entre el rango de la norma, de acuerdo a la ASTM D975 un límite superior de la viscosidad asegura que el combustible fluirá fácilmente durante el arranque en frío, y un límite mínimo se especifica a menudo para evitar la posibilidad de una pérdida de potencia grave a altas temperaturas.

Tabla 6.3 Propiedades del biodiesel

Análisis	Unidades	Estándar EN14214 (Ambrisol, 2008)	Resultado
Densidad a 15°C	g/cm^3	0.860-0.900	0.9216 ± 0.03
Viscosidad a 40 °C	cSt (mm^2/s)	3.5-5	7.82 ± 0.64
Humedad	mg/g	-----	0.1067 ± 0.45
Estabilidad oxidativa a 110°C	Horas	6	8 ± 0.00
Índice de acidez	mg KOH/ g	0.50	0.523 ± 0.23
Contenido de esteres	%(m/m)	96.5	\pm

Por otro lado, en la humedad se obtuvo 0.1067 mg/g . Según Demirbas (2009) el contenido de agua en el biodiesel reduce el calor de combustión. Esto significa más humo, más duro de arranque y una potencia menor. El agua hará que exista corrosión de las bombas vitales del sistema de combustible, en los componentes de bombas del inyector de combustible, tubos, etc, cuando se aproxima a 273 K comienza a formar cristales de hielo. Estos cristales proporcionan sitios de nucleación y acelerar la gelificación del combustible residual.

En el índice de acidez se obtuvo 0.523 mg de KOH / g, cabe destacar que se encuentra en los estándares europeos y americanos con valores máximos de 0,5 mg de KOH / g y 0,8 mg de KOH / g de muestra, respectivamente. Este mide el contenido de ácidos grasos libres en biodiesel. Teniendo en cuenta que la presencia de ácidos grasos libres influye en el envejecimiento del combustible debido a la ruptura hidrolítica del enlace éster. (Ankapong, 2010)

En cuanto a la estabilidad oxidativa a los 100°C cumple como máximo 6 horas marcada en la norma EN14214, según IICA (2010) la estabilidad oxidativa del biodiesel está muy relacionada con el nivel de instauración de los ácidos grasos que lo componen. Cuantos más ácidos saturados contenga, más estable es el combustible. Las instauraciones pueden reaccionar con el oxígeno y formar peróxidos que a su vez se transforman en ácidos, sedimentos, y gomas, y el calor y la luz solar aceleran este proceso.

6.4 Viscosidad de las mezclas biodiesel-diesel

Con el fin de disminuir la viscosidad para cumplir la norma requerida, se hicieron las mezclas de biodiesel con diesel de petróleo en varias proporciones. Con la necesidad de minimizar los efectos nocivos sobre el funcionamiento de los sistemas de inyección causadas por la viscosidad relativamente alta de biodiesel.

Los resultados de las viscosidades de las cuatro mezclas (B5, B15, B30y B60) de biodiesel de higuerilla con diesel de petróleo, se observan un gran descenso (figura 6.). A los 313°K las mezclas cumplen las especificaciones de la norma EN14214 excepto el B100, es de esperarse un funcionamiento adecuado para su aplicación.

