

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de Magíster en Tecnología Química

***“Producción de biodiesel a partir de cultivos  
alternativos: Experiencia con *Jatropha Curcas*”***

***Por Ing. Ambiental Ignacio Roberto Huerga***

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

***Dirección de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini***



# **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Carlos Querini, por su calidad humana, su capacidad de liderar y de hacernos crecer como profesionales y personas.

Al Ing. Jorge Hilbert, por darme la posibilidad de poder realizar este estudio.

Al Ing. Adolfo Carrizo, por su colaboración, esfuerzo y dedicación durante todo el desarrollo de este trabajo.

A Quique Freire y Orlando Giampaoli, por la ayuda desinteresada que me han brindado.

A mis compañeros de trabajo: Ariela, Bárbara, Belén, Bruno, Camila, Celeste, César, Claudia, Emanuel, Evangelina, Fernanda, Gustavo, Julia, Laura, Martín, Nadia, Natalia, Nicolás, Norberto, Pablo, Sol. Por hacerme disfrutar del “día a día” y permitirme aprender de ellos muchas cosas.

A mis compañeros del INTA: Diego, Leonardo, Marcos, Mariano, Juan Pablo, Angel, Omar, Adriana, Pancho, Marcos, Pedro, Brian, Patricia y Bety. Por estar presentes siempre, a pesar de la distancia “física”.

A mi familia: mis viejos, mi hermano, tíos, primos, abuelos. Pilares importantes en mi vida.  
A mis amigos: los de allá, los de acá y los de todos lados.

A mi país, a la gente que lo quiere y que nos permite soñar con un futuro mejor.

A Dios, que como siempre, estuvo presente en cada momento.

Y a vos Aye, por ser mi amor y fiel compañera, a la cual elijo hoy y siempre para transitar este hermoso camino que es la vida.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ABSTRACT .....	3
OBJETIVOS .....	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	7
1    Producción y Utilización del Biodiesel a Nivel Mundial.....	11
2    Producción Nacional de Biodiesel.....	15
2.1    Materias primas, empresas y volúmenes de producción.....	15
2.2    Normativas para la producción y utilización de biodiesel en Argentina.....	18
2.2.1    Legislación Argentina.....	18
2.2.2    Norma IRAM 6515-1.....	19
3    Aspectos Ambientales del Biodiesel.....	21
3.1    Emisión de gases de efecto invernadero.....	21
3.2    Análisis de Ciclo de Vida.....	22
4    Producción de Biodiesel con <i>Jatropha Curcas</i> .....	23
4.1    Características del cultivo.....	23
4.2    Extracción de aceite.....	26
4.3    Producción de biodiesel.....	28
4.4    Principales subproductos. Alternativas para los mismos.....	33
4.5    Experiencias mundiales de producción de biodiesel con <i>Jatropha</i> .....	36
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	45
1.    Materias primas utilizadas.....	47
1.1    Semillas procedentes de Salta.....	47
1.2    Aceite procedente de Paraguay.....	50
2.    Preparación de muestras.....	50
3.    Extracción de aceite (AOAC 1995; AOCS Aa 4-38 2001; IRAM 5537/40).....	52
4.    Análisis del aceite.....	54
4.1    Fósforo (AOCS Ca 12-55).....	54
4.2    Acidez (IRAM 5512/88; AOCS Cd 3d-63).....	55
4.3    Índice de yodo (IRAM 5515/18; AOCS Cd 1-25).....	56
4.4    Índice de peróxidos (IRAM 5551/08).....	57
4.5    Agua (IRAM 6929-1; AOCS Ca 2e-84).....	57
4.6    Materia Insaponificable (IRAM 5517/88, AOCS Ca 6a-40).....	59
4.7    Índice de saponificación (IRAM 5516/88, AOCS Cd 3-25).....	59
4.8    Densidad (IRAM 5504, AOCS To 1b-64, ASTM D-1268).....	60
4.9    Viscosidad (IRAM 5506, AOCS Tq 1a-64, ASTM d 445).....	60
4.10    Perfil de ácidos grasos (ASTM D 1983-90).....	61
5.    Transesterificación.....	61
6.    Biodiesel.....	66

6.1	Fósforo (AOCS Ca 12-55; ASTM 4951) .....	66
6.2	Acidez (IRAM 6558; EN 14104; ASTM D 664) .....	66
6.3	Índice de yodo (IRAM 5515/18; EN 14111) .....	66
6.4	Jabones y catalizador (EN 14108; EN 14100; AOCS Cc17-79) .....	66
6.5	Agua (EN 12937, ASTM D 4928).....	67
6.6	Estabilidad Oxidación (EN 14112, ASTM D 2274) .....	68
6.7	Rendimiento.....	69
6.8	Densidad aparente (ASTM D-1268, IRAM 5504) .....	70
6.9	Viscosidad (ASTM D 445).....	70
6.10	Punto de niebla (°C) (ASTM D 2500).....	70
6.11	Punto escurrimiento (°C) (ASTM D 97).....	71
6.12	Cenizas (%) (ASTM D 482) .....	71
6.13	Carbón Conradson (IRAM 6542; ASTM D 189, ASTM D 4530).....	72
6.14	Contenido Ésteres (EN 14103).....	72
6.15	Glicerina Total (ASTM D 6584; EN 14105; Procedimiento interno de laboratorio).....	74
6.15.1	Método Cromatográfico (ASTM D 6584; EN 14105).....	74
6.15.2	Método volumétrico (desarrollado en laboratorio).....	75
7.	Biogás.....	77
7.1	Descripción del equipo.....	77
7.2	Alimentación al biodigestor .....	80
7.2.1	Semillas .....	80
7.2.2	Glicerina .....	81
7.3	Efluente biodigestor .....	83
7.3.1	Acidez – Alcalinidad .....	83
7.3.2	pH (Metodología según APHA 2540 B) .....	85
7.3.3	Sólidos Totales (Metodología según APHA 2540 B) .....	85
7.3.4	Sólidos Volátiles (SV) (Metodología según APHA 2540 E) .....	85
7.3.5	Fósforo (AOCS Ca 12-55).....	86
7.3.6	Nitrógeno (Kjeldahl) .....	86
7.3.7	Potasio (Methods of Analysis for nutrition labeling 965.3) .....	86
7.4	Biogás.....	86
7.4.1	Producción diaria .....	86
7.4.2	CO <sub>2</sub> (METODO ORSAT; APHA 2720 B) .....	87

### CAPÍTULO 3. EXTRACCIÓN DE ACEITE. ANÁLISIS DE CALIDAD DEL PRODUCTO Y SUBPRODUCTOS .....91

1	Introducción .....	94
2	Proceso de Producción de Aceites.....	99
3	Materiales y Métodos.....	102
4	Resultados y discusión .....	103
4.1	Recepción de muestras .....	103
4.2	Acondicionamiento de las semillas.....	103
4.3	Contenido de Aceite en Semillas.....	106
4.4	Parámetros de calidad de aceite analizados en las diferentes muestras.....	109
4.4.1	Fósforo.....	109
4.4.2	Acidez.....	110
4.4.3	Índice Yodo.....	114
4.4.4	Materia Insaponificable.....	115
4.4.5	Índice de Saponificación.....	115
4.4.6	Índice Peróxidos .....	117
4.4.7	Densidad y Viscosidad .....	117

4.4.8 Composición de ácidos grasos .....	118
4.5 Variación de los parámetros de calidad según operaciones de acondicionamiento de las semillas.....	122
4.6 Análisis de calidad sobre las harinas de <i>Jatropha Curcas</i> .....	125
4.6.1 Parámetros analizados .....	125
4.6.2 Variación de los parámetros según tratamiento realizado.....	126
4.7 Componentes tóxicos de las semillas.....	128
<b>CAPÍTULO 4. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL .....</b>	<b>135</b>
1. Introducción .....	138
2. Experimental.....	140
3. Resultados y discusión .....	140
3.1 Operaciones de acondicionado .....	140
3.1.1 Esterificación de ácidos grasos libres .....	141
3.1.2 Neutralización con Glicerina .....	144
3.2 Transesterificación.....	148
3.2.1 Condiciones de reacción.....	148
3.2.2 Selección de catalizador .....	149
3.2.3 Selección del proceso óptimo .....	152
3.3 Descripción del proceso.....	154
3.4 Parámetros de calidad del biodiesel obtenido a escala laboratorio.....	156
4. Conclusiones .....	160
<b>CAPÍTULO 5. TRATAMIENTO DE RESIDUOS .....</b>	<b>163</b>
1 Introducción .....	166
1.1 Digestión Anaeróbica .....	169
2 Experimental.....	171
3 Resultados y discusión .....	172
3.1 Residuos utilizados para la generación de energía mediante combustión.....	172
3.2 Residuos utilizados en procesos de biodigestión .....	173
3.2.1 Composición de las corrientes .....	173
3.2.2 Cálculo de la carga del reactor. ....	175
3.2.3 Funcionamiento del reactor anaeróbico.....	177
3.2.4 Parámetros del proceso de digestión anaeróbica y operatoria del reactor.....	185
3.2.5 Análisis del efluente .....	187
4 Conclusiones .....	189
<b>CAPÍTULO 6. BALANCE ENERGÉTICO. ANÁLISIS DE LOS PRINCIPALES IMPACTOS AMBIENTALES .....</b>	<b>193</b>
1 Introducción .....	196
2 Materiales y Métodos.....	201
3 Resultados y Discusión.....	202
3.1 Definición del Sistema de Estudio .....	202
3.2 Inventario de Datos del Sistema en Evaluación .....	204
3.2.1 Entradas y salidas de la etapa industrial.....	204
3.2.2 Indicadores energéticos .....	206
3.2.3 Generación de energía en el proceso industrial .....	207

3.3	Balance de Energía y Análisis de Sensibilidad.....	209
3.4	Descripción de los principales aspectos e impactos ambientales. ....	213
3.4.1	Emisión de gases de efecto invernadero.....	213
3.4.2	Eutrofización y Acidificación del recurso agua.....	215
3.4.3	Usos del suelo y control de erosión. ....	215
3.4.4	Impacto sobre la biodiversidad. ....	216
3.4.5	Impacto ambiental de la etapa industrial.....	217
3.4.6	Impactos ambientales ocasionados por el producto final. ....	219
3.4.7	Resumen de los principales aspectos e impactos ambientales.....	220
4	Conclusiones .....	224
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS .....		229
ANEXO I.....		239
ANEXO II.....		243
ANEXO III.....		247

# RESUMEN

Los biocombustibles se presentan como una solución alternativa para el reemplazo parcial o total de aquellos combustibles derivados del petróleo. Son definidos como *fuentes renovables de energía que se generan en forma directa o indirecta a partir de biomasa*. Un ejemplo de estos es el biodiesel, combustible producido a partir de la reacción de grasas o aceites con alcohol, en presencia de catalizador.

En la búsqueda de nuevos cultivos para producción de biodiesel, *Jatropha Curcas* presenta ventajas de no competir con especies destinadas a fines alimentarios y tener alto contenido de aceite en sus semillas. Por otro lado, la resistencia a heladas y al déficit hídrico son dos problemas a resolver para el éxito de esta planta en una determinada región.

Mediante técnicas analíticas de laboratorio en extracción de aceite; transformación a biodiesel; análisis de calidad de productos, utilización de subproductos y tratamiento de residuos; con este trabajo de tesis se busca contribuir en el desarrollo del proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas*. Se utilizaron para tal fin tres muestras de semillas provenientes de la localidad de Yuto (Jujuy, Argentina), clasificadas en función del período de cosecha y estado de maduración del fruto.

El proceso de extracción de aceite puede ser optimizado realizando previamente descascarado, triturado y tratamiento térmico de las semillas. Con estas operaciones, el contenido de aceite es del orden del 40-50% en relación a la masa procesada. Algunos parámetros de calidad analizados como acidez, índice de yodo y composición de ácidos grasos fueron variando en función de las muestras analizadas. Este comportamiento deberá ser evaluado durante los años subsiguientes del cultivo.

Las harinas provenientes de semillas descascaradas, posterior al proceso de extracción de aceite, poseen un contenido de proteína bruta superior al 50%. Para que puedan ser utilizadas en fines alimentarios, deben eliminarse compuestos tóxicos como los ésteres de forbol, lecitinas, saponinas e inhibidores de tripsina.

El proceso de producción de biodiesel dependerá del contenido de ácidos grasos (%AG) presente en el aceite. Se plantean dos posibles pretratamientos: esterificación (para aceites con %AG>8) y neutralización con fase glicerina proveniente del reactor de transesterificación (para aceites cuyo % AG se encuentre entre 2 y 8). Para la reacción de transesterificación se utiliza metanol en relación 6:1 molar respecto al aceite, y metóxido de sodio como catalizador. Los parámetros de calidad del producto final cumplen con los requisitos exigidos por normas nacionales e internacionales.

Las cáscaras de los frutos y semillas pueden ser utilizadas en procesos de generación de energía (combustión, pirólisis) debido al elevado poder calorífico que poseen. Las harinas junto con la glicerina son tratadas mediante proceso anaeróbico, generando biogás y efluentes líquidos ricos en nutrientes, especialmente nitrógeno. El volumen de biogás producido es de 490 ml/g de sólidos volátiles (SV) cuando se utilizan harinas de semillas descascaradas y 240 ml/g de SV con harinas de semillas completas. Un incremento de glicerina en la corriente de entrada genera un aumento en la producción de biogás, pero produce cambios negativos en parámetros de control, principalmente en la acidez y alcalinidad del inóculo.

El balance energético para el cultivo de *Jatropha Curcas* es positivo cuando este se establece en suelos marginales a cultivos con fines alimentarios. Suelos degradados necesitan de mayor cantidad de fertilizantes, resultado que provoca una disminución de la relación entre la energía generada y consumida.

En este trabajo de tesis se pudo comprobar la factibilidad de producir biodiesel con semillas de *Jatropha Curcas*, obteniendo un producto que cumple con los estándares de calidad a partir de un proceso amigable con el medio ambiente, favoreciendo el desarrollo de nuevas fuentes de trabajo que mejoren la calidad de vida de las poblaciones rurales.

# **ABSTRACT**

Biofuels are presented as an alternative to partial or total replacement of those petroleum-based fuels. They are defined as renewable energy source that are generated directly or indirectly from biomass. One such example biodiesel, a fuel produced from the reaction of vegetable oil and fat with alcohol in presence of a catalyst.

In a search of new crops for biodiesel production, *Jatropha Curcas* has advantages of not compete with species for food purposes and have high oil content in seeds. On the another hand, water deficit and low temperatures resistance are two problems to solve for the success of this plant in a specific area.

Laboratory analytic technique of laboratory in oil extraction, transesterification, product quality analysis, use of sub-products and waste treatment, with this thesis aims to contribute in a development of the production process of biodiesel from *Jatropha Curcas*. Three samples of *Jatropha Curcas* seeds from Yuto (Jujuy province, Argentina) were used, classified according to the period of harvest and ripeness of the fruit.

The Oil extraction process can be optimized by dehulled, grinding and heat treatment of the seeds. With these operations, the oil content is around 40-50% in relation to the mass processed. Acid value, Iodine number and fatty acid composition were changing in function of sample. This behaviour must be evaluated over the subsequent years of crops.

Meal form de-hulled seeds, after oil extraction, have 50% of brute protein. Forbol esters, lecithin, saponins and trypsin inhibitors must be eliminated to used this meal for food.

The biodiesel production process will depend on the fatty acid content (%AG) present in the oil. Two pre-treatment are possible: esterification (for oils with %AG>8) and neutralization with glycerine phase from the transesterification reactor. (for oils whose %AG is between 2 and 8). For the transesterification reaction, methanol is used in 6:1 molar ratio to oil and sodium methoxide as a catalyst. The quality parameters of the final product are according with national and international standards.

The shells of nuts and seed shells can be used in energy generation process (combustion and pirolysis) that's why the high calorific power they possess. Meal and glycerine are treated by anaerobic process, generating biogas and liquid effluents rich in nutrients, especially nitrogen. The volume of biogas production is 490 ml/g SV (volatile solids) when using meal from

dehulled seed and 240 ml/g SV when used meal from completed seeds. An increase of glycerine in input flow increased biogas production, but produces negative changes in control parameters, mainly on the acidity and alkalinity of the inoculum.

The energy balance for the cultivation of *Jatropha Curcas* is positive when it is grown on marginal soils for food crops. Degraded soil require more fertilizer, reducing the ratio between generated and consumed energy.

This thesis is unable to verify the feasibility of producing biodiesel from *Jatropha Curcas* seeds, obtaining a product that meets quality standards from a process-friendly environment, encouraging the development of new sources of jobs that improve quality of life in rural populations.

# OBJETIVOS

En este trabajo de tesis se propone abordar en forma general los aspectos relacionados con la producción de energía a partir del cultivo de *Jatropha Curcas*, estudiando las características del aceite, analizando las diferentes alternativas en la reacción de transesterificación y los parámetros de calidad del producto obtenido, así como el aprovechamiento de los residuos generados en este proceso.

Estos resultados pueden impactar positivamente en la adaptación de la tecnología existente para cultivos tradicionales (soja, girasol) en un nuevo tipo de proceso. Además, pueden incidir en fomentar la diversificación de cultivos para producir biocombustibles que no compitan con aquellos que son utilizados en fines alimentarios y puedan ser utilizados en diversos medios de transporte, tal como el mercado automotriz y el sector agropecuario.

Los objetivos específicos que se plantean en este estudio son:

- Evaluar el contenido de aceite y los parámetros de calidad en distintas muestras de semillas de *Jatropha Curcas* producidas en Argentina.
- Plantear diferentes tratamientos a realizar en las semillas, previo al proceso de extracción, de forma de mejorar la calidad del aceite obtenido.
- Determinar el contenido de nitrógeno, fósforo y potasio en las harinas provenientes del proceso de extracción de aceite en función de los distintos tratamientos realizados a las semillas.
- Evaluar la influencia en el balance de masa final y en la acidez del biodiesel en función de los distintos tratamientos realizados al aceite, previo a la transesterificación.
- Analizar el comportamiento de los catalizadores de sodio y potasio en la reacción de transesterificación.
- Desarrollar un tratamiento en conjunto para la glicerina y harinas mediante reactor anaeróbico.
- Evaluar la producción de biogás y los parámetros fisicoquímicos de control en función de la composición y cantidad de harinas y glicerina en corriente de entrada.
- Analizar el contenido de nutrientes presentes en el efluente de salida del biodigestor, y su potencial uso como fertilizante orgánico.
- Realizar el balance energético y la identificación de los principales impactos ambientales provocados por el proceso de producción planteado.



# CAPÍTULO 1

*INTRODUCCIÓN GENERAL*



# **Capítulo 1**

## ***Introducción General***

Para poder desarrollarse, la humanidad ha necesitado siempre dos insumos básicos: materia y energía. Ambos le proveen al hombre la posibilidad de obtener crecimiento y mejorar su calidad de vida. No obstante, cuando alguno de los dos o ambos son escasos, se producen graves problemas a nivel mundial.

Es una realidad que todos aquellos productos derivados de fuentes fósiles tienen un período acotado en el tiempo de la humanidad. El petróleo, principal materia prima utilizada para la elaboración de combustibles, no escapa a esta situación. Hechos como las diferentes crisis que se han producido en los últimos 50 años (provocando fluctuaciones en el precio del barril de crudo); y la disponibilidad del recurso radicada en pocos países<sup>1</sup> han provocado en el hombre la búsqueda de nuevas fuentes de combustibles (1).

En el mundo se produce un total de 217 millones de toneladas de nafta y cerca de 1200 millones de toneladas de diesel. De este último, 750 millones de toneladas son utilizadas en medios de transporte. Dentro de este contexto, Argentina genera un total de 11 millones de metros cúbicos de diesel (2). El principal destino de este producto es el mercado automotor, desglosando su consumo en el transporte de cargas (41%); sector agropecuario (37%), automotores diesel (14%), transporte de pasajeros (8%). Se estima que para los próximos 10 años, la demanda de diesel estará entre los 15 y 17 millones de metros cúbicos (3).

Existe una búsqueda constante de combustibles alternativos, de forma de mitigar la problemática de disponibilidad anteriormente comentada. La biomasa surge como una fuente potencial de energía alternativa. Como recurso energético, esta puede clasificarse en:

- Biomasa natural: es la que se produce en la naturaleza sin intervención humana.
- Biomasa residual: es el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas, silvícolas y ganaderas, así como residuos sólidos de la industria agroalimentaria.
- Cultivos energéticos: Aquellos cultivos destinados la producción de biocombustibles (4).

---

<sup>1</sup> Oriente posee el 56% de las reservas, Norte América el 16% y Sudamérica solo el 8%. Se estima que el total de la reserva mundial de petróleo alcanza los 1.342,207 billones de barriles (1).

Los biocombustibles se presentan como una solución alternativa y transitiva a la escasez de los combustibles fósiles. Según la FAO (5), los biocombustibles son combustibles producidos directa o indirectamente de biomasa, y cita como ejemplo: leña, carbón, bioetanol, biodiesel, biogás y biohidrógeno. Se consideran renovables por provenir en forma indirecta de la energía solar, a través de la fotosíntesis realizada por especies del reino vegetal.

Los biocombustibles de primera generación son aquellos que utilizan parte de la materia vegetal para obtener el producto final. Los de segunda generación utilizan la totalidad de la masa vegetal, incluyendo material lignocelulósico. Dado que la biomasa celulósica es el material biológico que más abunda en la tierra, el uso de esta provocaría un aumento considerable del volumen y la variedad de materias primas factibles de ser usadas en la producción de esos biocombustibles (5).

El bioetanol y el biodiesel aparecen como sustitutos directos de la nafta y diesel respectivamente. El bioetanol es un combustible proveniente de la transformación de azúcar o almidón en alcohol. Actualmente y a gran escala, se produce a partir de materias primas diversas, principalmente caña de azúcar y maíz. Los principales productores mundiales son Brasil y Estados Unidos, donde se utiliza bioetanol mezclado con naftas de origen fósil o directamente puro. (5).

El biodiesel es el producto de la reacción entre aceite vegetal o grasa animal con alcohol en presencia de catalizador alcalino o ácido. Puede ser producido por una gran variedad de materias primas, incluyendo aceites de oleaginosas, sebos animales y aceites de cocina usados (6). Según la norma de calidad IRAM 6515 (7), el *biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos o etílicos (de acuerdo al alcohol utilizado) de ácidos grasos saturados o insaturados de diferentes pesos moleculares, derivados de la transesterificación de aceites de origen vegetal*. La norma ASTM 6751/02 define al Biodiesel como *“éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos renovables, como por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores Diesel”*.

Es notorio que en este último tiempo, el biodiesel ha adquirido una importancia tanto a nivel mundial como nacional, en la constante búsqueda de materias primas diversas y mejoramiento en todas sus etapas de producción, de forma que este producto sea sostenible de forma ambiental, económica y social.

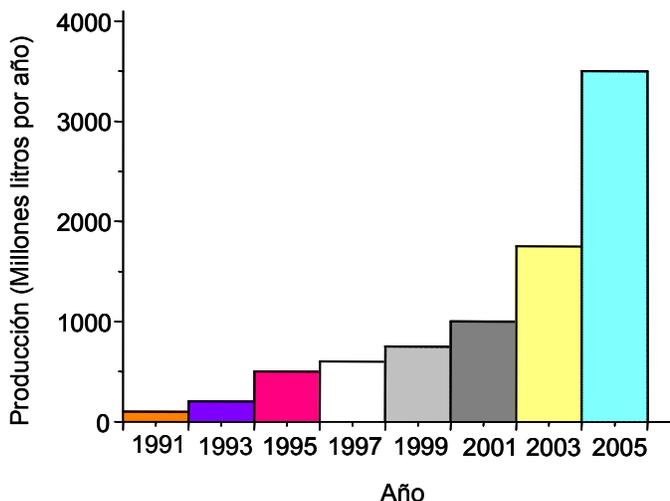
# 1 PRODUCCIÓN Y UTILIZACIÓN DEL BIODIESEL A NIVEL MUNDIAL.

La producción y el consumo de biodiesel en el mundo han crecido notablemente en los últimos años, impulsados por la búsqueda de nuevas fuentes de energía para disminuir la dependencia del petróleo y la creciente preocupación por el calentamiento global del planeta.

Desde la fabricación del motor diesel se vienen utilizando combustibles derivados de aceites para su funcionamiento. Fue el mismo Rudolf Diesel, quien en los inicios del siglo XX, utilizó aceite de maní para hacer funcionar un motor durante una conferencia celebrada en París (6). En estudios posteriores, se realizaron pruebas en motores con distintos tipos de aceite (canola, girasol, soja, palma) encontrando problemas con la utilización directa de los mismos: alta viscosidad, presencia de ácidos grasos y fósforo generaban oxidación, formación de polímeros del aceite y depósitos carbonosos durante el almacenamiento y combustión (8).

Las diferentes alternativas que se propusieron para solucionar estos problemas fueron la descomposición térmica a bajas temperaturas (pirólisis) y la transesterificación; siendo adoptada esta última como tecnología apropiada para producir metil ésteres (6,8,10,11,12,13). Knothe y otros (6,9) afirman que el primer autobús que utilizó biodiesel como combustible fue en el año 1942 en Bélgica, el cual con metil éster de aceite de palma recorrió el trayecto entre las ciudades belgas de Bruselas y Louvain en forma satisfactoria. Desde ese momento, la producción de biodiesel se fue incrementando en forma ininterrumpida.

**Gráfico 1.1** - Producción mundial de biodiesel, en millones de litros por año, entre los años 1991 – 2005.

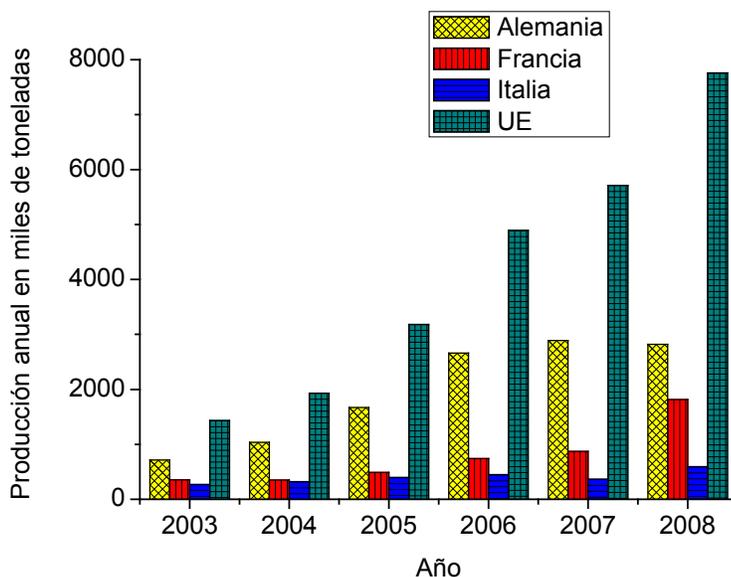


FUENTE: Biodiesel 2020: A Global Market Survey, Segunda Edición (15)

En el año 2004 la producción mundial de biodiesel llegó a los 2.100 millones de litros (1.87 millones de toneladas), incrementándose a 3.900 millones de litros en el año 2005 (3.47 millones de toneladas). Dependiendo de cómo evoluciona el consumo total de combustibles, se espera una producción de 14 a 16 millones de toneladas para fines del año 2010 (14).

La Unión Europea (UE) es el principal fabricante de biodiesel, aumentando su producción de 1 millón de toneladas producidas en el año 2002, a cerca de 8 millones de toneladas en el año 2008 (16). En el siguiente **gráfico** se puede observar la evolución de la producción de biodiesel en esta región.

**Gráfico 1.2** – Producción Europea de biodiesel, en miles de toneladas anuales, durante el período 2003 – 2008.



Fuente: European biodiesel board (16)

**Tabla 1.1** – Principales cortes de biodiesel en la Unión Europea.

Año	Corte	Consumo de Diesel (estimado en millones de t)
2005	2 %	2,532
2006	2,75 %	3,482
2007	3,5 %	4,431
2008	4,25 %	5,381
2009	5 %	6,331
2010	5,75 %	7,28

Fuente: Unión Europea (17)

Es importante destacar que a partir del año 2005 se establecieron cortes de carácter obligatorio del 2% para combustibles fósiles de la UE. En la **tabla 1.1** se establecen los cortes mínimos biodiesel para los miembros de esta comunidad durante los años 2005 - 2010 (17).

Además de los objetivos establecidos en los volúmenes de producción, también la UE establece indicadores en la reducción de gases de efecto invernadero y la seguridad de reemplazo de energía. Estos son evaluados a través de los análisis de ciclo de vida (ACV) para biodiesel y sus derivados (6,17,18)

El principal productor de biodiesel en la UE y en el mundo es Alemania. Desde el año 1991, la industria alemana de biocombustibles crece sostenidamente, con un total de 24 empresas y una capacidad que actualmente alcanza las 2,82 millones de toneladas anuales (16). El 90% del biodiesel elaborado por este país proviene del cultivo de colza, mientras que el resto se genera a partir de girasol (6). Mayoritariamente se utiliza en forma directa, sin realizar cortes con gasoil (18).

En Francia se comenzó a producir biodiesel en el año 1992. En 2004, la capacidad instalada llegó a las 520.000 t, triplicando esta cantidad en el año 2008 (1.815.000 t), convirtiendo a Francia como el segundo mayor productor de Europa. En contraste con Alemania, el biodiesel se utiliza en cortes con gasoil del 5% al 30% (18).

El tercer país productor de biodiesel en Europa es Italia, alcanzando en el año 2008 las 595.000 t anuales. Los principales cultivos utilizados son colza, girasol y soja. Estos se han seleccionado debido a su mayor potencial en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y un balance más favorable de ahorro de la energía (19). Actualmente, se utiliza biodiesel mezclado en gasoil al 1 % (14).

Otros países de la UE cuya capacidad de producción supera las 100.000 t anuales son: Bélgica, Polonia, Portugal, Suecia, Dinamarca, Austria, España, Reino Unido, Eslovaquia, Grecia, Hungría, República Checa y Holanda (16).

Estados Unidos es el segundo productor mundial de biodiesel, con 2.358.500 toneladas anuales y 173 compañías instaladas en el país. La producción anual aumentó considerablemente entre los años 2004 y 2008, pasando de un total de 25 millones de galones (94.635 m<sup>3</sup>) a 700 millones de galones (2.650.000 m<sup>3</sup>) (20). El biodiesel se utiliza en mezclas con gasoil que van desde el 2% (B2) al 20% (B20) (6). La principal materia prima que se utiliza en EE.UU. es la soja, además de aceite usados y grasas animales. Actualmente se están realizando fuertes inversiones en investigación y desarrollo para generar biodiesel a partir de algas (20).

Hasta el año 2008 no hay referencias en África de plantas de biodiesel a gran escala y tecnología de punta operando. Existen algunas plantas de pequeño porte en funcionamiento (ej.: Biodiesel SA en Sudáfrica) que utilizan aceites usados como materia prima. Actualmente,

las actividades se centran en encontrar cultivos alternativos como materia prima del proceso, como por ejemplo *Jatropha Curcas* y Palma (21).

China y Japón emplean aceite usado como materia prima en la generación de biodiesel. En Kyoto (Japón), se realizan mezclas de biodiesel en un 20% con gasoil para uso en autobuses de la ciudad. India posee una gran variedad de plantas domesticadas consideradas para producir biodiesel, entre estas, Palma, Coco, *Jatropha Curcas* y *Pongamia*. Siguen con el mismo camino Malasia, Filipinas y Tailandia (6).

Brasil encabeza el ranking en América Latina, utilizando soja como materia prima. Las principales líneas de investigación se centran en la búsqueda de nuevos cultivos (coco, ricino, algodón, palma, *jatropha* y otros) y la utilización del etanol como alcohol en la reacción de transesterificación (22,23). Desde el año 2008 se realizan cortes del 2%, estableciendo como objetivo el 15% para el año 2020. La producción potencial alcanzaría los 2 billones de litros para el año 2013 (22).

En la siguiente **tabla** se presentan los principales productores mundiales de biodiesel en el año 2008. Durante el año 2009 en Argentina comenzaron a operar plantas de gran tamaño, habiendo aumentado la producción a cerca de 1.2 millones de toneladas anuales.

**Tabla 1. 2** - Producción mundial de biodiesel en el año 2008 (24).

Nº	País	Producción (miles de t)
1	Alemania	2.819
2	EE.UU.	2.327
3	Francia	1.815
4	Brasil	1.027
5	Argentina	960
6	Italia	595
7	Malasia	420
8	Bélgica	277
9	Polonia	275
10	Portugal	268
11	Dinamarca/Suecia	231
12	Austria	213
13	España	207
14	Reino Unido	192
15	Eslovaquia	146
16	Grecia	107
17	Hungría	105
18	Rep. Checa	104
....	Indonesia	80
....	Colombia	23

Fuente: James 2009 (24)

## **2 PRODUCCIÓN NACIONAL DE BIODIESEL.**

### ***2.1 Materias primas, empresas y volúmenes de producción.***

En nuestro país, la fuerza impulsora que motivó el inicio de la producción de biodiesel, fue el rédito económico, especialmente en el sector agropecuario. En el año 2000, el biodiesel podía sustituir al gasoil con un costo menor para el consumidor. El combustible alternativo era generado por plantas de bajos volúmenes de producción, sin poder abastecer a la totalidad del mercado. En el año 2001 el precio del aceite, que representaba el costo principal del producto final, comenzó a incrementarse, haciendo que la rentabilidad del negocio disminuyera. Por este motivo a partir del año 2002, se comenzó con la búsqueda de materias primas alternativas, tales como residuos del desgomado de soja y girasol, aceite de coco y maní y grasas animales, particularmente de alta acidez. Es en el año 2006, con la sanción de la ley 26.093 y la gran demanda a nivel internacional, que el producto entra en auge, y diferentes empresas anuncian inversiones en el rubro (25).

Actualmente la producción de biodiesel se sustenta en la utilización de oleaginosas, principalmente la soja. El empleo de este grano se debe principalmente a dos factores: el incremento continuo de la superficie sembrada y mejora en rendimientos; y la capacidad de la industria aceitera instalada. Respecto al primer punto mencionado, la superficie cultivada se ha cuadruplicado desde 1987 hasta 2007, reemplazando al trigo como cultivo dominante (26). En el año 2006, la soja representó un 50% de la superficie destinada a la agricultura, desfavoreciendo la diversidad de cultivos en el campo argentino (27). El aumento en la producción de este cultivo se debe principalmente a la creciente demanda de países orientales como China e India.

Muchos autores dudan sobre la sostenibilidad estratégica, ecológica y social de la soja. Adjudican consecuencias negativas como la expansión de la frontera agrícola y pérdida de biodiversidad por destrucción de ecosistemas naturales (28). No obstante, nuestro país se muestra como uno de los principales generadores de tecnología para el sector agrícola (maquinarias y herramientas) y posee un rol exportador, tanto de granos como sus derivados.

Parte de la producción de granos oleaginosos se utiliza para la elaboración de aceite. Los volúmenes alcanzados en el año 2007 fueron de 8.255.587 t, disminuyendo en el año 2008 a 7.833.092 t. Se utilizaron como materias primas soja, girasol, lino, maní, algodón, canola y cártamo (29). El aceite de soja constituye casi la totalidad de la producción, representando un 77.5% en 2007 y un 84% en 2008 respecto a otros aceites (30).

En este último período (2008) el 78.4% (6.141.292 t) de la producción nacional de aceites fue generado en la provincia de Santa Fe. Por otro lado, en esta provincia se produce el 91.6%

de la elaboración nacional de aceite de soja (30). La industria aceitera se encuentra centralizada en el cordón industrial del Gran Rosario, debido a la cercanía a centros de acopio de granos y al puerto (29).

Argentina se ubica como tercer productor y primer exportador mundial de aceite de soja. No obstante, no se encuentra en el listado de los países consumidores de este producto, teniendo a China, EE.UU. y Brasil como los principales (29).

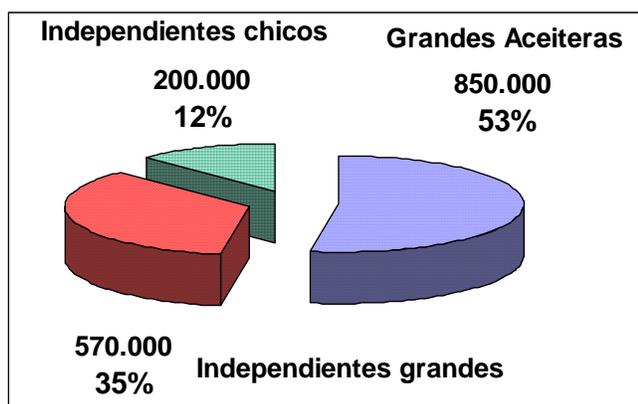
En el año 2006 y posterior a la sanción de la ley nacional N° 26.093, se han instalado plantas productoras de biodiesel acopladas a las aceiteras o en cercanías de estas. Considerando las capacidades existentes en este sector industrial, Argentina tiene un fuerte potencial en el área de los biocombustibles (30).

En función de la estimación del consumo de gasoil para el 2010 y del corte del 5% establecido por la ley 26.093, se proyecta una demanda de biodiesel cercano a las 800.000 t anuales. La producción de biodiesel en el año 2009 llegó a 1.2 millones de t, insertando a la República Argentina como uno de los principales productores mundiales y superando el volumen estimado para cumplir con el corte reglamentario (24).

La industria argentina de biodiesel se puede dividir en tres clases, según sus capacidades y modelos productivos (24):

- Grandes aceiteras que poseen plantas propias de biodiesel. Sus principales ventajas radican en: ubicación estratégica sobre los puertos, elevado nivel profesional y tecnológico; redes internacionales de logística y producción altamente desarrolladas; acceso directo a la materia prima. Entre éstas se encuentran emprendimientos como Vicentín, Renova, Ecofuel, LDC Argentina (Dreyfus) y Molinos Río de la Plata.
- Plantas de gran capacidad no directamente asociadas con una aceitera. Cuentan en su haber con inversores fuertes y plantas de tecnología extranjera. La principal debilidad es no contar con materia prima propia, aunque se encuentran en las cercanías de las aceiteras, facilitando la logística y transporte de la misma. Entre estas encontramos a Unitec Bio, Explora, y Patagonia Bioenergía.
- Plantas medianas y pequeñas independientes. Fabricadas con tecnología nacional, típicamente ubicadas lejos de los puertos o de accesos troncales a las materias primas. No tienen suficiente capital de trabajo para participar del mercado de exportación. No obstante, son beneficiadas por la Ley 26.093 para abastecer al mercado local. En este grupo se encuentran: Soyenergy, Biomadero, Derivados San Luis, Pitey, y Energías Renovables Argentinas, entre otros.

En el siguiente **gráfico**, se muestra la capacidad instalada según la clase de productor.

**Gráfico 1.3** – Capacidad Instalada (en t) en la Industria Argentina de biodiesel, según tipo de emprendimiento, en el año 2009.

Fuente: Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER)

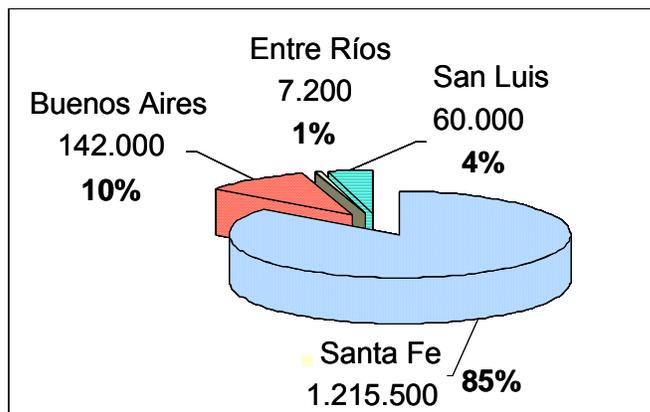
Las empresas dedicadas a la producción de biodiesel a fines del año 2008 se presentan en la siguiente **tabla**, mostrando en el **gráfico** posterior la capacidad productiva según la radicación de las mismas.

**Tabla 1.3** – Capacidad instalada en empresas productoras de biodiesel (2006-2008).

Empresa	Provincia	Localidad	2006	2007	2008
Vicentín SA	Santa Fe	Avellaneda	48.000	48.000	48.000
Biomadero SA	Bs As	Villa Madero	30.000	30.000	30.000
Pitey SA	San Luis	Villa Mercedes	30.000	30.000	30.000
Soy Energy SA	Bs As	Villa Astolfi Pilar	24.000	24.000	24.000
Advanced Organic Materials SA	Bs As	Pilar	16.000	16.000	70.000
Biodiesel SA	Santa Fe	Sancti Spiritu	7.000	7.000	7.000
Renova SA	Santa Fe	San Lorenzo		200.000	200.000
Ecofuel SA	Santa Fe	San Martín/Terminal 6		200.000	200.000
Energía Sanluisiense Refinería Arg. SA	San Luis	P. Ind. San Luis		30.000	30.000
LDC Argentina SA	Santa Fe	General Lagos			300.000
Unitec Bio SA	Santa Fe	San Martín/Terminal 6			200.000
Explora	Santa Fe	Puerto San Martín			120.000
Molinos Río de la Plata SA	Santa Fe	Rosario			100.000
Diferoil SA	Santa Fe	Alvear			30.000
Ricard set Energías Renovables	Bs As	Malvinas			18.000
Hector Bolzan & Cia. SA	Entre Ríos	Paraná			7.200
Energías Renovables Argentina SA	Santa Fe	Piamonte			6.500
B.H. Biocombustibles SA	Santa Fe	Calchaqui			4.000
<b>Capacidad de producción (t)</b>			<b>155.000</b>	<b>585.000</b>	<b>1.424.700</b>

Fuente: Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER)

**Gráfico 1. 4** - Capacidad productiva (en t) en plantas de biodiesel, según provincias en donde se encuentran radicadas en el año 2009.



Fuente: Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER)

Según diversos autores (31,32), las proyecciones a futuro para la industria de los biocombustibles son positivas. Sampallo (31) estima que para el año 2010 se producirán 2,43 millones de toneladas, de las cuales el 74% se destinaría al mercado externo; y para el año 2015 se estima una producción de 3,15 millones de toneladas, exportando el 76%. Mathews (32) menciona que Argentina será pionero en la producción de biodiesel a partir de aceite de soja, similar a lo que es la industria brasilera del etanol mediante caña de azúcar. Fundamenta esta hipótesis en los avances tecnológicos que han tenido tanto el sector agropecuario como la industria de transformación del grano de soja.

Existen diversos cultivos que tienen un alto potencial para ser utilizados como materias primas para la producción de biodiesel. Entre ellos, encontramos al girasol, colza, tártago, maní, algodón, jatropha. Según estudio realizado (33), estos cultivos se adaptarían de buena forma en la región chaco – pampeana, donde las condiciones climáticas, los costos de producción, la cercanía a industria de transformación son algunos de los indicadores que llevan a considerar a estos como alternativas a la soja.

## **2.2 Normativas para la producción y utilización de biodiesel en Argentina.**

### **2.2.1 Legislación Argentina.**

El marco legal referido a la aplicación y utilización del biodiesel como combustible alternativo se inicia en el año 2006 con la sanción de la ley 26.093. Si bien existe una amplia regulación en el ámbito de los combustibles de origen fósil, las normativas específicas para los biocombustibles se han elaborado en el período reciente.

La ley 26.093, titulada “Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de biocombustible” (34), tiene como principal objetivo establecer el uso obligatorio de una mezcla del 5% de biodiesel en gasoil y bioetanol en naftas, a partir del año 2010, pudiendo ser incrementado este corte en caso de escasez o en función de la variación de las variables de mercado interno.

Para facilitar la implementación de este requisito, la Ley 26.093 establece beneficios promocionales para pequeñas y medianas empresas, productores agropecuarios y economías regionales que se instalen en el territorio nacional; y define sanciones y penalidades para aquellos establecimientos que no cumplan con la normativa.

Posterior a esta normativa, mediante el decreto 109/07 se establece como autoridad de aplicación a la Secretaría de Energía de la Nación, la cual estará encargada de determinar parámetros de calidad del producto, realizar auditorías a las plantas de producción y establecer sanciones, entre otras. Además, este decreto le otorga las diferentes funciones a los ministerios relacionados con la temática en cuestión (Ministerio de Economía y Producción, Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable y la Comisión Asesora) (35).

Dos resoluciones de la Secretaría de Energía son otras de las regulaciones de referencia para el biodiesel en Argentina: la Resolución 1283/06 establece las especificaciones que deberán cumplir los combustibles que se comercialicen para consumo en el Territorio Nacional”; mientras que la Resolución 1296/2008 pauta las condiciones mínimas que deben cumplir las plantas de elaboración, almacenamiento y mezcla de biocombustibles en relación a la seguridad en caso de incendio” (36).

### 2.2.2 Norma IRAM 6515-1.

Esta norma (37) establece requisitos y métodos de ensayo para el biodiesel (ésteres metílicos de ácidos grasos) para ser comercializados y suministrados en Argentina. Se aplica tanto para aquellos casos en donde la aplicación del combustible sea al 100% de concentración, o como aditivo del gasoil para uso automotor.

En uno de sus capítulos se establecen las normas de consulta para la realización de los diferentes análisis de calidad. Entre las referencias adoptadas se encuentran normas IRAM anteriores, normas europeas (EN, ISO) y americanas (ASTM).

Tanto la norma IRAM como la Norma Europea EN 14214 establecen parámetros específicos para medir estabilidad a la oxidación (fijado en 6 horas), contenido máximo de esteres de ácido linoleico, índice de Yodo<sup>2</sup> y contenido de metales alcalinos. Argentina ha

---

<sup>2</sup> El valor del Índice de yodo para la norma IRAM (150) es superior al establecido por la norma EN (125), generando problemáticas en lo referido a la exportación

adoptado los valores mas estrictos, ya sea de la norma EN 14214 o de la norma Americana (ASTM D6751) (38). Recientemente se incorporó también el ensayo de filtrabilidad por mantenimiento en frío.

Los requisitos que debe cumplir el biodiesel de uso automotriz, citados por la norma IRAM, se establecen en las **tablas 1.4 y 1.5**:

**Tabla 1.4 - Requisitos mínimos y métodos de ensayo para biocombustibles según Norma IRAM 6515-1.**

Requisito	Unidad	L. Mín	L. Máx	Método de ensayo
Cont. de éster	g/100g	96,5		EN 14103
Densidad a 15°	g/ml	0,875	0,900	IRAM-IAPG A 6616; IRAM-IAPG A 6911; ISO 3675; ISO12185
Viscosidad a 40° C	Mm2/s	3,5	5,0	IRAM-IAPG A 6597; IISO 3104 ASTM D 445
Punto de inflamación	°C	130		ISO 3679; ASTM D 93
Cont. de azufre	mg/kg		10	Pr EN ISO 20846; Pr EN ISO 20884; ASTM D 5453
Residuo carbonoso (sobre la muestra al 100%)	g/100g		0,05	ASTM D 4530; ISO 10370
Número de cetano		50		ASTM D 613; ISO 5165
Cenizas sulfatadas	g/100g		0,02	ISO 3987
Cont. agua(Karl Fischer)	g/100g		0,05	ASTM D 4928; ISO 12937
Impurezas insolubles	mg/kg		24	EN 12662
Corrosión a la lámina de cobre (3 hs a 50°)			1	IRAM -IAP A 6533; ATM D 130 ISO 2160
Est. Oxidación (110° C)	horas	6		EN 14112; ASTM D 2274
Índice de acidez	mg KOH/g		0,50	IRAM 6558; EN 14104; ASTM D 664
Índice de yodo			150	EN 14111
Esteres metílicos de ácido linoléico	g/100g		12	EN 14103
Cont. de metanol libre	g/100g		0,20	EN 14110
Cont. de monoglicérido	g/100g		0,80	EN 14105
Cont. de diglicérido	g/100g		0,20	EN 14105
Cont. de triglicérido	g/100g		0,20	EN 14105
Glicerina libre	g/100g		0,02	EN 14105; EN 14106; ASTM D 6584
Cont. total de glicerina	g/100g		0,25	EN 14105; ASTM D 6584
Met. alcalinos (Na+K)	mg/kg		5	EN 14108; EN 14109
Lubricidad	um		250	ISO 12156-1

**Tabla 1.5 - Requisitos relativos al clima y época del año según Norma IRAM 6515-1.**

Requisito	Límite superior							Método
	Unidad	Grado A	Grado B	Grado C	Grado D	Grado E	Grado F	
Punto de obturación de filtro frío								
	°C	5	0	-5	-10	-15	-20	IP 309
								EN 116

### 3 ASPECTOS AMBIENTALES DEL BIODIESEL.

La producción de biodiesel genera impactos ambientales cuyas consecuencias pueden ser adversas en caso que no sean prevenidas o mitigadas en su debido tiempo. Se analizarán dos cuestiones ambientales relacionadas a los biocombustibles: emisiones de gases de efecto invernadero y análisis de ciclo de vida.

#### 3.1 Emisión de gases de efecto invernadero.

Las emisiones generadas por los motores diesel incluyen en su composición óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), material particulado (PM), monóxido y dióxido de carbono ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ), vapor de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), hidrocarburos totales (THC), y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). Estos deben ser identificados y cuantificados de forma de contemplar los potenciales impactos ambientales que pueden generarse (39).

Las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y material particulado (PM) son mayores en los motores diesel que en los nafteros. Todo lo contrario ocurre con las emisiones de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrocarburos totales (THC). (39).

En relación al  $\text{CO}$ , diversos estudios comparan las emisiones generadas por el diesel y el biodiesel. Sheeman y col (40) en su estudio muestran una disminución del 78,45% en emisiones de colectivos urbanos en USA utilizando B100. Para el B20, este valor es del 15,66%. Otro estudio de características similares (41) evalúa las emisiones de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  y VOC (compuestos orgánicos volátiles), donde se obtienen una disminución, en relación al diesel, del 13.1% y 42.7% para el  $\text{CO}$ ; y del 17.9% y 63.2% para el VOC en B20 y B100 respectivamente. En el caso del  $\text{NO}_x$ , se produce un aumento del 2.4% (para B20) y 13,2% (para B100).

El incremento en las emisiones de  $\text{NO}_x$  puede estar influenciado por el sistema de inyección y la materia prima con la cual se fabricó el biodiesel (42,43). En este último punto, se han realizado estudios comparativos entre propiedades como el índice de yodo y las emisiones de  $\text{NO}_x$ . En el mismo se muestra que menor índice de yodo, mayor densidad y mayor número de cetanos conducen a menores emisiones de  $\text{NO}_x$ . Se muestra además que un combustible con un índice de yodo de 40 podría generar la misma cantidad de  $\text{NO}_x$  que el diesel de origen fósil (42).

También en su estudio, Sheeman y col (40) concluyen en que las emisiones de  $\text{NO}_x$  en colectivos que utilicen B100 como combustible aumentan un 13,35%, mientras que en mezclas de B20 el incremento es de 2,67%.

El material particulado (PM) está formado por sulfatos, carbón y compuestos pesados. Estas emisiones también registran una disminución al funcionar con biodiesel (ya sea puro o en

mezclas) respecto del diesel de origen fósil. La generación de este contaminante es poco afectada por la densidad, índice de yodo y el número de cetanos (42).

En un estudio realizado por Grabinski y Cormick (43) se midieron las emisiones de PM y NO<sub>x</sub> en mezclas utilizando biodiesel producido con aceite de soja. Los resultados obtenidos demostraron un incremento de 1.4% (Diesel) a 6.1% (B20) en las emisiones de NO<sub>x</sub>; mientras que para el PM, las emisiones se redujeron del 14.5% a 22.5%.

Actualmente se están buscando estrategias para reducir las emisiones de NO<sub>x</sub> modificando la materia prima (reduciendo el índice de yodo y adicionando mejoradores del número de cetano) y controlando el tiempo de combustión, desde la inyección hasta la liberación del calor (44).

### **3.2 *Análisis de Ciclo de Vida.***

El análisis de ciclo de vida (ACV) es un estudio sistemático de los aspectos e impactos ambientales potenciales de un producto en todas sus etapas, desde la adquisición de materia prima, su producción, uso, tratamiento final, reciclado y disposición final (45). Las siguientes etapas deben ser contempladas para realizar un ACV en producción de biodiesel: Producción de materia prima (granos oleaginosos); Transporte a Planta de Aceite; Extracción de aceite; Producción de biodiesel y Transporte a centros de expendio. La materia prima utilizada, los insumos implementados y las operaciones realizadas (tanto en el agro como en la etapa industrial) tendrán influencia en el resultado obtenido (46).

En este tipo de análisis se consideran también aquellas corrientes de desechos que pueden ser generadas: residuos sólidos, emisiones al aire y efluentes líquidos. Un ACV permite además cuantificar la totalidad de la energía demandada en los procesos y productos intervinientes, identificando “cuán” renovable es el producto en cuestión. El balance energético es uno de los puntos involucrados en los análisis de ciclo de vida. Este relaciona la energía disponible por unidad de combustible producido, con la energía necesaria para su producción en todas sus etapas (40).

Se han realizado múltiples ACV para la producción de biocombustibles en diferentes partes del mundo y utilizando materias primas variadas. Almeida Neto (47) compara el balance de energía entre la producción de metil y etil esteres con aceite de ricino en el estado de Bahía (Brasil) con los de soja de EE.UU. y colza de Europa. Obtiene como resultado una relación entre energía generada y consumida (EG/EC) de 1,3 – 2,9 para el ricino, mientras que para colza esta relación está en el rango 1,2 – 1,9, y para la soja entre 3,2 y 3,4. Establece además que de optimizar el uso de productos químicos en el suelo (especialmente nitrógeno para el cultivo de ricino), se reduciría hasta un 65% la energía fósil utilizada.

En su libro, Knothe y col (6) muestran resultados de ACVs realizados por distintos autores. Respecto a la colza europea, el autor rescata un balance positivo en cuanto a emisiones y balance energético; pero resalta la importancia de los impactos ambientales ocasionados por la eutrofización y acidificación en la etapa agrícola. Compara además estudios en distintas partes del mundo, obteniendo en todos los casos balances energéticos y reducción de emisiones positivas. No obstante, hace notar que estos resultados pueden cambiar en caso que los cultivos sean localizados en áreas no aptas para tal fin (áreas protegidas como bosques, montes, selvas; o áreas donde los rendimientos no son buenos).

Para la producción de biodiesel a partir de aceite de soja en Argentina, Panichelli (46) establece que el principal impacto ambiental se genera en la etapa agrícola, donde el uso de combustible, el glifosato y fertilizantes fosforados son factores de mayor importancia en este proceso.

Por último, Donato (48) realiza el balance de energía para el cultivo de soja en la República Argentina, comparando diferentes sistemas de producción agrícola: sistema convencional, soja de primera, soja de segunda y soja de primera con tecnología de punta. Estos tienen una influencia marcada en los resultados obtenidos, aunque para todos los casos, el balance de energía fue positivo, y superior a 2 unidades de energía generada sobre la energía consumida.

## **4 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON JATROPHA CURCAS.**

### **4.1 Características del cultivo.**

Jatropha Curcas es una planta perteneciente a la familia de las Euphorbeaceas. Dentro del género Jatropha, se pueden encontrar más de 170 especies distribuidas en diferentes partes del mundo, especialmente en zonas tropicales. Originaria de Centroamérica (México), se han localizado plantas nativas en Argentina, Bolivia, Brasil, Colombia, Ecuador, Paraguay, Perú y Venezuela (49).

Presenta ventajas de poder adaptarse en áreas no competentes para cultivos con fines alimentarios (debido a la resistencia a bajas precipitaciones y condiciones de suelo de escasa fertilidad), tener semillas con alto contenido de aceite (30-40% en peso) y fomentar la creación de puestos de trabajo. No obstante, existe escaso desarrollo tecnológico agroindustrial (manejo del cultivo, cosecha y post-cosecha, procesos industriales) y además las harinas poseen compuestos tóxicos que hacen que estas no puedan ser utilizadas en fines alimentarios. (50).

**Figura 1.1** - Plantines de *Jatropha Curcas* en invernadero INTA Cerrillos, Salta.



**Figura 1.2** - Cultivo de *Jatropha Curcas*, Yuto, Jujuy.



La planta puede alcanzar los 5 metros de altura si no se realiza la poda. Por este motivo, se la conoce como un gran arbusto o pequeño árbol. La forma de propagación es variada: a partir de siembra de semilla en suelo, desarrollo del cultivo en invernáculo y posterior trasplante, o reproducción asexual (esta última no recomendada). Diversos autores recomiendan sembrar en los meses cálidos, durante el período de lluvias, a una distancia de 2 – 3 metros o 1.5 – 3 metros entre plantas y filas, generando un total de 1100 a 3300 plantas por hectárea. (49,50,51). La germinación de la semilla se produce en 7 a 15 días, dependiendo del tratamiento previo que esta posea (mojado con agua y solución ácida) y de las condiciones agro-climáticas.

Se caracteriza por ser un cultivo apto para ser implantado en suelos marginales, pobres en nutrientes, bajo condiciones áridas y semiáridas, con pH oscilante entre 6 y 8 (52,53). Esta característica hace que *Jatropha Curcas* sea una especie utilizada para recuperación de suelos, teniendo un impacto ambiental positivo desde este punto de vista.

La planta puede sobrevivir con 300 mm anuales de lluvia y bajas temperaturas. No obstante, se requiere cerca de 1000 mm anuales y un rango 20-28° C para tener una buena producción de semillas y aceite (52). En áreas semi-áridas, Heller (49) y Tewari (54) plantean que el cultivo puede alcanzar una producción de 2-3 t semillas/Ha.año. En sitios donde existe disponibilidad de agua (precipitaciones entre 900 mm y 1200 mm anuales) y suelos aptos según requerimientos del cultivo, este valor asciende a 5 t semillas secas/Ha.año. Todavía no hay datos que cuantifiquen las necesidades y uso eficiente del agua (50).

Se estima que en la cosecha de 1 t de frutos de *Jatropha Curcas*, se extraen del suelo 14-34 kg N, 0.7-7 kg P, y 14-32 kg K por hectárea (55). El principal nutriente que el cultivo requiere es el nitrógeno, debido a que la planta no fija este elemento en el suelo. Por lo tanto, se requerirá de fertilización para mejorar la producción de semillas y aceite (50).

Aplicaciones de NPK (nitrógeno, fósforo y potasio) con valores estándares de 20 g, 120 g y 60 g por planta de urea, superfosfato simple y muriato de potasio, respectivamente, permiten obtener buenos rendimientos en el cultivo (54). Una investigación realizada por Patolia y otros en región semi-árida de la India (56) tuvo como objetivo evaluar la respuesta del cultivo en función de la aplicación de Nitrógeno y Fósforo. Los mejores resultados se obtuvieron aplicando 30 kg/Ha de N y 10 kg/Ha de  $P_2O_5$  durante el primer año del cultivo; y 45 kg/Ha de N y 20 kg/Ha de  $P_2O_5$  durante el segundo año.

En caso de encontrarse el cultivo en suelos muy degradados, la mejor respuesta se obtiene combinando fertilizantes orgánicos con los mencionados en el párrafo anterior (57). En un estudio realizado por Ghosh y col (58) en suelos arenosos de la India, se reportó que la aplicación de 3 t/ha de semillas desgrasadas (residuos de extracción de aceite, cuya composición en nutrientes es de 3.2% N, 1.2%  $P_2O_5$  y 1.4%  $K_2O$ ) incrementa la producción por planta en un 120% o 93% (en función de la separación entre plantas, 4x3 o 3x2) respecto a un control sin aplicación.

La maduración del fruto se produce posterior a los 3-4 meses de la floración, cuando la coloración cambia de verde a amarillo. La cosecha se realiza en forma manual, aunque existen nuevos desarrollos para hacerla mecanizada. El momento y amplitud de esta etapa varía de acuerdo a las condiciones estacionales. En regiones semi-áridas, la cosecha se realiza durante 2 meses (en forma diaria o semanal), mientras que en sitios de mayor humedad, puede cosecharse durante todo el año (49,50,51,53,59).

Se contabilizan 3 semillas por fruto. Este debe ser triturado para poder extraer la semilla que representa el 63.2% (el 36.8% corresponde a la cáscara de fruto) (50,54,60,61,62,63). La carcasa presenta alto contenido de fibras respecto a la semilla (85 % vs 3.5%), y un poder calorífico de 19.5 MJ/kg lo que permite que la misma pueda ser utilizada como combustible directo o en forma de briquetas (64).

La semilla es de color oscuro, con longitud que alcanza los 2 cm. En 1 kg de semilla se puede encontrar cerca de 1375 unidades. Posee una cáscara que representa un 35-40 % del peso, la cual debe ser extraída para optimizar el proceso de extracción de aceite. Todo el contenido de lípidos se encuentra en la semilla, siendo el resto proteína bruta e hidratos de carbono (65).

Otra característica importante de la semilla es la toxicidad que presenta, debido al contenido de compuestos nocivos y antinutricionales. Estos incluyen un número amplio de sustancias existentes en la familia de las Euphorbiáceas y Thymeláceas (66), como los ésteres de forbol, a los cuales se les atribuye la principal causa de envenenamiento en animales y humanos; y cantidades no despreciables de curcina, sustancia que inhibe la síntesis de proteínas.

**Figura 1.3** – Frutos de *Jatropha Curcas* húmedos**Figura 1.4** – Fotos de fruto seco, abierto y semillas

## 4.2 Extracción de aceite.

Distintos autores mencionan que es necesario realizar operaciones previas al proceso de extracción, como limpieza, descascarado, secado y molienda. La cantidad de aceite extraído será función del tipo de proceso, el solvente utilizado, el tamaño y contenido de agua presente en las semillas (67).

Al encontrarse la mayor cantidad de materia grasa en la parte interna (almendra o endocarpio) será necesario realizar el descascarado para optimizar el proceso de extracción (50).

La humedad de la semilla de *Jatropha Curcas* (sin la cáscara) oscila entre un 3.7% y 4.2%, dependiendo del tiempo de cosecha (68). Sotolongo y col (60) aportan un valor superior, cercano al 6.6% en peso. El secado elimina el agua existente y mejorar las condiciones operativas en el proceso de extracción de aceite.

Swern (69) hace especial énfasis en la operación de secado. El autor menciona que el objetivo principal reside en coagular las gotas de aceite y disminuir su afinidad con la superficie sólida de la semilla. Como efecto secundario, se produce (entre otros) la insolubilización de los fosfátidos e impurezas.

Otro pretratamiento que puede afectar la cantidad y calidad del aceite extraído es la hidrólisis enzimática. El mismo fue estudiado por Shankar y col (70) en el grano de soja. A través de una secuencia de operaciones que incluyen descascarado, tratamiento con vapor e hidrólisis enzimática se extrajeron iguales cantidades de aceite por prensado y solvente, favoreciendo el primer tipo de extracción (prensado). No se encontraron experiencias similares en *Jatropha Curcas*.

La extracción de aceite en semillas de *Jatropha Curcas* se puede realizar por diferentes métodos. En general, los más utilizados son: extracción por prensado, extracción con solvente

o la combinación de ambos. La selección de uno u otro proceso dependerá del tamaño del emprendimiento, siendo factible el proceso con solvente cuando la escala del proyecto sea mayor a 50 t de aceite por día (71).

El método mecánico (extracción por prensado) puede darse de dos formas distintas: prensa manual o prensa mecánica. En función del tipo de prensa (tornillo o presión), se puede llegar a extraer desde un 60-65% (prensa manual) hasta un 75-80% del aceite (prensa mecánica). El tipo de proceso puede ser más eficiente si se realiza algún pretratamiento, como el secado, o una secuencia de etapas de extracción (72). Sotolongo y col (60) mencionan que mediante prensa a presión en frío, se puede obtener entre 27 y 32 kg de aceite cada 100 kg de semillas.

La extracción química implica utilización de diversos solventes. El compuesto que mejores resultados ha dado es el n-hexano. Si bien presenta la ventaja de quitar todo del aceite contenido en la semilla en períodos cortos de tiempo, acarrea desventajas como las emisiones de compuestos orgánicos volátiles al medio ambiente y problemas en la salud para las personas que lo manipulan si no se toman las medidas de seguridad adecuadas (50). Otros solventes que han sido reportados en la bibliografía son: extracción enzimática en base acuosa y extracción con etanol o isopropil alcohol en condiciones supercríticas. Respecto a la extracción enzimática, Shah (73) obtuvo un 74% del total del aceite en semillas de *Jatropha Curcas*, realizando pretratamiento con ultrasonido y extracción alcalina con un conjunto de enzimas (Pectinex Ultra SP-L, Promozyme, Cellulase, Protizymee) a pH 9.

Existen dos formas de operación en la extracción de aceite con solventes: continuo y batch. La extracción continua es viable en capacidades superiores a las 200 t de aceite/día (71). En este caso, las semillas son colocadas sobre mantas percolantes, que se movilizan a una determinada velocidad en función del tiempo de extracción. El hexano es rociado sobre estas en contracorriente (hexano puro al final de la cinta) mediante bombas que colectan la mezcla y la vierten nuevamente sobre manta (69).

El proceso batch se realiza a través de tanque con falso fondo, donde se colocan las semillas trituradas. El hexano es rociado sobre estas y colectado por el fondo de tanque, donde se recircula continuamente durante 10-20 minutos. En ambos casos, posterior a la extracción, la mezcla hexano – aceite (comúnmente llamada miscela) se separa a través de destilación a temperatura o bajas presiones (vacío) (69).

Las operaciones de acondicionamiento del aceite dependerán del tipo de proceso realizado. Para la extracción por prensado, será necesario eliminar los sólidos mediante centrifugación (útil para gran escala, por el alto costo), decantación (para pequeña escala; 1T/d) y filtración (a través de tela, con distintos diámetros en función de la calidad a obtener y tiempos elevados, que pueden optimizarse si se realiza posterior a la decantación) en forma individual o conjunta.

En caso que quiera obtenerse un aceite refinado, deberán llevarse a cabo etapas como desgomado, neutralizado, desodorizado y blanqueado (64).

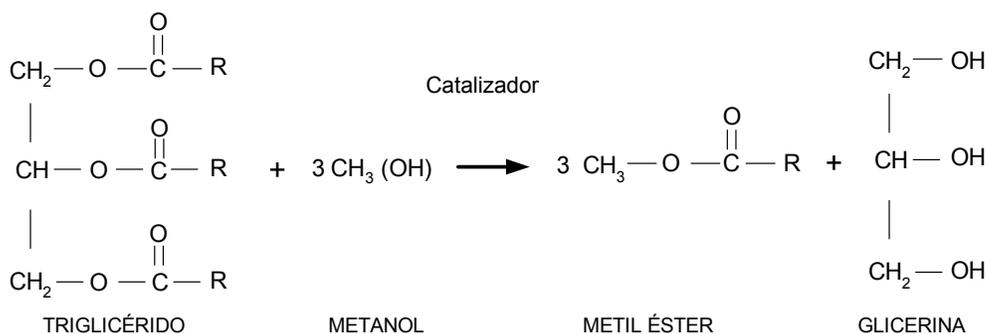
Los parámetros fisicoquímicos del aceite poseen una marcada influencia en el tipo de uso dado al producto final. Uno de los principales es la composición de ácidos grasos. (50). La longitud de la cadena carbonada y la cantidad de dobles enlaces existentes determinan ciertas características del aceite como la estabilidad a la oxidación, el número de cetanos, índice de yodo, temperatura de niebla y escurrimiento. Aceites vegetales ricos en ácidos grasos poli-insaturados (como es el caso del linoleico) tienden a generar metil ésteres con una baja estabilidad a la oxidación. Además, niveles altos de insaturaciones se relacionan con bajos puntos de escurrimiento (74).

Se puede observar que, para la mayoría de los autores, *Jatropha Curcas* presenta un predominio de ácidos grasos monoinsaturados (34.3 – 44.7 %), luego poli-insaturados (32.1 – 43.2%) y saturados (19.6 – 25.3%). Solo se encuentran diferencias significativas en uno de los autores (Oliveira), las cuales pueden existir debido a las condiciones agrícolas a las cuales fueron expuestas las plantas (75) y el estado de madurez del fruto (50). En todos los casos, los principales ácidos grasos encontrados en el aceite de *Jatropha Curcas* son: oleico, linoleico, palmítico y esteárico.

### 4.3 Producción de biodiesel.

La reacción del aceite (triglicéridos) con alcohol en presencia de un catalizador (alcalino) genera ésteres y glicerina. Esta reacción se conoce como transesterificación (**Figura 1.5**) (6,8,10,11,38).

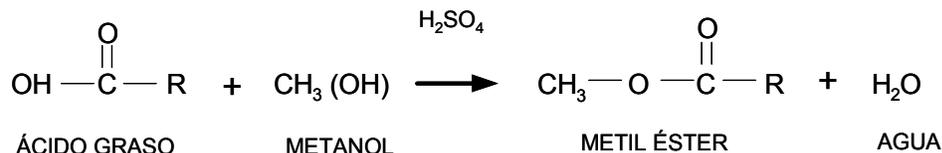
**Figura 1.5** – Reacción de transesterificación entre un triglicérido y metanol.



Es importante notar que esta reacción sucede en tres etapas, mediante las transformaciones triglicérido-diglicérido; diglicérido-monoglicérido y monoglicérido-metilester (10).

En caso de tener una materia prima con contenido de ácidos grasos libres mayor al 4%, se debe realizar una primera etapa de esterificación, utilizando un ácido fuerte (por ejemplo sulfúrico) como catalizador (**Figura 1.6**), y posteriormente una segunda etapa con catalizador alcalino (transesterificación) (11,12,13).

**Figura 1.6** – Reacción de esterificación entre ácido graso y metanol.



De no realizar esta primera reacción, se pueden generar problemas durante las siguientes etapas (76). Como se muestra en la figura 1.7, cuando un ácido graso reacciona con un catalizador alcalino, se produce la formación de jabones y agua, disminuyendo la producción de ésteres, y por otro lado, complicando las etapas posteriores como la separación de ésteres, glicerina y agua, formando una emulsión (77).

**Figura 1.7** – Reacción de neutralización de un ácido graso con hidróxido alcalino.



En las grasas animales de baja calidad se pueden encontrar estas características. La ventaja que posee este tipo de materias primas es el bajo costo frente a los aceites refinados (77).

Otros parámetros que juegan un rol importante en la reacción son: cantidad y tipo de alcohol y catalizador agregado, temperatura, tiempo de reacción, grado de refinación de grasa o aceite, contenido de fósforo y agua (6).

Se han utilizado diferentes tipos de alcohol para la reacción de transesterificación, entre ellos metanol, etanol, isopropanol e isobutanol. El metanol es el reactivo más utilizado debido a su bajo costo. No obstante, en países como Brasil se utiliza el etanol debido al alto volumen de producción en la industria azucarera. Alcoholes de mayor número de carbono como propanol y butanol otorgan a los ésteres mejores propiedades en frío, no obstante, el precio hace que sean poco utilizados (6). El efecto de la relación metanol/aceite en la reacción de

transesterificación ha sido estudiada por muchos autores, habiéndose encontrado que el valor 6:1 molar (alcohol:aceite) es el adecuado (6,10,11,12,78).

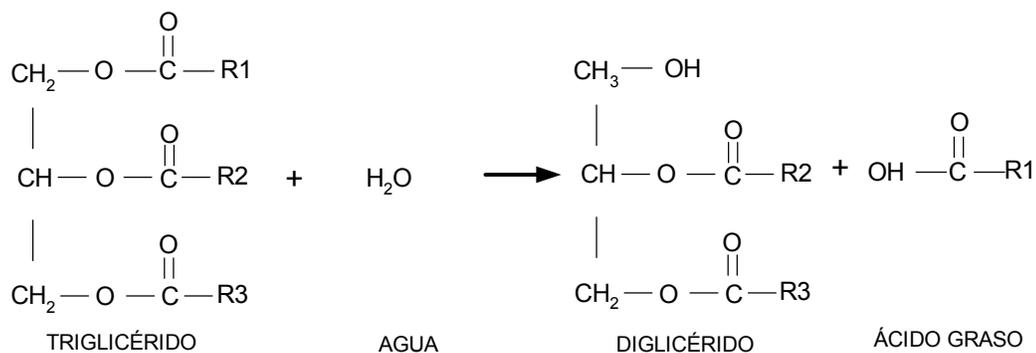
Los catalizadores mas utilizados en reacciones homogéneas son los hidróxidos y metóxidos de sodio y potasio. En estudios de transesterificación realizados con aceite de soja, utilizando como catalizadores hidróxido y metóxido de sodio (en las mismas condiciones de reacción), se obtuvo la misma conversión utilizando 0,5 % p/p de metóxido de sodio y 1% de hidróxido de sodio, demostrando de esta forma la mayor eficacia del primero (11). Los catalizadores de potasio ofrecen la ventaja de generar como subproducto sales con características de fertilizantes (10). No obstante, su alto costo respecto a los catalizadores sódicos hace que no sean utilizados en proyectos de gran escala.

Se han realizado múltiples experiencias, donde se determinaron tiempo y temperatura de reacción, siendo los valores característicos 60° - 65° C y 2 horas, a presión atmosférica y agitación turbulenta (6). Freedman y col (11) estudiaron conversiones de aceite de soja a metil ésteres a diferentes temperaturas, manteniendo el resto de las variables constantes (6:1 mol Metanol:Aceite; 1% en peso de Na(OH) como catalizador). Luego de 6 minutos encontró una conversión a ésteres de 94%, 87% y 64% para 60°, 45°, 32° C respectivamente. A la hora de reacción, no hubo diferencias significativas entre las experiencias realizadas a 60° C y 45° C; y las 4 horas todos los sistemas presentaban la misma conversión.

En otro estudio se realizó la misma experiencia con aceite de cártamo (12), utilizando metóxido de sodio como catalizador. A los 10 minutos de reacción la conversión fue superior al 80% para las tres temperaturas; mientras que a las dos horas de reacción las conversiones fueron de 98%, 95,5% y 88,9% a 60°, 45° y 30° C respectivamente. Ambos estudios demuestran la correlación entre tiempo de reacción y temperatura, sugiriendo utilizar un 1% en peso de catalizador respecto a la masa de aceite.

El aceite vegetal crudo presenta alto contenido de fósforo, que puede traer problemas en la etapa de lavado y purificación. Por lo tanto, el desgomado como operación previa es importante para la transesterificación de aceites (76).

La presencia de agua en aceites y grasas puede generar problemas en la reacción, debido a que a altas temperaturas, esta sustancia puede hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos formando ácidos grasos. Considerando el mecanismo mostrado Figura 1.7, se produce un sistema reaccionante cuyo resultado es un aumento en la producción de jabones, consumo de catalizador y disminución de la eficiencia del mismo (76). Tanto el agua como los ácidos grasos libres producen un efecto sinérgico negativo, inhibiendo la reacción de transesterificación (13)

**Figura 1.8** – Hidrólisis de triglicérido para formar ácidos grasos libres.

La producción de biodiesel a escala industrial se realiza agregando el catalizador previamente disuelto en alcohol junto con el aceite en reactor, en condiciones de agitación permanente, durante 1 hora, a 60° C. Plantas pequeñas utilizan reactores batch, mientras que las de mayor tamaño (> 4 millones litros/año) recurren a reactores continuos, siendo los más comunes del tipo agitado (CSTR: continuos stirred tank reactor) (76).

Los procesos batch son realizados en reactores de mezcla perfecta, utilizando una relación 6:1 de alcohol:triglicéridos, a 65°C. En el caso de trabajar a presión atmosférica, el mismo se encuentra equipado con un condensador a reflujo. En algunos casos la reacción se realiza en dos etapas, separando la fase glicerina entre ambas, de forma de llegar a la conversión requerida (mayor a 95%) (76). La separación de la glicerina se realiza por decantación o centrifugación. El metanol es recuperado post separación glicerina – metil ester. El biodiesel es purificado, eliminando el metanol por evaporación (generalmente por vacío), y el resto de impurezas (jabones, agua, sales) se extrae con una solución de ácido clorhídrico en agua. Como última etapa del proceso, se realiza el secado para extraer el agua existente en el producto final (6,76).

Los procesos continuos involucran reactores tubulares. Generalmente se dispone de dos unidades colocadas en serie, donde el primer reactor posee un volumen mayor respecto al segundo. La clave en este tipo de proceso es tener composición constante en la corriente de entrada y mezclado turbulento dentro del reactor. Los sistemas continuos pueden operar a elevadas temperaturas y presiones de forma de incrementar la conversión (6,76).

Un método alternativo para producir biodiesel es mediante proceso supercrítico. Las ventajas que presenta este método son: reacción sin catalizador; cortos tiempos de proceso (esterificación y transesterificación se realizan en una misma etapa); el agua y a los ácidos grasos no alteran el proceso. Entre las desventajas encontramos: alta relación alcohol:triglicéridos (40-42:1); reacción a alta presión (35-40 MPa) y temperatura (>300° C) siendo elevado el requerimiento de energía; alto costo operativo; generación de reacciones

indeseadas que provocan descomposición térmica de los reactivos y deshidrogenación de ácidos grasos y metil ésteres (77).

En los procesos convencionales catalíticos (batch y continuo), la fase glicerina sale del reactor con presencia de jabones, catalizador y alcohol. Para purificar la misma, se realiza la flotación de ácidos grasos agregando ácido fuerte (clorhídrico, sulfúrico o fosfórico). Luego de separar las fases (hidroalcohólica y oleica) se produce la extracción del alcohol con calor o vacío. Se llega a obtener glicerina con un grado de pureza del 85%, la cual generalmente es vendida a refinerías de glicerina, que llegan a 95-97% de pureza a través de procesos de intercambio iónico (6) o destilación en alto vacío.

Para que la producción de biodiesel sea viable desde el punto de vista económico y ambiental, el alcohol debe ser purificado eliminando el agua mediante destilación fraccionada. Esta etapa presenta mayor dificultad si se utiliza etanol o isopropanol, debido a la formación del azeótropo (6).

Es importante destacar que el costo final del producto (biodiesel) depende del tipo de materia prima utilizado: en la década del 90 el costo de la materia prima correspondía a un 60-75% del costo final del producto; actualmente, este porcentaje ascendió a un 85% (77).

Diversos autores (49,50,59,61,65,74,75,78,79) mencionan que el biodiesel obtenido a partir de *Jatropha Curcas* cumple con los estándares de calidad europeos y americanos. Pramanik (62) en su estudio comenta que el aceite de *Jatropha Curcas* en mezclas de 40%-50% con diesel puede ser agregado en los motores sin realizar modificaciones.

Chitra y col (78) realizaron un estudio con el objetivo de establecer los parámetros de la reacción de transesterificación con aceite de *Jatropha Curcas*. En reactores de 1 litro de capacidad, aplicaron diferentes cantidades de metanol (% v/v) e hidróxido de sodio, en distintos tiempos de reacción y a diferentes temperaturas. Los mejores resultados se encontraron utilizando al 20% v/v de metanol; 1% de NaOH a 60° C en 90 minutos. Luego, extrapolaron los parámetros en una experiencia realizada en planta piloto con 25 kg de aceite, obteniendo un producto cuyos parámetros de calidad se encontraron dentro de las normas de referencia.

También Kywe y col (79) realizaron experiencias de producción de biodiesel con aceite de *Jatropha Curcas* a escala laboratorio y en planta piloto. En la primera etapa (laboratorio) analizaron el comportamiento de dos sistemas reaccionantes utilizando metanol (6:1) y etanol (8:1) e hidróxido de sodio y potasio como catalizadores. Luego extrapolaron la experiencia a un volumen de 45 galones (170 litros). Las propiedades del biodiesel obtenidas a escala laboratorio se encontraron dentro de los valores especificados por las normas ASTM; mientras que en el proceso realizado a escala piloto las propiedades químicas de los metil y etil ésteres como glicerina total y libre fueron mayores a las especificadas por las normas de calidad.

Kumar y col (80) desarrollaron experiencias para optimizar el proceso de esterificación de ácidos grasos en aceite de *Jatropha Curcas*, fijando los valores en 1.43% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como

catalizador y 0.28 % v/v de metanol, siendo el tiempo y temperatura de reacción 88 minutos y 60° C respectivamente.

#### **4.4 Principales subproductos. Alternativas para los mismos.**

Los principales subproductos obtenidos del proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* son: cáscara del fruto, cáscara de semillas, harinas y glicerina (50,51,59,64).

La cáscara de semillas y frutos pueden ser aprovechados para generar energía en forma directa mediante combustión en calderas u hornos; o siendo utilizadas como materia prima en otros procesos como digestión anaeróbica y pirólisis (49,64). Sotolongo (60) menciona en su trabajo que el fruto (sin las semillas) puede ser utilizado como combustible sólido, ya que su poder calorífico es de 2.651 kcal/kg (15 % de humedad). También comenta sobre la posibilidad de utilizar este subproducto como alimentación de un biodigestor.

Mediante la gasificación de cáscaras se obtiene una generación de 5.5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> de gas, con una eficiencia energética<sup>3</sup> del 68.31% y para una tasa de alimentación al reactor de 270 kg.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. El gas obtenido está constituido por: H<sub>2</sub> (10,62%); CO<sub>2</sub> (19,26%); CH<sub>4</sub> (1,71%); N<sub>2</sub> (48,63%); CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (10,33%) y poder calorífico 1105 Kcal.m<sup>-3</sup>. Estos resultados son comparables a los obtenidos en la gasificación de madera y briquetas de biomasa (81).

La generación de *compost* es otro de los potenciales usos de las cáscaras debido a que la aplicación directa de estas puede producir alteraciones negativas en el suelo debido a su toxicidad. Inoculando con microorganismos lignocelulósicos a razón de 300 gramos por tonelada, han llegado a reducir la toxicidad en un 80%, luego de 4 meses de tratamiento (82).

La harina resultante del proceso de extracción de aceite posee alto contenido de nutrientes, con valores de 58.1% de proteína cruda por peso. La energía bruta de la harina de *jatropha* es de 18.2 MJ/kg (83). A pesar de estas características favorables, posee componentes no nutritivos, como los ésteres de forbol y la curcina, que imposibilitan su uso como fuente comestible.

Los ésteres de forbol son diterpenoides tetracíclicos, conocidos por promover la generación de tumores como principal efecto negativo en seres vivos. La ingestión de alimentos que posean estos compuestos fue estudiada en diferentes animales, cuyos resultados muestran que pueden inducir a la muerte, reducir la producción de leche y/o contaminar la misma en vacas; disminuir el contenido de glucosa, reducir el apetito, y causar diarrea en cabras; y provocar inflamaciones gastrointestinales y diarrea en ratas (84).

En base a la concentración de ésteres de forbol, las plantas de *Jatropha curcas* son consideradas como tóxicas o no tóxicas. En un estudio realizado en semillas silvestres de

---

<sup>3</sup> Definida como energía del gas generado con respecto a la energía neta del residuo.

plantas nativas de distintas regiones de México, se pudieron observar variedades sin la presencia de estos compuestos. Los autores que realizaron este estudio formulan la hipótesis de que los ésteres de forbol son generados en la semilla como mecanismo de defensa, y que la concentración de estos dependerá de las características del suelo y clima (85).

Otros estudios (83,86) tuvieron como principal objetivo comparar las características nutricionales en distintas variedades de semillas. Analizando el contenido de los ésteres de forbol en diversas muestras, los valores obtenidos para variedades tóxicas son superiores a 2 mg/g semilla, mientras que en las variedades no tóxicas el contenido de ésteres de forbol es inferior a 0,2 mg/g (0,11 mg/g semilla en semillas provenientes de México). En estas últimas, no han encontrado efectos agudos adversos en la ingestión de harinas en humanos, recomendando realizar estudios epidemiológicos en forma sistemática para verificar efectos cancerígenos a mediano y largo plazo.

Una alternativa para que las harinas puedan ser utilizadas como alimento es realizar un proceso de detoxificación, mediante extracción con solventes y tratamiento térmico. Este último, en conjunto con la aplicación de hidróxido e hipoclorito de sodio disminuye el contenido de ésteres de forbol en harinas en un 75% (84).

Haas y col (87) estudiaron la detoxificación del aceite mediante el proceso convencional de refinamiento de aceites: desgomado, neutralizado, blanqueo y desodorizado. La influencia del desgomado y desodorizado es baja respecto al neutralizado (con NaOH) y blanqueo. No obstante, aplicando todas las etapas el autor llega a reducir un 50% el contenido de ésteres de forbol en aceite, sin llegar a valores requeridos para su total detoxificación.

Otra alternativa planteada para las harinas es su utilización como fertilizante (ya comentado anteriormente) y la producción de biogás a partir del tratamiento anaeróbico.

La digestión anaeróbica es un proceso que consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. Se originan como productos finales una mezcla de gases denominada biogás ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y trazas de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ ); efluente líquido con nutrientes disueltos (nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K)) y lodo remanente conformado por materia orgánica estabilizada (88).

Este proceso consiste en tres etapas: hidrólisis, acidificación y metanogénesis. En la hidrólisis, las bacterias transforman las moléculas orgánicas de cadena larga en ácidos orgánicos. En la acidificación, los ácidos se convierten en acetatos. Por último, en la metanogénesis se obtienen los productos finales, que son metano y dióxido de carbono (88).

En todos los casos la producción de biogás dependerá los siguientes factores: temperatura del sustrato; disponibilidad de nutrientes para las bacterias; carga volumétrica; tiempo de retención en el reactor; valor de pH; relación C/N; mezclado y agitación del sistema; factores inhibidores como tóxicos y otras sustancias químicas (88).

A través de biodigestores, se han realizado múltiples pruebas y experiencias con diferentes tipos de residuos: estiércol de animales (vacas, cerdos, ovejas, caballos); residuos orgánicos provenientes de establecimientos residenciales e industriales; efluentes líquidos con alta carga orgánica, entre otros. La mayoría de los casos han sido exitosos, utilizando el biogás en cocinas, calefacción y generación de energía eléctrica. De esta forma, a través de un tratamiento de residuos, se obtiene una forma alternativa y renovable de energía (89).

En su revisión, Antchen y col (50) mencionan a dos autores, Staubmann y col (90) y Radhakrishna (91) quienes trabajaron con harinas de *Jatropha* como sustrato de alimentación en biodigestores. Staubmann y col obtuvieron 0,446 m<sup>3</sup> de biogás (70% CH<sub>4</sub>) por kg de harina seca proveniente de proceso de prensado, utilizando estiércol de cerdo como inóculo en un reactor de flujo ascendente (UASB). Radhakrishna realizó la experiencia con harinas generadas en el proceso de extracción de aceite por prensado y solvente, obteniendo como resultado 0,6 m<sup>3</sup> biogás y 0,5 m<sup>3</sup> por kg de semillas respectivamente.

Chandra y col (92) estudio la generación de biogás con semillas de *jatropha* (luego de extracción de aceite por prensado) junto con estiércol bovino y diferentes diluciones de agua. En fermentadores de 5 litros, alimentando con una mezcla de harina y estiércol bovino 1:1 p/p, obtuvo 250 litros de biogás por kg de torta, con un 68% de metano. Sin el agregado de estiércol bovino, (100% harina de alimentación) la producción se redujo a 220 litros, con un 55% de metano.

Como se mencionó anteriormente, la glicerina (1,2,3 - propanotriol) es el principal subproducto del proceso de producción de biodiesel. Thompson (93) menciona que para poder darle un valor adicional, es necesario purificarla mediante diferentes procesos: destilación por vacío, filtración y agregado de aditivos. Estas operaciones son factibles en plantas que producen grandes volúmenes de biodiesel; mientras que en emprendimientos de menor escala no es viable económicamente.

Pachauri y He (94) afirman esta última conclusión, adhiriendo que la obtención de glicerina pura dependerá de la economía en la escala de producción, de la disponibilidad de la misma y de la facilidad en la purificación. Entre los diversos usos, encontramos: producción de alcoholes (1,3- propanodiol, 1,2- propanodiol), hidrógeno, poliglicéridos, ácido succínico, solvente (en combinación con el etilenglicol) y otros poliésteres (94).

En caso que no sea viable, se deberá buscar un destino para este subproducto, que sea sustentable económica y ambientalmente. Se han probado diferentes alternativas, siendo la digestión anaeróbica una de ellas.

Se ha investigado la co-digestión<sup>4</sup> de la glicerina con desechos animales, encontrando un aumento de la producción del 18-22%, para un agregado del 3-6% en peso de glicerina al estiércol de cerdo. El incremento debe ser acotado a cierta proporción, ya que adiciones de

---

<sup>4</sup> La digestión anaeróbica de dos tipos de sustancias en forma conjunta se denomina co-digestión

más de un 15% en peso de glicerina en una mezcla pueden disminuir la producción de biogás (93,94).

En otro estudio similar, alimentando diariamente a un digestor de lecho móvil con flujo ascendente a escala laboratorio, inoculado con estiércol bovino con una corriente que contiene un 5% en peso de glicerina y 95% de estiércol, se encontró un incremento de la producción de un 300% respecto a la digestión de la mezcla sin glicerina (96).

En lo que respecta a los impactos ambientales, es importante destacar que el cultivo de *Jatropha* no generará efectos adversos en caso de realizarlo en forma sustentable. Antchen y col (97) investigaron el impacto ambiental y socio-económico en cultivo de *Jatropha Curcas*, utilizando diferentes sistemas de referencia. Haciendo especial énfasis en los impactos ocasionados en uso de suelo y agua, detallan que:

- En el suelo el impacto del cultivo es positivo si se utiliza como controlador de erosión y captador de carbono, mientras que el impacto será negativo si hay una fuerte implementación de maquinarias y fertilizantes.
- En la vegetación, el impacto es negativo si se reemplazan especies autóctonas por *Jatropha*.
- En la biodiversidad, el impacto será negativo si se implementa como monocultivo, mientras que puede ser positivo en caso que la especie se utilice como inter-cultivo (se siembre entre hilera e hilera otro cultivo).