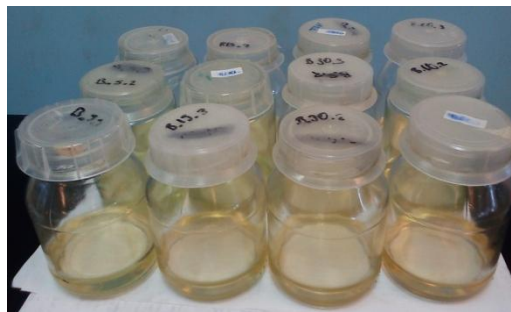


Figura6.3 Mezclas de biodiesel: diesel

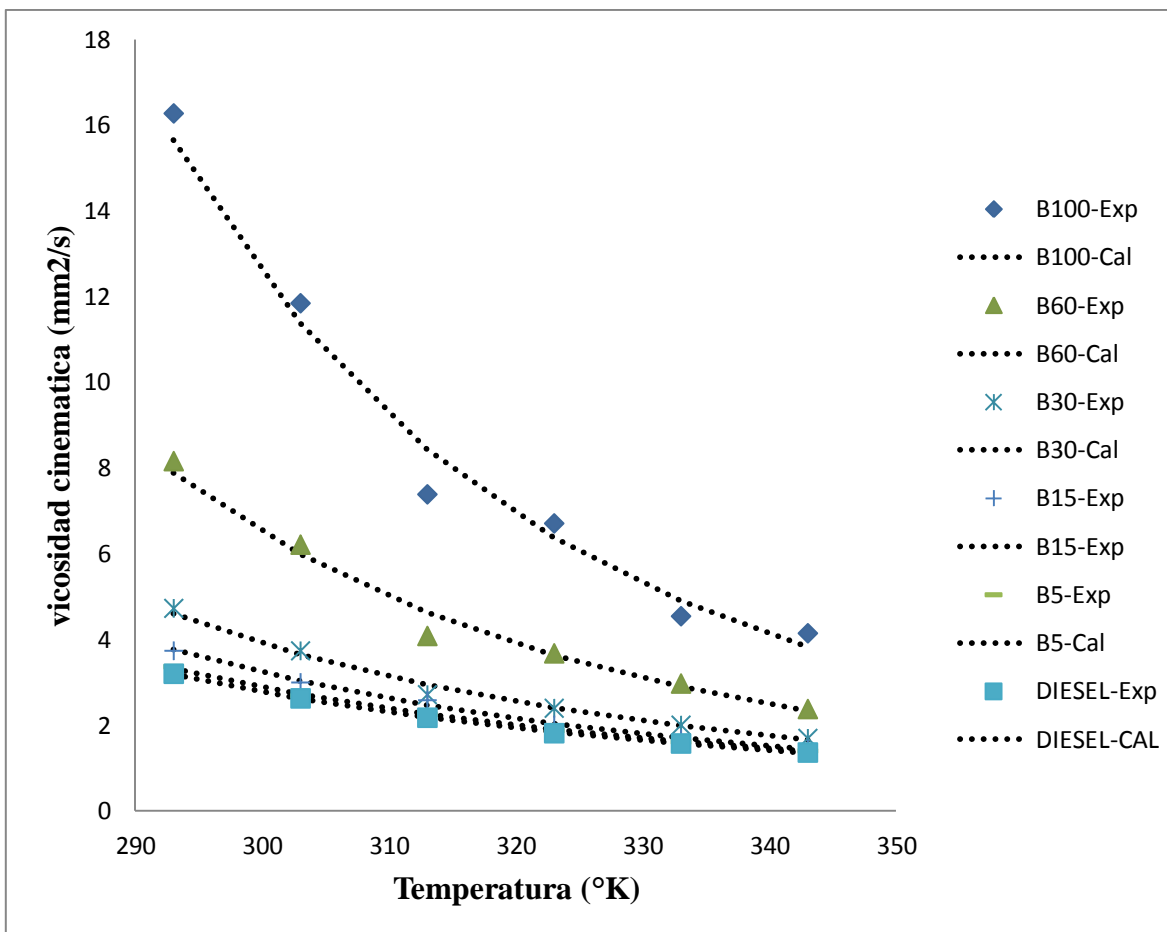


Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad del B100 y sus mezclas con Diesel.

Las constantes de correlación para la viscosidad cinemática en el rango de temperatura de 293-343° C se muestran en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Regresiones lineales para la viscosidad en función de temperatura.

MEZCLAS	A	B	R ²	ECUACION
B100	- 6.9098	2830.5	0.9749	y = 2830.5x - 6.9098
B60	- 6.2783	2444.9	0.9816	y = 2444.9x - 6.2783
B30	- 5.4801	2053.1	0.9887	y= 2053.1x - 5.4801
B15	- 5.2846	1937.4	0.996	y= 1937.4x - 5.2846
B5	- 4.7745	1749.8	0.9986	y = 1749.8x - 4.7745
Diesel	- 4.7153	1720.9	0.9992	y = 1720.9x - 4.7153

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

De acuerdo a objetivo general el aceite de higuera como materia prima es óptima para la producción de biodiesel, sus características fisicoquímicas se encuentran dentro de los límites de la norma ASTM.

Los factores óptimos de la transesterificación de acuerdo al diseño experimental (arreglo ortogonal (L9)) fueron con una relación molar metanol aceite de 12:1 un porcentaje de catalizador del 2% a 50 °C durante 120 minutos. Obteniendo un valor óptimo de viscosidad de 7.828 ± 0.642 (mm²/s).

El biodiesel obtenido presenta valores fisicoquímicas dentro de los límites establecidos por la norma EN14214.

Las viscosidades de las mezclas biodiesel – diesel B5, B15, B30 y B60 a 40°C se encuentran entre los límites señalados por la norma EN14214, se anticipa un funcionamiento adecuado para su aplicación.

CAPÍTULO 8

REFERENCIAS

Acosta F; Castro P; Cortijo E; 2008; Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiésel a pequeña escala; Lima; primera edición.

Akintayo, E. T; 2004; Characteristics and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes; Bioresource Technology; 92: 307-310.

Álvarez M. C.; 2009; Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional; 359.

Ambrisol; 2008; Normas de calidad del biodiésel 1 (<http://www.ambisol.es/index.php?tema=detallen&id=418#>) 19/11/12.

Ankapong E; 2010; the influence of physicochemical characteristics of vegetable oils on the quality of biodiesel produced from palm oil, palm kernel oil, refined soyabean oil, unrefined soyabean oil and *jatropha curcas* oi; kwame nkrumah university of science and technology kumasi college of science department of chemistry.

Arumugam S; Cheah K. Y; Fornasiero P; Kemausor F; Zinoviev S; Miertus S; 2009; Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils, ChemSusChem; 2, 278 – 300.

ASTM D975 Diesel Fuel Specification Test.

Avellaneda F. A; 2010; Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal; 1007.

Benavides A; Benjumea P; Pashova V; 2007; El biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel 153; 141-150.

Benavides A; benjumea P; pashova V; 2007; el biodiesel de aceite de higuera como combustible alternativo para motores diesel; 153; 141-150.

Benjumea P; Anudelo J; Rioja L; 2009; Biodiesel: producción, calidad y caracterización; editorial universidad de Antioquia; colombia.

Bernal a. a; 2010; perfil comercial *jatropha curcas*; UNAM; 1607 – 6079.

Demirbas A; 2009; Progress and recent trends in biodiesel fuels; Energy Conversion and Management; 50: 14- 34.

Ganduglia, F; Guillermo J; Gasparini R; Rodríguez M; 2009; Huarte Guillermo Estrada José; Filgueiras Ernani; Manual de biocombustibles.

García J; García A; 2006; Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol; Fundación para el conocimiento madri+d CEIM.

Gómez M. U; 2010; simulación de una planta piloto para la producción de biodiesel en el laboratorio de operaciones unitarias de la esiqie; México D.f.

Guerrero F; Carlos Al; León O; David I; Sierra V, Fabio E; 2010; Evaluación del efecto de la temperatura en la producción de biodiesel con aceite de Higuierilla, Ingeniería e Investigación; 30; 2; 52-61.

Guti B; Bamidel S; Bugaje I; 2006; Biodiesel kinematics viscosity analysis of balanite aegyptiaca seed oil; 7: 4.

Instituto interamericano de cooperación para la agricultura; 2010; Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: II biodiesel.

Lafargue F; Barrera N; Assuncao J; Díaz M; Rodríguez C; 2011; Caracterización físico-química del aceite vegetal de *jatropha curcas l*; 2: 162-165.

Lafont J. J.; Páez M. S.; Torres Y. C.; 2011; Análisis Químico de Mezclas Biodiesel de Aceite de Cocina Usado y Diesel por Espectroscopia Infrarroja; 22; 4: 35-42.

Lizana R. D; 2009; antecedentes generales sobre biodiesel, ingeniero forestal máster en energías renovables.

Mayorga F. J; 2009 Programa de Producción Sustentable de Insumos para Bioenergéticos y de Desarrollo Científico y Tecnológico.

Meneses D. C; 2011; Caracterización y selección de microorganismos asociados a residuos lignocelulósicos (fruto y torta) de la higuera (*ricinus communis*); universidad católica de manizales centro de investigación, proyección y desarrollo instituto de investigación en microbiología y biotecnología agroindustrial especialización en microbiología industrial Manizales.

Moreno A. M; 2003, Guía para procesos de cacería, jabonería y cremas; convenio andres bello; serie ciencia y tecnología; 117: 16.

Nmx-f-152-s-1981; alimentos para humanos; Aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de yodo por el método de Wijs; normas mexicanas; Dirección.

Nmx-f-074-s-1981; alimentos para humanos. Aceites esenciales, aceites y grasas vegetales o animales. Determinación del índice de refracción con el refractómetro de abbé; normas mexicanas; dirección general de normas.

Nmx-f-075-1987; alimentos. Determinación de la densidad relativa en aceites y grasas vegetales o animales; normas mexicanas; Dirección general de normas.