Se analizará con detalle la bibliografía consultada sobre el análisis del ciclo de vida (ACV) en el capítulo respectivo.

#### ***4.5 Experiencias mundiales de producción de biodiesel con *Jatropha*.***

Países, organizaciones internacionales y emprendimientos privados se encuentran llevando a cabo programas de desarrollo del cultivo de *Jatropha Curcas*, especialmente en lo que respecta a la etapa agrícola, donde el principal desafío es adaptar al cultivo a una determinada región. Generalmente los proyectos están orientados hacia pequeños agricultores y localizados en países en vías de desarrollo, donde las características climáticas son óptimas para el desarrollo y crecimiento de la planta.

Un proyecto realizado con pequeños productores de Mozambique hace énfasis en los aspectos agronómicos, el tratamiento de las semillas, la modificación y el impacto en los motores al utilizar aceite de *Jatropha Curcas*. Ya existen prensas para la extracción de aceite y motores que funcionan con este combustible alternativo. El proyecto ya lleva 3 años de

desarrollo (98). Otro emprendimiento de África se encuentra situado en Ghana, donde las compañías Anuanom Industrial Bio-Products Ltd y Biodiesel 1 poseen plantas de producción de biodiesel, con una capacidad de procesamiento anual superior a las 30.000 t de semillas de *Jatropha Curcas*. (21).

En Belize, desde 1997 se vienen realizando experiencias con plantaciones superiores a las 25 Ha. El aceite es obtenido a través de prensado, a los fines de ser utilizado como combustible directamente o ser transesterificado para la producción de biodiesel.

Los principales desafíos de la EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria) en el área de investigación para el cultivo de *Jatropha Curcas* en Brasil son: necesidades de conocimientos científicos que fundamenten una base genética del cultivo; registro nacional de cultivares y exploración comercial; calidad del aceite vegetal y aprovechamiento de las harinas de extracción. Es considerado como una materia prima potencial para el Programa Nacional de Producción y Uso de Biodiesel (PNPB). El estado de Minas Gerais se presenta como una buena alternativa para su implantación. En el año 2005 la especie ha sido sembrada en zonas comerciales y experimentales. (23).

En Guatemala existen estudios de adaptación del cultivo en diferentes zonas agroclimáticas desde el año 2002 hasta la actualidad. A partir del año 2006, el área se expande a 100 Ha para fines comerciales, siendo identificadas más de 600.000 Ha de tierras no productivas (mayoritariamente deforestadas por la utilización de otros cultivos) que pueden ser utilizadas para la siembra de *Jatropha Curcas*. En caso de que este proyecto sea viable, se podrá sustituir el 80% del diesel importado por este país. Guatemala cuenta con una planta de producción de biodiesel, que abarca desde la etapa de rotura de frutos (despulpado), limpieza de la semilla, extracción de aceite (por prensado), y transesterificación. La producción diaria actual es de 2270 litros, proyectando la misma hacia los 11350 litros (99).

Respecto a México, como se mencionó anteriormente, se han encontrado variedades no tóxicas que permiten dar un destino alimentario a las harinas obtenidas de la extracción de aceite. Se están realizando proyectos y estudiando materiales nativos en 12 estados, entre estos, Ébano, Morelos, Tamaulipas, Puebla, Hidalgo, Veracruz y Quintana Roo (85).

China podría convertirse en uno de los países líderes en cultivar *Jatropha Curcas*. Para el año 2010, ha planificado sembrar 13 millones de hectáreas con arbustos, a los fines de obtener 6 millones de toneladas de aceite por año destinadas a la producción de biodiesel. En mayo de 2008, el gobierno Chino aprobó la construcción de tres plantas de producción, con una capacidad anual total de 170.000 toneladas; y se estima que para el año 2020, el área que ocupará el cultivo en este país será del tamaño del Reino Unido (100).

El país donde más se ha promovido y establecido plantaciones de *Jatropha Curcas* es India. Dentro de sus objetivos se encuentra producir biodiesel mediante esta materia prima. Para ello, han sido seleccionadas grandes extensiones de tierra. El gobierno ha identificado

400.000 km<sup>2</sup> donde *Jatropha Curcas* puede crecer, teniendo como objetivo el de reemplazar el 20% del diesel para el año 2011 (101). Las empresas que se encuentran invirtiendo en plantaciones de *Jatropha Curcas* en la India son: Godrej Agrovat Ltd, Tata Motors, Indian Oil Corporation, Kochi Refineries Ltd, Biohealthcare Pvt, Biotechnologies Ltd, Jain irrigation System Ltd, Natural Bioenergy Ltd y Reliance Energy Ltd (101)

Dos emprendimientos privados pioneros en el manejo de *Jatropha Curcas* son D1 OILS PLC y VIRIDESCO LIMITED. La primera tiene proyectado la siembra de 220.000 Has en Sudáfrica, el Sudeste Asiático y la India, con inversiones superiores a los 160 millones de dólares, teniendo como meta para el año 2010 producir 11 millones de toneladas anuales de aceite. La empresa VIRIDESCO LIMITED tiene desarrollados proyectos en Mozambique (200 Has) y Zambia (300 Has). Desarrolla una red de investigación y desarrollo en la etapa agrícola del cultivo.

Además de los casos mencionados anteriormente, también se suman experiencias en países africanos como Malawi, Zambia, Egipto, Angola y Camerún; Filipinas y Burkina Faso, Indonesia por el lado Asiático; Colombia, Honduras, Chile, Bolivia y Paraguay en el Continente Americano (102). Argentina, al igual que muchos de los países mencionados anteriormente, se encuentra en etapa de investigación y desarrollo del cultivo, mediante organismos del estado y empresas privadas.

Como contraparte, algunos autores (103) mencionan que la implementación de *Jatropha Curcas* trae efectos adversos como la compra de territorios a un bajo costo por parte de empresarios extranjeros; y posterior despojo de comunidades originarias que trabajan y viven de ellas. Se menciona que el interés de estos grupos no es plantar *Jatropha*, sino acceder a otro tipo de recursos.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY "Oil prices and market" [en línea]. Octubre de 2008. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.iea.org/>
2. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY "Statistics" [en línea]. Noviembre de 2008. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.iea.org/>
3. Leone A. "Biodiesel en Argentina" Informe realizado por Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos; y Agencia de Desarrollo de Inversiones. [en línea]. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.sagpya.gov.ar/new/0-0/agricultura/otros/biodiesel/final24-01.PDF>
4. CASTELLS, X. E., "Tratamiento y valorización energética de residuos". Primera Edición. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2005. 1228 p.
5. FAO "El estado mundial de la agricultura y alimentación: Biocombustibles y Agricultura. Panorama Técnico" Informe de la FAO. Roma 2008: 240 p. Consultado en enero de 2010. Disponible en [http://www.fao.org/es/esa/index\\_es.htm](http://www.fao.org/es/esa/index_es.htm)
6. KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J. "The Biodiesel Handbook" Primera Edición. Illinois: AOCS Press editorial, 2004. 302 p.
7. IRAM "Calidad de combustibles. Combustibles líquidos para uso automotor. BIODIESEL. Requisitos" Nº 6515/01. Buenos Aires: IRAM, 1989
8. MA F., HANNA M. "Biodiesel Production: A Review" *Bioresource Technology* 70 (1999): p 1-15.
9. VAN DEN ABEELE M. "Palm Oil as raw material for the production of a heavy motor fuel" *Bull. Agric. Congo Belge* 33 (1942): p 3-90
10. FREEDMAN B., BUTTERFIELD R.O., PRYDE E., "Transesterification kinetics of soybean oil" *J. Am. Oil Chem. Soc* 63 (1986): 1375-1380.
11. FREEDMAN B., PRYDE E., MOUNTS T.L. "Variables affecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oil" *J. Am. Oil Chem. Soc* 61 (1984): 1638-1643.
12. RASHID U., ANWAR F. "Production of Biodiesel through Base-Catalyzed Transesterification of Safflower Oil Using an Optimized Protocol" *Energy Fuels*, 22 (2) (2008): 1306-1312.
13. MA F., CLEMENTS L.D., HANNA M.A. "The effects of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow" *Transactions of the ASAE* Vol 41 (5) (1998): p 1261 – 1264.
14. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY "Biofuel Production" Reporte ETE 02 OECD/IEA. IEA Energy Technology Essentials (2007):4p. Disponible en [www.iea.org/Textbase/techno/essentials.htm](http://www.iea.org/Textbase/techno/essentials.htm).
15. EMERGING MARKETS ON LINE "Biodiesel 2020: Global Market Survey, Feedstock Trends and Forecasts" Segunda Edición. Houston: EMO Editorial, 2008. 685 p.
16. EUROPEAN BIODIESEL BOARD "The EU Production biodiesel statistics" [en línea]. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
17. Directive 2003/30/E6 of the European Parliament and of the Council, May 8, 2003.
18. BOZBAS K "Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008): p 542–552
19. BONA S., MOSCA G., VAMERALI T. "Oil crops for biodiesel production in Italy" *Renewable Energy* 16 (1999): p 1053-1056.

20. NATIONAL BIODIESEL BOARD “US biodiesel production and capacity” [en línea]. Consultado en enero de 2010. Disponible en [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuefactsheets/Production\\_Capacity.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuefactsheets/Production_Capacity.pdf)
21. AMIGUN B., SIGAMONEY R., VON BLOTTNITZ H. “Comercialization of biofuel Industry in Africa: A review” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008): p 690–711
22. POUSA G., SANTOS A., SUAREZ P. “History and policy of biodiesel in Brazil” *Energy Policy* 35 (2007): p 5393 – 5398.
23. EMBRAPA “Biodiesel, el nuevo combustible de Brasil” [en línea] (2009). Consultado en Enero de 2010 <http://www.biodiesel.gov.br/>
24. JAMES C. “Estado de la Industria Argentina de Biodiesel” Reporte Segundo Cuatrimestre 2009. Buenos Aires: Cámara Argentina de Energías Renovables (CADER) (2009): 19 p
25. QUERINI C., ISLAS D. “Biodiesel, el combustible vegetal” *Revista Conciencia* año 8 N° 11 (2009): p 6-7. [http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/publicaciones/bitstream/1/1813/1/CC\\_11\\_14\\_pag\\_6\\_7.pdf](http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/publicaciones/bitstream/1/1813/1/CC_11_14_pag_6_7.pdf)
26. GARCÍA M., “Producción de granos y consumo de fertilizantes” [en línea]. Agosto de 2008. Consultado en enero de 2010. Disponible en [http://www.minagri.gob.ar/SAGPYA/agricultura/agua\\_y\\_suelos/05-fertilizantes/panorama.pdf](http://www.minagri.gob.ar/SAGPYA/agricultura/agua_y_suelos/05-fertilizantes/panorama.pdf)
27. FAOSTAT. 2007. [en línea]. Último acceso en junio de 2008. Datos disponibles en <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567>.
28. AIZEN M., GARIBALDI L., DONDO M., “Expansión de la soja y diversidad de la agricultura argentina” *Ecología Austral* 19 (2009): p 45 – 54.
29. SAGPYA “Estadísticas de Aceite de soja: Producción, comercio y exportación” [en línea]. Junio de 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en [http://www.alimentosargentinos.gov.ar/oleaginosos/estadisticas/Estadisticas\\_Aceite\\_de\\_soja.pdf](http://www.alimentosargentinos.gov.ar/oleaginosos/estadisticas/Estadisticas_Aceite_de_soja.pdf)
30. Cámara Argentina de “Producción anual de aceites vegetales por provincia” [en línea]. Marzo de 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.ciaracec.com.ar/ciara/bd/index.php>
31. SAMPALLO J.I. “¿Oro verde? Situación del biodiesel en la Argentina” [en línea]. 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://biodiesel.com.ar/trabajos-download-pdf>
32. MATHEWS J., GOLDSZTEIN H. “Capturing latecomer advantages in the adoption of biofuels: The case of Argentina” *Energy Police* [article in press] (2008). Disponible en <http://10.1016/j.enpol.2008.07.022>
33. GARCIA PENELLA, J.M. “Selección de indicadores que permitan determinar cultivos óptimos para la producción de biodiesel en las eco regiones Chaco – Pampeana de la República Argentina”. Tesis de Grado correspondiente a la carrera Ingeniería Agronómica – Universidad de Morón. Mayo de 2007. [en línea]. Disponible en [http://www.inta.gov.ar/iir/info/documentos/energia/indicadores\\_biodiesel.pdf](http://www.inta.gov.ar/iir/info/documentos/energia/indicadores_biodiesel.pdf)
34. Argentina. Ley Nacional 26.093, del Honorable Senado de la Nación “*Régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentables de biocombustibles*” 19 de abril de 2006.
35. Argentina. Decreto Nacional 109, Presidencia de la Nación “*Actividades alcanzadas por los términos de la Ley 26.093. Autoridad de aplicación. Funciones. Comisión Nacional Asesora. Habilitación de plantas productoras. Régimen Promocional*” 9 de febrero de 2007.
36. SECRETARÍA DE ENERGÍA DE LA REPÚBLICA ARGENTINA [en línea]. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://energia3.mecon.gov.ar/home/>
37. IRAM “*Calidad de combustibles. Combustibles líquidos para uso automotor. BIODIESEL. Requisitos*” N° 6515/01. Buenos Aires: IRAM, 2001

38. QUERINI C. "Biodiesel: Producción y Control de Calidad" En *Actas del Tercer Congreso de Soja de MERCOSUR* (Rosario, 27 al 30 de Junio de 2006): p 269 - 272
39. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY "National Air Quality and Emissions" Trend Report 2003, Special Studies Edition, EPA 454/R-03-005 (2003).
40. SHEEHAN J., CAMOBRECO V., DUFFIELD J. y otros. 1998. "An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles" Colorado: US Department Energy and US Department Agricultural, 33 pp.
41. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY "Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health: Task 2 Report" Reporte NREL/SR-540-33795. Colorado: US NREL (2003): 150 p.
42. CORMICK R.L., ALLEMAN T.L., GRABOSKI A.M., HERRING A.M., TYSON K.S. "Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from heavy-duty engine" *Environmental Science Technology* 35 (2001): p. 1742 – 1747.
43. GRABOSKI M., CORMICK R.L. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines" *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24 N° 2 (1998): p 125-164
44. SZYBISTA J., BOEHMAN A., TAYLOR J., CORMICK R. "Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NOx effect" *Fuel Processing Technology* 86 (2005): p 1109–1126
45. ISO, 2006b. NORMA ISO 14044:2006. Environmental Management. Life Cycle Assessment. Requirements and Guidelines
46. PANICHELLI L. "Análisis de Ciclo de Vida (ACV) para la producción de biodiesel (B100) en Argentina". Trabajo de Tesis correspondiente a la Especialización en Gestión Ambiental para Sistemas Agroalimentarios – Universidad de Buenos Aires. Noviembre de 2006
47. ALMEIDA NETO "Balances energéticos de esteres metílicos y etílicos a partir del aceite de mamona" En Congreso Brasileiro de Mamona, celebrado el 23 a 26 de noviembre de 2004 en Campiña Grande - Brasil. Publicado en actas del congreso. (2004). 7 p.
48. DONATO L., HUERGA I. "Balance energético para la producción de biocombustibles en Argentina" [en línea]. 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en [http://www.inta.gov.ar/iir/info/documentos/energia/balances\\_energéticos](http://www.inta.gov.ar/iir/info/documentos/energia/balances_energéticos)
49. HELLER J. "Physic nut, *Jatropha curcas* Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops". *International Plant Genetic Resources Institute* (IPGRI), (1996): 66 p.
50. ACHTEN W., VERCHOT L y otros "Jatropha biodiesel production and use" *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008): p 1063-1084.
51. OPENSHAW K. "A review of *Jatropha Curcas*: an oil plant of unfulfilled promise". *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000): p 1-15
52. OUWENS D.K., FRANCIS G., FRANKEN Y.J. y otros "Position paper on *Jatropha curcas*. State of the art, small and large scale project development". Fact Foundation, URL: [http://www.fact-fuels.org/en/FACT\\_Knowledge\\_Centre](http://www.fact-fuels.org/en/FACT_Knowledge_Centre).
53. KUMAR A., SHARMA S. "An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review. *Industrial Crops and Products*, 28 (2008): p 1-10.
54. TEWARI D.N. "Jatropha and biodiesel" Primera Edición. New Delhi: Ocean Books Ltd 2007: p 1–228.

55. GHOSH A., PATOLIA J.S., CHAUDHARY D.R., Zala A., Chikara J., "Productivity of *Jatropha curcas* under different spacing" En *FACT seminar on Jatropha curcas L. agronomy and genetics*, Marzo 26–28, 2007. Wageningen, Holanda. Artículo N° 9.
56. PATOLIA J.S., GHOSH A., CHIKARA J. y otros "Response of *Jatropha curcas* grown on wasteland to N and P fertilization" En *FACT seminar on Jatropha curcas L. agronomy and genetics*, Marzo 26–28, 2007. Wageningen, Holanda. Artículo no.34.
57. FRANCIS G., EDINGER R., BECKER K. "A concept for simultaneous wasteland reclamation, fuel production, and socio-economic development in degraded areas in India: Need, potential and perspectives of *Jatropha* plantations" *Natural Resources Forum* 29 (2005): p 12–24
58. GHOSH A., PATOLIA J.S., CHAUDHARY D.R., CHIKARA J., RAO S.N., KUMAR D. "Response of *Jatropha Curcas* under different spacing to *Jatropha de-oiled cake*" In: *FACT seminar of Jatropha Curcas L. agronomy and genetics*, Wageningen, Holanda, Marzo 26-28. Wageningen: FACT Foundation; 2007 Article N° 8.
59. FOIDL N., FOIDL G., SANCHEZ M., y otros "*Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology* 58 (1996): p 77–82.
60. SOTOLONGO J., GARCÍA A., MONTES DE OCA S. y otros "Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *jatropha curcas* l en las condiciones edafo-climáticas de la Región semiárida de la provincia de Guantánamo" *Revista Tecnología Química*, Universidad de Oriente, Cuba. 27(2) (2007): p 76-82
61. BERCHMANS H.J., HIRATA S. "Biodiesel production form crude *Jatropha Curcas* L. seed oil with high content of free fatty acids" *Bioresource Technology* 99 (2008): p 1716-1721.
62. PRAMANIK K. "Propierties and use of *Jatropha Curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine" *Renewable Energy* 28 (2003): p 239-248.
63. REINHARDT G, GÄRTNER S, RETTENMAIER N, MÜNCH J, FALKENSTEIN E "Screening life cycle assessment of *Jatropha* biodiesel". Final Report, Institute for Energy and Environmental Research. Heidelberg, (2007): 56 pp.
64. FACT FOUNDATION. "*Jatropha* handbook". Eindhoven: FACT Foundation (2006) Disponible en [http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Rijssenbeek\\_Jatropha\\_Handbook.pdf](http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Rijssenbeek_Jatropha_Handbook.pdf)
65. SIRISOMBOON P., KITCHAIYA P., PHOLPHO T., MAHUTTANYAVANITCH W., "Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas* L. fruits, nuts and kernels". *Biosystems Engineering*, 97, (2007): p 201–207.
66. HAAS W., MITTELBACH M "Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha Curcas* L." *Industrial Crops and Products*, 12 (2000): p.111-118
67. GUTIERREZ L., RATTI C, BELKACEMI K. "Effects of drying method on the extraction yields and quality of oils from Quebec sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seeds and pulp". *Food Chemistry*, 106(3) (2008): p. 896–904
68. SIRISOMBOON P., KITCHAIYA P. "Physical properties of *Jatropha curcas* L. kernels after heat treatments". *Biosystems Engineering*, 102, (2009): p 244–250.
69. SWERN D. "Baileys Industrial Oil and Fats Products" Cuarta Edición. New York: Wiley - Interscience editorial, 1982. 2 vol.
70. SHANKAR D., AGRAWAL C., SARKAR B., SINGH B. "Enzymatic hydrolysis in conjunction with conventional pretreatments to soybean for enhanced oil availability and recovery". *Journal of American Oil Chemists' Society*, 74(1) (1997): p 1543–1547.

71. ADRIANS T. "Suitability of solvent extraction for jatropha curcas". Eindhoven: FACT Foundation 9, (2006), Disponible en [www.fact-foundation.com/.../FACT\\_\(2006\)\\_-Suitability\\_of\\_solvent\\_extraction\\_for\\_jatropha\\_curcas](http://www.fact-foundation.com/.../FACT_(2006)_-Suitability_of_solvent_extraction_for_jatropha_curcas)
72. BEERENS P. "Screw-pressing of Jatropha seeds for fueling purposes in less developed countries". MSc dissertation, Eindhoven University of Technology, 2007.
73. SHAH S., SHARMA A., GUPTA M. N. "Extraction of oil from Jatropha curcas L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction" *Bioresource Technology* 96 (2005): p.121–123.
74. RAMOS M.J., FERNÁNDEZ C., CASAS A. y otros "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties" *Bioresource Technology* 100 (1) (2009): p 261-268.
75. OLIVEIRA J., LEITE P., SOUZA L. y otros "Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel" *Biomass and bioenergy* 33 (2009): p 449-453.
76. NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY "Biodiesel Production Technology" Reporte NREL/SR-510-36240. Battelle: US Department of Energy (2004): 95 p.
77. CANAKCI M., SANLI H. "Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties". *J Industrial Microbiological Biotechnology* 35 (2008): p. 431-441.
78. CHITRA, VENKATACHALAM P., SAMPATHRAJAN A. "Optimization of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalyzed transesterification of Jatropha curcas oil" *Energy for Sustainable Development* . 9 (3).(2005): p 13-18.
79. Kywe T., Oo M. "Production of Biodiesel from Jatropha Oil (Jatropha curcas) in Pilot Plant" *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology* 38 (2009): p 481–487.
80. KUMAR TIWARI A., KUMAR A., RAHEMAN H. "Biodiesel production from jatropha oil (Jatropha curcas) with high free fatty acids: An optimized process" *Biomass and Bioenergy* 31 (2007): p 569-575.
81. VYAS D.K., SINGH R.N. "Feasibility study of Jatropha seed husk as an open core gasifier feedstock" *Renewable Energy* 32 (2007): p 512-517.
82. SHARMA D.K., PANDEY A.K. LATA "Use of Jatropha curcas hull biomass for bioactive compost production" *Biomass and Bioenergy* 33 (2009): p 159-162.
83. MAKKAR H.P.S., BECKER K., SPORER F., WINK M. "Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of Jatropha Curcas" *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45 (1997): p 3152-3157.
84. GOEL G., MAKAR H., FRANCIS G., BECKER K. "Phorbol esters: Structure, biological activity, and toxicity in animals" *International Journal of Toxicology* 26 (2007): p 279-288.
85. BERMEJO M.E., CHEL L.A., LOZANO S.E. y otros "Cuantificación de los ésteres de forbol en semillas de Jatropha Curcas L. silvestres cultivadas en México" En: Congreso Nacional de Bioquímica (27, 2008, Mérida, Yucatán, México). Trabajos, Mérida, Yucatán, Sociedad Mexicana de Bioquímica, 2008: s/p.
86. MAKKAR H.P.S., ADERIBIGBE A.O., BECKER K. "Comparative evaluation of non-toxic varieties of *Jatropha Curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors" *Food Chemistry* 62 (2) (1998): P 207-215.
87. HAAS W., MITTELBACH M., "Detoxification experiments with the seed oil from Jatropha curcas L." *Industrial Crops and Products* 12 (2000): p 111-118.

88. GTZ “Production and Utilization of Biogás in Rural Áreas of Industrialized and Developing Countries” Primera Edición. Eschborn: GTZ Press editorial, 1984. 278 p.
89. GROPELLI, E. GIAMPAOLI, O. “El Camino de la Biodigestión”. Primera Edición. Editorial UNL: Santa Fe (2001): 189 p.
90. STAUBMANN R., FOIDL G., FOIDL N., GUBITZ G.M., LAFFERTY R.M., VALENCIAARBIZU V.M., “Production of biogas from J. Curcas seeds presscake” *Applied Biochemistry and Biotechnology* Vol 63-65 (1) (1997): 457-467 p.
91. RADHAKRISHNA P. “Contribution of de-oiled cakes in carbon sequestration and as a source of energy, in Indian agriculture—need for a policy initiative. In: Proceedings of the fourth international biofuels conference, NewDelhi, India, February 1–2. NewDelhi: Winrock International India (2007).
92. CHANDRA R., VIJAY V., SUBBARAO P.M., “A study on biogas generation from non-edible oil seed cakes: Potential and prospects in India” En: Segunda Conferencia Internacional de Ambiente y Energía Sustentable (SEE 2006). Bangkok, Tailandia, 2006.
93. THOMPSON J. C., HE B. B. “Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks” *Applied Engineering in Agriculture* Vol. 22(2) (2006): p. 261-265.
94. PACHAURI N., HE B., “Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities” ASABE Paper N° 066223, Portland, USA (2006): p 1-16.
95. AMON T.H., AMON B., KRYVORUCHKO V., BODIROZA V., “Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerin supplementation” *Elsevier B.V International Congress Series* 1293 (2006): p 217-220.
96. ROBRA, S; SANTOS, J. V.; OLIVEIRA A. “Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel: Parte 2 - Geração de biogás” En Congresso da Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica (ABIPTI) (2006) Campinas, p.58-61.
97. ACHTEN W., MUYS B., MATHIJS E., SINGH V.P., VERCHOT L “Life-cycle assessment of Bio-diesel from *Jatropha curcas* L. energy balance, impact on global warming, land use impact” En: 5th International Conference LCA in Foods. Gothenburg, Sweden (2007): p 96-102.
98. NIELSEN F; JONGH J. “Producción de aceite de *Jatropha curcas* para el desarrollo local en Mozambique” [en línea] (2009). Consultado en Enero de 2010. Disponible en [www.fact-foundation.com](http://www.fact-foundation.com).
99. The bioenergy site. “Guatemala *Jatropha* Biodiesel” [en línea], Mayo de 2009. Consultado en Enero de 2010. Disponible en <http://www.thebioenergysite.com/articles/313/guatemala-jatropha-biodiesel>
100. NIU SHUPING. “China gives go-ahead for three biodiesel plants” [en línea], 14 de Julio de 2008. Consultado en Enero de 2010. Disponible en <http://in.reuters.com/article/asiaCompanyAndMarkets/idINPEK14822220080714>
101. JATROPHA WORLD “Biodiesel in India” [en línea], 2004 – 2009. Disponible en [http://www.jatrophaworld.org/indian\\_secene\\_53.html](http://www.jatrophaworld.org/indian_secene_53.html)
102. ISIS Report “*Jatropha* Biodiesel Fever in India” [en línea]. 15 de noviembre de 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.i-sis.org.uk/JatrophaBiodieselIndia.php>.
103. BRAVO E., “*Jatropha*. El piñón y despojo de tierras” [en línea]. 8 de Agosto de 2009. Consultado en enero de 2010. Disponible en <http://www.ecoportel.net/content/view/full/87786>

# CAPÍTULO 2

*MATERIALES Y MÉTODOS*



# **Capítulo 2**

## ***Materiales y Métodos***

En el presente capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas durante el desarrollo de la tesis. Para la misma, se utilizaron dos materias primas: aceite y semillas de *Jatropha Curcas*. En primer término, se especifica el procedimiento analítico en la preparación de muestras de semillas, a las cuales se les realiza posteriormente la extracción de aceite. A las muestras de aceite se les analizan los parámetros de calidad que influyen en el proceso de producción de biodiesel.

Se detalla la metodología para realizar la transesterificación (reacción para obtener biodiesel) y las técnicas utilizadas en los análisis que permiten verificar el cumplimiento de los estándares de calidad.

Se enumeran los parámetros evaluados a las harinas y a la glicerina obtenida en la transesterificación. Por último, se hará mención de los procedimientos utilizados para obtener valores de control en efluente del biodigestor; y la medición de parámetros de proceso del sistema.

### **1 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.**

#### ***1.1 Semillas procedentes de Salta.***

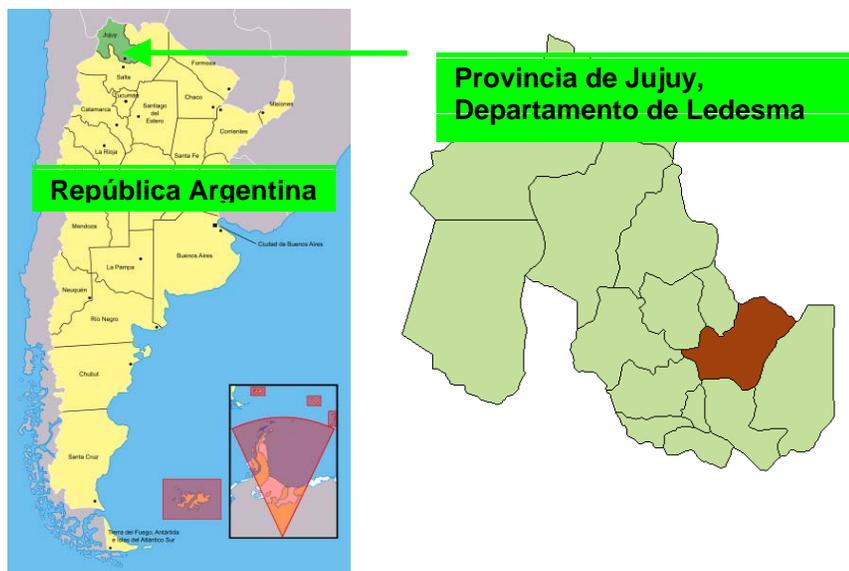
Las semillas de *Jatropha Curcas* utilizadas en el desarrollo de las experiencias provienen de la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) del INTA, localizada Yuto, Departamento de Ledesma, provincia de Jujuy, República Argentina (ver **figura 2.1 y 2.2**).

El área de influencia de la EEA abarca las Yungas y la parte occidental del Chaco Semiárido, que comprende el valle del río San Francisco, río Bermejo y el valle de Zenta en el norte de las provincias de Salta y Jujuy. Las altitudes van desde los 300 msnm (metros sobre el nivel del mar) hasta los 1.800 msnm.

Factores como relieve, exposición y altitud influyen notoriamente en los parámetros climáticos. La temperatura media anual de 20° C, con inviernos templados, benignos y mínima ocurrencia de heladas. La precipitación media anual es de 850 mm, concentradas entre noviembre y mayo.

Los datos climatológicos del año 2009 se muestran en la **tabla 2.1**:

**Figura 2.1 y 2.2** – Ubicación del cultivo de Jatropha en Argentina.



**Tabla 2.1-** Datos meteorológicos del año 2009 para la EEA INTA Yuto.

Mes	T° media Máxima (° C)	T° media Mínima (° C)	T media (° C)	Precipitación (mm)
Enero	32.2	19.6	25.2	146.6
Febrero	31.1	20.2	25.1	99.6
Marzo	31	19.8	24.5	153.4
Abril	29.2	20	24	66.2
Mayo	24.7	14.8	19	40.6
Junio	21.6	8.8	14.5	2
Julio	21	7	13.2	1.6
Agosto	27	9.1	17.6	0
Setiembre	26.6	12.1	18.9	0
Octubre	32.9	17.1	24.9	0
Noviembre	34.4	22.3	28	113.6
Diciembre	30.1	21.4	25.1	205

Es importante destacar que se registraron dos días de temperaturas menores a cero grados durante el mes de Julio. En los meses de Agosto, Septiembre y Octubre no se registraron precipitaciones.

Los frutos fueron extraídos de las filas 1, 4 y 7 de la parcela experimental. Se tomaron muestras de 3 cosechas diferentes, correspondientes a los meses de Abril, Mayo y Junio de 2009. En función del estado de madurez del fruto, las semillas se clasifican en:

- Semillas provenientes de frutos húmedos (**SH**)
- Semillas provenientes de frutos secos (**SS**).

**Figura 2.3** – Frutos húmedos.



**Figura 2.4** – Frutos secos.



**Tabla 2.2** – Fecha de cosecha de las muestras de semillas de Jatropha Curcas analizadas en el trabajo de tesis.

Muestra	Fecha de cosecha	Fecha inicio análisis	Nomenclatura
Primera cosecha	01/04/09	08/04/09	1M
Segunda cosecha	08/05/09	14/05/09	2M
Tercer cosecha	03/07/09	10/07/09	3M

Las semillas fueron enviadas desde la experimental ya despulpadas del fruto. Notar que el cultivo se encuentra en su segundo año de implantación, y primer año de producción.

## 1.2 Aceite procedente de Paraguay.

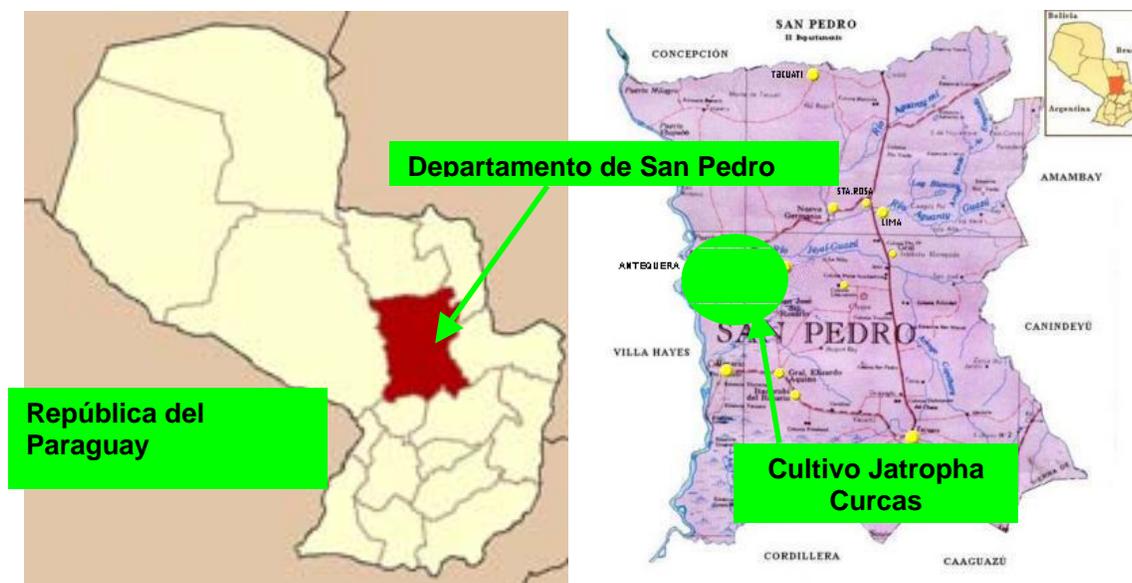
El aceite de *Jatropha Curcas* utilizado en parte de las experiencias fue enviado desde el Departamento San Pedro, República del Paraguay. Algunas características que presenta esta región son las siguientes:

- Suelo predominante franco arenoso.
- Régimen pluviométrico de la zona de 1200 – 1600 mm anuales.
- Temperatura media anual de 23° C, mínima 10° C y máxima 40° C.

El aceite fue obtenido por prensado de semillas provenientes de plantas madres silvestres, de dos años de edad, dispuestas en densidad 2 x 2 (dos metros de distancia entre plantas y dos metros de distancia entre hileras). Como dato adicional, el rendimiento en aceite a los 24 meses fue de 500 kg/Ha, obteniendo el mismo por prensado.

Las **Figuras 2.5 y 2.6** indican la región de Paraguay de la cual procede el aceite utilizado.

**Figura 2.5 y 2.6** - Ubicación del cultivo de *Jatropha Curcas* en Paraguay.



## 2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En primera instancia se elimina todo tipo de impurezas (ramas, resto de pasto, tierra) mediante soplado con aire. En caso de quitar la cáscara de las semillas, esta operación se realiza en forma manual mediante pinza.

Se procede a pesar la masa inicial de semilla mediante Balanza OHAUS de cuatro dígitos (0.0001 g), y la masa final de cáscara y pepas por separado, de forma de obtener el porcentaje en peso de ambas partes

$$\% \text{ Cáscaras} = \frac{\text{Peso Cáscaras}}{\text{Peso semillas}} \times 100 \quad (1) \quad \% \text{ Pepas} = \frac{\text{Peso pepas}}{\text{Peso semillas}} \times 100 \quad (2)$$

**Figura 2.7** - Sistema de descascarado y separación de semillas.



El contenido de agua extraído por secado en las semillas se determina mediante estufa a 100° C. El mismo consiste en calcular el porcentaje de agua por pérdida de peso debido a la eliminación por calentamiento de las muestras bajo condiciones normalizadas. Para esto, se procede a colocar una masa conocida en estufa a 100° C durante 1 hora. Se coloca en desecador hasta enfriar a temperatura ambiente (25° C), pesando nuevamente en balanza analítica. Este procedimiento se repite hasta obtener peso constante de la muestra. El contenido de humedad se determina según la siguiente **ecuación**:

$$\% \text{ Agua Extraída} = \frac{\text{Peso final semillas}}{\text{Peso inicial semillas}} \times 100 \quad (3)$$

Las semillas fueron trituradas, de forma de reducir el tamaño de las partículas con el objetivo de favorecer la transferencia de aceite de la partícula (semilla) al solvente.

### 3 EXTRACCIÓN DE ACEITE (AOAC 1995; AOCS AA 4-38 2001; IRAM 5537/40)

La extracción del aceite se realiza en un equipo SOXHLET, utilizando n-hexano como solvente (PM 86.19; punto ebullición  $69^{\circ} \text{C} \pm 1$ ). El instrumental necesario para el desarrollo de este método es el siguiente:

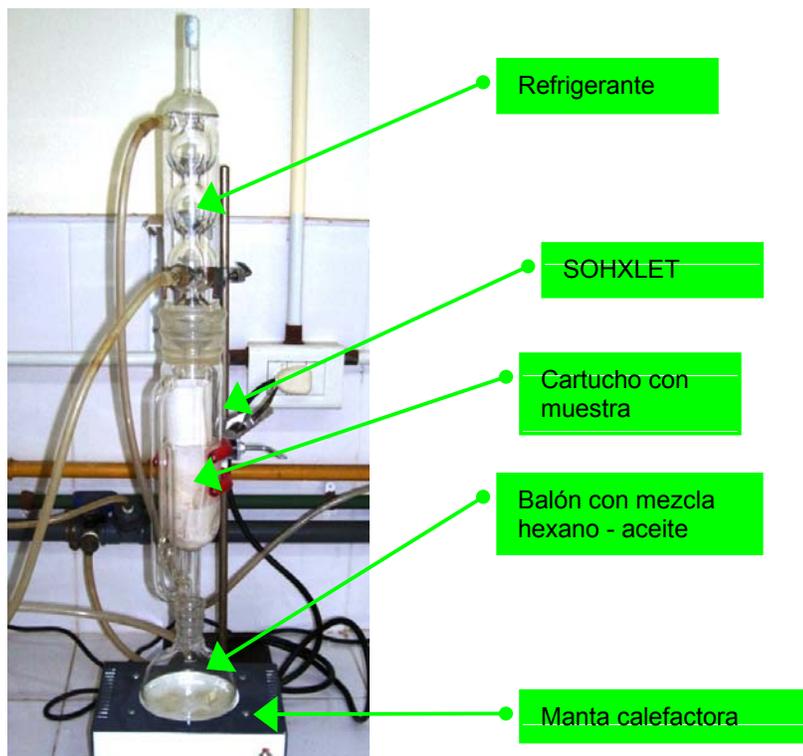
- Balón 500 ml
- Balón 250 ml (2)
- Extractor SOXHLET
- Refrigerante a bolas (2)
- Codo M-H vidrio
- Como M-M vidrio
- Manta calefactora
- Cartucho de papel de filtro

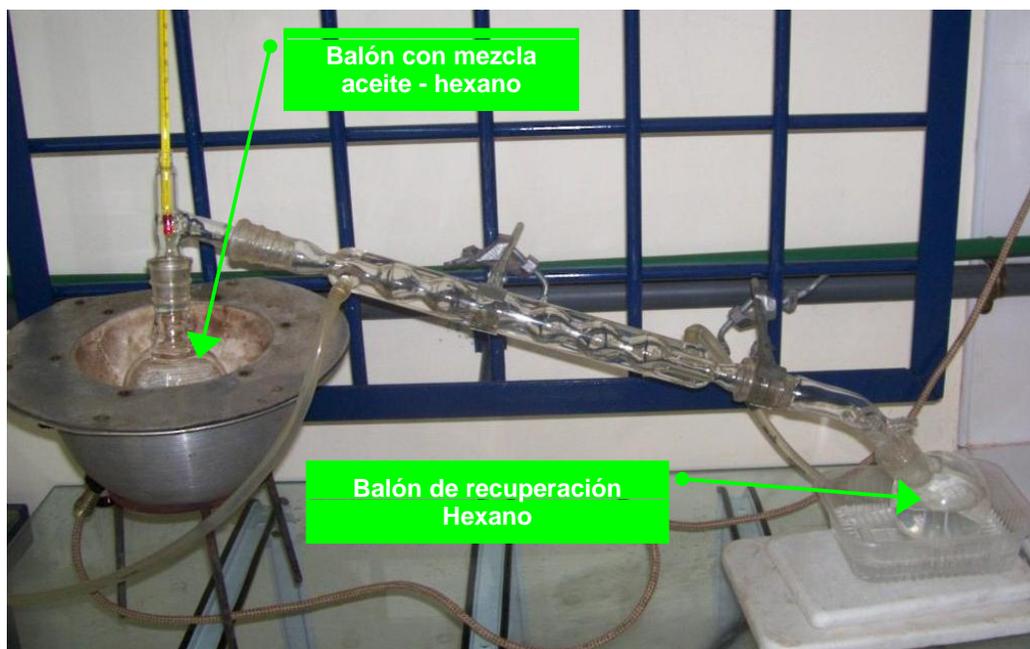
Se procede a colocar una muestra previamente pesada de semillas trituradas (tamaño  $< 0.1 \text{ cm}$ ) dentro del papel de filtro (cartucho), introduciendo el mismo en el SOXHLET. Se coloca tapón de algodón en la parte superior del cartucho, a los fines de evitar el escape de muestra. Se agrega una cantidad de hexano de forma que la relación en peso de semillas:solvente sea 1:4 – 1:6. El exceso de solvente se agrega con el fin de evitar el sobrecalentamiento del aceite colectado en el balón con su consecuente deterioro; y prevenir además la vaporización súbita del n-hexano al contactar el aceite sobrecalentado. En la **figura 2.8** se muestra el sistema utilizado en el laboratorio.

Se enciende la manta calefactora, aumentando la temperatura del hexano en forma gradual. Cuando el sistema alcanza el estado estacionario, los vapores de hexano alcanzan el refrigerante y son condensados, cayendo sobre el cartucho a una velocidad de 2-6 gotas por segundo. Al llenarse el volumen que contiene la muestra, se alcanza el nivel de sifón, cayendo la mezcla aceite:hexano dentro del balón inferior. Esta operación se repite en períodos de 2 a 5 minutos.

El proceso de extracción es de 6 -8 horas, hasta asegurar que todo el aceite fue quitado de la semilla. Finalizado el mismo, se quita el balón con la mezcla aceite – hexano. De existir sólidos, se procede a filtrar o centrifugar la mezcla a los fines de eliminar los mismos. Luego, se transfiere a un segundo balón previamente pesado, para separar por destilación el hexano en un equipo como el mostrado en la Figura 2.9.

**Figura 2.8** - Sistema de extracción de aceite según método SOHXLET.



**Figura 2.9** - Equipo de destilación para separación de hexano de aceite.

Finalizada la destilación se coloca el balón con el aceite en baño maría y burbujeo de nitrógeno durante 1 hora para eliminar trazas de este solvente. Se enfría y pesa el balón, repitiendo la operación hasta obtener una medida constante. Se calcula el contenido de aceite en las semillas según la siguiente **fórmula**.

$$\% \text{ Aceite} = \frac{\text{Peso aceite}}{\text{Peso inicial semillas}} \times 100 \quad (4)$$

## 4 ANÁLISIS DEL ACEITE

### 4.1 Fósforo (AOCS Ca 12-55)

El método utilizado determina la cantidad de fósforo en aceites y grasas medido por fotocolorimetría al formar un ion complejo del molibdato. La técnica es aplicable tanto al aceite crudo como al desgomado y refinado.

Utilizando como agente reductor el sulfato de hidracina, el ácido molibdico es formado cuando un exceso de molibdato reacciona en medio ácido con el grupo fosfato, silicato u otros

oxi-aniones. El complejo del fósforo posee una coloración azul, que puede ser medido por absorbancia en espectro-fotocolorímetro RS 1200.

Las drogas necesarias para el desarrollo del método son: ácido clorhídrico (HCl) pa.; óxido de cinc sólido (ZnO); hidróxido de potasio al 50% (KOH); molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 12.5 gramos en 1 litro de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; y sulfato de hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$ ) al 0.015 % p/p.