Nmx-f-101-1987; alimentos. Aceites y grasas vegetales o animales; determinación del índice de acidez; Normas mexicanas; dirección general de normas.

Nmx-f-174-s-1981; Alimentos para humanos; Determinación del índice de saponificación en aceites y grasas vegetales o animales; normas mexicanas; dirección general de normas. General de normas.

Plank R; 2005; Empleo del frío en la industria de la alimentación; editorial reverté; España; pag 458.

Pratas M. J; Freitas S; Oliveira M. B; Monteiro S. C; Lima A. S; Coutinho A. P; 2011; Biodiesel Density: Experimental Measurements and Prediction Models; Energy Fuels; 25; 2333–2340.

Rivera I; Villanueva G; Sandoval G; 2009; Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática; 468-474.

Rojas G; Andrés F; Gallego G. E; Torres C; Harlen G; 2009; Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión - catálisis química Ingeniería e Investigación; 29; 3; 17-22.

Salimon J; Abdullah R; 2008; Physicochemical Properties of Malaysian Jatropha curcas Seed Oil; 4: 379-382.

Thanh L.T; Okitsu K; Boi L.V; Maeda Y; 2012; Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol; 2, 191-222.

Vaderrama J; Mery A; Aravena F; 1994; La Higuierilla y su principal producto, el aceite de recino, información tecnológica; 5-1.

CAPITULO 9

ANEXOS

Tabla 9.1 Cantidades utilizadas en la transesterificación

BLOQUE	TEMPERATURA	GR DE ACEITE	GR DE ALCOHOL	GR DE CATALIZADOR
1	50	50	16.35	1.25
1	50	50	16.35	1.25
1	50	50	16.35	1.25
2	40	50	24.5	1.25
2	40	50	24.5	1.25
2	40	50	24.5	1.25
3	60	50	24.5	1
3	60	50	24.5	1
3	60	50	24.5	1
4	60	50	16.35	1.5
4	60	50	16.35	1.5
4	60	50	16.35	1.5
5	40	50	16.35	1
5	40	50	16.35	1
5	40	50	16.35	1
6	50	50	24.5	1.5
6	50	50	24.5	1.5
6	50	50	24.5	1.5
7	50	50	32.6	1
7	50	50	32.6	1
7	50	50	32.6	1
8	40	50	32.6	1.5
8	40	50	32.6	1.5
8	40	50	32.6	1.5
9	60	50	32.6	1.25
9	60	50	32.6	1.25
9	60	50	32.6	1.25

Tabla 9.2 Viscosidades durante el mezclado de la reacción

tiempo	Viscosidad (mm ² /s)	Viscosidad (mm ² /s)	Viscosidad (mm ² /s)	Promedio Viscosidad (mm ² /s)	Desviación estándar
0	9.586	9.2804	9.6568	9.50773333	0.20003373
15	9.2664	8.8706	8.1902	8.77573333	0.54433572
30	9.16	8.7252	8.578	8.82106667	0.30261165
45	8.5693	8.039	8.5624	8.39023333	0.30419655
60	8.1505	7.0352	8.4906	7.8921	0.76133121
75	8.2616	7.6636	8.5284	8.1512	0.44284408
90	8.0235	7.5064	7.6652	7.7317	0.26488637
105	7.7136	7.8392	7.9502	7.83433333	0.11837505
120	7.1084	7.6095	7.5424	7.4201	0.27201704

Tabla 9.3 viscosidades de mezclas biodiesel-diesel

T °C	B100	B60	B30	B15	B5	DIESEL
20	16.276	8.1639	4.729433 33	3.7395	3.367133 33	3.2033
30	11.847	6.216533 33	3.738233 33	2.999633 33	2.6872	2.629233 33
40	7.3892	4.085466 67	2.715466 67	2.586266 67	2.2497	2.1771
50	6.710566 67	3.6796	2.398033 33	2.008533 33	1.881433 33	1.816333 33
60	4.545533 33	2.975766 67	2.004533 33	1.684166 67	1.6145	1.5766
70	4.1477	2.3805	1.697	1.443266 67	1.405033 33	1.365233 33



Figura 9.1 Karl Fischer modelo 756 coulometer, 782 stirrer



Figura 9.2 Stabinger Viscometer modelo SVM300 marca Anton Paar



Figura 9.3 Density Meter modelo DMA 4500M marca Anton Paar.



Figura 9.4 Rancimat modelo 743 marca Metrohm.