La técnica consiste en colocar dentro de un crisol, entre 3 y 3.5 gramos de muestra (pesados en balanza de 4 dígitos), agregando 0.5 g de óxido de cinc<sup>5</sup>. Se procede a quemar el aceite en plato caliente hasta carbonización de la muestra. Posteriormente, se lleva a mufla a 550° C – 600° C durante 2 horas.

A las cenizas se las disuelve con HCl conc. y calor, filtrando y colectando en matraz de 100 ml. Luego se neutraliza con KOH (hasta aparición de precipitado blanco de ZnO) y se acidifica nuevamente con HCl, llevando a volumen con agua destilada. Se toma una alícuota de esta solución en matraz de 50 ml y se le agregan las soluciones de sulfato de hidracina y molibdato de sodio. Se calienta el matraz a baño maría durante 10 minutos. Se deja enfriar y luego se enrasa a volumen con agua destilada. Posteriormente, se mide por colorimetría a 825 unidades de absorbancia.

El contenido de fósforo, expresado en gramos de fósforo cada 100 gramos de muestra, se obtiene mediante la siguiente **ecuación**:

$$\%P = \frac{10 \times (\text{mgP}_{\text{muestra}} - \text{mgP}_{\text{blanco}})}{\text{Peso muestra (g)} \times \text{Alícuota cenizas (ml)}} \quad (5)$$

## **4.2 Acidez (IRAM 5512/88; AOCS Cd 3d-63)**

La acidez representa el estado de descomposición de los glicéridos del aceite en ácidos grasos libres. Este valor suele utilizarse para determinar el grado de frescura del aceite. Se determina mediante titulación ácido – base. Las drogas utilizadas para el análisis son: solución tolueno:etanol 1:1; hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N (valorado); fenoftaleína.

Se pesa una masa exacta de aceite (10 – 20 gramos, según el origen de la materia prima), se diluye la misma con la solución de tolueno:etanol previamente neutralizada. Se realiza la titulación ácido – base con Na(OH) valorado, hasta viraje de la fenoftaleína a color rosado persistente durante 15 segundos.

---

<sup>5</sup> El óxido de cinc evita que se pierda muestra durante el calentamiento de la misma

El resultado muestra el contenido de ácidos grasos libres, expresado como ácido oleico, presente en 100 gramos de aceite:

$$\%AG = \frac{\text{Vol}_{\text{NaOH}} \times 28,2 \times N_{\text{NaOH}}}{\text{Peso muestra (g)}} \quad (6)$$

Algunas normas muestran el resultado como índice de acidez, el cual expresa los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gramo de muestra.

### **4.3 Índice de yodo (IRAM 5515/18; AOCS Cd 1-25)**

El índice de yodo denota el porcentaje en peso de halógeno, calculado como yodo, absorbido en condiciones de ensayo. Cada aceite o grasa se encuentra caracterizada por el índice de yodo. Las grasas sólidas tienen un índice de yodo menor (debido al alto grado de saturación) que los aceites (mayor insaturación).

Para condiciones normalizadas, los glicéridos de los ácidos grasos insaturados presentes en un aceite se unen con una cantidad definida de halógeno existente en la solución de monoclóruo de yodo de Wijs. El grado de absorción se estima valorando el yodo en exceso con tiosulfato de sodio. Cada doble enlace, es decir por cada insaturación, se consume una molécula de yodo.

Se utilizan para el análisis los siguientes reactivos: solución de Wijs (9 g de  $\text{ICl}_3$  + 9 g de  $\text{I}_2$  en ácido acético) 0,1 N; tetracloruro de carbono ( $\text{Cl}_4\text{C}$ ) para análisis; tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1 N (valorado), yoduro de potasio (IK) 150 g/l; e indicador de almidón.

Se pesan con balanza de precisión entre 0,21 y 0,24 g de aceite en erlermeyer de 250 ml. Se agregan 20 ml de  $\text{Cl}_4\text{C}$  y 25 ml exactos de solución de Wijs (medidos con pipeta de doble aforo). Se mezcla la solución y se coloca tapón humedecido con solución de IK. Se deja en reposo a la oscuridad durante 1 hora. Posteriormente, se agregan 20 ml de solución de IK y 100 ml de agua destilada. Se procede a titular con  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , hasta que la capa acuosa alcanza color amarillo pálido. Se introduce el indicador de almidón y se continúa titulado hasta punto final (incolore).

El mismo procedimiento es seguido para un blanco. Se calcula el índice de yodo según la siguiente **fórmula**:

$$\text{Índice Yodo (grs yodo absorbido / 100grs muestra)} = \frac{(\text{Vol}_{\text{blanco}} - \text{Vol}_{\text{muestra}}) \times 12,69 \times N_{\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{\text{Peso muestra (g)}} \quad (7)$$

#### 4.4 Índice de peróxidos (IRAM 5551/08)

El índice de peróxidos (expresado en mili-equivalentes de oxígeno activo por kg de grasa) es la cantidad de peróxidos en la muestra que ocasionan la oxidación del yoduro potásico.

Durante el almacenamiento de grasas y aceites, los enlaces insaturados absorben oxígeno y reaccionan formando enlaces peróxidos. A un cierto nivel los productos que se forman tienen un efecto perjudicial sobre las características del aceite, conocido como enranciamiento oxidativo. El índice de peróxidos muestra un pequeño incremento en las primeras etapas, conocido como período de inducción, y después el mismo aumenta notablemente, cuando las condiciones de almacenamiento no son las adecuadas.

La muestra se disuelve en solución de ácido acético y cloroformo, tratando la misma con yoduro potásico. El yodo del IK es liberado por el peróxido de oxígeno, valorando el mismo con solución de tiosulfato sódico.

Se utilizan como reactivos ácido acético glaciar (p.a.), cloroformo (p.a.), solución saturada de yoduro potásico (IK), tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 0,1 N, y solución de indicador de almidón.

Se disuelve entre 1 y 5 gramos de muestra con la solución de ácido acético glaciar y cloroformo. Posteriormente, se agrega 1 ml de solución saturada de IK. Se coloca a la oscuridad durante 5 minutos. Se valora con  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (solución 0,002 N si se presuponen valores inferiores a 12 y solución 0,01 N si se presuponen valores superiores a 12), utilizando la solución de almidón como indicador.

$$I_p (\text{meq O}_2 / 1000 \text{ grs muestra}) = \frac{(V_{\text{muestra}} - V_{\text{blanco}}) \times N_{\text{tiosulfato}} \times 1000}{\text{Peso muestra (g)}} \quad (8)$$

#### 4.5 Agua (IRAM 6929-1; AOCS Ca 2e-84)

Se utiliza el método de Karl-Fischer, el cual es recomendado para sustancias con bajo contenido de humedad y alto contenido de azúcares y lípidos.

El procedimiento se basa en la reacción de Bunsen donde el yodo es reducido por el dióxido de azufre, en presencia de agua.



Este análisis fue modificado por Fischer incluyendo a la piridina y al metanol, y así poder disolver compuestos no polares. A través del exceso de yodo en la reacción, puede determinarse el contenido de agua en la sustancia.

La cuantificación del yodo puede realizarse tanto en forma colorimétrica como potenciométrica, mediante el valorador coulombimétrico automático Karl Fischer (provisto de agitador que no introduzca aire en la mezcla) y plato con agitación. El agregado de yodo hace que este reaccione con el agua. Un exceso puede verificarse a través del cambio de color de la solución (amarillo a marrón) o bien mediante estabilidad en la medida de potenciometría.

Los reactivos necesarios para este análisis son:

- Metanol (p.a)
- Reactivo Karl Fischer: constituido por Yodo (I), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), etilenglicol, piridina y dietanolamina.
- Agua destilada

Se carga el solvente (metanol) dentro del balón de reacción, neutralizando el mismo mediante reactivo de Karl Fischer. Posteriormente, se calibra el reactivo colocando una cantidad conocida de agua (pesada con balanza de precisión de 4 dígitos). De esta forma se obtiene el factor “C”.

$$C = \frac{m_{\text{agua}}(\text{mg})}{\text{Vol}_{\text{reactivo}}(\text{ml})} \quad (9)$$

Luego se introduce una cantidad de muestra (también pesada con balanza de precisión de 4 dígitos) valorando con reactivo de Karl Fischer, hasta obtener color estable o medida potenciométrica estable (durante 30 segundos, mínimo). El contenido de agua se expresa en partes por millón (ppm), mediante la siguiente **ecuación**:

$$\text{Agua}(\text{ppm}) = \frac{\text{Vol}_{\text{reactivo}} \times C \times 1000}{m_{\text{muestra}}} \quad (10)$$

#### **4.6 Materia Insaponificable (IRAM 5517/88, AOCS Ca 6a-40)**

Se define como materia insaponificable al conjunto de sustancias que se encuentran disueltas en un aceite o grasa, no saponificables por los álcalis, pero solubles en éter etílico o éter de petróleo.

Se utilizan como reactivos hidróxido de potasio (KOH) al 50% p/p, alcohol etílico (etanol), éter etílico, solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 y 0,5 N, indicador de fenofaleína.

El análisis consiste en pesar entre 4.8 y 5.2 g de grasa o aceite (con balanza de 4 dígitos), haciendo reaccionar a la misma con 30 ml de etanol y 3.5 ml de KOH 50% a 100° C con refrigerante a reflujo durante 2 horas.

La mezcla se transfiere a una ampolla de decantación, lavando el recipiente de la reacción con agua y éter etílico. A la fase hidroalcohólica se la transfiere a una segunda ampolla, donde se realizan dos extracciones con éter, juntando las fases etéreas en la primera ampolla. A esta fase se la neutraliza con NaOH 0.5N y agua destilada.

El extracto etéreo se transfiere a un erlemeyer seco, previamente tarado. Se produce la evaporación del éter a baño maría. El residuo es disuelto con una solución 1:4 vol/vol éter etílico:etanol, valorando la mezcla con NaOH 0.1 N. empleando fenofaleína como indicador. El contenido de materia insaponificable se calcula mediante la siguiente **ecuación**:

$$\text{Insaponificables (\%)} = \frac{\text{Masa(g)}_{\text{residuo etéreo}} - \frac{282}{1000} \text{Vol}_{\text{titulado}} \times N_{\text{NaOH}}}{\text{Peso muestra (g)}} \quad (11)$$

#### **4.7 Índice de saponificación (IRAM 5516/88, AOCS Cd 3-25)**

El índice de saponificación denota el peso (en mg) de hidróxido potásico que se requieren para saponificar un gramo de grasa o aceite. Es inversamente proporcional a la medida de los pesos moleculares de los ácidos grasos de los glicéridos presentes en aceites o grasas. Es importante destacar que muchos aceites dan índices de saponificación similares, por lo tanto, para identificar aceites es menos valioso este valor que el obtenido por el índice de yodo.

El aceite es saponificado en reacción con exceso de álcali cáustico alcohólico a 100° C, cuya cantidad consumida se calcula valorando por retroceso con ácido clorhídrico. Para el

desarrollo del análisis se utilizan: Hidróxido de potasio en etanol al 1% p/v; alcohol etílico (etanol) 95%, ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N valorado, indicador de fenoftaleína.

Se pesan (en balanza de 4 dígitos) entre 1 y 5 gramos de muestra dentro de balón de 250 ml. Se agregan 3 ml de KOH y 25 ml de etanol. El sistema se deja reaccionar durante 2 horas a 100° C en baño maría, con condensador de reflujo. Finalizado el tiempo, se deja enfriar y se procede a titular con HCl, utilizando fenoftaleína como indicador. Se sigue el mismo procedimiento para un blanco.

$$\text{Índice Saponificación (mg KOH/g muestra)} = \frac{(\text{Vol}_{\text{blanco}} - \text{Vol}_{\text{muestra}}) \times 56.1 \times N_{\text{HCl}}}{\text{Peso muestra (g)}} \quad (12)$$

#### **4.8 Densidad (IRAM 5504, AOCS To 1b-64, ASTM D-1268)**

La densidad expresa la masa por unidad de volumen de una sustancia. Para combustibles como gasoil o biodiesel, la densidad es medida a 15° C. Se determina mediante densímetro (Marca MIV, escala 0.8 – 0.9) en baño termostatzado. También puede analizarse la densidad relativa, tomando la densidad del agua como sustancia de referencia a la temperatura de ensayo.

La muestra se coloca en probeta de 250 ml. Se introduce el densímetro dentro de la probeta, permitiendo que este flote sin tocar las paredes, colocando la misma dentro de baño termostatzado. Se deja estabilizar la temperatura durante 15 minutos (aprox). Posteriormente, se lee el valor del menisco, justo debajo de la superficie del líquido. Notar que el valor corresponde a la gravedad específica referida a un determinado líquido (generalmente, agua), debido a que se encuentra relacionada con un compuesto de referencia a una temperatura determinada.

#### **4.9 Viscosidad (IRAM 5506, AOCS Tq 1a-64, ASTM d 445)**

La viscosidad determina la resistencia de una determinada sustancia a fluir.

En el análisis de viscosidad se determina el tiempo en que un volumen determinado de líquido fluye por gravedad a través de un viscosímetro, a una temperatura controlada. Para ello, se utiliza viscosímetro Cannon – Fenske de capilar de vidrio con flujo reversible.

Se coloca una determinada cantidad de muestra dentro del viscosímetro, introduciendo el mismo dentro de baño termostatzado a 40° C. Se coloca un tapón en uno de los extremos del

viscosímetro a los fines de que la muestra no escurra. Se deja que el sistema llegue a temperatura constante durante un período de 15 minutos. Posteriormente, se quita el tapón permitiendo que el líquido fluya entre los dos meniscos registrando el tiempo. Este valor se relaciona con el obtenido por un líquido cuya viscosidad es conocida. La norma establece que la lectura no debe ser menor a 200 segundos.

#### **4.10 Perfil de ácidos grasos (ASTM D 1983-90)**

En este análisis se determina el porcentaje de los distintos ésteres metílicos de ácidos grasos, de acuerdo a la estructura (longitud y dobles enlaces) de la cadena carboxílica, mediante cromatografía en fase gaseosa. El análisis se realiza luego de transesterificar cuantitativamente una muestra de aceite.

Las condiciones de análisis son las siguientes:

- Columna: ZB-WAX plus
- Carrier: Helio
- Flujo Carrier: 1 ml/min
- Relación de Split: 50:1
- Temperatura del inyector: 250°C
- Programa de temperatura: 150°C a 240 °C (6 min), con una rampa de 10° C/min
- Volumen de muestra: 1 µl
- Detector: FID

Para realizar el análisis, se colocan aproximadamente 250 mg de muestra, en un vial de 10 ml, diluyendo con n-heptano (8 mL). Se calcula cada ácido graso según la siguiente **fórmula**:

$$E_{Cn} = \frac{A_{Cn} \times 100}{A_t} \quad (13)$$

Cn: n° de carbonos de la cadena carboxílica

E<sub>Cn</sub>: Contenido de ésteres de Cn (%)

A<sub>t</sub> : área de los picos de metilesteres de C10 a C24

A<sub>Cn</sub>: área del pico del metilester de Cn

## **5 TRANSESTERIFICACIÓN**

Como se mencionó en el Capítulo 1, la transesterificación es el proceso en el cual reacciona una molécula de triglicérido con alcohol, en presencia de catalizador (KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub>). La cantidad agregada de catalizador se calcula en función de la acidez de la muestra y el porcentaje de utilizado, que típicamente para el caso del metóxido de sodio es de

0,58% en peso. La cantidad de alcohol se calcula teniendo en cuenta un 100% de exceso<sup>6</sup>, considerando el volumen agregado con el metóxido correspondiente:

CATALIZADOR

$$\left[ \left( \text{Acidez} \left( \frac{\text{g Ac oleico}}{100 \text{ g}_{\text{muestra}}} \right) \times \frac{1 \text{ mol oleico}}{282 \text{ g}} \times \frac{0.9 \text{ g}_{\text{aceite}}}{\text{ml}} \times \frac{54.03 \text{ g NaOCH}_3}{1 \text{ mol NaOCH}_3} \right) + \frac{0,58 \text{ g NaOCH}_3}{100 \text{ ml}_{\text{muestra}}} \right] \times (14)$$

$$\frac{\text{ml NaOCH}_3}{0.975 \text{ g NaOCH}_3} \times \frac{100 \text{ g}_{\text{solución}}}{30 \text{ g}_{\text{NaOCH}_3}} \times \frac{1000 \text{ ml}_{\text{aceite}}}{1 \text{ l}_{\text{aceite}}} = (\text{Acidez} \times 5.892 + 19.829) = \frac{\text{ml}_{\text{catalizador}}}{\text{l}_{\text{aceite}}}$$

ALCOHOL

$$\frac{0.25 \text{ l}_{\text{me tan ol}}}{\text{l}_{\text{aceite}}} - A \frac{\text{ml}_{\text{catalizador}}}{\text{l}_{\text{aceite}}} \times \frac{0.975 \text{ g}_{\text{NaOCH}_3}}{\text{ml}_{\text{NaOCH}_3}} \times \frac{70 \text{ g}_{\text{me tan ol}}}{100 \text{ g}_{\text{solución}}} \times \frac{1 \text{ ml}_{\text{me tan ol}}}{0.8 \text{ g}_{\text{me tan ol}}} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} = (15)$$

$$0.25 - A \times 8.531 \cdot 10^{-4} = \frac{\text{l MeOH}}{\text{l aceite}}$$

Notar que estas fórmulas son utilizadas únicamente para este tipo de catalizador (metóxido de sodio al 30% en metanol). En caso que se utilice hidróxido de sodio<sup>7</sup>, deben utilizarse las siguientes cantidades:

CATALIZADOR

$$\left[ \left( \text{Acidez} \left( \frac{\text{g Ac oleico}}{100 \text{ g}_{\text{muestra}}} \right) \times \frac{1 \text{ mol oleico}}{282 \text{ g}} \times \frac{40 \text{ g Na(OH)}}{1 \text{ mol Na(OH)}} \right) + \frac{0,58 \text{ g Na(OH)}}{100 \text{ g}_{\text{muestra}}} \right] = (16)$$

$$(\text{Acidez} \times 0,142 + 0,0058) \times \text{g}_{\text{muestra}} = \text{g}_{\text{catalizador}}$$

ALCOHOL

$$\left[ \frac{1 \text{ mol}_{\text{muestra}}}{890 \text{ g}_{\text{muestra}}} \times \frac{(32 \text{ g}_{\text{me tan ol}}) \times 6}{6 \text{ mol}_{\text{me tan ol}}} \times \frac{1 \text{ ml}_{\text{me tan ol}}}{0,79 \text{ g}_{\text{me tan ol}}} \right] \times \text{g}_{\text{muestra}} = X \text{ ml}_{\text{me tan ol}} (17)$$

$$0,27 \times \text{g}_{\text{muestra}} = X \text{ ml}_{\text{me tan ol}}$$

Tanto para el hidróxido como el metóxido, si se sustituye el sodio por el potasio, se deben realizar las correspondientes correcciones en los pesos moleculares de la fórmula.

Las reacciones se llevan a cabo a 60° C – 65° C durante 2 horas.

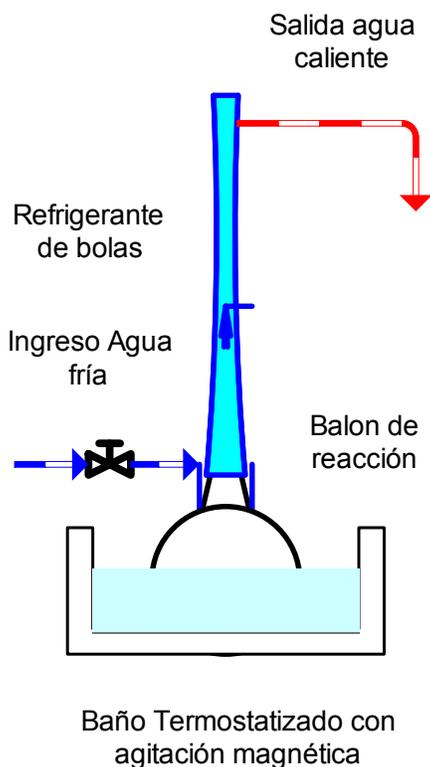
<sup>6</sup> La relación molar alcohol:triglicérido es 3:1, como se utiliza 100% exceso, se utiliza 6:1. Se toma como densidad del metanol 0,79. Se adopta como peso molecular promedio del aceite o grasa 890 grs.

<sup>7</sup> La fórmula asume que se utiliza 0,58% de catalizador

Se coloca una cantidad conocida de aceite en balón de 250 ml, provisto de agitador magnético. El balón es colocado dentro de baño a temperatura y agitación controlada. Se deja agitando el sistema hasta que el aceite alcance la temperatura del baño (60 – 65° C). Una vez lograda la misma, se agregan las cantidades calculadas de alcohol y catalizador, en ese orden. Se conecta el refrigerante abriendo el ingreso de agua, de forma que de evitar pérdidas de alcohol.

El equipo de trabajo utilizado para realizar las reacciones se muestra en el siguiente esquema:

**Figura 2.10 - Esquema de Reacción.**



**Figura 2.11 - Equipo de reacción en laboratorio.**



Elementos utilizados:

- Baño termostático Marca Cole Parner 04644 Digital
- Balanza analítica (2 o 4 dígitos)
- Cristalizador vidrio de 1 litro capacidad
- Balón de vidrio de 250 y 500 ml
- Refrigerante de bolas
- Agitador magnético

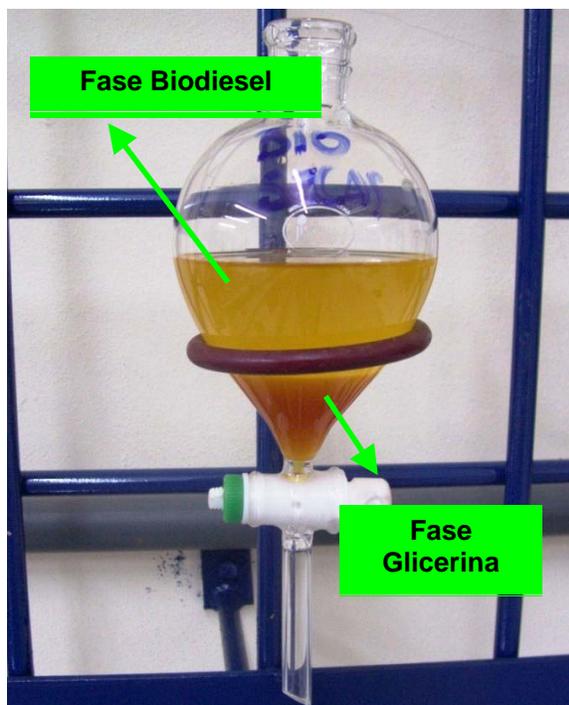
- Ampolla decantación
- Vaso precipitado

Drogas utilizadas:

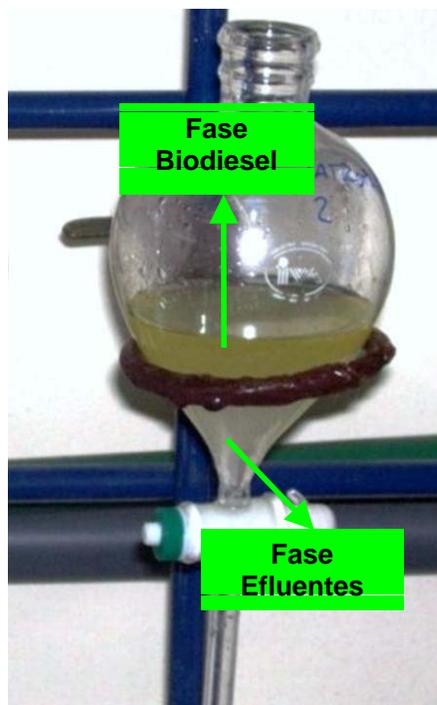
- Solución de metóxido de sodio ( $\text{NaOCH}_3$ ) al 30%
- Solución de metóxido de potasio ( $\text{KOCH}_3$ ) al 32%
- Hidróxido de sodio (p.a.) en perlas
- Hidróxido de potasio (p.a.) en escamas
- Solución de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 5%
- Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (p.a.)
- Agua destilada
- Nitrógeno gaseoso

Se deja reaccionado el sistema durante 120 minutos, controlando periódicamente la temperatura y la agitación. Concluido el tiempo, se corta la agitación y se introduce la mezcla dentro de ampolla de decantación, a los fines de poder separar las fases, visualizando dos: glicerina (fase inferior) y biodiesel (superior) (**Figura 2.12**).

**Figura 2.12** - Decantación.



**Figura 2.13** - Purificación.



Posterior a la decantación, se realiza la purificación lavando con agua destilada (5% v/v de aceite),  $\text{HCl}$  al 5% (30% v/v de aceite) y agua destilada (30% v/v de aceite). Todos los lavados se realizan con agitación turbulenta, a 60 – 65° C y separando la fase acuosa por decantación entre cada uno de estos (**Figura 2.13**).

Por último, se realiza el secado a una temperatura no superior a 90° C, burbujeando nitrógeno de forma de evitar defectos en el producto final por alta temperatura de esta etapa. En las **figuras 2.14 y 2.15** puede apreciarse la diferencia entre el biodiesel antes y después de secar.

En caso que el aceite utilizado para la transesterificación tenga porcentaje de ácidos grasos libres superior al 5%, se proponen dos métodos diferentes para neutralizar esta acidez: mezcla con glicerina y esterificación. En ambos casos se utiliza el mismo equipamiento utilizado para la transesterificación.

En el neutralizado con glicerina, se agrega una masa conocida y caracterizada (% catalizador y jabones) de la fase glicerina (sin purificar) al aceite, mezclando en forma turbulenta durante 5-10 minutos. Posteriormente, se deja decantar en ampolla, separando ambas fases: aceite (superior); glicerina (inferior). A la fase aceite se le mide acidez, y se pasa a transesterificar según las condiciones detalladas anteriormente. A la fase glicerina se le realiza la flotación de los ácidos grasos con solución de ácido sulfúrico (50%), para recuperar la fase oleica como ácidos grasos, y almacenar la fase hidroalcohólica.

**Figura 2.14** - Biodiesel purificado sin secar.



**Figura 2.15** - Biodiesel purificado y seco.



Para esterificación, se agrega metanol (% v/v respecto al aceite) junto con el catalizador ( $H_2SO_4$ ) (% v/v del total de la mezcla). Se deja reaccionar durante 1 hora, luego se realiza la separación de fases por decantación (fase inferior oleosa y fase superior hidroalcohólica), midiendo acidez en la fase oleosa. En caso de disminuir la acidez por debajo del 5%, se procede a transesterificar. Caso contrario, se realiza una segunda etapa de esterificación, separando previamente la fase hidroalcohólica.

## **6 BIODIESEL**

### **6.1 Fósforo (AOCS Ca 12-55; ASTM 4951)**

Se realizó el mismo procedimiento utilizado en aceites (ver 4.1). Otro método para la determinación es el expuesto en la norma americana (ASTM) mediante ICP (Inductively Coupled Plasma), que es el mismo método que se utiliza para analizar bario, boro, cobre, magnesio, sulfuros y cinc.

El fósforo en el biodiesel puede provenir del refinado incompleto de los fosfolípidos presentes en aceites. En caso de estar presente en el producto final, pueden producirse sólidos durante la combustión, generando problemas en el motor.

### **6.2 Acidez (IRAM 6558; EN 14104; ASTM D 664)**

Algunas normas muestran el resultado como índice de acidez, el cual expresa los miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 gramo de FAME.

El análisis puede desarrollarse de la misma forma que en los aceites (titulación ácido – base, ver 4.2), o mediante una titulación potenciométrica con hidróxido de potasio disuelto en alcohol.

La presencia de ácidos grasos libres en biodiesel puede ocasionar corrosión en el motor; o bien, ser un indicador de la presencia de agua en el combustible.

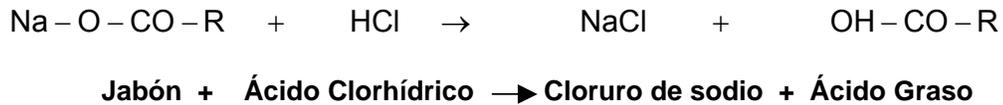
### **6.3 Índice de yodo (IRAM 5515/18; EN 14111)**

Se analiza siguiendo el método utilizado en aceites (ver 4.3). La norma ASTM no establece este parámetro para biodiesel, mientras que la Europea (EN) e IRAM (Argentina) determinan un valor máximo.

### **6.4 Jabones y catalizador (EN 14108; EN 14100; AOCS Cc17-79)**

Este parámetro se encuentra mencionado en las diferentes normas como “metales alcalinos”. Establece la cantidad de sodio y potasio (en gramos de catalizador o su respectivo oleato) que pueden estar disueltos en un kilo de muestra.

Tanto para el catalizador como para los jabones, se realiza una titulación ácido base, la cual indica que todos los jabones presentes en el biodiesel pasaron a formar los respectivos ácidos grasos.



Se utiliza solución de ácido clorhídrico 0,1 N (valorada), acetona como medio, fenoftaleína y azul de bromo-fenol como indicadores.

El procedimiento consiste en pesar una masa determinada de muestra (15 – 20 gramos si es biodiesel lavado, pesados en balanza de 2 o 4 dígitos). La muestra se disuelve en 100 ml de acetona. Se agrega fenoftaleína y se titula hasta viraje de la misma (rojo a incoloro), anotando este valor ( $V_1$ ). Luego, se agrega azul de bromo-fenol y se continúa titulado hasta viraje (azul a verde), tomando este valor ( $V_2$ ).

El contenido de catalizador y jabones se determinan mediante las **ecuaciones 18 y 19** respectivamente:

$$\frac{V_1 \times N_{\text{HCl}} \times 40}{1000 \times g_{\text{muestra}}} = \frac{g_{\text{NaOH}}}{g_{\text{muestra}}} \quad (18)$$

$$\frac{V_2 \times N_{\text{HCl}} \times 304,4}{1000 \times g_{\text{muestra}}} = \frac{g_{\text{Oleato Sodio}}}{g_{\text{muestra}}} \quad (19)$$

En caso que se utilice potasio como catalizador, deben reemplazarse los pesos moleculares de los hidróxidos y sus respectivos oleatos.

## 6.5 Agua (EN 12937, ASTM D 4928)

El agua en el biodiesel puede estar presente en dos formas: disuelta o suspendida formando una emulsión. Aunque el biodiesel y el agua son prácticamente inmiscibles, el biodiesel puede absorber una mayor cantidad de agua que el diesel de petróleo. Por este motivo, se deben tener principales cuidados en el almacenamiento, especialmente en aquellos tanques donde se produce condensación.

Se utiliza el método de Karl Fischer, descrito en (4.5), para obtener el contenido de agua en niveles de partes por millón (ppm). Otro método que puede utilizarse es el establecido por la

norma ASTM 2709, donde el contenido de agua se mide por centrifugación. En este caso solo se detecta el agua emulsionada.

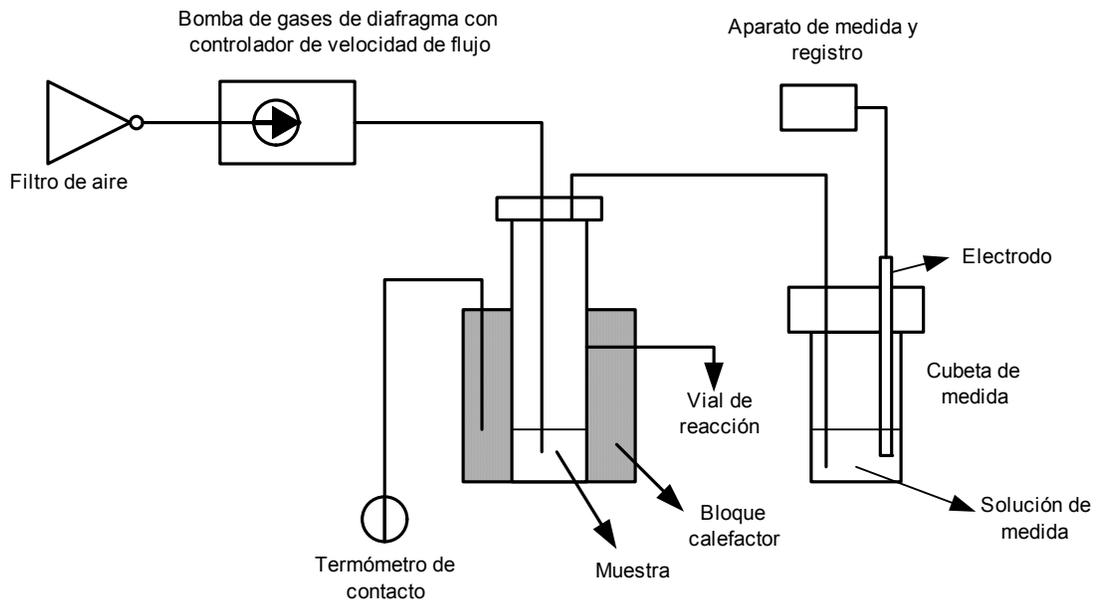
El agua puede contribuir a la corrosión en componentes del sistema de inyección, y al crecimiento de microorganismos en el combustible, alterando algunas propiedades, principalmente la acidez.

## **6.6 Estabilidad Oxidación (EN 14112, ASTM D 2274)**

Este análisis expresa el período de tiempo transcurrido desde que la muestra es inducida a una oxidación acelerada, hasta que comienza la formación de los productos de la misma. Se determinan dos etapas: la etapa de inducción (donde la reacción es lenta debido a la formación de peróxidos); y una segunda etapa donde además de la formación de peróxidos se produce la disociación de los mismos, generándose también aldehídos, cetonas y ácidos grasos de menor peso molecular.

Esta norma se fundamenta en hacer pasar aire purificado a través de la muestra. Los vapores liberados pasan a un matraz con agua desmineralizada, donde en su interior se encuentra un medidor de conductividad eléctrica. Cuando esta comienza a aumentar a una velocidad claramente superior a la que ocurre al inicio de la experiencia, se da por finalizado el período de inducción.

Se utiliza equipo de medición provisto por filtro de aire, bomba de diafragma para controlar la velocidad de flujo, vial de reacción, cubeta de medida, electrodo, aparato de medida y registro, tiristor y termómetro de contacto, bloque calefactor. El mismo se representa en la siguiente **figura**:

**Figura 2.16 - Equipo para realizar el análisis de estabilidad a la oxidación.**

Se lleva el bloque calefactor (o baño termostático) a 110° C. Se introducen 3 gramos de muestra dentro del vial de reacción. Se enciende la bomba de gases, fijando el flujo en 10 l/h. El vial de reacción se coloca dentro del bloque calefactor, comenzando con la recolección de datos. El análisis termina cuando la señal ha alcanzado el 100% de la escala de registro, que por lo general serán 200  $\mu$ S.

Para determinar el período de tiempo de estabilidad, se grafican los datos recolectados (conductividad vs tiempo) y se trazan dos tangentes: la correspondiente a la etapa de inducción (aumento leve de la conductividad) y la del incremento rápido. En la intersección de ambas se establece la estabilidad a la oxidación de la muestra.

## 6.7 Rendimiento

Se toma como rendimiento la masa producida de biodiesel respecto a la masa inicial de aceite. Si bien toda la masa de aceite y/o ácido graso puede transformarse en biodiesel (en etapa ácida o alcalina), el valor de rendimiento muestra la eficiencia del proceso, y el grado de pureza que posee la materia prima.

Se calcula el rendimiento según la siguiente **fórmula**:

$$\eta = \frac{\text{Masa Biodiesel}}{\text{Masa Aceite}} \times 100 \quad (20)$$

## **6.8 Densidad aparente (ASTM D-1268, IRAM 5504)**

Se utiliza el procedimiento descrito en 4.8. El resultado del mismo se detalla como característica del producto. El biodiesel generalmente es más denso que el diesel de origen fósil.

## **6.9 Viscosidad (ASTM D 445)**

Se utiliza el procedimiento descrito en 4.9

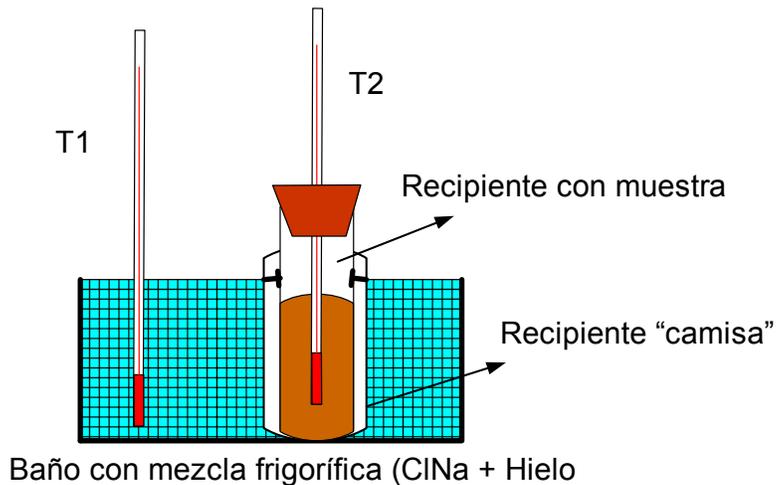
La viscosidad en biodiesel aumenta con el número de átomos de carbono, y disminuye con el grado de insaturación de la cadena carbonada. Es la principal característica que se modifica al realizar la transesterificación. Altas viscosidades pueden provocar problemas en los inyectores en motores diesel.

## **6.10 Punto de niebla (°C) (ASTM D 2500)**

El punto de niebla es la temperatura a la cual aparece el primer cristal (diámetro  $\geq 0.5 \mu\text{m}$ ) dentro del líquido, durante el enfriamiento continuado del mismo. Valores bajos del punto de niebla indican que el biodiesel comienza a formar cristales a temperaturas bajas, similares al diesel de petróleo. Este valor da una orientación sobre la menor temperatura a la cual el biodiesel puede ser utilizado en determinadas aplicaciones. Operar en temperaturas por debajo del punto de niebla puede provocar, por ejemplo, problemas por obturación en el filtro del automotor.

Para realizar este análisis, se toma una muestra (50 ml) de biodiesel y se coloca dentro de un recipiente cilíndrico aforado provisto de tapón de goma, por donde se introduce un termómetro ( $T_1$ ) midiendo la temperatura en el fondo del recipiente. La muestra es precalentada y luego colocada dentro de un segundo receptáculo ("recipiente camisa"), provisto de un o-ring que hace de sello entre ambos.

Todo el sistema se introduce dentro de un baño de hielo (o hielo y cloruro de sodio según el punto de niebla), provisto de un segundo termómetro ( $T_2$ ). La temperatura del baño ( $T_2$ ) deberá ser  $0^\circ\text{C}$ , o menor, según el valor del punto de niebla a determinar. Se va observando la muestra en función de la temperatura leída en  $T_1$ . Cuando se visualiza la aparición del primer cristal, se observa la lectura del termómetro ( $T_1$ ) y se anota el valor registrado.

**Figura 2.17 - Equipo para realizar el análisis de punto niebla y escurrimiento.**

### **6.11 Punto de escurrimiento (°C) (ASTM D 97)**

El punto de escurrimiento es la menor temperatura a la cual el biodiesel puede fluir. El procedimiento y el equipo es el utilizado punto de niebla (Fig. 2.13), sólo que la lectura final se produce cuando la muestra no produce movimiento al inclinar el recipiente, y el termómetro se coloca en la parte superior de la muestra. Se lee la temperatura a la cual se produce este hecho.

### **6.12 Cenizas (%) (ASTM D 482)**

El contenido de cenizas expresa el residuo existente en el biodiesel cuando es quemado a temperaturas lo suficientemente altas para que los productos de la combustión sean  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Las cenizas corresponden a los compuestos inorgánicos y óxidos de los mismos existentes en el combustible. Estas son abrasivas y pueden provocar deterioro dentro del motor.

El procedimiento consiste en pesar en un crisol una masa determinada de muestra, quemarla con mechero hasta obtener el residuo carbonoso, y terminar el proceso en mufla a  $775^\circ \pm 25^\circ \text{C}$  durante 20-30 minutos. Luego, se deja enfriar y se pesa en balanza hasta tener una medida constante.

Se calcula el porcentaje de cenizas de la siguiente forma:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso Cenizas}}{\text{Peso muestra inicial}} \times 100 \quad (21)$$

Para el caso del biodiesel, se especifican el contenido de cenizas sulfatadas (ASTM D 874) debido a que este tipo de cenizas son más sensibles al sodio y potasio, principales sustancias que podrían estar presentes luego de la reacción. Las cenizas sulfatadas expresan el residuo remanente luego de que la muestra ha sido carbonizada, y el residuo tratado con ácido sulfúrico y calentado hasta obtener peso constante.

Se procede de la misma manera que para el caso de las cenizas, sólo que luego de quemar la muestra y antes de colocarla en mufla, se colocan 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. La muestra con el ácido es quemada nuevamente hasta obtener peso constante.

### **6.13 Carbón Conradson (IRAM 6542; ASTM D 189, ASTM D 4530)**

Este método determina el carbón residual que dejan los productos de petróleo, cuando son ensayados en condiciones normalizadas. El método Conradson involucra una destilación destructiva de la muestra, controlando la velocidad de calentamiento y evitando la condensación de destilados, de forma de verificar la tendencia de un combustible a formar carbón.

Se pesa una cantidad exacta de muestra dentro de un crisol de porcelana. El mismo es tapado y colocado en otro crisol de hierro, y ambos dentro de un dispositivo de chapa. Sobre el sistema se coloca una campana, a los fines de dar una altura determinada a la llama.

Se suministra calor mediante una llama fuerte, de forma poder quemar los vapores en dos períodos: uno de  $10 \pm 1.5$  min (preignición) y otro de  $13 \pm 1$  min. Una vez enfriado el sistema, el crisol es quitado y colocado en desecador, para su posterior peso.

Se calcula en contenido de carbón según la siguiente **fórmula**:

$$\% \text{ Carbón} = \frac{\text{Peso muestra carbonizada}}{\text{Peso muestra inicial}} \times 100 \quad (22)$$

### **6.14 Contenido de Ésteres (EN 14103)**

Este análisis determina el porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos presente en la muestra mediante cromatografía en fase gaseosa realizada de acuerdo con la Norma EN ISO

5508, utilizando como estándar heptadecanoato metílico. El resultado de este análisis expresa la conversión del aceite en la transesterificación y/o la pureza de los ésteres.

Se utiliza el cromatógrafo GC 7-AG marca SHIMADZU, equipado con un inyector acoplado a una columna o sistema equivalente, un horno a temperatura programable y un detector de ionización de llama. Se utiliza como gas de transporte hidrógeno o helio desde 30 a 100 kPa de presión.

La columna empleada es del tipo capilar recubierta de fase estacionaria de polietilenglicol, de 30 metros de longitud: 0,32 mm de diámetro. La temperatura del inyector debe ser de 250° C, mientras que el horno se encuentra a 200° C.

Las condiciones del análisis son las siguientes:

- Columna: QUADREX
- Carrier: Hidrógeno
- Presión cabeza columna: 0,35 kg/cm<sup>2</sup>
- Splitter: 120 cm<sup>3</sup>/min
- Temperatura del inyector: 250°C
- Programa de temperatura: 150° C a 240° C, a 16 °C/min
- Volumen de muestra: 1 µl
- Detector: FID

Se prepara la solución estándar pesando con precisión 500 mg de heptadecanoato metílico, y llevando a volumen con n-heptano en un matraz de 50 ml. Luego se pesa 250 mg de muestra, colocando la misma en un vial de 10 ml y añadiendo 5 ml de solución estándar con pipeta. Se calcula el contenido de ésteres según la siguiente **ecuación**:

$$\%E = \frac{\left( \sum_{i=1}^n \text{Area Ester}_i \right) - A_{\text{HEPTAC}}}{A_{\text{HEPTAC}}} \times \frac{\text{Conc}_{\text{HEPTAC}} \times V_{\text{HEPTAC}}}{\text{Masa}_{\text{muestra}}} \quad (23)$$

- %E: Contenido de ésteres (%)
- Área Ester i: Área de los picos de metilesteres de C14 a C24:1
- A<sub>HEPTAC</sub>: Área del pico de heptadecanoato de metilo
- C<sub>HEPTAC</sub>: Concentración de la disolución estándar (mg/cm<sup>3</sup>)
- V<sub>HEPTAC</sub>: Volumen de disolución de estándar (cm<sup>3</sup>)
- Masa<sub>muestra</sub>: Masa de muestra (mg)

## **6.15 Glicerina Total (ASTM D 6584; EN 14105; Procedimiento interno de laboratorio)**

La glicerina total expresa la suma de la cantidad de materia prima no reaccionada (presente como mono-, di-, y triglicérido; y expresada como glicerina) y la glicerina presente como tal (glicerina libre).

Como se mencionó en el capítulo 1 (4.3 Producción de biodiesel) durante la reacción de transesterificación se forman como intermediarios monoglicéridos y diglicéridos. En caso de que esta reacción no sea completa (por condiciones inadecuadas de reactivos, temperatura o agitación) podría haber presencia de estos en el producto final, y de esta forma no se cumplirían con los estándares de calidad mencionados por las normas de referencia.

La glicerina libre es muy poco soluble en el biodiesel, no obstante, puede estar presente en el producto final debido a un ineficiente lavado o acondicionamiento del biodiesel durante las etapas de purificación.

Existen diversas formas para determinar glicerina libre y glicerina total, a través de cromatografía gaseosa (GC) o líquida a alta presión (HPLC)<sup>8</sup>, o mediante método volumétrico con material de vidrio de laboratorio que permite cuantificar ambos parámetros.

### **6.15.1 Método Cromatográfico (ASTM D 6584; EN 14105)**

La muestra debe ser tratada previamente al análisis, transformando el glicerol y los mono-, di- y triglicéridos en sus derivados sililados, más volátiles, en presencia de piridina y N-metil-N-trimetilsililtrifluoracetamida (MSTFA) y el agregado de dos patrones internos del laboratorio.

Este método puede utilizarse para los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) procedentes de aceite de colza, girasol y soja, pero no resulta adecuado para FAME que procedan o que contengan aceites de semillas de palma o de coco, porque producen solapamiento de los picos.

Las condiciones del análisis son las siguientes:

- Cromatógrafo: GC Marca CLARUS 500 equipado con un inyector on column, acoplado a una columna o sistema equivalente, un horno a temperatura programable y un detector de ionización de llama
- Columna: PE-5HT
- Carrier: Helio
- Flujo carrier: 3 ml/min
- Temperatura del inyector: 5° C por encima de la temperatura del horno (variable)

---

<sup>8</sup> También se puede determinar glicerina a través de espectroscopía de masa (MS)

- Programa temp. horno: 50°C (1 min), 15° C/min a 180° C, 7° C/min a 230° C, 10° C/min 380° C (6 min)
- Volumen de muestra: 1 µl
- Detector: FID
- Temperatura del detector: 380° C

Se pesa con precisión 100 mg de la muestra homogeneizada, en un vial de 10 ml, y se añaden con jeringa: 80 µl del patrón interno nº 1 (1,2,4-butanotriol), 100 µl del patrón interno nº 2 (1,2,3-tricapropilglicerol) y 100 µl de MSTFA. Se cierra, homogeniza, y se deja reposar 15 min a temperatura ambiente. Se añaden 3 ml de n-heptano a 60° C y luego se inyecta.

Mediante soluciones de calibración se determina la relación de áreas para una dada relación de masas, utilizando un patrón para cuantificar el glicerol libre (G), y otro para cuantificar el mono- (M), di- (D) y triglicérido (T).

Una vez determinadas las concentraciones (% m/m) de glicerol libre, mono-, di- y triglicérido, se calcula el contenido de glicerina total ( $G_T$ ) según:

$$G_t = G + 0.255M + 0.146.D + 0.103.T \quad (24)$$

### 6.15.2 Método volumétrico (desarrollado en laboratorio)

Este método consiste en realizar una re-reacción a una muestra de biodiesel, con el objetivo de obtener glicerina como producto final y disolver la misma en los lavados con ácido y agua. Se cuantifica el contenido total de glicerina según lo expresado por normas de referencia (IRAM 5571 glicerina en jabones; IRAM 41089 Glicerina Industrial; ASTM D 1615) los cuales se basan en la oxidación de los grupos hidroxilo primarios del glicerol, con peryodato de sodio, a formaldehído; y los grupos hidroxilos secundarios a ácido fórmico. El exceso de peryodato se lo neutraliza con el agregado de etilenglicol. El ácido fórmico producido se valora luego con hidróxido de sodio, determinando así el contenido de glicerina de la muestra.

Para el desarrollo de este análisis se utilizan los siguientes reactivos:

- Solución de metóxido de sodio (35 gramos en 1 litro de metanol)
- Solución de ácido clorhídrico (HCl) al 5%
- Solución de hidróxido de sodio 2 N
- Solución de hidróxido de sodio 0,1 N (valorada)
- Peryodato de sodio ( $IO_4Na$ ) 60 g/l
- Etilenglicol p.a.
- Agua destilada

Se inicia el análisis colocando una masa determinada de biodiesel agregando exceso de catalizador y alcohol (40% v/v de la solución de metóxido de sodio) y dejando reaccionar la misma durante 2 horas a 65° C, con refrigerante para evitar la salida de vapores de metanol.

Una vez finalizada la reacción, se realizan 3 lavados consecutivos, cada uno con un 40% v/v de muestra utilizada. El primer lavado se realiza con HCl al 5%, el segundo con HCl al 2,5% y el último con agua destilada. Las aguas de lavado son colectadas en matraz aforado de 250 ml, debido a que en esta fase se encuentra la glicerina formada durante la re-reacción.

Se toma una alícuota (40/80 ml) de las aguas de lavado, a la cual se le agrega rojo fenol como indicador. Se neutraliza la muestra con Na(OH) 2 N, volviendo a acidificar levemente el medio con HCl al 5%. Se hace hervir la muestra durante 2-3 minutos de forma de eliminar el CO<sub>2</sub>, enfriando posteriormente con trampa de hidróxido de sodio. Luego se neutraliza con el agregado de Na(OH) 0,1 N (hasta viraje fucsia). Se agrega IO<sub>4</sub>Na (40 ml), dejando en oscuridad durante 30 minutos. Se adiciona 5 ml de etilenglicol, nuevamente se deja a oscuras durante 20 minutos y se titula con NaOH 0,1 N. El contenido de glicerina total se calcula con la siguiente **fórmula**:

$$\%GT = \frac{V_{\text{titulado}} \times N_{\text{NaOH}} \times V_{\text{lavados}} \times 0.0921_{\text{g/meq}} \times 100}{\text{Masa}_{\text{muestra}} \times V_{\text{alícuota}}} \quad (25)$$

Para cuantificar glicerina libre presente en el biodiesel, se utiliza el mismo procedimiento sólo que no se realiza la re-reacción. Se toma una masa determinada de muestra y realizando los lavados con HCl y la cuantificación de la glicerina según lo descrito anteriormente. Mediante la siguiente **ecuación**, se calcula el contenido de glicerina libre:

$$\%GL = \frac{V_{\text{titulado}} \times N_{\text{NaOH}} \times 0.0921_{\text{g/meq}} \times 100}{\text{Masa}_{\text{muestra}}} \quad (26)$$

## 7 BIOGÁS

### 7.1 Descripción del equipo

El tratamiento de los residuos generados durante los procesos de extracción de aceite y transesterificación se realiza mediante reactor anaeróbico de mezcla perfecta. El mismo representa, a escala laboratorio, un digestor de alimentación semi-continua con almacenamiento de gases externo a través de campana flotante (gasómetro). Las características del reactor son las siguientes:

– Material del reactor	Vidrio borosilicato
– Volumen total del reactor	2 litros
▪ Volumen líquido	1,2 litros
▪ Volumen libre	0,8 l
– Forma del reactor	Esférica con fondo plano
– Sistema de calefacción	manta calefactora $35^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{ C}$ .
– Material gasómetro	Plástico PVC
– Volumen gasómetro	2 litros
– Motor	bifásico, 4 W, 220 V, 30-35 rpm.
– Agitación	mecánica, a través de dos paletas de 30 mm de largo por 15 mm de ancho, unidas a una varilla de $\frac{1}{2}$ " x 200 mm en acero inoxidable

El reactor fue diseñado de forma de tener una velocidad de carga entre 1 y 6 gramos de sólidos volátiles (SV) por litro de biodigestor por día, equivalente a una alimentación inferior a 12 gramos de residuo por día, según la composición de los residuos tratados durante este trabajo. Se considera un tiempo de residencia de 20 – 30 días, adoptando 25 días como óptimo. Se adopta para el diseño un volumen fijo, de forma de ajustar los parámetros de proceso variando la carga del reactor.

El agitador metálico se conecta mediante unión plástica al motor. Este se encuentra dentro tubo de vidrio de  $\frac{3}{4}$ ", que funciona como "caño camisa" y pasa a través de un tapón de goma utilizado como cierre del reactor. El tubo de vidrio llega por debajo del nivel del líquido del reactor. Todo el sistema se encuentra dentro de estructura metálica, a fin de sostener el motor y las mangueras de salida de biogás.

El sistema se mantiene dentro del rango de temperatura de  $35^{\circ} \pm 3^{\circ} \text{ C}$ , a través de manta calefactora (Marca Thorbell) ubicada en la base del reactor, conectada a una termocupla de encendido-apagado.

El gasómetro consiste en caño de PVC de 100 mm diámetro, con una tapa en uno de sus extremos, sellada con silicona de forma de evitar fugas de gases. En el centro de la misma, se colocó una unión roscada del tipo “salida de tanque”, conectada a una bifurcación (T) y picos plásticos. Uno de ellos se conectó al biodigestor a través de manguera plástica de  $\frac{1}{2}$ ". El otro quedó conectado a una segunda manguera provista de un tapón, funcionando como purga del gasómetro. Un segundo caño de PVC, de 150 mm de diámetro, con una tapa inferior y agua en su interior, funciona como sello hidráulico del gasómetro, de forma de poder acumular biogás.

El ingreso de materia prima al reactor se produce mediante tubo de vidrio de 20 mm de diámetro, y 200 mm de longitud. La parte inferior del tubo se coloca debajo del nivel del equipo, de forma de que se produzca sello hidráulico con el líquido. La parte superior es terminada en forma de embudo (430 mm diámetro) para evitar pérdidas de ingreso de materia prima y facilitar la carga del equipo.

El efluente es descargado por tubo de vidrio de 15 mm diámetro colocado en la mitad del equipo, provista por llave de teflón, de forma de poder quitar el sobrenadante y permitir que permanezcan en el reactor los sólidos. El biogás es enviado al gasómetro por un pico de  $\frac{1}{4}$ " ubicado en la parte superior del reactor, conectados por manguera de plástico al gasómetro.

Se realizaron pruebas de medición de hermeticidad, previo al inicio de la operación del reactor, de forma de verificar la ausencia de pérdidas.

Al reactor se le agrega inóculo que proviene de un biodigestor utilizado en laboratorio de Energías Alternativas de la Universidad Nacional del Litoral. Se cargó un total de 1,2 l, elevando gradualmente la temperatura hasta llegar a los valores pre-establecidos.

En el ANEXO I se puede observar el diseño del reactor, con sus respectivas medidas. En las siguientes imágenes se pueden ver el armado del equipo en sus diferentes etapas.

Figura 2.18 - Vista del Reactor.



Figura 2.19 - Prueba hidráulica.

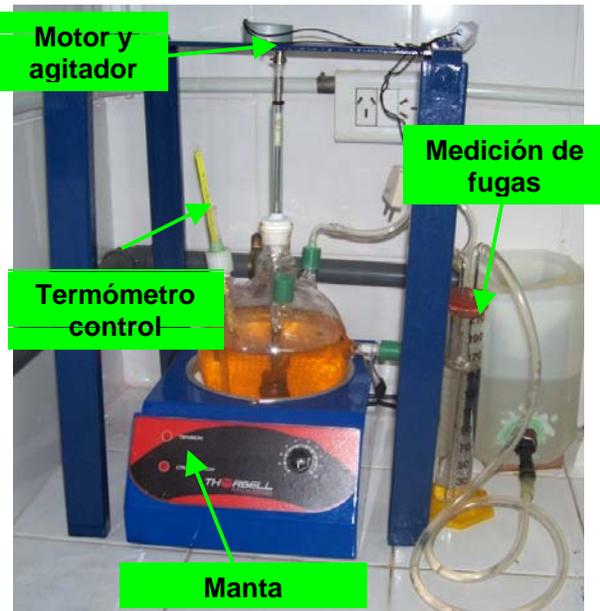


Figura 2.20 - Carga del inóculo.



Figura 2.21 - Sistema en funcionamiento.



## **7.2 Alimentación al biodigestor**

### **7.2.1 Semillas**

#### **7.2.1.1 Nitrógeno (AOAC Ba 4a-38)**

Se determina el contenido total de nitrógeno a través del método Kjeldahl. Éste se basa en la transformación del nitrógeno en sulfato de amonio, mediante la digestión con ácido sulfúrico en presencia de un catalizador (sulfato de cobre) y una sal (sulfato de sodio) para aumentar el punto de ebullición. El ion amonio obtenido se transforma en medio básico en amoníaco, que se destila y valora con una solución de ácido sulfúrico patrón.

El método Kjeldahl no determina todas las formas de nitrógeno, a menos que se notifiquen adecuadamente. Por otro lado, por este método se pueden cuantificar el contenido proteico “bruto”, o materia nitrogenada total. Esto se calcula multiplicando el nitrógeno por un factor empírico, que se han estimado según los componentes básicos de un gran número de alimentos. Para las semillas, este factor es 6,25.

En el desarrollo de este análisis, se utilizan los siguientes reactivos:

- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  p.a.)
- Solución ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,1 N (valorada)
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 40%
- Solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N (valorada)
- Sulfato de cobre ( $SO_4Cu$ ) (p.a. sólido)
- Sulfato de sodio ( $SO_4Na_2$ ) (p.a. sólido)
- Fenoftaleína

Se toma entre 0,1 y 0,5 gramos de muestra (pesada en balanza analítica) y se coloca en balón de digestión, al cual se le agrega el catalizador ( $SO_4Cu$ ) y sal ( $SO_4Na_2$ ). Se añaden entre 20 y 25 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, colocando el balón en manta calefactora, para calentarlo en forma moderada durante 1 hora. Los vapores de sulfúrico son condensados en reflujo, volviendo a coleccionar los mismos en balón de digestión. Finalizada esta etapa, se agrega agua destilada y solución de NaOH 40%, transfiriendo la mezcla a un balón de destilación. Se procede a destilar la misma juntando los vapores condensados en erlenmeyer, provisto de un volumen exacto de solución valorada de  $H_2SO_4$  0,1 N. Terminada la destilación, se titula el condensado por retorno con NaOH 0,1 N, utilizando fenoftaleína como indicador hasta viraje a amarillo. El contenido total de nitrógeno se calcula según:

$$N_{\text{total}} (\text{g}/100\text{g}_m) = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times f_{\text{H}_2\text{SO}_4} - V_{\text{Na(OH)}} \times f_{\text{Na(OH)}}) \times 0.1\text{N} \times 1.4}{g_{\text{muestra}}} \quad (27) \quad (28)$$

$$\text{Proteína bruta} = N_{\text{total}} \times 6,25$$

### 7.2.1.2 Fósforo (*Methods of Analysis for nutrition labeling 970.39*)

Se mide el contenido de fósforo mediante espectrofotómetro, utilizando molibdato de amonio en solución ácida (25 g en 500 ml); solución de hidroquinona (0,5 g en 100 ml de agua) y sulfito de sodio (200 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> en 1 litro de agua) y KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> como estándar.

El método consiste en pesar en forma exacta entre 2 y 3 gramos de semilla triturada y secada. Luego, se calcina la muestra a 550° C durante 2 horas en mufla. Las cenizas son disueltas en 5 ml de ácido clorhídrico (HCL) 3,5 N. En caso de quedar partículas sólidas, se evapora el ácido y vuelve a realizarse el tratamiento en mufla.

Una vez disueltas, se lleva la muestra a 50 ml en matraz aforado. Se toman 5 ml de muestra y se le agrega 1 ml de molibdato de amonio, mezclando la muestra por algunos segundos. Luego, se añade 1 ml de solución de hidroquinona y 1 ml de tiosulfato de sodio. Se deja reposar la muestra durante 30 minutos, para posterior medición de absorbancia a 650 nm. Se calcula la concentración de fósforo según curva de calibrado, diluciones y alícuota

### 7.2.1.3 Potasio (*Methods of Analysis for nutrition labeling 965.3*)

El contenido de potasio se mide a través de fotometría de llama a 7716 Abs. El método de preparación de muestras es igual al descrito en el análisis de fósforo. La curva de calibrado se realiza utilizando como estándar cloruro de potasio (1.716 g de KCl en 1 litro de agua, conc: 900 mg K/l).

## 7.2.2 Glicerina

### 7.2.2.1 *Glicerina Total*

Se determina según 6.15, siguiendo el procedimiento de glicerina libre.

### 7.2.2.2 Metanol (EN 14110)

La determinación del contenido de metanol en la glicerina se realiza siguiendo la metodología utilizada para ésteres metílicos de ácidos grasos, sólo que se recurre a una curva de calibrado específica para esta fase. La medición se realiza mediante cromatógrafo gaseoso GC 7 AG marca SHIMADZU, equipado con una columna capilar, un inyector split y un detector de ionización de llama.

Las condiciones de análisis son las siguientes:

- Columna: PETROCOL
- Carrier: Hidrógeno
- Presión cabeza columna: 1,5 kg/cm<sup>2</sup>
- Splitter: 120 cm<sup>3</sup>/min
- Temperatura del inyector: 150°C
- Programa de temperatura: 50°C (isotérmico)
- Volumen de muestra: 500 µl (fase gas)
- Detector: FID

Según la norma EN 14110, la calibración del equipo se produce a través de inyectar 3 disoluciones de metanol en FAME de concentraciones 0,5%; 0,1% y 0,01% (m/m), determinando el factor de calibración (F) de la siguiente manera:

$$F = \frac{C_M \times A_{EI}}{C_{EI} \times A_M} \quad (29)$$

Donde:

M: metanol

EI: estándar interno, IPA (alcohol isopropílico)

A: áreas

C: concentraciones (% m/m)

En el caso de glicerina, el procedimiento seguido fue similar, preparando muestras de calibración en diferentes rangos de medida.

Para determinar el contenido de metanol, se pesa con precisión 5 g de muestra (+/- 0,01g), en un vial de 20 ml, y se añaden 5 µl de isopropanol con jeringa en fase líquida. Se lleva 45 minutos a 80° C en un vial herméticamente sellado para que se produzca la desorción de los volátiles hacia la fase gaseosa (metanol e IPA, y otros volátiles en caso de que hubiese). Se precalienta la jeringa de gases a 60° C y luego de alcanzado el equilibrio, se inyecta una parte definida de la fase gaseosa.

El contenido de metanol se calcula según el área obtenida, el área del pico de propanol y el factor de calibración del equipo:

$$C_{\text{metanol}} (\%m/m) = \frac{F_{\text{calibración}} \times \text{Area}_{\text{metanol}} \times C_{\text{propanol}} (\%m/m)}{\text{Area}_{2\text{-propanol}}} \quad (30)$$

### 7.2.2.3 Cenizas

Se determina según 6.12.

### 7.2.2.4 Agua

Se determina según 4.5 y 6.5

## 7.3 Efluente biodigestor

### 7.3.1 Acidez – Alcalinidad

Este análisis establece una medida de la estabilidad del biodigestor. La alcalinidad, expresada como mg CaCO<sub>3</sub>/l muestra, establece la capacidad buffer del biodigestor. La acidez, expresada en mg Ácido acético/l, indica el contenido de ácidos volátiles existentes dentro del sistema.

Según técnicas estandarizadas APHA (1), la alcalinidad total de una muestra líquida se determina titulando la misma con una solución ácida valorada hasta pH 4.3. No obstante, se introduce en este análisis una modificación realizada por Jenkins (7), donde se establece pH 5.75 como punto final de titulación en digestores anaeróbicos. Según el autor, a este valor se encuentra la capacidad buffer del carbonato de calcio, principal compuesto que regula la acidez dentro del digestor. A un pH menor (4,3), son el ácido acético y propiónico los que actúan como tal. La relación entre ambas medidas ( $\alpha = \text{ALC}_{5.75} / \text{ALC}_{4.3}$ ) expresa la capacidad buffer total del sistema. Cuando  $\alpha \leq 0.4$ , el sistema no debe alimentarse, debido a la baja concentración de carbonato de calcio frente a los buffer ácidos. Un valor de  $\alpha = 0.8$  es aconsejable para un óptimo funcionamiento del biodigestor.

La acidez expresa el contenido de ácidos volátiles (referido al ácido acético) presentes en el biodigestor, que posteriormente se transforman en biogás. Este parámetro varía con la carga de alimentación: cuando el digestor se encuentra sobre-alimentado, pueden generarse alto contenido de ácidos volátiles (provocado por las bacterias acidogénicas), inhibiendo la

producción de biogás por las bacterias metanogénicas. Se recomienda que la acidez no supere los 5.000 mg Ac. Acético/l.

Para el desarrollo de este análisis se utiliza solución de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0.2 N e hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 N. El equipo de medición es el utilizado en la medición de pH (ver 7.3.2).

La técnica consiste en tomar 10 ml de muestra, previamente filtrada o centrifugada, colocando la misma en vaso precipitado con 50 ml de agua destilada sobre plato provisto de agitación magnética. Se mide pH inicial y se lleva, gota a gota, a pH 5,75 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 N. Se registra este valor (V1) y se continúa con el agregado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta pH 4.3, notando el segundo punto (V2). Se calcula la acidez parcial (pH 5.75) y total (pH 4.3) con las siguientes fórmulas:

$$ALC_{pH\ 5.75} = \frac{V1_{pH\ 5.75} [ml_{H_2SO_4}] \times f_A [mol_{H_2SO_4} / l_{H_2SO_4}] \times 100 [g_{CaCO_3} / mol_{CaCO_3}]}{Vol_{muestra} [ml]} \times 1 \times 10^3 = \left[ \frac{mg_{CaCO_3}}{l_{muestra}} \right] \quad (31)$$

$$ALC_{pH\ 4.3} = \frac{V2_{pH\ 4.3} [ml_{H_2SO_4}] \times f_A [mol_{H_2SO_4} / l_{H_2SO_4}] \times 100 [g_{CaCO_3} / mol_{CaCO_3}]}{Vol_{muestra} [ml]} \times 1 \times 10^3 = \left[ \frac{mg_{CaCO_3}}{l_{muestra}} \right] \quad (32)$$

$$\alpha = \frac{ALC_{pH\ 5.75}}{ALC_{pH\ 4.3}} \quad (33)$$

Se continúa agregando ácido sulfúrico hasta pH 3,0. La muestra se lleva a ebullición (90° C) en el vaso de precipitado con tela de amianto intermedia, durante 5 minutos. Posterior a ello, se coloca en baño frío (agua y hielo) hasta temperatura ambiente.

Se titula la acidez con hidróxido de sodio 0,1 N. La primer medida (V3) se toma cuando la muestra llega a pH = 4, la segunda medida (V4), cuando la muestra llega a pH 7. Se calcula el valor de la acidez según la siguiente **ecuación**:

$$ACIDEZ = \frac{(V4_{pH\ 7} [ml_{NaOH}] - V3_{pH\ 4} [ml_{NaOH}]) \times f_B [mol_{NaOH} / l_{NaOH}] \times 60 [g_{Acético} / mol_{Acético}]}{Vol_{muestra} [ml]} \times 1 \times 10^3 = \left[ \frac{mg_{acético}}{l_{muestra}} \right] \quad (34)$$

La diferencia entre alcalinidad parcial y acidez se denomina "delta" (δ). Se recomienda que esta no sea demasiado grande, y siempre mayor a cero. Se calcula según:

$$\delta = \text{ALC}_{\text{pH}5.75} - \text{ACIDEZ} \quad (35)$$

### 7.3.2 pH (Metodología según APHA 2540 B)

A una temperatura determinada, la intensidad del carácter ácido o básico de una solución viene dada por la actividad del ión hidrógeno o pH.

Se utiliza el método electrométrico, mediante el cual se determina la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas, utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia.

El medidor de pH consiste en un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un dispositivo para compensar la temperatura. El circuito se completa a través del potenciómetro cuando los electrodos se sumergen en la muestra. El equipo de medición proporciona la medida directa de pH, mostrada en la pantalla (Termo phmetro de mesada ALTRONIX TPXI), conectado al pHmetro (marca ALPHA ALTRONIX GL 42).

### 7.3.3 Sólidos Totales (Metodología según APHA 2540 B)

El término sólidos totales se aplica a los residuos de material que quedan en un recipiente luego de la evaporación de la muestra y su consecutivo secado a una temperatura definida. Estos incluyen a los sólidos retenidos por un filtro (sólidos totales suspendidos) y aquellos que se encuentran disueltos (sólidos disueltos totales).

El procedimiento consiste en evaporar una masa de muestra correctamente mezclada en cápsula de porcelana previamente pesada, a 103° C – 105° C durante un período superior a una hora, hasta determinar peso constante. El aumento de peso de la placa representa el contenido de sólidos totales, según la siguiente **ecuación**:

$$\text{ST (mg/lit)} = \frac{(\text{Peso}_{\text{residuo+placa}} \text{ (mg)} - \text{Peso}_{\text{placa}} \text{ (mg)}) \times 1000}{\text{Vol}_{\text{muestra}} \text{ (ml)}} \quad (36)$$

### 7.3.4 Sólidos Volátiles (SV) (Metodología según APHA 2540 E)

Representa la pérdida de peso por ignición luego de someter la muestra a 550° C ± 50° C. Esta técnica ofrece un cálculo aproximado de la cantidad de materia orgánica presente en la fracción sólida del agua residual.

El residuo obtenido del análisis de Sólidos Totales (ST) es incinerado en un horno de mufla a temperatura de  $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  durante 15 – 20 minutos. Se enfría primero al aire y luego en desecador, hasta que la cápsula llegue a temperatura ambiente. Se repite el ciclo hasta obtener peso constante.

El contenido de SV se calcula según la siguiente **ecuación**:

$$\text{SV (mg/lit)} = \frac{(\text{Peso}_{\text{residuo+placa\_inicial}}(\text{mg}) - \text{Peso}_{\text{placa+residuo\_final}}(\text{mg})) \times 1000}{\text{Vol}_{\text{muestra}}(\text{ml})} \quad (37)$$

### 7.3.5 Fósforo (AOCS Ca 12-55)

Se utilizó el mismo método descrito en 4.1

### 7.3.6 Nitrógeno (Kjeldahl)

Ver método descrito en 7.3.1.1, modificado según norma APHA 4500 NB

### 7.3.7 Potasio (Methods of Analysis for nutrition labeling 965.3)

Ver método descrito en 7.3.1.1, modificado según norma APHA 4500 NB

## **7.4 Biogás**

### 7.4.1 Producción diaria

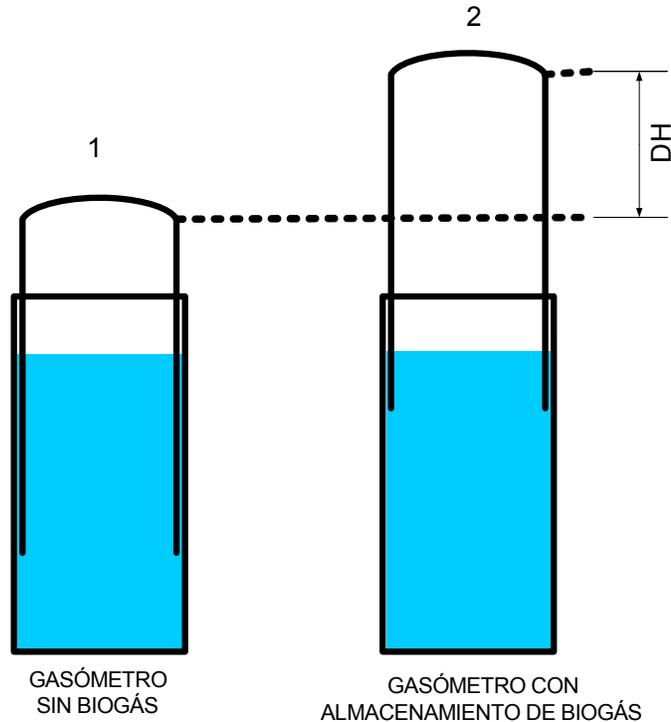
La producción de biogás se mide a través de sistema de campana flotante (gasómetro). El mismo consiste en dos caños de PVC, uno de 100 mm de diámetro (A) y otro de 150 mm (B), cerrados en uno sus extremos, y colocados uno dentro de otro.

El recipiente B se llena de agua acidulada, actuando como sello hidráulico. Se introduce dentro del mismo el recipiente A de forma invertida, el cual es calibrado en función de su altura. El recipiente A, además de acumular el biogás producido, le otorga presión al sistema, que para el caso del biodigestor, es de 5 cm de columna de agua. Este dato es necesario para realizar la conversión del volumen generado a presión atmosférica.

A medida que comienza a generarse biogás, aumenta la presión en el sistema hasta igualar el peso de A. Una vez superado, comienza a elevarse A sobre el nivel de agua,

desplazando la misma hacia el recipiente B. En el siguiente diagrama se muestra el sistema de medición

**Figura 2.22** - Sistema de medición de biogás.



Diariamente, se mide la altura de A. Haciendo la diferencia con la altura alcanzada el día anterior, se puede conocer el volumen de biogás producido durante este tiempo.

$$\text{Producción biogás} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{d}} \right] = \frac{(H_f(\text{cm}) - H_i(\text{cm})) \times \Pi \times R_A^2(\text{cm})}{\text{tiempo(días)}} \quad (38)$$

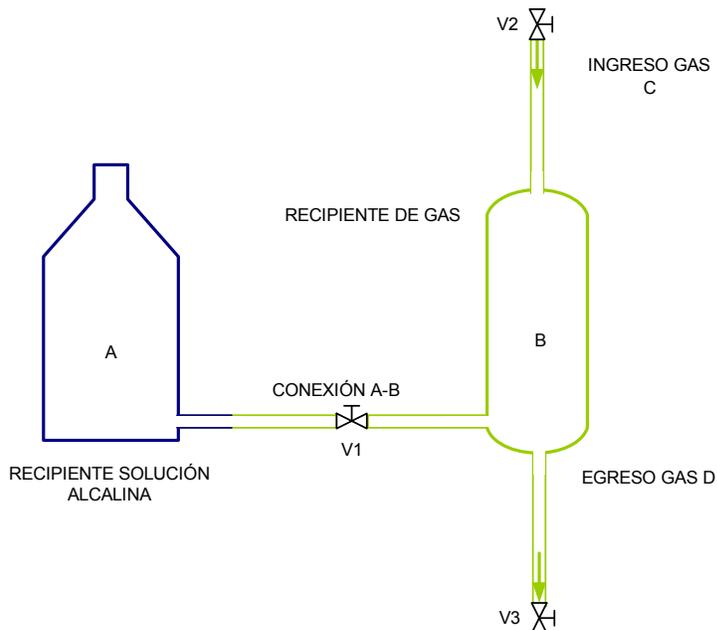
Notar que para obtener valores que puedan ser comparados con otras publicaciones y datos de referencia, deben corregirse los resultados a condiciones normales de temperatura y presión.

#### 7.4.2 CO<sub>2</sub> (Metodo ORSAT; APHA 2720 B)

El método ORSAT mide el contenido de CO<sub>2</sub> (expresado en % v/v) presente en un determinado volumen de gas. Mediante absorción de CO<sub>2</sub> en hidróxido de potasio por desplazamiento de volumen, se puede tener una estimación del contenido del mismo



**Figura 2.23** - Esquema de ORSAT para determinación de  $\text{CO}_2$



Se coloca solución de KOH al 50% en el recipiente A. Se quita el aire existente en la conexión A-B, manteniendo V1 cerrada. Se llena el recipiente de gas (B) con agua, a los fines de eliminar todo el aire existente dentro de este, evitando que queden burbujas dentro del mismo. Se cierran V2 y V3. Se conecta el ingreso de gas al sistema a evaluar en cuestión<sup>9</sup>. Se abren V2 y V3, dejando pasar biogás por el recipiente B durante 1 minuto. Posterior a esto, se cierran V2 y V3. Se abre V1, pasando la solución alcalina de A a B, agitando continuamente B de forma que la absorción sea eficiente. Finalizada la misma, se cierra V1 y se abren V2 y V3, colectando el líquido absorbido en una probeta.

Conociendo el volumen de B (incluyendo egreso e ingreso de gas, es decir, V1, V2 y V3), se calcula el % v/v de  $\text{CO}_2$  mediante la siguiente **ecuación**:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{\text{Volumen líquido probeta}}{\text{Volumen total recipiente}} \quad (39)$$

<sup>9</sup> En el caso de este trabajo, se conecta a la manguera de salida del gasómetro.



## **BIBLIOGRAFÍA**

1. American Public Health Association (**APHA**) "Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales" 17 Edición. Madrid: Editorial Diaz de Santos SA, 1992.
2. American Society for Testing and Materials (**ASTM**). NORMAS ASTM D N° 97, 189, 445, 482, 664, 1268, 2274, 2500, 4530, 4928, 4951, 6584. Philadelphia USA.
3. Association of Official Agricultural Chemists (**AOAC**) "Official Methods of Analysis". 17ma Edición. Gaithersburg: Editorial AOAC Internacional, 2003
4. American Oil Chemists Society (**AOCS**) "Official Methods and Recommended Practices of the AOCS" 6ta Edition. Illinois: AOCS Editorial, 2009. 1200 p.
5. Comité Europeo de Normalización (**EN**). Normas EN N° 12937, 14100, 14103, 14104, 14105, 14108, 14111, 14112. Bruselas, Bélgica.
6. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (**IRAM**). NORMAS IRAM N° 5504, 5506, 5512, 5515, 5516, 5517, 5518, 5537, 5551, 6542, 6558. Buenos Aires: IRAM
7. JENKINS S.R., MORGAN J.M., SAWYER C.L. "Measuring anaerobic sludge digestion and grow by simple alkalimetric titration" *Journal WPCF*, Vol 55 N° 5 (1983): p 448-453
8. PEARSON D. "Técnicas de laboratorio para el análisis de alimentos" Primera Edición. Zaragoza: Editorial Acribia, 1976. 331 p.
9. SULLIVAN D.M., CARPENTER D.E. "Methods of analysis for nutrition labeling" 1993 Edición. Virginia: Editorial AOAC, 1993.
10. VAN GERGEN J., SHANKS B., PRUSKO R., CLEMENTS D., KNOTHE G. "Biodiesel Analytical methods" Reporte NREL/SR-510-36240. Battelle: US Department of Energy (2004): 95 p

.

# CAPÍTULO 3

*EXTRACCIÓN DE ACEITE.*

*ANÁLISIS DE CALIDAD DEL  
PRODUCTO Y SUBPRODUCTOS*



# **Capítulo 3**

## ***Extracción de aceite. Análisis de Calidad del Producto y Subproductos***

### **1 INTRODUCCIÓN**

La determinación del contenido de aceite a escala laboratorio se realiza a través de método semicontinuo con extractor SOXHLET, descrito en la sección 3 del Capítulo 2, según norma de referencia (1).

Diversos autores han analizado el contenido de aceite, los parámetros de calidad característicos del mismo y las harinas remanentes del proceso de extracción en semillas de *Jatropha Curcas*.

Gübitz y col (2) en su trabajo, muestran que la semilla de *Jatropha* sin cáscara posee entre 43% y 59% de aceite. El mismo está compuesto en un 80% de ácidos grasos insaturados, especialmente por el ácido oleico (34.3 – 45.8%) y linoleico (29.0% a 44.2%). En lo que respecta a las harinas, encuentra como los principales compuestos tóxicos a los ésteres de forbol (en una concentración del 0,03 a 3,4% en peso, dependiendo de la variedad) y curcina, ambos presentes en la mayoría de las *Euphorbáceas*. Otros componentes antinutricionales presentes en estas plantas son fitatos, saponinas e inhibidores de tripsina.

Kumar y col (3) mencionan que las semillas son buena fuente de aceite y proteína. Al igual que Gübitz y col, el contenido de ácidos grasos insaturados analizado en aceite de *jatropha* es del orden del 80%, siendo el oleico (40,9%) y linoleico (32,1%) sus principales componentes. Resalta como principales compuestos tóxicos a la curcina y los ésteres de forbol, siendo posible reducir los mismos mediante radiación, calor y/o tratamiento químico.

Oliveira y col (4) muestran resultados donde el contenido de aceite representa el 32% en peso de la semilla. No obstante, la composición de ácidos grasos y la acidez de las muestras son diferentes a otros trabajos realizados. El autor llega a la conclusión de que la variación en dichas propiedades se produce por las condiciones ambientales a las cuales está sometido el cultivo.

Achten y col (5) confirman estas últimas conclusiones, incluyendo además a la cantidad de materia insaponificable y al residuo carbonoso como aquellas características del aceite que

pueden ser afectadas por el clima, el momento de la cosecha del fruto y la genética de la planta. Remarcan que el contenido de ácidos grasos insaturados supera el 75%, dominando el oleico (42,02%) y el linoleico (35,4%). El contenido proteico en harinas publicado por este trabajo es del 58,1%, aunque resalta la presencia de compuestos tóxicos existentes en la misma.

Akbar y col (6) en su trabajo comparan la composición de ácidos grasos del aceite de *Jatropha* con otros aceites. Establecen un predominio de los monoinsaturados (45,4%) frente a los poli-insaturados (33%) y saturados (21,6%). El ácido oleico (principal ácido graso) representa un 42,8%, siendo superior que la cantidad presente en la soja y girasol. El contenido de los monoinsaturados es mayor al existente en el aceite de palma y girasol.

Sirisomboon y col (7) investigaron la variación en la cantidad y calidad del aceite extraído luego de secar las muestras de semillas con aire caliente a 40 °C, 60 °C y 80 °C. Como resultado encontraron que existen diferencias significativas en el contenido de aceite y en el porcentaje de ácidos grasos libres: a mayor temperatura de secado se obtiene mayor contenido de aceite y elevado porcentaje de ácidos grasos libres. No existieron diferencias en otras propiedades medidas, como viscosidad y contenido de cenizas.

En cultivos como *Jatropha Curcas*, es necesario realizar operaciones previas a la extracción de aceite. Estas incluyen: despulpado, descascarado y secado. El despulpado consiste en quitar a las semillas del fruto, siendo el desecho propicio para la combustión directa. El descascarado se realiza debido a que el máximo contenido de aceite se encuentra en el grano, y de esta forma se optimiza el proceso de extracción de aceite. Al igual que el resto del fruto, la cáscara puede utilizarse como combustible sólido. El porcentaje en masa de la cáscara es de 36.83% y de la pepita de 63.06% (8). Sotolongo (9) encuentra un porcentaje menor, cercano al 25% en peso de la semilla, cuyo poder calorífico es de 4100 Kcal/kg.

Previo a la extracción de aceite, las semillas de *jatropha* deben ser secadas. Esta operación puede ser realizada en forma convencional o utilizando fuentes renovables de energía como el sol (5,9).

La extracción de aceites en semillas puede realizarse según dos métodos: extracción física por prensado, o extracción química utilizando solvente. La selección de uno u otro proceso a escala industrial dependerá del tamaño del emprendimiento, siendo factible el proceso químico cuando la producción supera las 50 t de aceite por día (10).

La extracción por prensado en semillas de *Jatropha*, según el tipo de maquinaria utilizada, puede ser de dos formas: prensa manual o prensa mecánica. Sotolongo y col (9) mencionan que entre el 27-32% del aceite puede ser extraído por prensa mecánica. Otros autores que

realizaron pruebas con dos tipos de prensas, han obtenido un rendimiento del 75-80% del aceite con prensa mecánica y 60-65% con prensa manual (11).

Una de las características principales que posee el sistema mecánico es que las semillas son prensadas en etapas consecutivas, de forma de aumentar el rendimiento en la extracción. En una primera instancia, se realiza un pre-prensado, donde se extrae la mayor parte del aceite. Posterior a este, la torta es reducida en su tamaño y se vuelve procesar para quitar el remanente que puede quedar en la semilla (10).

Beerens (11) hace referencia a diferentes variables que influyen en la extracción por prensado: aquellas que son independientes del proceso, como tamaño de la semilla, contenido de material lignocelulósico, contenido de humedad y grado de cocción de las semillas; y las dependientes al mismo, en este caso, revoluciones por minuto de la prensa, temperatura, presión, capacidad operativa.

Como se mencionó en el Capítulo 1 (sección 4.2) la extracción química implica la utilización de diversos solventes, siendo el hexano aquel con el cual se han obtenido los mejores resultados en diversas oleaginosas (9). En función de la forma de operación, la extracción química puede realizarse en batch o en continuo, siendo factible la operación en continuo cuando la producción supera las 200 t de aceite por día (10). Una alternativa al hexano es la extracción enzimática en base acuosa (12).

El aceite obtenido presenta impurezas como partículas sólidas, ácidos grasos, fosfolípidos, esteroides, tocoferoles, pigmentos, y proteínas fragmentadas. Este aceite es denominado "aceite crudo". Operaciones posteriores a la extracción de aceite permiten obtener un mayor grado de pureza. Los sólidos, que se encuentran en mayor proporción en caso que se realice la extracción por prensado, se eliminan mediante procesos físicos, como centrifugación, decantación y filtración. El resto de las impurezas se elimina por procesos fisicoquímicos, como neutralizado, desgomado, blanqueado y desodorizado (15). Algunas diferencias entre el aceite crudo y refinado se muestran en la **tabla 3.1**.

Como se mencionó anteriormente, una de las desventajas del cultivo es la presencia, tanto en semilla como en harina, de compuestos tóxicos como los ésteres de forbol. Estos son los principales causantes de efectos adversos en seres vivos. En la **figura 3.1** se puede observar la estructura molecular de los mismos.

Makar y col (16,17) evaluaron el potencial alimentario de las harinas provenientes de semillas de *Jatropha*. En el primer estudio (16), sobre 18 variedades de plantas, encontraron especies en cuyas semillas no se detectaron la presencia de ésteres de forbol, teniendo además un 27% de proteína cruda (sobre semilla completa).

**Tabla 3. 1** - Características de los aceites de palma y soja crudos y refinados (14,15)

Propiedades	Aceite Crudo Palma	Aceite Refinado Palma	Aceite Crudo Soja	Aceite Refinado Soja
Humedad (%)	0.07	0.1		
Acidez (% AG)	4.95	.20	0.3 – 0.7	<0.05
Materia insaponificable (%)	1.3	0.4	1.6	0.3
Carotenos (mg/kg)	593.6	2.9		
Hierro (mg/kg)	11	0.03	1 – 3	0.1 – 0.3
Fosfolípidos (%)			1.5 – 2.5	0.003 – 0.045

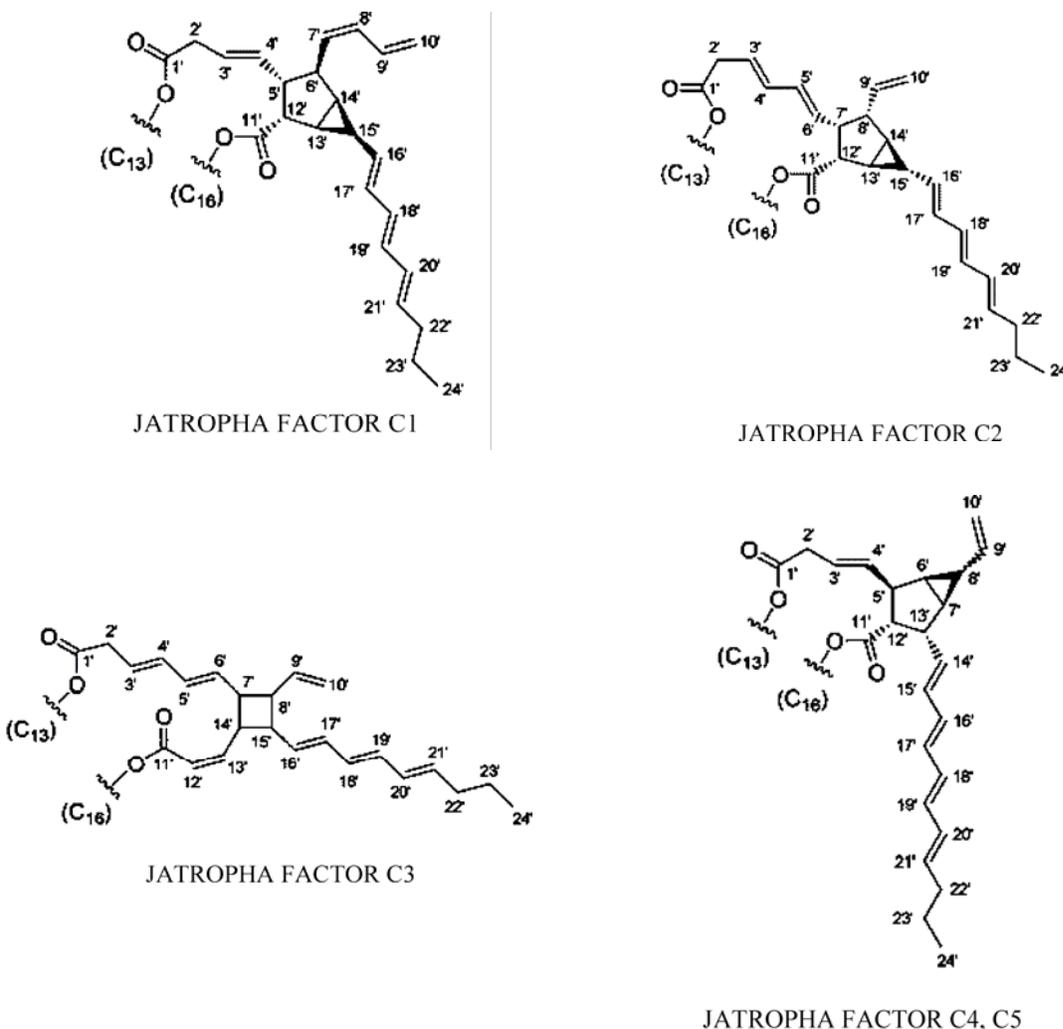
En el segundo estudio (17), analizaron el contenido de ésteres de forbol, la composición en proteína bruta, aminoácidos, materia metabolizable y materia digerible en harinas obtenidas de 4 variedades de semillas de *Jatropha*, provenientes de Nicaragua, Cabo Verde, Nigeria y México (Papanta). Se encontraron valores de ésteres de forbol de 2,7; 2,17 y 2,3 mg/g en las variedades de Cabo Verde, Nicaragua y Nigeria respectivamente; mientras que en la variedad mexicana la concentración se redujo 20 veces (0,11 mg/g). El contenido de proteína bruta (CP) analizado para las semillas desgrasadas es de 57,3% (Cabo Verde), 61,9% (Nicaragua), 56,1% (Nigeria) y 64,4% (México).

Bermejo y col (18) realizaron un estudio de características similares en semillas de variedades mexicanas y de la India. Mediante HPLC, detectaron trazas de ésteres de forbol en las muestras de Puebla (0.018-0.035 mg/g) y Morelos (<0,001 mg/g), siendo ambas consideradas como no tóxicas. Todo lo contrario sucede en la muestra de semillas provenientes de la India cultivadas en Sinaloa, donde la concentración de ésteres de forbol es de 0.132 mg/g, siendo estas consideradas como tóxicas.

Rakshit y col (20) evaluaron la toxicidad de la harina de *Jatropha* en ratas. Verificaron la mortalidad de las mismas luego del noveno día de dieta, con distintas raciones de semillas desgrasadas. Observaron además un retraso de la mortalidad cuando se realiza tratamiento de detoxificación con hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) y sodio (Na(OH)).

En caso de utilizarse el aceite y harina de *Jatropha* para fines alimentarios, se deben eliminar los compuestos antinutritivos. Haas y col (21) estudiaron la detoxificación del aceite mediante el proceso convencional de refinamiento: desgomado, neutralizado, blanqueo y desodorizado. La influencia del desgomado y desodorizado es baja respecto al neutralizado (con NaOH) y blanqueo. No obstante, aplicando todas las etapas del proceso de refinamiento del aceite, llegan a reducir un 50% el contenido de ésteres de forbol.

Figura 3. 1 – Estructura de esteres de forbol presentes en semillas de *Jatropha Curcas* (19)



Respecto a las harinas, Herrera y col (22) analizaron la detoxificación eliminando ésteres de forbol y otros compuestos antinutricionales, como inhibidores de tripsina, fitatos, saponinas y lecitinas. El tratamiento propuesto por los autores es el siguiente: mezcla de harinas con etanol 90% en relación 1:10 (masa de harina en volumen de etanol); durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se procede a filtrar el etanol, secar la muestra y mezclar con solución de  $\text{NaHCO}_3$  0,07 % en relación 1:5 (masa de harina en volumen de solución); para luego secar por autoclave a  $121^\circ \text{C}$  durante dos horas. Con estas operaciones, se reducen los ésteres de forbol en un 97,5%, pudiendo utilizar las harinas en fines alimentarios.

El **objetivo** de este capítulo es desarrollar diferentes experiencias en muestras de semillas de *Jatropha Curcas* que permitan obtener los parámetros de calidad del aceite. Los tratamientos a desarrollar comprenden:

- operaciones de acondicionamiento (descascarado, secado, triturado),
- extracción de aceite con solvente mediante método SOHXLET,
- medición de parámetros de calidad en aceite y harinas.

## 2 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACEITES

Según las características de los frutos y semillas de *Jatropha Curcas*, será necesario realizar operaciones previas al proceso de extracción de aceite, a los fines de optimizar el mismo. Las etapas propuestas son las siguientes:

- Despulpado: Permite quitar la carcasa del fruto y obtener las semillas. El residuo en esta operación sería utilizado como combustible sólido para generar energía que abastezca a la planta. Luego del despulpado, se realiza un secado a los fines de eliminar parte de la humedad existente en las muestras.
- Descascarado: Permite quitar la cáscara de las semillas, a los fines de procesar solamente la almendra (parte interna). Esta operación podría realizarse mediante máquinas trilladoras o molinos trituradores, realizando una separación física (mediante tamiz o separado por aire). Este proceso sería similar al realizado con el girasol, solo que la maquinaria existente debería adaptarse a esta variedad de semilla.
- Secado: Según lo establecido en la parte experimental, realizar el secado final previo a la trituración permite obtener aceite de mejor calidad. No obstante, al estar las semillas previamente trituradas cuando se realiza la operación de descascarado, el proceso de secado tendrá una mayor eficiencia, tal como se analizó en 4.2, disminuyendo los tiempos de proceso.

Según lo analizado por diversos autores (11,25,36), para que el proceso de extracción por solvente pueda ser rentable, la capacidad de producción debe ser superior a 50 t de aceite por día. Llevando este número a un período anual, será necesario 40.000 t de semillas a fin de obtener la cantidad mencionada de aceite. Este valor implica la producción del cultivo en 13.000 Ha con un rendimiento de 2 t de semilla/Ha.año.

Considerando que el cultivo de *Jatropha Curcas* se encuentra en una etapa de investigación y desarrollo en la Argentina (especialmente en la etapa agrícola) y que la cantidad de semillas procesadas será en principio menor a lo establecido por los cálculos realizados, se plantea una primera etapa de extracción por prensado como alternativa para obtener el aceite. La extracción de aceite a través de prensa debe estar provista de sistema de

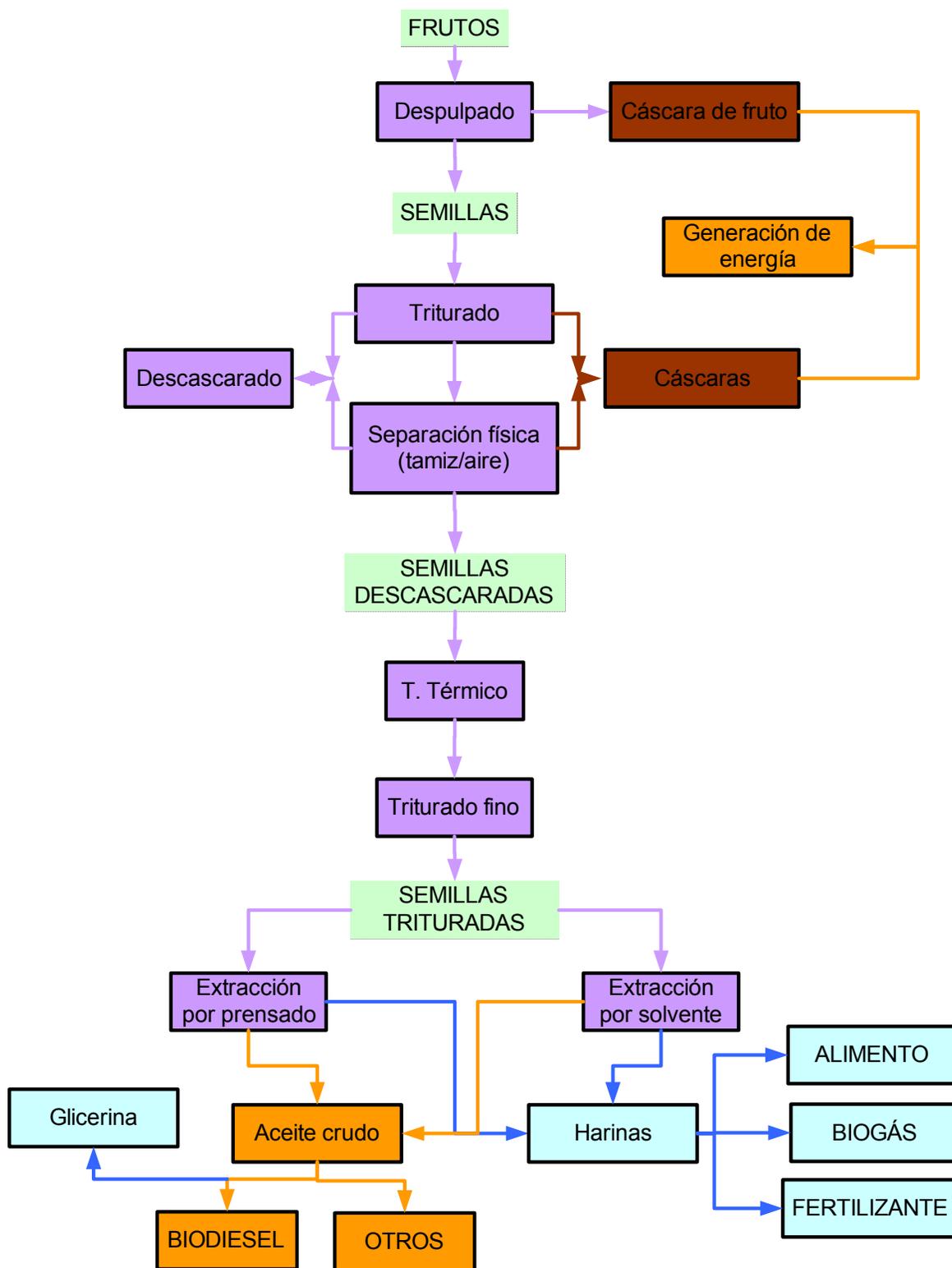
enfriamiento, a los fines de evitar un aumento de temperatura que provoque cambios en la calidad de los productos finales. Queda abierta la posibilidad de realizar una segunda extracción por solvente en forma batch, en caso de querer obtener mayor cantidad de aceite.

Si bien no se realizaron experiencias sobre la calidad del aceite obtenido por prensado, es de esperar que el mismo contenga partículas sólidas y agua. Para eliminar los sólidos será necesario realizar un decantado y/o filtrado. Respecto al agua, se deberá eliminar por operaciones de secado para su posterior almacenamiento.

En relación a las harinas, en caso que se utilice para fines alimentarios, deberá ser necesario detoxificarla mediante los procesos comentado en la introducción: calor, tiosulfato de sodio, etanol. Caso contrario, podrá ser utilizada como materia prima para biodigestor (como se estudia en el capítulo 5) o como fertilizante orgánico en el campo, para lo cual no es necesario realizar ninguna operación de acondicionamiento.

En el siguiente diagrama de bloques se detalla el proceso anteriormente descrito.

**Figura 3. 2** – Diagrama de bloques del proceso de extracción de aceite en semillas de *Jatropha Curcas*



### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

El descascarado de las semillas se realizó en forma manual, separando cáscaras de pepas y pesando ambas, de forma de obtener el porcentaje en peso correspondiente a cada una. Las semillas fueron trituradas hasta llegar a un tamaño de partícula menor a 1mm.

El secado de las muestras fue llevado a cabo en estufa hasta obtener peso constante. Notar que las semillas fueron colocadas en bandejas, de forma que la capa de muestra no supere los 0,5 cm de espesor, y de esta forma mejorar la eficiencia de secado.

La extracción de aceite se produjo mediante métodos de referencia (AOAC 1995; AOCS Aa 4-38 2001; IRAM 5537/40), según lo descrito en el punto 3 del Capítulo 2, para el cual se utilizaron balones de 250 y 500 ml, equipo SOHXLET de 500 ml, cartucho de papel de filtro, refrigerante a bolas y manta calefactora. Para el destilado de la miscela, se utilizó el sistema de separación descrito en el mismo capítulo, con manta calefactora, refrigerante y baño en frío para condensar los vapores de hexano y conservar el solvente en estado líquido. La eliminación total de este solvente en la muestra de aceite fue realizada con burbujeo de nitrógeno a baño maría.

En algunas experiencias, se analizaron el contenido en masa de aceite y la cantidad de ácidos grasos en función de distintos períodos de extracción. Para ello, en intervalos controlados de tiempo, se detuvo la extracción cambiando solamente el balón en el sistema de extracción y conservando la masa de semillas en el extractor, a los fines de obtener las distintas muestras de aceite en función del tiempo.

Los parámetros de calidad evaluados, según las normas de referencia, fueron:

- fósforo (AOCS Ca 12-55),
- acidez (IRAM 5512/88; AOCS Cd 3d-63),
- índice de yodo (IRAM 5515/18; AOCS Cd 1-25),
- índice de peróxidos (IRAM 5551/08),
- agua (IRAM 6929-1; AOCS Ca 2e-84),
- materia insaponificable (IRAM 5517/88, AOCS Ca 6a-40),
- índice de saponificación (IRAM 5516/88, AOCS Cd 3-25),
- densidad (IRAM 5504, AOCS To 1b-64, ASTM D-1268),
- viscosidad (IRAM 5506, AOCS Tq 1a-64, ASTM d 445)
- perfil de ácidos grasos (ASTM D 1983-90).

Las técnicas seguidas para cada uno de estos análisis se encuentran descriptas en el Capítulo 2.

Las muestras de aceite obtenidas fueron guardadas en frascos cerrados herméticamente, de forma de conservar las características fisicoquímicas y evitar el deterioro de las mismas.

Los análisis estadísticos de los datos desarrollados durante este capítulo fueron realizados mediante el software STATGRAPHICS PLUS 3.0.

## **4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### ***4.1 Recepción de muestras***

Las muestras analizadas pertenecen a semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de la Estación Experimental Agropecuaria del INTA en la localidad de Yuto, Jujuy, Argentina. Las mismas fueron clasificadas según períodos de cosecha y estado de maduración del fruto, según lo explicado en el Capítulo 2.

Se utilizó además una cuarta muestra, cosechada en una fecha posterior a las mostradas anteriormente, sólo a los fines de ajustar algunos parámetros analizados en las experiencias anteriores. También se analizaron semillas de otras variedades de *Jatropha* (*Excisa* y *Macrocarpa*) y *Euphorbáceas* (*Manihot Guaranítica*) a los fines de comparar algunos de los resultados con los de *Curcas*.

### ***4.2 Acondicionamiento de las semillas***

Se realizaron dos tipos de tratamientos para acondicionar las semillas: descascarado y secado. El primero de estos tiene como objetivo eliminar la cáscara, ya que la cantidad de aceite que esta parte posee es despreciable. El secado evapora el agua de las semillas, cuya presencia durante la extracción puede provocar alteraciones en la calidad del aceite.

Las partes de semillas fueron clasificadas como: externa (cáscara); e interna (almendra o pepa). En la **tabla 3.2** se muestra el porcentaje en peso de la parte interna o almendra, según período de cosecha y estado de maduración del fruto. Las muestras se codifican utilizando el número de muestra, si son húmedas o secas, y al número de cosecha al que pertenecen. Por

ejemplo, la muestra 1M-SH1, corresponde a la primera cosecha (1M), cuyas semillas provienen de frutos húmedos (SH). Este análisis sólo se realizó en la primera y tercera muestra.

**Tabla 3. 2** – Valores medios de porcentaje en peso de parte interna (almendra) en semillas de *Jatropha Curcas*

Muestra	% Almendra
1M-SH	59,4%
1M-SS	56,0%
3M-SH	61,5%
3M-SS	62,1%

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos;*

Mediante el desarrollo de análisis de la varianza (ANOVA) se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el porcentaje en peso de la almendra para las semillas según el momento de cosecha (primera muestra y tercera muestra), siendo mayor para la tercera muestra ( $61,85 \pm 0.64$  por ciento en peso) respecto a la primera ( $57.13 \pm 0.74$ ). No hay diferencias significativas cuando las muestras se agrupan en función del estado de maduración, aún dentro del mismo período de cosecha.

Estos resultados son similares a los mostrados por Achten y col (5), donde el porcentaje en peso de la almendra es del 63.06%, sobre 21 muestras de semillas analizadas. Sirisomboon y col (8) encuentran un menor porcentaje de la misma (51,49%) para muestras de semillas provenientes de Tailandia; mientras que Sotolongo y col (9) un porcentaje mayor (74%) para semillas cosechadas en Cuba. Estos datos y los resultados analizados, indican la existencia de variaciones en las partes de la semilla, en función de variables que influyen sobre el cultivo, como las características del suelo y clima, época de cosecha y otros factores que influyen sobre las plantas.

Se analizó el contenido porcentual de agua en muestras de semillas descascaradas (húmedas y secas) correspondientes a la tercera y cuarta muestra. El mismo representa entre el 4,57% y 4,91% en peso. En la cuarta muestra se redujo a 4,57%. Esta variación puede deberse al mayor tiempo en que las semillas se encontraron en las plantas, secándose en forma natural. Se muestran en la siguiente **tabla** los resultados obtenidos.

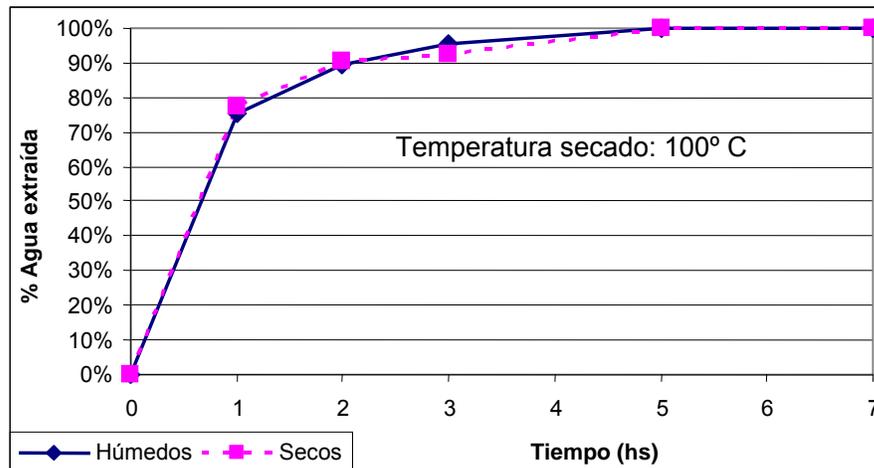
**Tabla 3. 3** – Contenido de agua presente en las semillas de Jatropha Curcas

Muestra	% Agua
3M-SH	4.91%
3M-SS	4.69%
4M-SS	4.56%

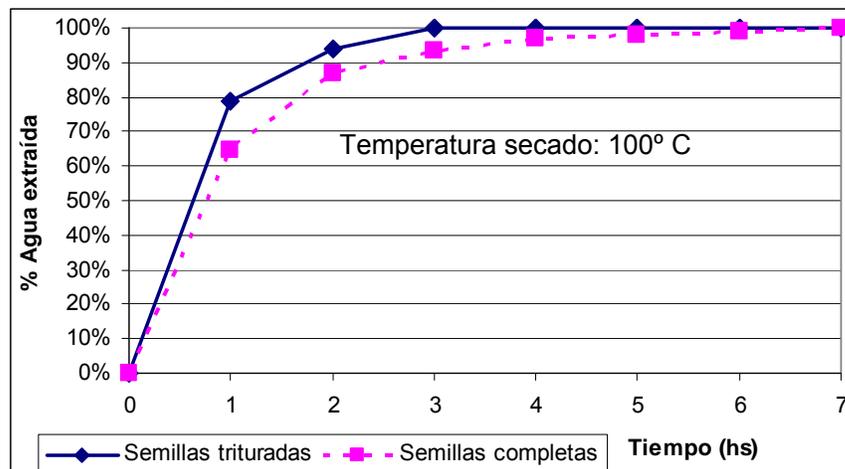
*M: Muestra; 3: Tercera cosecha; 4: Cuarta cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos.*

En los **gráficos 3.1 y 3.2** se muestran las curvas de secado para semillas cosechadas en diferentes estados de madurez (secas y húmedas, pertenecientes a la tercera muestra) y para semillas completas y trituradas (de la cuarta muestra).

**Gráfico 3. 1** – Curva de secado para semillas de Jatropha Curcas provenientes de frutos húmedos y secos



**Gráfico 3. 2** - Curva de secado para semillas de Jatropha Curcas secas trituradas y completas



Se puede observar una similitud entre las curvas de secado de las semillas secas y húmedas (**gráfico 3.1**). A las 5 horas de operación no se puede extraer agua de las semillas. Cuando se produce la trituración previa al secado (**gráfico 3.2**), el agua es quitada con mayor facilidad, y el tiempo de operación se reduce a 3 horas debido a la mayor superficie de exposición que presentan las semillas trituradas frente a las completas.

Es de conocimiento que las operaciones de acondicionado de las semillas influyen en las características fisicoquímicas del aceite. El tratamiento térmico, además de eliminar el agua, favorece la coagulación de las proteínas en las semillas de forma de permitir una mayor permeabilidad del aceite y mejorar la extracción. Como efecto secundario, se produce la destrucción de bacterias, reducción de la toxicidad de las semillas e insolubilización de los fosfátidos y otras impurezas (69).

En su trabajo, Sirisomboon y col (7) realizaron experiencias de secado con semillas de *Jatropha Curcas*. Encontraron variaciones en el contenido de ácidos grasos libres y la cantidad de aceite extraído en función de la temperatura a la cual fueron sometidas las muestras: 40° C; 60° C y 80° C. El contenido de agua presente en las muestras es de 3.78%; 4.01% y 2.82%, similar al obtenido durante el trabajo de tesis (4.5 – 4.9%). El tiempo de secado a la mayor temperatura (80° C) fue de 8 horas, mientras que a la menor temperatura (40° C) el tiempo aumenta a 14 hs. Por lo tanto, y por los resultados obtenidos durante el trabajo experimental, el aumento de la temperatura y la reducción del tamaño de partícula hace más eficiente el proceso de secado, debido a la reducción en el tiempo de operación. En el inciso 4.5 se analizará si el secado tiene influencia sobre las propiedades del aceite extraído.

### **4.3 Contenido de Aceite en Semillas.**

Se analizó el contenido de aceite presente en semillas de *Jatropha Curcas*, clasificando las muestras según período de cosecha y estado de madurez del fruto. En la **Tabla 3.4** se muestran los resultados obtenidos.

Mediante un análisis de la varianza y test de Duncan, se puede verificar que sólo existen diferencias significativas entre la muestra **1M-SH** con **1M-SS** y **3M-SS**. Al no encontrarse disparidad entre el resto de los grupos, se puede inducir a que el período de cosecha no tiene influencia sobre el contenido de aceite encontrado en semillas de *Jatropha Curcas*.

**Tabla 3. 4** – Contenido de aceite presente en las semillas de *Jatropha Curcas*

Muestra	% Aceite
1M-SH	25,75 ± 2.05
1M-SS	32.32 ± 2.85
2M-SH	28.45 ± 1.05
2M-SS	28.15 ± 0.05
3M-SH	30.75 ± 0.85
3M-SS	32.00 ± 1,7

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos;*

Se determinó el contenido de aceite sobre semillas descascaradas de la primera y tercera cosecha. En la **tabla 3.5** se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 3. 5** – Contenido de aceite presente en semillas de *Jatropha Curcas* descascaradas

Muestra	% Aceite
1M-SH	48,12 ± 1.5 %
1M-SS	39,80 ± 4.6 %
3M-SH	42.3 ± 4 %
3M-SS	52.5 ± 1.6 %

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos*

Se puede observar un incremento en el contenido de aceite extraído por masa de semilla procesada, comparando estos resultados con los obtenidos en semillas completas.

La cáscara posee menos de 1% de aceite, valor comprobado experimentalmente. Mismo resultado es expresado por Swern (15), el cual propone remover las cáscaras en aquellas semillas que tengan estas características (ej.: girasol y algodón), a los fines de reducir la cantidad de semillas a procesar y optimizar el proceso de extracción.

Respecto a la bibliografía consultada, los valores de porcentaje de aceite en semillas completas son inferiores a los analizados por Kumar y col (40%) (3), Sotolongo y col (38%) (9) y Henning (30-35%) (23); y similares a Oliveira y col (31.6%) (4) y Heller (24%-34%) (24). Cuando se realiza el análisis sobre semilla descascarada, los resultados obtenidos son inferiores a Akbar y col (63.16%) (6), Achten y col (54.59%) (5) y Foidl y col (57.4%) (59). Según lo establecido por la FACT (10), Achten y col (5) y Heller (24), es de esperar que el contenido de aceite en las semillas aumenten con el tiempo de vida de la planta. Notar que las

semillas analizadas en este trabajo corresponden al primer año del cultivo establecido en Yuto (Jujuy, Argentina). Por lo tanto, los valores obtenidos en el trabajo experimental podrían ser superiores en los siguientes años de cosecha.

En la **tabla 3.6** se comparan, para un mismo tiempo de extracción, los valores de contenido de aceite en las semillas completas con los obtenidos en función del contenido de aceite de la semilla descascarada y el porcentaje en peso que esta representa en la semilla completa.

**Tabla 3. 6** – Contenido de aceite presente en semillas de *Jatropha Curcas* obtenido experimentalmente y calculados según porcentaje en peso y contenido de aceite en almendras

Muestra	% Aceite <sub>exp</sub>	% Aceite <sub>calc</sub>
1M-SH	25,75 %	28,70 %
1M-SS	32,32 %	22,33 %
3M-SH	30,75 %	28,47 %
3M-SS	32,00 %	32,63 %

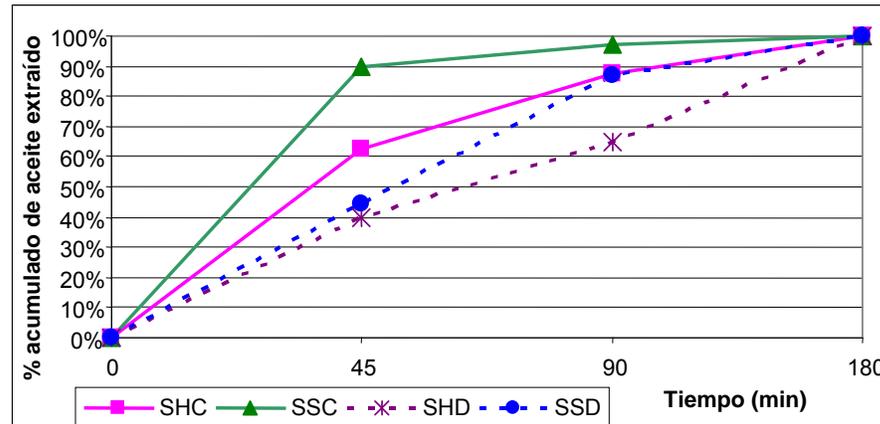
*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos*

Se puede observar que en algunos casos, el contenido de aceite calculado es inferior al obtenido experimentalmente, para un mismo tiempo de extracción. Esto podría deberse a la formación de zonas donde no hay transferencia de materia, o bien, esta se produce a menor velocidad cuando las semillas se encuentran descascaradas. Para comprobar esto, se realizó la curva de extracción para el método de análisis utilizado en laboratorio, con la tercera muestra de semillas completas y descascaradas. Los datos se presentan en el **gráfico 3.3**.

A través del análisis de los datos, se verifica que a los 45 minutos de extracción se quita el 63% y 89% de aceite en semillas completas húmedas y secas respectivamente; mientras que para las semillas descascaradas, este porcentaje se reduce a 39.9% (húmedas) y 44.2% (secas).

Si bien las condiciones de laboratorio no son replicables a un proceso a escala industrial, es de notar que cuando se trituran las semillas completas (cáscara y almendra), el tiempo de operación en la extracción de aceite es menor que cuando se trituran solo las almendras. Esto puede ser debido a que la cáscara ayuda a formar una mezcla menos compacta. Por otro lado, y según lo mencionado en párrafos anteriores, esta debe eliminarse para hacer más eficiente el proceso en función de la masa procesada. Por lo tanto, será necesario realizar operaciones extras como laminado y expandido para dar mayor superficie de exposición a las semillas con el solvente, y poder quitar todo el aceite de la semilla en períodos cortos de tiempo.

**Gráfico 3.3** – Variación porcentual del contenido de aceite extraído para la tercera muestra de semillas de *Jatropha Curcas* según la realización o no del descascarado.



SHC: Semillas húmedas completas; SSC: Semillas secas completas; SHD: Semillas húmedas descascaradas; SSD: Semillas secas descascaradas

#### 4.4 Parámetros de calidad de aceite analizados en las diferentes muestras

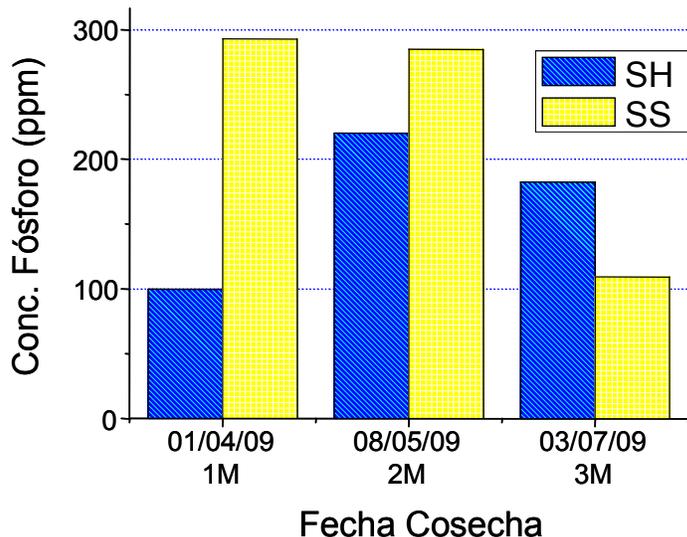
##### 4.4.1 Fósforo

En el **gráfico 3.4** y **tabla 3.7** se muestran los valores obtenidos en el contenido de fósforo, para las muestras de aceite de *Jatropha Curcas* según fecha de cosecha y estado de maduración. Puede observarse que no existe una tendencia en el contenido de fósforo en función del tiempo de cosecha o estado de maduración.

El agua presente en el aceite puede ocasionar la decantación de diversos compuestos, entre estos, los fosfolípidos (13). Este fenómeno pudo observarse en la segunda muestra de aceite obtenido de semillas húmedas, donde el contenido de agua es de 965.7 ppm, superior al resto de las muestras. La fase inferior posee una concentración de fósforo superior a la muestra homogénea (298.1 ppm).

Gübitz y col en su trabajo muestran valores de fósforo en aceite crudo de *Jatropha* del orden de los obtenidos en el presente trabajo (290 ppm) (2). Comparado con aceites sin refinar de otros cultivos, los valores son inferiores a los encontrados en soja (400 – 1200 ppm) y colza (600 – 800 ppm); y similares al girasol (200-400 ppm) y maní (100 – 300 ppm) (15).

**Gráfico 3. 4** – Variación del contenido de fósforo en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**)



**Tabla 3. 7** - Variación del contenido de fósforo en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**)

Nº Cosecha	Cont. Fósforo (ppm)		Desv. St
	SH	SS	
01/04/09 (1M)	99.7	292.9	2.7
08/05/09 (2M)	220.0	284.7	2.7
03/07/09 (3M)	182.4	109.5	2.7

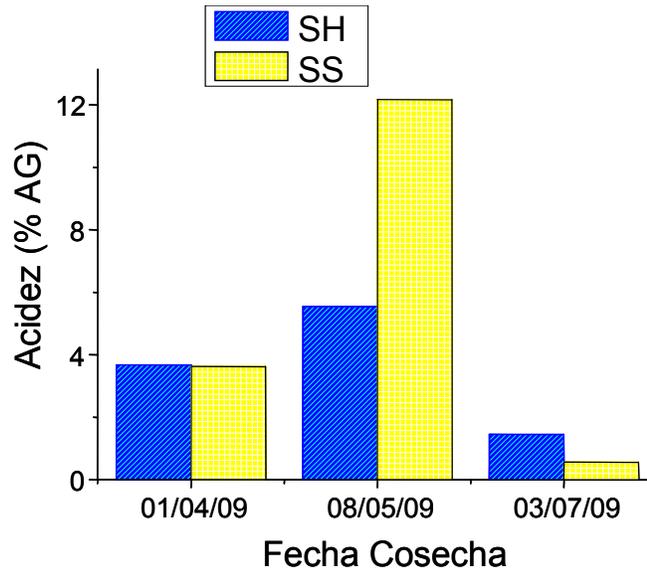
*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos;*

#### 4.4.2 Acidez

Para los distintos tiempos de extracción de aceite y sobre el volumen total de aceite acumulado al final de este proceso, se determinó el valor de acidez, expresándolo como porcentaje de ácidos grasos libres. Este es uno de los parámetros a los que mayor atención se presta en caso de utilizar los aceites en la producción de biodiesel.

En el siguiente **gráfico** y **tabla** se muestran los valores de acidez final obtenidos para las distintas muestras de aceite, según su estado de maduración y el período de cosecha.

**Gráfico 3. 5** – Variación del contenido de ácidos grasos libres en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**)



**Tabla 3. 8** - Variación del contenido de ácidos grasos libres en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**).

Fecha Cosecha	Acidez (% AG)		Acidez (mg KOH/g )		DESV (%AG)
	SH	SS	SH	SS	
01/04/09 (1M)	3.67	3.63	7.30	7.22	0.091
08/05/09 (2M)	5.54	12.17	11.02	24.21	0.091
03/07/09 (3M)	1.45	0.56	2.88	1.11	0.091

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos.*

Las muestras de semillas de la primera y tercera cosecha poseen valores adecuados de acidez en caso de que el aceite sea utilizado para producir biodiesel, ya que evitan etapas previas a la transesterificación, como pueden ser esterificación o neutralizado. Los resultados obtenidos en la segunda cosecha fueron muy superiores al resto, y en este caso, se necesitaría un tratamiento al aceite antes de transformarlo a biodiesel.

Los valores encontrados en general se asimilan a lo reportado por otros autores que han trabajado con aceite de *Jatropha*: Sotolongo y col: 4% (9); Achten y col: 0.18 – 3.4 % (5); Gübitz y col: 0.46% (2); Oliveira y col: 4.25% (4); Akbar y col: 2.23% (6); Lu y col: 7.03% (26). Solo Tiwari y col reportaron valores significativamente más altos ( $14 \pm 0.5$  %) (27) así como Kiwe y col (22.6%) (28). Notar que se comparan los resultados sólo con aquellos autores que han realizado la extracción de aceite por solvente.

Se puede observar que los valores de acidez, tanto los obtenidos durante el trabajo experimental como los reportados en la bibliografía, son dispares. Estas diferencias se deberían a las condiciones a las cuales estuvieron expuestas las plantas, y las características de la región en donde el cultivo se encuentra implantado, como el tipo de suelo, y temperaturas. Notar que entre la primera y segunda muestra de semillas analizadas en el trabajo experimental, existe diferencias en las precipitaciones de los meses de marzo (153.4 mm) y en abril (66.2 mm), lo cual pudo haber influido sobre estos resultados.

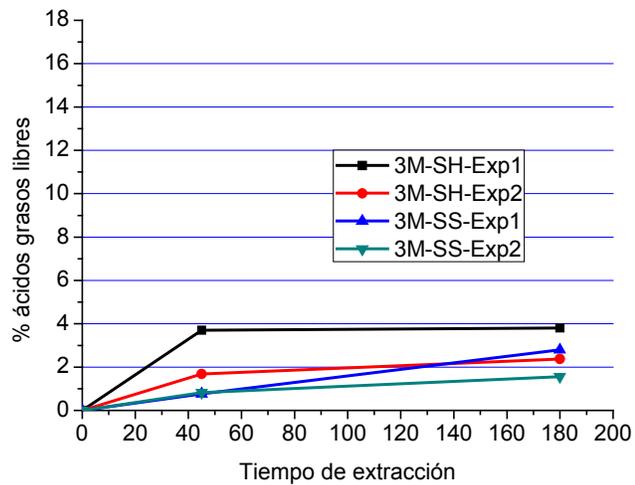
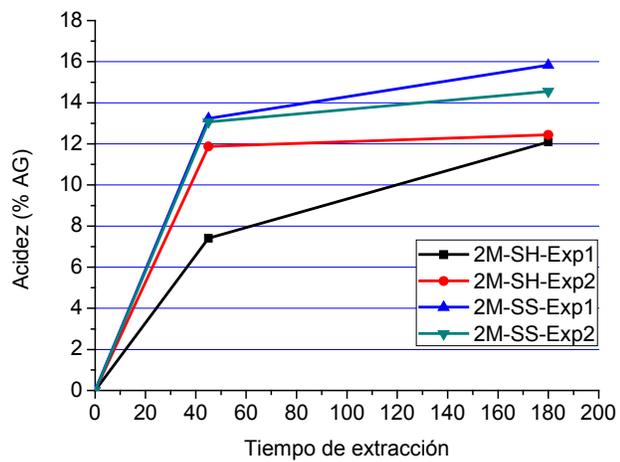
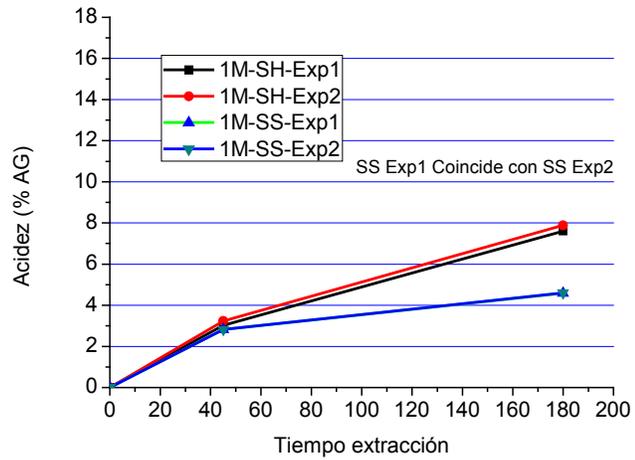
Para llegar a conclusiones generales sobre este último punto, se deberá seguir analizando este parámetro durante un período prolongado y en mayor cantidad de cosechas, realizando un registro de condiciones climáticas a las cuales las plantas fueron expuestas.

#### *4.4.2.1 Variación de la acidez con el tiempo de extracción*

El objetivo de esta sección es analizar si durante el proceso de extracción, varía el contenido de ácidos grasos libres con el tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en los **gráficos** 3.6, 3.7, 3.8; para las tres muestras de semillas cosechadas según los distintos estados de maduración.

Se pueden observar que para las tres muestras, la acidez aumenta con el tiempo de extracción, independientemente del valor final en el aceite obtenido. Los máximos valores de acidez se obtienen al final de la extracción, aunque la cantidad extraída en esa etapa del proceso (180 minutos) no es significativa respecto al total del aceite obtenido. No obstante, estos datos son relevantes y deben ser considerados en el momento de plantear el almacenamiento de las distintas fracciones de aceite, especialmente para procesos de extracción batch a escala industrial, cuando el mismo se utiliza sin refinar para la producción de biodiesel.

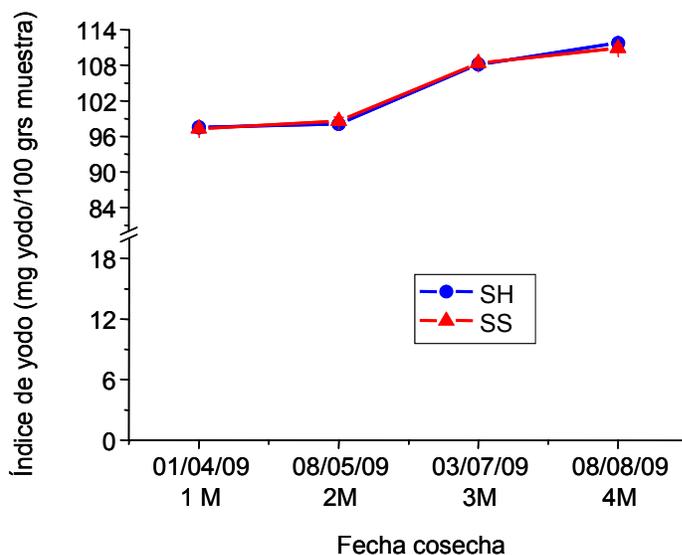
**Gráfico 3. 6; 3. 7 y 3. 8** – Variación de la acidez en función del estado de maduración y tiempo de extracción, en aceite obtenido en semillas de primera, segunda y tercera cosecha respectivamente



### 4.4.3 Índice Yodo

En el siguiente **gráfico** y **tabla** se muestran los valores del índice de yodo obtenidos para las distintas muestras de aceite, según su estado de maduración en el tiempo de cosecha. En este caso, se incluye la cuarta muestra de semillas.

**Gráfico 3. 9** – Variación del índice de yodo en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**).



**Tabla 3. 9** - Variación del índice de yodo en aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas*, según período de cosecha y estado de maduración del fruto (semillas de frutos húmedos **SH**, semillas de frutos secos **SS**).

Fecha cosecha	Índice Yodo		DESV (II)
	SH	SS	
01/04/09 (1)	97.5	97.3	0.670
08/05/09 (2)	98.1	98.6	0.670
03/07/09 (3)	108.1	108.3	0.670
01/09/09 (4)	111.7	110.9	0.670

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; 4: Cuarta cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos.*

Los resultados obtenidos indican que no hay diferencias entre las muestras de semillas secas y húmedas en el índice de yodo. Estos se encuentran dentro del rango de valores

mostrados por Achten y col en su revisión, donde los autores reportaron valores de índice de yodo entre 92 y 112 (5).

Se puede observar un incremento del índice de yodo con el período de cosecha. No obstante, se destaca que no se ha encontrado en la bibliografía consultada trabajos que muestren el comportamiento mostrado en el **gráfico 3.9** para aceite de *Jatropha*. Se deberá comprobar si este comportamiento se mantiene en sucesivos años de cosecha.

El índice de yodo es un parámetro que está relacionado con la estructura de las moléculas de triglicéridos presentes en el aceite. En su trabajo, Oliveira (4) comenta que las variaciones existentes en las mismas pueden ser consecuencia de las condiciones climáticas y del suelo a las cuales se expone a la planta. Al ser las semillas extraídas del mismo lugar, los cambios de temperatura y precipitaciones pueden ser la causa para la variación encontrada en el índice de yodo.

#### 4.4.4 Materia Insaponificable

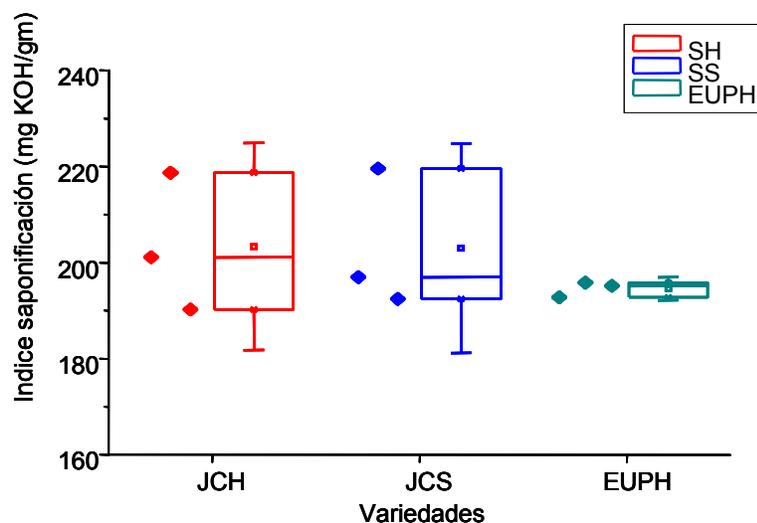
En ninguna de las muestras analizadas el contenido de material insaponificable superó el 0.5%. Esto indica que al realizar la extracción del aceite con hexano, es bajo el contenido de impurezas presentes en el mismo.

En este trabajo de tesis no se realizó la extracción por prensado, donde se podría esperar un aumento de este parámetro. Foidl y col (25) analizaron el contenido de materia insaponificable en aceite extraído por prensado de semillas de Cabo Verde y Nicaragua, siendo este 1.08% y 0.79% respectivamente. No obstante, Adebowale y col (29) realizando extracción con hexano en laboratorio, obtuvieron un valor superior (3.8%), detectando la presencia de esteroides y triterpenos dentro de este porcentaje.

#### 4.4.5 Índice de Saponificación

Se encontraron variaciones en el índice de saponificación para las diferentes muestras analizadas de aceite de *Jatropha Curcas*. Se verifica que esta variación no sigue una tendencia a un comportamiento determinado. En el **gráfico 3.10** se representan los resultados obtenidos en función del estado de madurez de los frutos al momento de la cosecha. Se muestran además resultados de índice de saponificación para aceites obtenidos de otras Euphorbáceas, analizadas en este trabajo de tesis.

**Gráfico 3. 10** – Índice de saponificación para aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de frutos húmedos (**SH**) y secos (**SS**); y otras Euphorbáceas (J. Excica, J. Macrocarpa y Manihot Guaranítica)



**Tabla 3. 10** - Índice de saponificación para aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de frutos húmedos (SH) y secos (SS); y otras Euphorbáceas (*J. Excica*, *J. Macrocarpa* y *Manihot Guaranítica*)

Variedad \ Fecha Cosecha	SH	SS	EUPH
2008			195,81 / 192,76 / 195,12
01/04/09 (1M)	190,23	192,44	
08/05/09 (2M)	218,7	219,55	
03/07/09 (3M)	201,11	196,98	

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos*

El resumen de los valores obtenidos en las distintas muestras se visualiza en la presentación gráfica que se llama *diagrama de caja*. La mitad central de los datos, que va desde el primer hasta el tercer cuartil<sup>10</sup>, se representa mediante el rectángulo. La mediana se identifica con la línea horizontal dentro del rectángulo. Las líneas que se extienden fuera de la caja son la representación de los valores que van desde el tercer cuartil hasta el valor máximo y desde el primer cuartil hasta el valor mínimo.

La diferencia reflejada en las distintas muestras indica que el peso molecular medio de los aceites es diferente, ya que el índice de saponificación es una medida representativa de los mismos. Los valores obtenidos, a excepción de la segunda muestra, se corresponden a los mostrados por Kumar (IS = 202) (16); Akbar (IS = 193,55) (6); Kywe (IS = 208,27) (28); Pramanick (IS = 198) (30); Bereens (IS = 198,85) (11).

<sup>10</sup> El cuartil es una medida estadística de posición. El n-cuartil indica que una n-esima parte de los datos son menores a él. Ej: el tercer cuartil indicara que el 75% de los datos son menores al valor representado.

El índice de saponificación en el aceite de jatropha es del orden del aceite de semillas de algodón (190-198), aceite de semillas de oliva (190-195), manteca de cerdo (192-200) y grasa de buey (194-200) (31).

#### 4.4.6 Índice Peróxidos

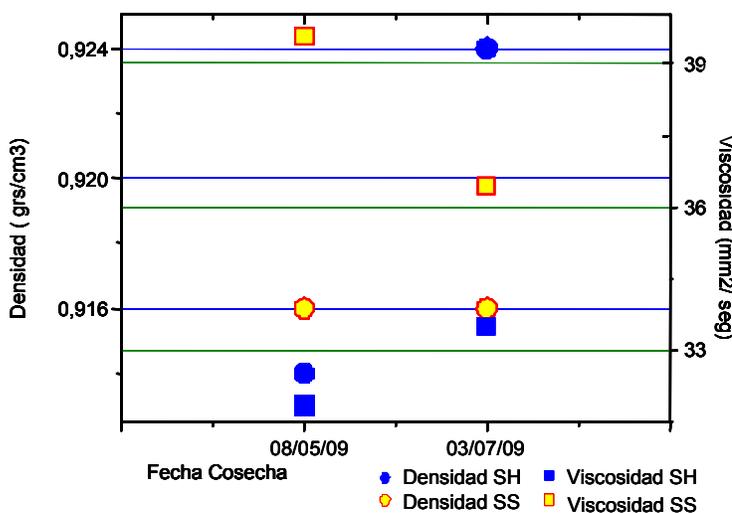
El índice de peróxidos para todas las muestras de aceite fue menor a 2,5. Esto indica que el potencial de autooxidación por presencia del oxígeno en aceite de Jatropha es bajo, respecto a otros aceites y grasas.

No se realizaron pruebas de sometimiento a condiciones de oxidación inducidas a las muestras (método de oxígeno activo AOC 1962), de forma de verificar como se comporta este parámetro ante dichas condiciones.

#### 4.4.7 Densidad y Viscosidad

Se muestran en el **gráfico 3.11** y la **tabla 3.11** los valores de densidad y viscosidad obtenidos para la segunda y tercera muestra de aceite de Jatropha. No se realizó este análisis en la primera muestra debido a no contar con material suficiente para dicho análisis.

**Gráfico 3. 11** – Valores de densidad y viscosidad para aceite obtenido de semillas de Jatropha Curcas provenientes de frutos húmedos (**SH**) y secos (**SS**)



**Tabla 3. 11** - Valores de densidad y viscosidad para aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de frutos húmedos (**SH**) y secos (**SS**)

Fecha Cosecha	Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) 15° C		Viscosidad (mm <sup>2</sup> /seg) 40° C	
	SH	SS	SH	SS
08/05/2009 (2M)	0.914	0.916	31.84	39.57
03/07/2009 (3M)	0.924	0.916	33.52	36.44

*M: Muestra; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos*

La viscosidad de los aceites disminuye con el aumento de su grado de insaturación; y generalmente, aquellos aceites que poseen ácidos grasos de bajo número de átomos de carbono son menos viscosos. La diferencia en la composición de los ácidos grasos podría explicar la variación en los resultados obtenidos.

Tanto la viscosidad como la densidad se encuentran dentro del rango de valores característicos de aceites y grasas (13).

#### 4.4.8 Composición de ácidos grasos

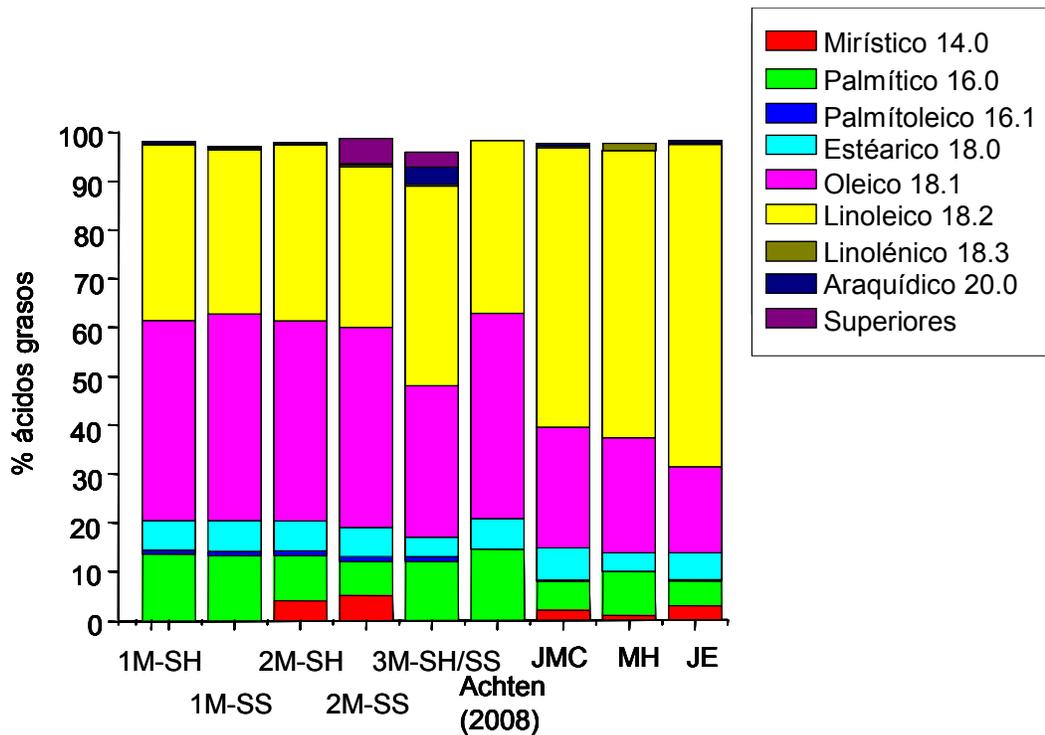
Se muestran en el **gráfico 3.12** y **tabla 3.12** la composición de los ácidos grasos presentes en el aceite extraído de las semillas de *Jatropha Curcas*. Se muestran también como referencia los valores reportados por Achten (5), quien publica el promedio de 22 estudios realizados sobre este parámetro y los analizados en otras especies de la familia de la Euphorbáceas.

Se puede observar un predominio de ácidos grasos insaturados, que constituyen entre 79.4 y 79,7%. Similares resultados fueron obtenidos por Gübitz: 75-80% (2); Kumar: 72.9% (3); Oliveira: 70% (4); y Heller: 80% (24). El ácido graso oleico y el linoleico son los componentes principales, lo que también ocurre en el resto de los aceites vegetales.

Respecto a la longitud de la cadena carbonada, los resultados muestran una mayor cantidad de aquellos ácidos grasos cuyo número de átomos de carbono es igual a 18. Estos valores son confirmados también por Achten (5), Oliveira (4) y Akbar (6).

En el análisis de ácidos grasos de aceite de *Jatropha Excisa*, *Jatropha Macrocarpa* y *Manihot Guaranítica*, se puede observar que éstas presentan un mayor grado de insaturaciones que *Jatropha*, debido al mayor contenido de ácido linoleico (57 – 66%) que estas especies presentan. Si bien estas especies pertenecen a la misma familia que la *Jatropha*, se verifican diferencias en la composición del aceite, las cuales influirán en las propiedades fisicoquímicas de estos.

**Gráfico 3. 12** – Composición de ácidos grasos para aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de frutos húmedos (SH), secos (SS) y en otras Euphorbáceas



**Tabla 3. 12** - Composición de ácidos grasos para aceite obtenido de semillas de *Jatropha Curcas* húmedas y secas y en otras Euphorbáceas.

Composición AG	1M SH	1M SS	2M SH	2M SS	3M SH/SS	Achten (2008)	JMC	MH	JE
Caprílico (8:0)									
Cáprico (10:0)									
Láurico (12:0)									
Mirístico (14:0)			0,2	0,7			0,3	0,1	0,4
Palmítico (16:0)	13,53	13,2	13,3	11,3	11,6	14,5	8	10,0	8,1
Palmitoleico (16:1)	0,90	0,9	1	0,8	0,9		0,2	0,1	0,2
Estéarico (18:0)	6,00	6,4	6,1	6	3,8	6,3	6,6	3,8	5,6
Oleico (18:1)	41	42,3	40,8	39,5	30,4	42,0	24,8	23,6	17,5
Linoleico (18:2)	36	33,7	35,6	31,5	40,8	35,4	57,3	58,9	66,1
Linolénico (18:3)	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2		0,4	1,4	0,3
Araquídico (20:0)	0,4	0,4	0,3	0,4	3,3		0,5	0,5	0,5
Superiores a 20:0					3,0				

M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos; JMC: *Jatropha Macrocarpa*; MH: *Manihot Excisa*; JE: *Jatropha Excisa*

Comparado con aceites de otras oleaginosas, el de *Jatropha* presenta una composición de ácidos grasos similar al de maní; un menor contenido de linoleico que el aceite de soja, algodón y girasol; y mayor que el aceite de canola. A su vez, el contenido de ácido graso oleico es similar al del aceite de palma, sólo que en este cultivo hay una mayor cantidad de ácidos grasos saturados, especialmente, palmítico (39 – 47%) (15).

**Tabla 3.13** - Composición de ácidos grasos en otros aceites (15)

Composición AG	Soja	Canola	Algodón	Girasol	Maní	Palma
Láurico (12:0)				0.5		0.2
Mirístico (14:0)	0.1		0.9	0.2	0.1	0.8
Palmítico (16:0)	11.0	3.9	24.7	6.8	11.6	39.0
Palmitoleico (16:1)	0.1	0.2	0.7	0.1	0.2	0.03
Estearico (18:0)	4.0	1.9	2.3	4.7	3.1	5.0
Oleico (18:1)	23.4	64.1	17.6	18.6	46.5	43.2
Linoleico (18:2)	53.2	18.7	53.3	68.2	31.4	11.5
Linolénico (18:3)	7.8	9.2	0.3	0.5	-	0.4
Araquídico (20:0)	0.3	0.6	0.1	0.4	1.5	0.01
Superiores a 20:0	0.1	0.4			4.0	

En la **tabla 3.13** se puede observar una leve variación entre las muestras según el período de cosecha, especialmente entre la segunda y tercera cosecha. Esto explica las diferencias en alguno de los parámetros detallados anteriormente, como índice de yodo, viscosidad e índice de saponificación. También tendrá influencia en algunos resultados de las propiedades del biodiesel obtenido a partir de estos aceites, tal como se detallará en el Capítulo 4.

Existe un aumento del grado de insaturación entre SS2 y SH2, ya que SH2 tiene mayor cantidad de linoleico que SS2 (4.1%), para igual contenido porcentual de oleico. La variación puede estar influenciada por el estado de maduración del fruto. Esto podría explicar la disminución de la viscosidad entre SS2 y SH2. Respecto al índice de yodo, la presencia de un mayor porcentaje de compuestos saturados (16:0 y 18:0) en SH2 hace que este parámetro sea del mismo orden entre ambas muestras.

SH2 contiene 10,4% p/p más de ácido oleico que SH/SS3, mientras que la última presenta un mayor contenido de linoleico (5.2%). El leve aumento en la viscosidad de SH3 podría explicarse debido a la existencia de ácidos grasos de cadena carbonada superiores a 20. Respecto al índice de yodo, la presencia de un mayor porcentaje en peso de ácidos grasos

saturados, como el caso del palmítico en SH2, es la causa de la diferencia de los resultados mostrados.

Comparando las muestras SS2 y SH/SS3, se pueden observar diferencias en el contenido de ácido oleico y linoleico, siendo un 9% superior el oleico en SH2 y un 9.3% superior el linoleico en SH/SS3. Como SH/SS3 presenta un mayor grado de insaturación que SS2, esta diferencia podría explicar la disminución en la viscosidad y el aumento índice de yodo para SS3.

Como se pudo observar anteriormente, existen diferencias en el índice de saponificación de los distintos aceites obtenidos. La variación en este resultado esta relacionada con el peso molecular de los ácidos grasos presentes en las cadenas de triglicéridos. En la **Tabla 3.14** se muestran los valores obtenidos experimentalmente y los calculados en función de los pesos moleculares

**Tabla 3. 14** – Comparación entre peso molecular medio obtenidos por análisis cromatográfico y por análisis de índice de saponificación en muestras de aceite de *Jatropha Curcas*

	1M SH	1M SS	2M SH	2M SS	3M SH/SS	JMC	MH	JE	JCP
P.M. medio del aceite por CG	870,1	862,8	<b>865,7</b>	<b>806,7</b>	845,0	874,5	875,1	877,9	<b>867,0</b>
P.M. medio del aceite por IS	884,7	874,6	<b>769,5</b>	<b>766,6</b>	836,9	873,1	862,5	859,5	<b>949,50</b>

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos; JMC: Jatropha Macrocarpa; MH: Manihot Excisa; JE: Jatropha Excisa; JCP: Jatropha Curcas Paraguay.*

En las muestras de la primera y tercera cosecha de *Jatropha Curcas*, y al igual que en los valores de *Jatropha Excisa*, *Macrocarpa* y *Manihot Guaranítica*, los valores del peso molecular medio obtenido a través de la composición de ácidos grasos por cromatografía gaseosa (GC) y el índice de saponificación son similares. Todo lo contrario sucede con la segunda muestra de aceite de *Jatropha Curcas* y en la muestra de aceite de *Jatropha* de Paraguay, donde se encuentran diferencias elevadas entre ambos valores. Se puede inducir que estas diferencias son debido a compuestos saponificables en el aceite de un mayor peso molecular, que no son detectados por GC en el análisis de ácidos grasos, y que son saponificados a partir de un álcali.

Según diversos autores (4,5,32), la variación en la composición en los ácidos grasos puede deberse a las condiciones climáticas, el agua disponible y el tipo de suelo donde las plantas se encuentran. Debido a que las semillas procesadas provienen de la misma parcela experimental, cambios en las precipitaciones y temperatura entre los meses de abril y junio (ver

capítulo 2) podrían provocar las diferencias observadas entre las muestras, especialmente las encontradas entre la segunda y tercera cosecha. Estas diferencias se encuentran reflejadas en las características de los aceites, las cuales serán transmitidas a las propiedades del biodiesel.

#### 4.5 Variación de los parámetros de calidad según operaciones de acondicionamiento de las semillas

Se analizaron los cambios en los parámetros de calidad según las operaciones realizadas a las muestras de semillas de *Jatropha Curcas*, previo a la extracción de aceite. Para ello, se plantearon tres tratamientos diferentes: semillas descascaradas, semillas descascaradas y tratadas térmicamente; semillas descascaradas y tratadas con etanol. Los resultados se comparan con lo obtenido con las semillas completas.

Se utiliza etanol debido al potencial que presenta para eliminar impurezas, como fósforo y ácidos grasos libres. Este tratamiento consiste en realizar una primera extracción de 45 minutos de duración con alcohol, quitar el balón del sistema (donde se encuentra la mezcla aceite/alcohol), y terminar de realizar la extracción del aceite presente en las semillas con n-hexano. Sobre esta última muestra se analizan los parámetros de calidad del aceite.

Para el desarrollo de las experiencias, se utiliza la tercera cosecha de semillas, tanto secas como húmedas. Los parámetros analizados fueron: fósforo, acidez (%AG), índice de yodo, contenido de agua, índice de saponificación y contenido de aceite extraído. En la **tabla 3.15** se muestran los resultados obtenidos

Figura 3. 3 – Aceites obtenidos según diferentes tratamientos realizados a las semillas.



**Tabla 3. 15** – Variación de los parámetros analizados en semillas de *Jatropha Curcas* según las distintas operaciones realizadas previo a la extracción de aceite

Parámetros	Muestras							
	SH	SS	SH-D	SS-D	SH-DT	SS-DT	SH-E	SS-E
Fósforo (ppm)	182,4 168,7	109,5	127,0	111,5	51,1 55,6	34,1/31,7 28,6	408,8 389	152,8
Acidez (%)	1,45	0,56	2,30	0,50	1,30	0,29	1,28	0,43
Índice Yodo	108,1	108,3	110,0	109,4	109,6	109,4	109,2	107,9
Agua (ppm)	140	328,3	284,4	230,5	342,6	284,1	202,8	164,5
Ind. de Saponif.	201,1	197	210,1	202,2	183,4	186,8	215,4	195,6
Cont. Aceite (%)	30,7	32,0	42,3	52,5	44,9	53,1	45,6	49,8

SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos; D: Descascarado; DT: Descascarado y tratamiento térmico; E: Tratamiento con etanol.

Según los resultados obtenidos, se puede observar una disminución en el contenido de fósforo entre las semillas tratadas térmicamente y las no tratadas, tanto en las variedades húmedas como secas. Esta variación puede deberse a que el tratamiento térmico disminuye la solubilidad de los fosfolípidos en solventes (13,15). En una de las muestras tratadas con etanol (SHE) el contenido de fósforo aumenta significativamente. Esto se debe a la presencia de restos de la mezcla aceite/alcohol en el sistema de extracción, ya que se determinó que el contenido de fósforo en el material extraído con etanol es 1163 ppm, o sea muy superior al extracto de aceite con hexano. Para el caso del aceite de semillas húmedas con y sin cáscara, se puede verificar una diferencia en el contenido de fósforo entre ambas, por lo cual se podría inducir que en este caso, la cáscara realiza un aporte de este elemento en el aceite.

También el tratamiento térmico afecta la acidez de las muestras descascaradas, ya que se ha encontrado una reducción en este parámetro entre SH-D; SH-DT y SS-D - SSDT. La presencia de agua podría provocar un aumento en la acidez cuando se trituran las semillas, por acción de la actividad microbiológica en semillas y el calor (12,15).

Las variaciones en el índice de saponificación se estarían produciendo por el cambio en la composición de los ácidos grasos, en función de las distintas operaciones realizadas.

Respecto al contenido de aceite, es posible verificar que el descascarado, al igual que el tratamiento térmico, aumenta la cantidad de material extraíble por gramo de semilla procesada. No obstante, para obtener el mismo peso de aceite por gramo de semilla completa, debería realizarse operaciones de acondicionamiento para estas semillas (laminado, expandido).

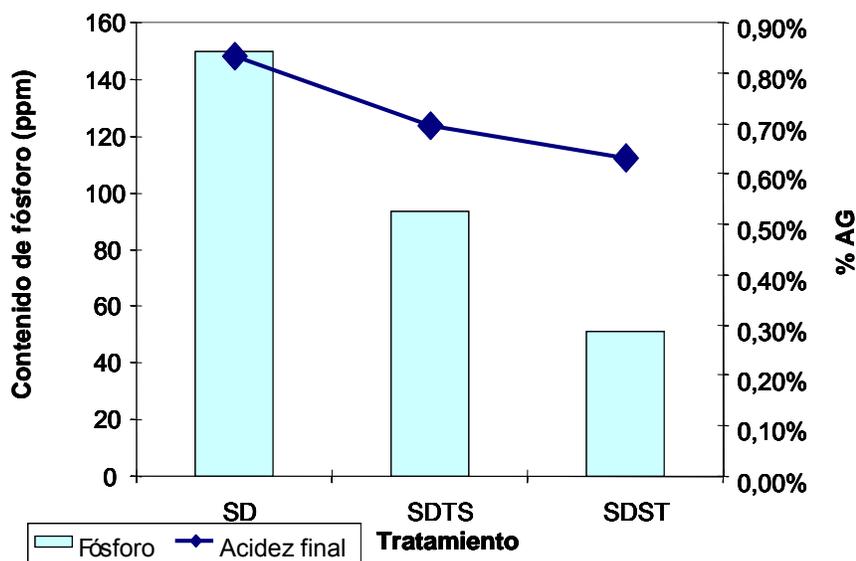
No existen variaciones significativas en el índice de yodo al someter las muestras a estos tratamientos. En cuanto a la cantidad de agua, sólo se observan diferencias entre SH y SS, mientras que el resto de los tratamientos muestran valores que oscilan entre 200 y 350 ppm.

La cuarta muestra de semillas se utilizó para evaluar cómo influye la secuencia de operaciones en la calidad del aceite. Para ello, se prepararon 2 tratamientos diferentes: semillas descascaradas secadas y trituradas (SDST) y semillas descascaradas, trituradas y secadas (SDTS); y un blanco correspondiente a las semillas descascaradas (SD). En el **gráfico 3.13** se pueden observar los resultados obtenidos.

Se puede observar que las operaciones previas a la extracción química presentan una mejora en la calidad del aceite, en cuanto al bajo contenido de fósforo y acidez presentes en las mismas, comparadas con las semillas sin tratamiento previo. Si bien la acidez es levemente menor entre SDTS y SDST (disminuye de 0.69% a 0.63%), el contenido de fósforo se reduce en un 55% (de 93.1 ppm en SDTS a 55.1 ppm en SDST).

Respecto a la cantidad de aceite extraída, se presenta un aumento al comparar SD (45,8% p/p), SDST (47.4% p/p) y SDTS (48.4% p/p). Esto indica que el triturado previo al secado favorece la extracción. Swern (13) menciona que esta operación favorece la coalescencia de las gotas de aceite en la semilla, permitiendo una mayor permeabilidad del solvente y disminuyendo la afinidad del aceite a la superficie sólida de la semilla. Al estar previamente triturado, y como se visualizó en 4.2, el secado tiene mayor efectividad para este caso. Ambos argumentos podrían explicar el aumento en la cantidad de aceite extraído entre tratamientos.

**Gráfico 3. 13** – Variación en el contenido de fósforo y acidez para las muestras de semillas de jatropha, según tratamiento realizado previo a la extracción de aceite



En los procesos industriales de extracción de aceite, como en el caso de la soja, se realiza primero el secado y luego el triturado (el descascarado es opcional), seguido de un laminado que permita optimizar la extracción del aceite (15). Esta configuración del proceso podría ser adoptada para las semillas de *Jatropha Curcas*.

## 4.6 Análisis de calidad sobre las harinas de *Jatropha Curcas*

### 4.6.1 Parámetros analizados

Se analizó el contenido de nitrógeno, fósforo y potasio en harinas provenientes del proceso de extracción del aceite de semillas de *Jatropha Curcas*, según el período de cosecha. En la **tabla 3.16** se muestran los resultados obtenidos.

Al igual que lo sucedido con el contenido de aceite, la segunda muestra de semillas presenta variación en los parámetros, especialmente en el contenido de proteína bruta, siendo menor al resto de las muestras analizadas. Comparado con otros cultivos, este parámetro es inferior al obtenido en harinas de soja y girasol, que es 48.8% y 40% respectivamente, para harinas cuya extracción de aceite se realiza por solvente, y en el caso del girasol en semillas descascaradas (15). Makar (33) analizó el contenido de proteínas en las harinas de *Jatropha* obtenida de semillas completas, luego de realizar la extracción de aceite por prensado, mostrando un valor de 25.9%, similar a los obtenidos en este estudio.

**Tabla 3. 16** – Contenido de Nitrógeno, Fósforo y Potasio elemental en las harinas de semillas de *Jatropha Curcas* desgrasadas

Parámetro	1M-SH	1M-SS	2M-SH	2M-SS	3M-SH	3M-SS
Nitrógeno (g/100 g base seca)	4,14	4,44	3,7	3,58	4,42	4,26
Proteína bruta (g/100 g base seca)	25,88	27,75	23,1	22,4	27,62	26,63
Fósforo (mg/100 g base seca)	726,8	733,3	552	584,1	1009,95	1140,95
Potasio (mg/100 g base seca)	1138,4	1030,6	1047,5	990,3	1757,29	1347,72

*M: Muestra; 1: Primera cosecha; 2: Segunda cosecha; 3: Tercera cosecha; SH: Semillas provenientes de frutos húmedos; SS: Semillas provenientes de frutos secos*

Notar que en la harina, el contenido de fósforo es del orden de 10 veces mayor que en el aceite. No se encontró bibliografía de referencia que muestre valores en potasio y fósforo para harinas de *Jatropha Curcas* provenientes de semillas completas.

#### 4.6.2 Variación de los parámetros según tratamiento realizado

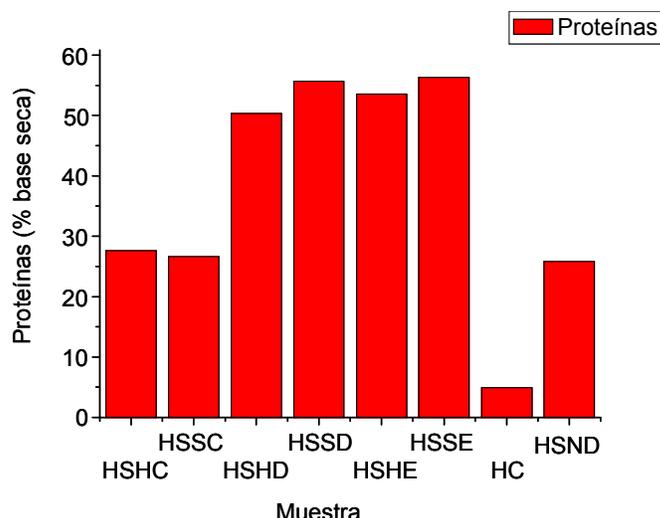
Se analizaron por separado las muestras de harinas obtenidas del proceso de extracción de aceite, descrito en 4.5, clasificadas en los siguientes grupos: harinas de semillas húmedas y secas con cáscara (HSHC y HSSC); harinas de semillas húmedas y secas sin cáscara (HSHD y HSSD), harinas de semillas húmedas y secas sin cáscara tratadas con etanol (HSHE y HSSE), cáscaras de semillas (HC) y semillas sin que haya sido extraído el aceite (HSND). En la siguiente **tabla y gráficos** se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 3. 17** – Contenido de Nitrógeno, Fósforo y Potasio, sobre base seca, en las harinas de semillas de jatropha, según los tratamientos realizados previo a la extracción de aceite.

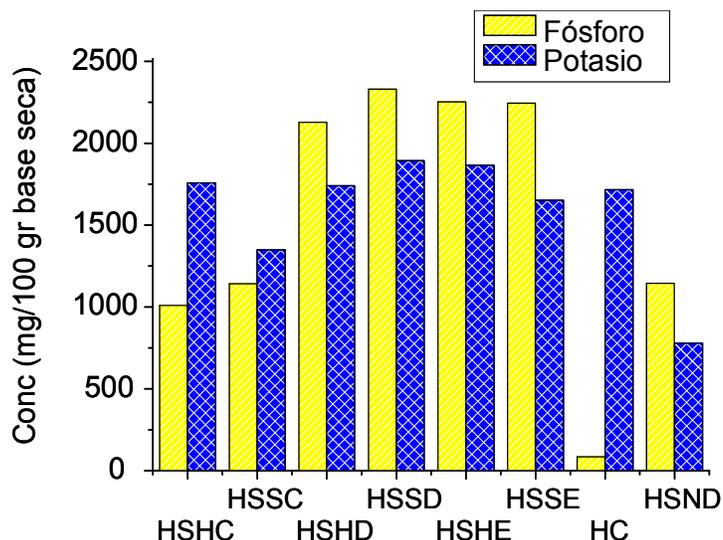
Muestra	Cenizas (%)	Nitrógeno (g/100)	Proteínas (%)	Fósforo (mg/100 g)	Conc K (mg/100g)
HSHC	9,24%	4,42	27,62	1009,95	1757,29
HSSC	8,44%	4,26	26,63	1140,95	1347,72
HSHD	11,26%	8,05	50,33	2128,23	1739,53
HSSD	11,99%	8,74	55,69	2330,40	1892,90
HSHE	12,04%	8,57	53,56	2252,19	1865,35
HSSE	11,74%	9,01	56,32	2243,16	1649,92
HC	7,05%	0,79	4,93	82,97	1715,03
HSND	5,50%	4,13	25,80	1145,19	778,82

Desvío estándar para proteínas 0,99%  
 Desvío estándar para fósforo 41,09 mg/100 g de muestra  
 Desvío estándar para potasio 18,27 mg/100 g de muestra

**Gráfico 3. 14** – Variación en el contenido de proteínas para las muestras de semillas de jatropha, según tratamiento realizado previo a la extracción de aceite



**Gráfico 3. 15** – Variación en el contenido de fósforo y potasio para las muestras de semillas de jatropha, según tratamiento realizado previo a la extracción de aceite



Según los resultados obtenidos en proteínas, se puede observar un incremento (o enriquecimiento) del orden del 100%, tanto en semillas húmedas como secas, cuando las semillas son descascaradas, previo a la extracción de aceite. Esto se confirma con el bajo valor de proteína bruta encontrados en las cáscaras (4.93%). Además, se puede observar que un pre-tratamiento con etanol (30 minutos), no modifica significativamente el contenido proteico de las harinas.

Los resultados obtenidos se asemejan a los presentados por Makar y col (17) en las harinas de semillas de jatropha descascaradas y desgrasadas obtenidas de variedades de Cabo Verde y Nigeria (56.4% y 55,7% respectivamente); y menores a los mostrados por Martínez Herrera, que reportaron valores entre 61.9 y 64.9%. Es importante destacar que Martínez Herrera y col (22) midieron el contenido de proteínas en semillas desgrasadas tratadas con etanol al 90%, siendo estos valores algo superiores (67.5 – 68.6%) al obtenido en las no tratadas.

El fósforo sólo se encuentra en la parte interna (pepa) de la semilla. Un descascarado enriquece en fósforo a las harinas, mientras que el tratamiento con etanol no modifica significativamente este parámetro. El potasio no es alterado por los tratamientos realizados. Estudios realizados por Delgado y col (34) muestran valores en harinas de jatropha de 1400 – 2090 mg/100 g y 1200 – 1600 mg/100 g para fósforo y potasio, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos en las experiencias descritas anteriormente.

Ghosh y col (35) estudiaron la aplicación de harina de Jatropha como fertilizante en campo, encontrando que el uso de 3 T harina/ha incrementa significativamente la producción,

en un 93% a 120%. Los autores evaluaron el contenido de nitrógeno (3-4.5%), fósforo (350 – 700 mg/100 g) y potasio (160 – 290 mg/100 g). Estos valores también son menores a los obtenidos en este trabajo de tesis, por lo tanto, la harina obtenida del procesamiento de las semillas podría ser utilizada en la etapa agrícola a los fines de incrementar la producción del cultivo.

#### 4.7 Componentes tóxicos de las semillas

Según lo analizado en diferentes fuentes bibliográficas (16,17,18,22,33) las semillas de *Jatropha* poseen compuestos no nutritivos y tóxicos. Estos son sintetizados y acumulados como mecanismo de defensa de la planta en forma de fitatos, lecitinas, taninos, glucósidos cianogénicos, saponinas, inhibidores de tripsina, glucósidos de pirimidina, alcaloides, inhibidores de proteasa, y los ésteres de forbol, entre otros (18).

Los ésteres de forbol son los metabolitos a los que se les atribuye la principal causa de toxicidad. Estos se encuentran presentes en las plantas de la familia de *Euphorbáceas* y *Thymeleaceas*. En base a su concentración, las plantas de *Jatropha Curcas* son clasificadas como tóxicas o no tóxicas, siendo la cuantificación de estos compuestos un punto clave para el aprovechamiento de la harina de *Jatropha Curcas* en la industria alimenticia (21). Es importante destacar que los ésteres de forbol se distribuyen en un 70 – 75% en el aceite, y el resto en las harinas (33).

En México, existen variedades de *Jatropha* cuyas harinas no posee ésteres de forbol. Esto es debido a las condiciones de clima y suelo (18). Makar y col (16) realizaron un análisis sobre 18 variedades de *Jatropha* en diferentes partes del mundo. En la siguiente **tabla** se muestran resultados de concentración de ésteres de forbol en harina de *Jatropha Curcas* obtenidos por los autores citados.

**Tabla 3. 18** – Contenido de ésteres de forbol en muestras de harinas obtenidas de semillas de *Jatropha Curcas* de diversa procedencia.

Autor	Lugar procedencia cultivo	Cont. Ésteres de forbol (mg/g)
Makar (1997) (83)	Kenya	3,32
Makar (1997)	Senegal	2,27
Makar (1997)	India	1,1
Makar (1997)	México (Papantla)	N/D
Makar (1998) (17)	Nicaragua	2,17
Martinez (2006) (22)	México (Castillo de Teayo)	N/D

Martinez (2006)	México (Papantla)	N/D
Martinez (2006)	México (Coatzacoalcos)	3,85
Martinez (2006)	México (Yuapetec)	N/D
Bermejo (2008) (35)	México (Puebla)	0,018 - 0,035
Bermejo (2008)	México (Sinaloa)	0,132

Según lo notado en la introducción de este capítulo, las operaciones necesarias para detoxificar tanto las harinas como el aceite no acarrear dificultades en cuanto al uso de sustancias tóxicas y tampoco operaciones costosas. Por lo tanto, es factible realizar la eliminación de compuestos tóxicos, principalmente en las harinas.

En este trabajo no se trabajó en la medición de ésteres de forbol. Dicha cuantificación queda planteada para una siguiente etapa de investigación. No obstante, se supone que las semillas provenientes de Yuto poseen estos compuestos debido a su origen.

## 5 CONCLUSIONES

Durante el presente capítulo se evaluaron las características del aceite extraído de semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de la EEA INTA en Yuto, a los fines de poder verificar la cantidad y las características del mismo.

El contenido de aceite representa entre el 28.15 y 32.32 % en peso de las semillas, sin encontrar diferencias estadísticamente significativamente entre cosechas. Sólo en la primera muestra de semillas húmedas el contenido de aceite fue menor (25.75%), siendo este resultado dispar al resto de las muestras.

Las semillas presentan entre un 56.1 y 61.3% en peso de almendra (parte interna de la semilla). Las cáscaras no poseen aceite, pudiendo de esta forma ser descartadas previo al proceso de extracción a los fines de optimizar el mismo. Cuando se realiza el descascarado, el contenido de aceite por peso de masa procesada aumenta significativamente a valores del 39.8 a 52.5 %.

Algunos parámetros de calidad analizados presentan variación entre muestras según período de cosecha. El contenido de ácidos grasos libres encontrado en la segunda muestra fue mayor a las anteriores, variando éste en función del estado de maduración (seca o húmeda). El índice de yodo aumenta con el período de cosecha (de 97.3 en la muestra de abril a 111.7 en la muestra de septiembre). Respecto a la composición de ácidos grasos, se pudo observar una leve variación entre el aceite obtenido de semillas de segunda y tercera cosecha, teniendo mayor contenido de ácido linoleico en esta última (tercera cosecha). Este comportamiento explica la variación en el índice de yodo y la viscosidad de los aceites analizados, y la influencia del clima (temperatura y precipitaciones) sobre el cultivo.

También se encontraron diferencias en la calidad del aceite según las operaciones realizadas previas a la extracción. Además del descascarado, el secado a estufa a 100° C durante 5 horas elimina el agua presente en las semillas, reduce el contenido de fósforo y ácidos grasos libres (en aceite), y aumenta el contenido de aceite extraído. Triturar las semillas previo a la operación de secado reduce el tiempo de esta operación a 3 horas.

Otra alternativa de acondicionamiento es el tratamiento de las semillas con etanol. Según los resultados obtenidos, se reduce el contenido de ácidos grasos libres. Además, el etanol tiene afinidad con el fósforo. Para reducir el contenido de este elemento en el aceite, no debe quedar remanente de etanol en las semillas en la posterior extracción con hexano, ya que podrían quedar compuestos fosforados que alteren la calidad del mismo.

Las harinas provenientes de semillas descascaradas, luego de realizar la extracción del aceite, poseen mayor contenido de proteínas a aquellas que provienen de semillas completas (de 50 a 55% en peso para semillas descascaradas comparado con 26.6 a 27.6% en peso para semillas completas). Por lo tanto, las cáscaras no aportan valor proteico a las harinas, debiendo ser eliminadas y utilizadas para otro fin, como por ejemplo alimentación a caldera debido al bajo contenido de cenizas, o fertilizante orgánico por el contenido de potasio que presentan. No se analizó el contenido de ésteres de forbol en semillas y harinas, aunque es de esperar que estén presentes en las mismas.

Las etapas planteadas en un proceso de extracción de aceite son las siguientes: despulpado del fruto, descascarado de semillas (mediante trituración y separación física), secado, triturado fino y extracción. Según las características actuales del cultivo, la opción viable en la actualidad es la extracción por prensa en frío, teniendo como alternativa la extracción por solvente en proceso batch para una siguiente etapa.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. AOCS (2001). AOCS official method Aa 4–38 reapproved 1997 revised 2001: oil. In Official Methods and Recommended Practices of the AOCS (5th ed.). American Oil Chemists' Society Press, Champaign, IL.
2. GÜBITZ G., MITTELBACH M., TRABI M. "Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L." *Bioresource Technology* 67 (1999): p 73-82
3. KUMAR A., SHARMA S. "An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (*Jatropha curcas* L.): A review" *Industrial Crops and Products* 28 (2008): p 1-10.
4. OLIVEIRA J., LEITE P., SOUZA L. y otros "Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel" *Biomass and bioenergy* 33 (2009): p 449-453
5. ACHTEN W., VERCHOT L y otros "Jatropha biodiesel production and use" *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008): p 1063-1084.
6. AKBAR E., YAAKOB Z., KAMARUDIN S. "Characteristics and composition of *Jatropha Curcas* oil seed from Malaysia and its potential as biodiesel feedstock" *European Journal of Scientific Research* 29 (3) (2009): p 396-403
7. SIRISOMBOON P., KITCHAIYA P. "Physical properties of *Jatropha curcas* L. kernels after heat treatments". *Biosystems Engineering*, 102, (2008): p 244–250.
8. SIRISOMBOON P., KITCHAIYA P., PHOLPHO T., MAHUTTANYAVANITCH W., "Physical and mechanical properties of *Jatropha curcas* L. fruits, nuts and kernels". *Biosystems Engineering*, 97, (2007): p 201–207.
9. SOTOLONGO J., GARCÍA A., MONTES DE OCA S. y otros "Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *jatropha curcas* l en las condiciones edafo-climáticas de la Región semiárida de la provincia de Guantánamo" *Revista Tecnología Química*, Universidad de Oriente, Cuba. 27(2) (2007): p 76-82.
10. FACT FOUNDATION. "Jatropha handbook". Eindhoven: FACT Foundation (2006) Disponible en [http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Rijssenbeek\\_Jatropha\\_Handbook.pdf](http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Rijssenbeek_Jatropha_Handbook.pdf)
11. BEERENS P. "Screw-pressing of *Jatropha* seeds for fueling purposes in less developed countries". MSc dissertation, Eindhoven University of Technology, 2007.
12. SHAH S., SHARMA A., GUPTA M. N. "Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction" *Bioresource Technology* 96 (2005): p.121–123.
13. SWERN D. "Baileys Industrial Oil and Fats Products" Cuarta Edición. New York: Wiley - Interscience editorial, 1982. 2 vol.
14. ARAVENA L. "Caracterización y refinación de aceite crudo de palma aceitera (*Elaeis guineensis*)" En *Universidad Nacional Agraria de Perú: Anales Científicos* Vol 30 (1990): 89-99 p
15. GUNSTONE F. "Vegetable oils in food technology: composition, properties and uses" Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido (2002).
16. MAKKAR H.P.S., BECKER K., SPORER F., WINK M. "Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha Curcas*" *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45 (1997): p 3152-3157.
17. MAKKAR H.P.S., ADERIBIGBE A.O., BECKER K. "Comparative evaluation of non-toxic varieties of *Jatropha Curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors" *Food Chemistry* 62 (2) (1998): P 207-215.

18. BERMEJO M.E., CHEL L.A., LOZANO S.E. y otros “Cuantificación de los ésteres de forbol en semillas de *Jatropha Curcas* L. silvestres cultivadas en México” En: Congreso Nacional de Bioquímica (27, 2008, Mérida, Yucatán, México). Trabajos, Mérida, Yucatán, Sociedad Mexicana de Bioquímica, 2008: s/p
19. GOEL G., MAKKAR H., FRANCIS G., BECKER K. “Phorbol Esters: Structure, Biological Activity, and Toxicity in Animals” *International Journal of Toxicology* N° 26 (2007): p 279–288.
20. RAKSHIT K., DARUKESHWARA J., RATHINA RAJ K., NARASIMHAMURTHY K., SAIBABA P., BHAGYA S. “Toxicity studies of detoxified *Jatropha* meal (*Jatropha curcas*) in rats” *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008): p 3621–3625
21. HAAS W., MITTELBACH M., “Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L.” *Industrial Crops and Products* 12 (2000): p 111-118.
22. MARTINEZ HERRERA J., SIDDHURAJU P., FRANCIS G., DAVILA G., BECKER K. “Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico” *Food Chemistry* 96 (2006): p 80–89
23. HENNING R.K. “The *Jatropha* system” <http://www.jatropha.de>; 2008 [En línea]. Consultado en abril de 2010
24. HELLER J. “Physic nut, *Jatropha curcas* Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops”. *International Plant Genetic Resources Institute* (IPGRI), (1996): 66 p.
25. FOIDL N., FOIDL G., SANCHEZ M., y otros “*Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology* 58 (1996): p 77–82.
26. LU H., LIU Y., ZHOU H., YANG Y., CHEN M., LIANG B. “Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil” *Computers and Chemical Engineering* 33 (2009): p 1091–1096
27. TIWARI K.A., KUMAR A., RAHEMAN H. “Biodiesel production from *Jatropha* oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process” *Biomass and Bioenergy* 31 (2007): p 569-575
28. KYWE T., OO M., “Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas*) in Pilot Plant” *Proceedings of world academy of science, engineering and technology* Vol 38 (2009): p 481-487.
29. ADEBOWALE K.O., ADEDIRE C.O. “Chemical composition and insecticidal properties of the underutilized *Jatropha curcas* seed oil” *African Journal of Biotechnology*, Vol. 5, N° 10, (2006): p 901-906
30. PRAMANIK K. “Properties and use of *Jatropha Curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine” *Renewable Energy* 28 (2003): p 239-248
31. PEARSON D. “Técnicas de laboratorio para el análisis de alimentos” Primera Edición. Zaragoza: Editorial Acribia, 1976. 331 p.
32. SALIMON J., ABDULLAH R. “Physicochemical Properties of Malaysian *Jatropha curcas* Seed Oil” *Sains Malaysiana* 37(4) (2008): p 379-382.
33. MAKKAR H. FRANCIS G. BECKER K. “Protein concentrate from *Jatropha curcas* screw-pressed seed cake and toxic and antinutritional factors in protein concentrate” *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88 (2008): p1542–1548
34. DELGADO MONTOYA J.L., PARADO TEJEDA E. “Potential multipurpose agroforestry crops identified for the Mexican Tropics” p 166-173. En *New Crops for Food and Industry* (G.E. Wickens, N. Haq and P. Day, eds.). Chapman y Hall, London (1989).

35. GHOSH A., PATOLIA J.S., CHAUDHARY D.R, CHIKARA J., RAO S.N., KUMAR D. “*Response of Jatropha Curcas under different spacing to Jatropha de-oiled cake*” In: FACT seminar of *Jatropha Curcas L. agronomy and genetics*, Wageningen, Holanda, Marzo 26-28. Wageningen: FACT Foundation; 2007 Article N° 8.
36. ADRIANS T. “Suitability of solvent extraction for *jatropha curcas*”. Eindhoven: FACT Foundation 9, (2006), Disponible en [www.fact-foundation.com/.../FACT \(2006\) - Suitability of solvent extraction for \*jatropha curcas\*](http://www.fact-foundation.com/.../FACT%20(2006)%20-%20Suitability%20of%20solvent%20extraction%20for%20jatropha%20curcas)



# CAPÍTULO 4

## *PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON ACEITE DE JATROPHA CURCAS*



# **Capítulo 4**

## ***Producción de biodiesel con aceite de Jatropha***

### **1 INTRODUCCIÓN**

Dependiendo de la pureza del aceite, se deberán realizar diferentes etapas previas a la transesterificación, de forma de acondicionar la materia prima para evitar problemas durante el proceso y obtener un producto que cumpla con los estándares de calidad establecidos. El principal parámetro a modificar es el contenido de ácidos grasos libres (% AG).

Para poder realizar la transesterificación, Van Gerpen (1) recomienda que el % AG debe ser inferior al 5%, mientras que Knothe (2) establece que no debe superar el 2%. De todas formas, este límite depende del tipo de tecnología que se aplica en el proceso de producción de biodiesel. En grandes plantas continuas, la acidez de la materia prima se especifica en menos de 0,1%. En pequeñas plantas discontinuas, los valores de 3 o 4 % son perfectamente admisibles, y puede producirse el biodiesel cumpliendo todos los estándares de calidad.

Considerando la variabilidad en el % AG encontrada en el aceite de *Jatropha curcas*, se proponen dos alternativas para acondicionar el aceite:

- esterificación ácida en catálisis homogénea
- neutralización con fase glicerina obtenida del proceso.

La esterificación es la reacción de los ácidos grasos presentes en el aceite con alcohol (metanol o etanol) generando como productos ésteres y agua. Esta es controlada principalmente por el equilibrio, debido a que la formación de agua limita el avance de la misma (3). Se utilizan como catalizadores ácidos fuertes, siendo el ácido sulfúrico, fluorhídrico y p-tolueno sulfónico los más frecuentes. También existen experiencias en catálisis heterogénea y resinas de intercambio iónico (4).

El neutralizado con álcalis es la operación mas frecuentemente utilizada en la industria aceitera para eliminar los ácidos grasos libres. Se requiere de maquinaria específica

(centrífuga) y de alto consumo de energía para realizar esta operación, siendo económicamente inviable a pequeña escala (5).

La neutralización con fase glicerina surge como alternativa al neutralizado convencional, ya que además de disminuir el contenido de ácidos grasos en el aceite (son transformados a jabones y se concentran en la glicerina), permite aprovechar el catalizador remanente en esta fase luego de la transesterificación. A diferencia del neutralizado con álcalis, la separación de fases se produce por decantación, evitando el uso de centrifugas. No se encontraron referencias bibliográficas sobre el tema, pero es de conocimiento que esta operación se realiza en la industria del biodiesel.

El proceso de transesterificación se realiza a través de una reacción catalítica homogénea. Según lo estudiado por diversos autores, el metóxido de sodio y potasio tienen mejor efectividad como catalizador frente a los respectivos hidróxidos (6,11,8). Estos son los catalizadores más utilizados en la industria nacional de biodiesel, a pesar de tener un costo superior a los hidróxidos respectivos. En el trabajo experimental se realizaron pruebas con metóxido de sodio y potasio a los fines de definir el mejor catalizador para la reacción.

Las etapas de purificación tienen como principal objetivo eliminar jabones, restos de catalizador, metanol, agua y otras impurezas presentes en la fase biodiesel después de realizar la transesterificación (9). En laboratorio, estas etapas se realizan mediante lavados con agua y agua acidulada, y posterior secado con burbujeo de nitrógeno. En una escala superior, se pueden adoptar otros métodos, como resinas de intercambio iónico, donde a diferencia de los lavados con líquidos, no se generan efluentes (2).

Existen parámetros de calidad del biodiesel que dependen principalmente de la materia prima utilizada, entre ellos: índice de yodo, propiedades en frío, estabilidad a la oxidación, densidad, viscosidad, número de cetanos, flash point y poder calorífico (10). Estos parámetros fueron medidos en laboratorio, a los fines de comparar con las normas de referencia y la bibliografía citada. Los parámetros de proceso (contenido de metanol, agua, jabones, contaminación total, glicerina libre) deberán ser medidos cuando se realice la producción en una escala mayor.

El **objetivo** de este capítulo es estudiar los pre-tratamientos y la reacción de transesterificación, utilizando como materia prima el aceite de *Jatropha Curcas* obtenido durante las experiencias de extracción, de forma de poder establecer el proceso de producción que permita optimizar el uso de esta materia prima y obtener un producto que cumpla con los estándares de calidad.

## 2 EXPERIMENTAL

Las reacciones de esterificación, transesterificación y el neutralizado con glicerina fueron llevadas a cabo en los equipos descritos en el capítulo 2 (punto 5). Se utilizaron balones de 250 y 500 ml, introduciéndolos en baño termostatzado a los fines de poder controlar la temperatura de reacción.

Los cálculos para los agregados de reactivos y catalizador en la reacción de transesterificación se realizaron en base al contenido de ácidos grasos libres existentes en la materia prima ingresante a la reacción. Se utilizó metanol como alcohol y solución de metóxido de sodio y potasio en metanol como catalizadores. El proceso de purificación fue llevado a cabo mediante lavados con ácidos y agua, finalizando con un secado con burbujeo de nitrógeno.

Los principales parámetros analizados durante el desarrollo de la neutralización, esterificación y transesterificación fueron contenidos de ácidos grasos libres y agua, según lo detallado en capítulo 2 (4.2 y 4.5). También se analizó el balance de masas para cada proceso.

Para evaluar los tipos de catalizadores a utilizar, se llevó adelante un balance de moles cuantificando el contenido de jabones, luego de la transesterificación y separación, en las fases glicerina y biodiesel.

Las propiedades analizadas en el producto final fueron: Fósforo (ppm), Acidez (%AG), Rendimiento (% p/p), Densidad aparente ( $\text{g/cm}^3$ ), Viscosidad (cp), Estabilidad a la oxidación (hs), Punto niebla ( $^{\circ}\text{C}$ ), Punto escurrimiento ( $^{\circ}\text{C}$ ), Índice de Yodo (gr Yodo/100 grs muestra), Cenizas (% p/p), Carbón Conradson (% p/p), Contenido Ésteres (% p/p) y Glicerina Total (%). Notar que todos estos análisis se llevaron a cabo según las normas de referencia mencionadas en el capítulo 2.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Operaciones de acondicionado

Sólo se realizaron operaciones de acondicionamiento en aquellas muestras cuyo contenido de ácidos grasos libres fue superior al 5%. Se puede observar en la **tabla 4.1** aquellas muestras utilizadas durante el desarrollo de dichas experiencias.

**Tabla 4. 1** – Muestras de aceite utilizadas en las operaciones de acondicionado.

Muestra	% AG
Aceite Jatropha Paraguay (AJP)	8.9
Aceite Jatropha húmedas segunda muestra (2M-SH)	5.54
Aceite Jatropha secas segunda muestra (2M-SS)	12,17

A continuación se muestran los resultados obtenidos para los aceites en la esterificación de ácidos grasos y la neutralización con glicerina

### 3.1.1 Esterificación de ácidos grasos libres

El objetivo en estas experiencias fue desarrollar el proceso de esterificación, ajustando la cantidad necesaria de alcohol y catalizador para llegar a valores de ácidos grasos que permitan realizar la reacción de transesterificación. Se utilizaron para las mismas Aceite Jatropha Paraguay (AJP 1744) y Aceite Jatropha secas segunda muestra (JCS2 1792).

En todas las experiencias se utilizó metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) como reactivo y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como catalizador. Se adopta como temperatura de reacción  $65^\circ\text{C}$ , que según la experiencia del grupo de trabajo y datos de bibliografía es el óptimo para realizar la esterificación con metanol a presión atmosférica (3).

Para el caso del aceite Paraguay (1744), se realizaron tratamientos con diferentes proporciones de metanol (% v/v metanol/aceite) y catalizador (% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /mezcla). Los resultados obtenidos se muestran en la **tabla 4.2**.

**Tabla 4. 2** – Esterificación Ácidos grasos con diferente % v/v alcohol

Nº Exp.	% AG Inicial	% v/v <sub>aceite</sub> Metanol	% v/v <sub>mezcla</sub> $\text{H}_2\text{SO}_4$	% AG Final
1	8,9	30%	0,25%	0,4
2	8,9	20%	0,25%	1,5
3	8,9	20%	1%	0,6

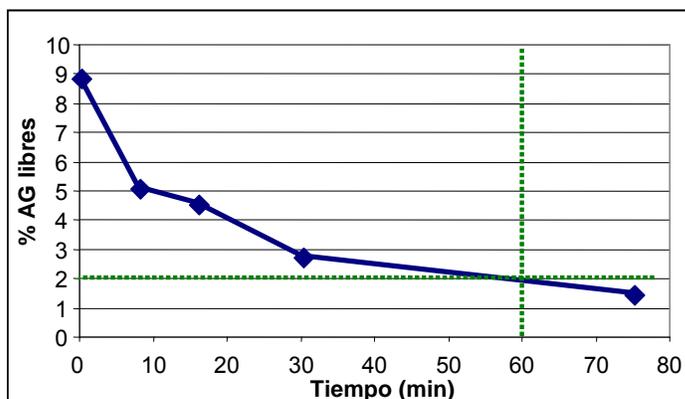
Condiciones: 75 minutos,  $65^\circ\text{C}$ . Aceite AJP.

A los fines de optimizar el proceso, y considerando que con un contenido menor al 2% de acidez se puede realizar la transesterificación, se adoptan los datos referentes a la experiencia 2 como parámetros, es decir, utilizando 20% en volumen de metanol respecto del aceite, y 0,25% en volumen de ácido sulfúrico. Con estos parámetros se evalúa la variación de la acidez

en función del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en el **gráfico 4.1**. Puede observarse que a los 60 minutos de reacción se alcanza un valor de acidez menor a 2, que es el valor requerido para poder realizar la etapa siguiente.

Si se requiere un menor valor de % AG, puede llevarse a cabo la reacción usando las proporciones de las experiencias 1 y 3.

**Gráfico 4. 1** – Disminución del % AG en función del tiempo en aceite de Jatropha Curcas



Condiciones: 20% v/v metanol; 0,25% v/v<sub>mezcla</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 65° C

La muestra de aceite obtenido de semillas secas (JCS2) presentó un mayor contenido de ácidos grasos que la muestra de aceite obtenido de Paraguay (JCP). Esta muestra de mayor acidez (JCS2) fue usada en experiencias de esterificación variando las proporciones de reactivos y catalizador, de manera de lograr un menor contenido de ácidos grasos finales. En una primera experiencia, se utilizaron las mismas proporciones que en el caso del aceite proveniente de Paraguay (JCP), mientras que en la segunda se duplicó el contenido de alcohol y cuadruplicó el catalizador, según lo establecido por Tiwari y col (26), quienes con 1.43% v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0.28 v/v metanol a 60° C, llegaron a valores de acidez menor a 1%. En la **tabla 4.3** se muestran los resultados obtenidos:

**Tabla 4. 3** – Esterificación Ácidos grasos variando % v/v alcohol y catalizador

Nº Exp.	% AG Inicial	% v/v <sub>aceite</sub> Metanol	% v/v <sub>mezcla</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% AG Final
1	12,35	20%	0,25%	4,81
2	12,35	40%	1,00%	2,18

Condiciones: 60 minutos, 65° C. Aceite JCS2.

Se puede observar que para un mayor contenido de % AG con las dosificaciones usadas en la experiencia 1 no se llega valores de acidez para realizar la transesterificación. Por otro lado, en la segunda experiencia, aumentando tanto la proporción de alcohol como la de catalizador se alcanza un valor cercano a 2. Una alternativa para lograr disminuir la acidez, es realizar dos etapas de esterificación con 20% v/v de metanol. Esta estrategia de proceso resulta más eficiente que una sola etapa con 40% de alcohol dado que al final de la primera etapa se separan productos y por lo tanto se elimina agua del sistema, que es un factor de relevancia para desplazar el equilibrio de la reacción química hacia los productos.

Los resultados obtenidos son comparables con los reportados en otros trabajos, como los de Tiwari y col (12), Berchams y col (13) y Lu y col (11). En la **tabla 4.4** se resumen los parámetros obtenidos por dichos autores.

**Tabla 4. 4** Parámetros de referencia para la esterificación, según diferentes autores

Autor	Condiciones de reacción	% AG Inicial	% v/v <sub>aceite</sub> Metanol	% v/v <sub>mezcla</sub> H2SO4	% AG Final
Tiwari	88 minutos a 60° C	14	28	1.1	< 1
Berchams	60 minutos a 50° C	15	67	0,28	< 1
Lu	120 minutos a 70° C	7	13,5	0,42	< 0,5

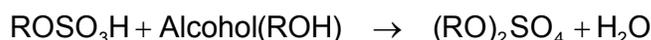
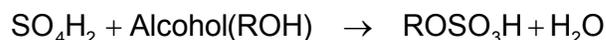
Respecto a las dosificaciones usadas por Lu y col (26), se observa que para un contenido de ácidos grasos similar al de la muestra de aceite AJP 1744, se puede disminuir el contenido de alcohol y aumentar el catalizador para llegar a valores de % AG menores al 2%. Si bien Lu y col alcanzan un valor de acidez inferior a 0,5%, con el diseño de proceso mostrado en la **Tabla 4.2**, Exp. 2, se está llevando adelante la esterificación con menor consumo de catalizador y menor temperatura. Este último parámetro representa además una menor presión de trabajo.

Las relaciones de reactivos y catalizador usados por Tiwari y col (26) surgen de obtener un modelo computacional estadístico con datos experimentales. Comparando estos resultados con los obtenidos en Exp 2 mostrados en la **Tabla 4.3**, se puede ver que Tiwari reporta una mejor conversión a pesar de utilizar menor proporción de alcohol, llegando a una acidez menor a 1, mientras que el resultado obtenido con el aceite de semillas secas JCS2 fue 2.18 %. Es probable que la diferencia se deba a una diferencia en el contenido de agua inicial del sistema.

Berchams y col (13), estudian la optimización del contenido de alcohol para obtener un nivel final de acidez determinado. Si bien los autores llegan a valores óptimos de %AG, éstos pueden ser alcanzados con una menor cantidad de alcohol que la utilizada en dicho trabajo, según lo mostrado por otros autores y por las experiencias anteriormente desarrolladas. La

optimización de la cantidad de metanol tiene implicancia en el desarrollo de proceso, en las etapas de recuperación de alcohol.

Un factor que debe tenerse en cuenta en el diseño de los procesos de esterificación, es que en adición a las reacciones que involucran los ácidos grasos, se producen otras reacciones como la hidrólisis de los triglicéridos, la transesterificación en catálisis ácida y la formación del metil sulfato cuando reacciona el metanol con el ácido sulfúrico, tal como se muestra en el siguiente **esquema reaccionante**.



Dependiendo de cómo se realiza la experiencia y el contacto de los distintos componentes del sistema, el consumo de catalizador será diferente, y por tanto los resultados cinéticos también lo serán (14).

### 3.1.2 Neutralización con Glicerina

La corriente de glicerina que proviene del proceso de producción de biodiesel contiene la mayor parte del catalizador y del metanol remanentes al final de la reacción de transesterificación. En algunos procesos, como la tecnología Lurgi, la glicerina se recicla del segundo reactor al primero, de manera de optimizar el uso del metóxido de sodio, empleándolo como agente neutralizante de los ácidos grasos libres del aceite que se alimentará al proceso de transesterificación. La glicerina puede actuar además como agente deshidratante de la fase aceite, dada su característica de hidrofiliidad.

En esta sección se desarrollan una serie de experiencias cuyo objetivo es probar los efectos descritos de la fase glicerina sobre el aceite. Para ello, se utilizaron las muestras de aceites provenientes de Paraguay (muestra AJP 1744) y el obtenido de las semillas húmedas (muestra AJ2H 1792).

El neutralizado con glicerina a escala laboratorio se realizó a  $60^\circ \text{C} \pm 5^\circ \text{C}$  con agitación turbulenta y posterior separación de fases por decantación. Esta fase glicerina posee las características típicas de una fase proveniente de la reacción de transesterificación (15-20% metanol; 3-5% de catalizador; 3-5% jabones; 60-70% glicerina; 5-10% material orgánico no glicerol)

Se determinó el porcentaje en masa de cada fase y el contenido de jabones, ácidos grasos y agua. En la fase glicerina también se analizó el contenido de catalizador, expresado como moles de metóxido de sodio.

En la **tabla 4.5** se presentan resultados de diferentes experiencias, mostrando los balances de ácidos grasos, de agua y de masa total en la neutralización del aceite de Paraguay (muestra AJP 1744) y del aceite obtenido a partir de semillas húmedas (muestras JCH2).

**Tabla 4.5** – Resultados de experiencias de neutralización de AJP 1744 con glicerina<sup>11</sup>

Nº <sub>Exp</sub>	INICIAL							
	Aceite			K(OH) 50%	Glicerina			
	Masa (g <sub>0</sub> )	Acidez (%)	Agua (ppm)	Masa (g)	Masa (g <sub>clíc/g<sub>aceite0</sub></sub> )	Jabones (g/kg)	Catalizador (mol/g <sub>GLIC</sub> )	Agua (ppm)
1 JCP	200	9.02	992.18	5.8	0.211	59.71	3.53x10 <sup>-4</sup>	4388.2
2 <sup>2</sup> JCP	110	9.02	992.18	3.5	0.191	196.43	2.15 x10 <sup>-4</sup>	4208.0
3 JCH2	100	5.54	199.24	0.5	0.189	53.18	7.34 x10 <sup>-4</sup>	

<sup>2</sup> Se agregaron además 17.5 g de metanol, con 0,2% de agua, lo que equivale a 0.035 g.

Nº <sub>Exp</sub>	FINAL					
	Fase Aceite			Fase Glicerina		
	Masa (g <sub>f/g<sub>0</sub></sub> )	Acidez (%)	Agua (ppm)	Masa (g <sub>clíc/g<sub>aceite0</sub></sub> )	Jabones (g/kg)	Agua (ppm)
1 JCP	0.80	0.97	697.54	0.414	196.43	42080
2 JCP	0.945	1.39	3595.7	0.436	192.06	66900
3 JCH2	0.99	2.52		0.147	194.63	

En algunos casos, dada la alta acidez del aceite a neutralizar, y el nivel limitado de concentración de metóxido de sodio en la fase glicerina, se debe agregar hidróxido de potasio a esta fase de manera de lograr reducir la acidez del aceite a los valores deseados.

En las experiencias 1, 2 y 3 se verifica una disminución del contenido de ácidos grasos libres en el aceite y un aumento en la concentración de jabones en la fase glicerina. Estos jabones provienen de la neutralización de los ácidos grasos del aceite, ya sea por el catalizador como por el KOH agregado.

Solo en el caso de la experiencia 2, no pudo verificarse un aumento de la concentración de jabones en fase glicerina, pero si un aumento en la cantidad total. Notar que la cantidad de glicerina de partida representó un 19,1% respecto del aceite, y al final, como consecuencia de la adición de alcohol, esta fase representó un 43,6%, por lo que si bien la concentración de jabones casi no varió, la cantidad total prácticamente se duplicó.

En la experiencia 1, se produjo un aumento en el contenido de agua de la fase glicerina, y una disminución en la fase aceite, lo que esta de acuerdo con la propiedad deshidratante de la

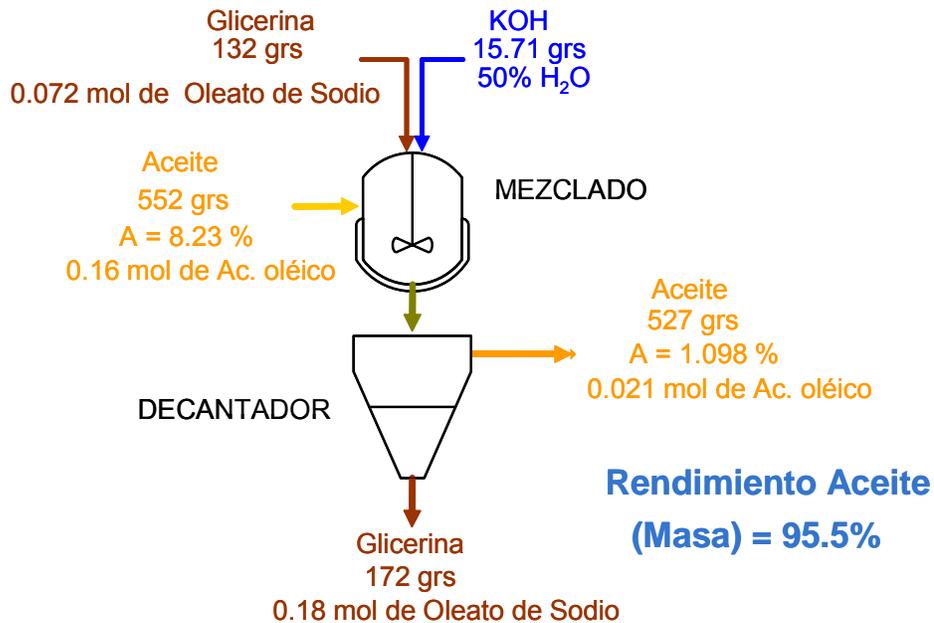
<sup>11</sup> Las relaciones de las masas se encuentran en función de la cantidad inicial de aceite utilizado para cada experiencia

glicerina. En cambio, en la segunda experiencia, debido a un problema en la separación de fases, se adicionó metanol al sistema para favorecer la misma. Esto condujo a que el efecto solvente del alcohol aumentara la cantidad de agua en la fase aceite, sustancia indeseable para la transesterificación.

Una de las posibles causas que provocan diferencias en los resultados entre la experiencia 1 y 2 es el contenido de jabones, ya que la glicerina de la experiencia 2 presenta una concentración de 196,43 g/kg mientras que la primera 59,71 g/kg. Esto indicaría que la fase glicerina que se adiciona al aceite para su neutralización no debe contener agentes emulsionantes en cantidades significativas, y por tanto el proceso debe diseñarse cuidadosamente a fin de evitar estos inconvenientes operativos.

A continuación se muestra el balance de masa del proceso de neutralización de aceite con glicerina alcalina. Se muestran los valores correspondientes a las cantidades de jabones y ácidos grasos.

**Figura 4. 1 – Balance de moles en la neutralización de aceite con glicerina**



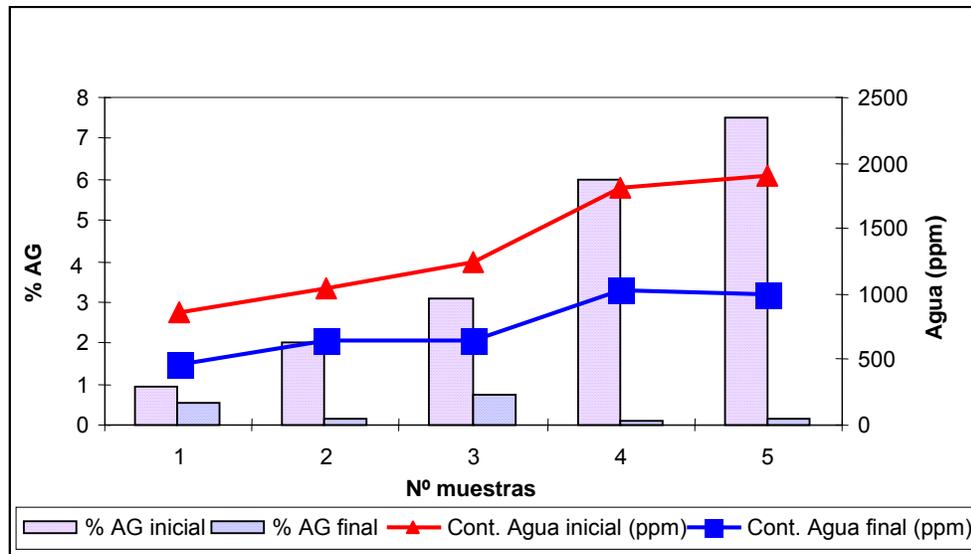
Se puede observar que el contenido de jabones en la fase glicerina aumenta de 0,072 moles a 0,18 moles, mientras que la cantidad de ácidos grasos en el aceite bajó de 0,16 a 0,021 moles. En el balance general, la suma de los moles de ácidos grasos y oleatos iniciales es levemente superior a los moles finales, lo que estaría indicando que parte del aceite reacciona con el alcohol y catalizador presente en la glicerina.

Para comprobar el carácter deshidratante de la glicerina, se realizaron experiencias adicionales con 5 muestras de aceite con distinto contenido de % AG y agua. Se utilizó una misma muestra de glicerina con características conocidas (50-60% GT, 15-20% Metanol, 6-15% de jabones y catalizador, 2-3% agua, 5-10% MONG) y una cantidad estequiométrica de KOH al 50% para lograr llegar a una acidez menor a 2%. En la **tabla 4.6** se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 4. 6** - Variación del contenido de agua y ácidos grasos en la fase aceite para el proceso de neutralización con glicerina

Nº <sub>Exp</sub>	CONDICIONES	Agua		Ácidos Grasos	
		Inicial (ppm)	Final (ppm)	Inicial (%AG)	Final (%AG)
1	100 g Aceite + 30 g Glicerina	853,52	459,71	0,93	0,52
2	100 g Aceite+30 g Glicerina+0,44 ml KOH 50%	1047,06	642,4	1,99	0,15
3	100 g Aceite+30 g Glicerina+0,88 ml KOH 50%	1244,26	640,6	3,1	0,73
4	100 g Aceite+30 g Glicerina+2 ml KOH 50%	1815,11	1030,83	6	0,1
5	100 g Aceite+30 g Glicerina+2,63ml KOH 50%	1908,35	989,53	7,5	0,13

**Gráfico 4.2** - Variación del contenido de % AG y agua para distintas muestras de aceite



Con esta experiencia se comprueba el carácter neutralizante y deshidratante de la glicerina en el aceite: la acidez disminuye de un 7,5% de % AG a valores menores a 1%; mientras que el contenido de agua cae entre un 38,6% y 48,5% respecto al inicial.

Es importante destacar que al aumentar la acidez inicial en las muestras, se pudo observar una mayor dificultad en la separación de fases, y una disminución en masa de aceite, es decir,

pérdida de rendimiento. Estos resultados coinciden en este sentido con lo mostrado en la **tabla 4.5**. Por este motivo, este proceso está limitado a tratar aceites con valores de acidez de hasta el 8%.

## **3.2 Transesterificación**

### **3.2.1 Condiciones de reacción**

Existen diversas experiencias en producción de biodiesel a escala laboratorio utilizando aceite de *Jatropha Curcas*. Chitra y col (16) mediante pruebas a escala laboratorio, con reactores de 1 litro de capacidad y 200 gramos de aceite a presión atmosférica; encontró que con el 20% v/v de metanol, 1% p/p de catalizador (NaOH), a 60° C y durante 90 minutos; se obtiene una conversión de aceite a ésteres del 98%, midiendo este resultado por cromatografía gaseosa.

Berchams y col (13), realizando sus experiencias a una escala menor con tubos de 15 cm<sup>3</sup> en baño termostatzado y agitación magnética, encontraron una producción de ésteres del 90%, aumentando la proporción de metanol (27% v/v) y catalizador (1,4% p/p) respecto a Chitra y col, a igual temperatura y tiempo que estos autores.

Tapanes y col (17) trabajaron con una reacción a menor temperatura y tiempo (60 minutos y 45° C) pero aumentando la cantidad de alcohol (relación 9:1 molar) para llegar a obtener una conversión a ésteres del 97% respecto al aceite inicial. Estas experiencias fueron realizadas con 100 gramos de aceite refinado, blanqueado y desodorizado de *Jatropha Curcas* proveniente de Cuba.

Kiwe y col (18) obtienen rendimientos del 76% en biodiesel respecto a la masa inicial de aceite crudo de *jatropha* con acidez del 22,6% (realizando previo neutralizado con sustancia alcalina) con las mismas condiciones de reacción utilizadas por Chitra y col (16).

Lu y col (11), utilizando 1.3% p/p de KOH como catalizador, propusieron reaccionar aceite de *jatropha* a 64° C durante 90 minutos con la relación molar 6:1 en metanol. La materia prima con la que se llevó a cabo estas experiencias fue aceite de *Jatropha* filtrado, en un reactor de 250 ml. a presión atmosférica. Los rendimientos obtenidos fueron superiores al 98% en conversión a biodiesel.

Es de conocimiento que las condiciones óptimas de reacción de transesterificación se producen utilizando un exceso de metanol (6:1 mol), metóxidos como catalizador, a 65° C con buena agitación (6,10,11). Teniendo en cuenta estos datos y considerando lo expuesto en

párrafos anteriores, se adoptan las siguientes condiciones para la reacción de transesterificación:

- Alcohol utilizado: metanol, por su mayor uso y bajo precio frente al etanol en Argentina
- Relación molar alcohol aceite: 6:1
- Catalizador: metóxidos de sodio y potasio.
- Temperatura de reacción: 65° C
- Agitación: turbulenta con Reynolds > 12000
- Tiempo de reacción: 90 minutos para asegurarse de completar conversión
- Equipo: Según lo mencionado en el punto 5 del capítulo 2.

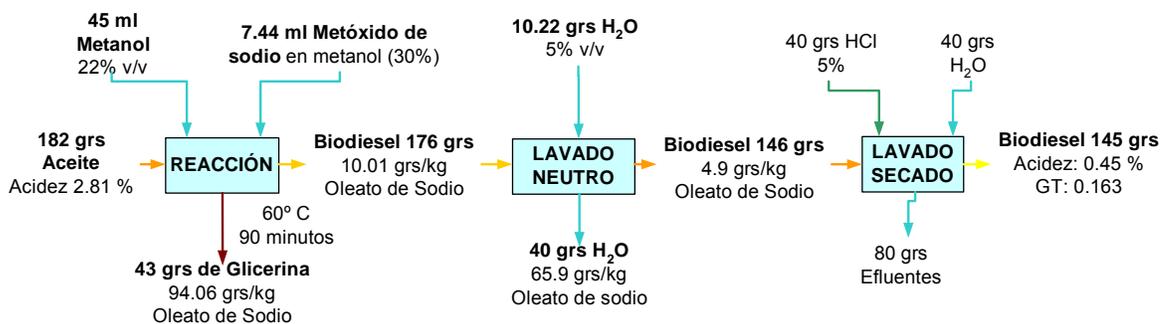
### 3.2.2 Selección de catalizador

Se realizaron experiencias con el aceite de Jatropha obtenido en Paraguay (AJP 1744), con el objetivo de seleccionar el catalizador óptimo para la reacción de transesterificación. Se utilizaron como catalizadores soluciones de metóxido de sodio al 30% y metóxido de potasio al 32%, ambos disueltos en metanol. Se midió el contenido de jabones en las fases biodiesel y glicerina luego de la reacción, y en agua luego de la purificación. Acondicionado y secado el biodiesel, se analizaron el rendimiento en peso, contenido de glicerina total y acidez.

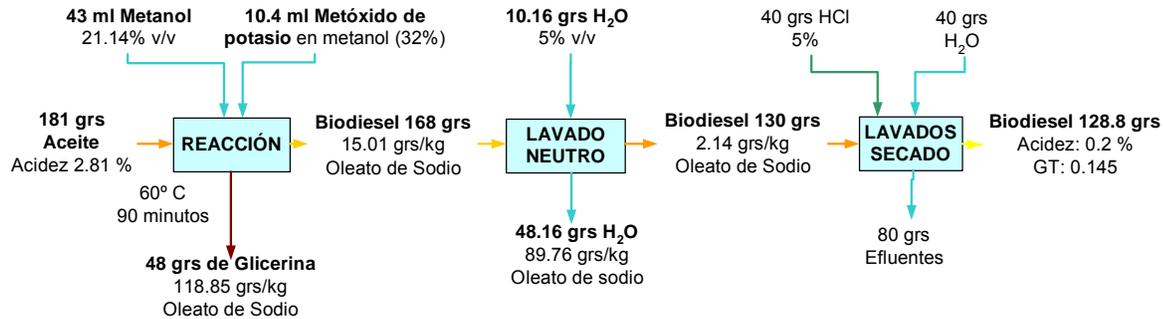
Las reacciones fueron realizadas bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo, agitación, relación de volumen de metanol (considerando la cantidad aportada por la solución del catalizador), tiempo de decantación y acondicionamiento del producto final.

En los siguientes diagramas se muestran los resultados obtenidos. Notar que se adopta al peso molecular del oleato de sodio para expresar los valores mostrados.

**Diagrama 4. 1** – Balance de masas y jabones para reacción de transesterificación con metóxido de sodio.



**Diagrama 4. 2** – Balance de masas y jabones para reacción de transesterificación con metóxido de potasio.



Se obtuvo un mayor rendimiento en masa para el metóxido de sodio (79%) respecto del de potasio (71.16%). La conversión obtenida es similar en ambos casos, tal como lo indica el valor de glicerina total. Un parámetro importante que diferencia el comportamiento de estos dos catalizadores es la acidez del biodiesel obtenido, observándose que en el caso de utilizar metóxido de sodio la acidez fue mayor.

La acidez del biodiesel está directamente relacionada con la cantidad de jabones que salen del decantador. Al neutralizar esta corriente con un ácido, los jabones se hidrolizan a ácidos grasos y quedan disueltos en el producto generando acidez. Por lo tanto, para evaluar el efecto que pueden tener los distintos catalizadores se realiza un balance de moles de los ácidos grasos libres y los jabones (expresados como oleatos) existentes en la fase biodiesel y glicerina. La tabla 4.7 muestra los resultados.

**Tabla 4. 7** - Balance de moles de oleatos para la reacción de aceite de Jatropha con distintos catalizadores

Catalizador	INGRESO	EGRESO		BALANCE <sup>2</sup>
	Moles ácido oleico en aceite	Moles oleato fase biodiesel	Moles oleato fase glicerina	
Metóxido Sodio	0.018	0.0063	0.0144	5,0%
Metóxido Potasio	0.018	0.0090	0.0203	33,4%

<sup>2</sup> El término balance se define como la diferencia porcentual entre los moles de oleato presentes en la corriente de salida (glicerina y biodiesel) y los ácidos grasos presentes en el aceite al inicio de la reacción

Se puede observar un mayor incremento de jabones para el proceso donde es utilizado el catalizador de metóxido de potasio. Es decir, que existe una mayor velocidad de saponificación

en presencia del metóxido de potasio, y en consecuencia se produce una mayor cantidad de jabones que impactan en la acidez final del biodiesel.

Un resultado importante para destacar es la distribución de los jabones en las diferentes fases. Tanto para el catalizador de sodio como en el potasio, el 70% de los moles de jabones (expresados como oleatos de sodio) se encuentran en la fase glicerina, mientras que el resto queda en la fase biodiesel. Esta distribución puede variar con el contenido de alcohol, ya que a menor cantidad de alcohol en la fase biodiesel, los jabones tienden a concentrarse en la fase glicerina.

Para eliminar los jabones de la fase biodiesel, y evitar que se produzca un valor de acidez elevado en el producto final, se realiza un lavado con agua previo al lavado ácido. Los jabones disueltos en la fase biodiesel quedan en la fase acuosa, debido a la mayor solubilidad en esta fase. Los restos de catalizador existentes en la fase biodiesel son transformados en jabones, aumentando el número de moles de los oleatos durante esta neutralización. En la siguiente tabla se puede apreciar este efecto.

**Tabla 4. 8 - Balance de moles de oleatos para el lavado neutro**

Catalizador	INGRESO		EGRESO		BALANCE <sup>2</sup>
	Moles oleato fase acuosa	Moles oleato fase biodiesel	Moles oleato fase biodiesel	Moles oleato fase acuosa	
Metóxido Sodio	0	0.0058	0,0024	0,0087	90,23%
Metóxido Potasio	0	0.0083	0,0009	0,0142	82,46%

<sup>2</sup> El término balance se define como la diferencia porcentual entre los moles de oleato presentes en la corriente de salida (agua y biodiesel) y los moles de oleatos presentes en la fase biodiesel luego de la separación de la glicerina.

Es importante destacar que en ambos casos se generan jabones en un porcentaje similar para ambos catalizadores. No obstante, en la distribución de los moles en cada fase se encontraron diferencias: mientras que en el potasio el 94% de los moles queda en la fase acuosa, en el sodio sólo el 78.7%. El mayor contenido de ácidos grasos presente en el biodiesel obtenido con el catalizador de sodio se debe a esta mayor concentración de oleatos en el biodiesel luego del lavado neutro, existiendo la posibilidad de que el lavado neutro no fue tan eficiente como en el potasio; o la separación de fases no se produjo en forma correcta por la formación de una emulsión.

Como resultado de estas experiencias, se puede observar que se produce una mayor generación de jabones y disminución en el rendimiento con el catalizador de potasio. Esto

representa una desventaja para el uso del mismo. Si bien el metóxido de potasio presenta la ventaja de poder utilizar las sales generadas como fertilizantes, se adopta como catalizador al metóxido de sodio, por mostrar mayor rendimiento y por tener menor precio frente al resto.

### 3.2.3 Selección del proceso óptimo

Las características iniciales del aceite y los diferentes tratamientos realizados previos a la transesterificación influyen en el balance de masas y la acidez final del biodiesel. Con el objetivo de seleccionar el tipo de proceso, se determinó el contenido de ácidos grasos libres en el biodiesel obtenido y el rendimiento ( $\eta$  = g biodiesel/g aceite), en función de las operaciones previas realizadas. En la **tabla 4.9** se resumen las experiencias desarrolladas para tal fin.

**Tabla 4.9** - Resultados obtenidos en la producción de biodiesel con aceite de Jatropha, en función de los diferentes pre-tratamientos realizados

Nº Exp	Cond. Iniciales		Pretratamiento	Reacción <sup>3</sup>		Condiciones finales	
	Aceite	% AG		MeOH (% v/v)	MeONa (% p/p)	% AG	$\eta$
1	AJP	8.90	Est. 30% MeOH + 0.25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24.50%	0.73	0.134	91.75%
2	AJP	8.90	Est. 30% MeOH + 0.46% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25.00%	0.8	0.21	95.0%
3	AJS2	12.35	Est. 40% MeOH + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24.45%	1.05	0.19	90%
4	AJP	9.00	Neut.: 19% p/p glic. + 2.9% p/p KOH 50%	25.00%	0.85	0.25	70.0%
5	AJP (rep)	8.80	Neut.: 22.2% p/p glic. + 3.15% p/p KOH 50%	24.70%	0.65	0.18	73.1%
6	AJH2	5.54	Neut: 18.9% p/p glic. + 0.5% p/p NaOH 10%	24.67%	1.14	0.21	82.1%
7	AJH1	3.67	Sin pretratamiento	24.40%	1.35	0.27	85.3%
8	AJS1	3.63	Sin pretratamiento	24.40%	1.34	0.24	84.6%
9	AJ3	1.00	Sin pretratamiento	24.60%	0.85	0.1	95.5%
10	AJ3 (rep)	1.00	Sin pretratamiento	24.60%	0.85	0.11	94.0%

<sup>3</sup> 90 minutos, 65° C, 30 minutos decantación

En lo que respecta a la esterificación, en todos los casos el rendimiento ( $\eta$ ) fue superior al 90%, estando el valor de la acidez dentro de los estándares. Notar además que en ninguna de las experiencias se observaron problemas como dificultad en la separación de fases y formación de emulsiones. La esterificación presenta la desventaja de tener un elevado

consumo de alcohol para tan poca masa a esterificar (solo el 8% del aceite), debiendo recuperarse el mismo a través de operaciones y equipamiento costoso para una baja escala de producción. Por lo tanto, se deja propuesto este sistema para aquellos aceites donde la acidez sea superior al 8%.

Procesos similares en dos etapas han sido reportados previamente (11,12,13). Lu y col (11) obtuvieron una producción de metil ésteres mayor al 90% utilizando 1,3 % p/p de KOH y 24% v/v de metanol. Tiwari y col (12) en su simulación para la optimización del proceso obtiene una conversión del 99%. Berchams y col (13) llega a producir 90% de metil ésteres con 27% v/v de metanol y 1.4% p/p de hidróxido de sodio como catalizador. Es importante destacar que ninguno de los autores presenta los balances de masas del proceso.

En el caso de los aceites cuya acidez sea inferior a 4%, no es imprescindible realizar pre-tratamientos. No obstante, se puede observar que el rendimiento aumenta a medida que la acidez disminuye. Valores del 1% se pueden considerar como óptimos para realizar la transesterificación y evitar pérdidas significativas de rendimiento en masa. Los resultados obtenidos por Chitra (16) son superiores (98% de rendimiento) partiendo con un aceite de 3 % de AG, realizando la reacción en una única etapa (transesterificación). No obstante, el valor de acidez del biodiesel es cercano al límite establecido por las normas. El rendimiento obtenido por Tapanes (17) con metóxido de sodio como catalizador fue del 96.3%, con un valor de acidez inferior al de Chitra, aunque es importante destacar que el autor trabajó con aceite refinado de *Jatropha* y una mayor relación de metanol.

Se puede verificar que la neutralización con glicerina es una etapa que debe ser considerada cuando el contenido de ácidos grasos del aceite se encuentra entre 6 y 2 %. Valores de acidez mayores a 8 producen un menor rendimiento en masa y alto contenido de ácidos grasos libres. Con una acidez de 5.54%, se obtiene un rendimiento similar a los otros procesos, con la ventaja de poder optimizar el uso del catalizador como agente neutralizante. Kiwe (26) realiza la neutralización con hidróxido de sodio, obteniendo un 45% y 76% de rendimiento partiendo de aceite de *Jatropha* con acidez 22.5% y 8.8% respectivamente. En la misma experiencia, la acidez final del biodiesel es de 1% y 0.65%, estando ambas fuera de los requisitos de calidad. No obstante, para estos valores de acidez no sería factible neutralizar con glicerina.

Independiente del pretratamiento realizado, se propone recuperar todo el material oleoso mediante la flotación de jabones presentes en la glicerina por hidrólisis, y de las corrientes de lavado a partir del agregado de ácidos fuertes (clorhídrico o sulfúrico), procesando posteriormente los ácidos grasos mediante reacción de esterificación.

### **3.3 Descripción del proceso**

En el anexo II se presenta un flow-sheet de un proceso diseñado en base a los resultados mostrados anteriormente, y que permitiría procesar aceite de *Jatropha Curcas* de diversa acidez. La cantidad de catalizador y alcohol a agregar dependerá de la acidez del aceite.

El aceite, en caso de tener un contenido de % AG > 4%, ingresa al reactor 1 donde se realiza el pretratamiento seleccionado. Caso contrario, se envía directamente a R2.

En el reactor 1 se realiza la esterificación o la neutralización con glicerina. De realizar la esterificación, se agrega metanol y ácido sulfúrico en cantidades mencionadas anteriormente, se deja reaccionar durante 1 hora y posteriormente se realiza la decantación. La fase superior (hidroalcohólica) es enviada al tanque de almacenamiento de metanol a recuperar (TAMR). La fase inferior (ácidos grasos, ésteres y aceite) es enviada a R2. Si se varía la proporción de metanol en amplios rangos, debe tenerse en cuenta que las fases puedan invertirse.

En caso de realizarse el pretratamiento de neutralización con glicerina, se agrega la misma del tanque de almacenamiento de glicerina 1 (TAGL1), mezclándose en el reactor 1 junto con hidróxido de sodio al 50%, en caso que este sea requerido para disminuir la acidez. La fase superior (aceite) es enviada a R2, mientras que la fase inferior (glicerina) es enviada al tanque de almacenamiento de glicerina 2 (TAGL2).

En R2 se produce la transesterificación. Para ello, se agrega metanol y metóxido de sodio en las cantidades que se detallaron anteriormente. Luego se produce la separación de fases en D2, enviando la fase superior (metil-ésteres) a las etapas de lavado, y la fase inferior (glicerina) al tanque de almacenamiento de glicerina 1.

Es importante destacar que tanto en las etapas de pre-tratamiento como en la transesterificación, la configuración reactor-decantador puede reemplazarse por un único sistema. De esta forma se ahorrarían dos reactores, dos equipos de decantación, metros de cañería, bombas y válvulas. No obstante, entre bachadas, debería lavarse el reactor para evitar presencia de impurezas en la siguiente etapa. Esta configuración es adecuada para muy bajas escalas de producción.

Antes de realizarse la purificación del biodiesel, el metanol remanente en esta fase debe eliminarse mediante calor o vacío. Los lavados se efectúan en sistemas similares a los mencionados anteriormente (reactor – decantador, o un único reactor con fondo cónico). El primer lavado se realiza con agua (5-10% v/v de aceite inicial), y los efluentes, al tener alto contenido de jabones, se envían al tanque de almacenamiento de glicerina 2 (TAGL2), para recuperar la materia oleosa contenida en esta corriente acuosa. Los lavados 2 y 3 pueden realizarse en un mismo equipo, adoptando el sistema “cascada”, en el cual el efluente del

tercer lavado con agua se utiliza para diluir el ácido agregado en el segundo lavado. El segundo lavado se lleva a cabo con ácido clorhídrico y el tercero con agua, utilizando en ambos casos un 30% de volumen de agua respecto de la fase a purificar. Los efluentes generados en estos lavados deberán ser tratados, ajustando el pH y monitoreando metanol, glicerina y materia orgánica (DBO y DQO).

Las etapas siguientes de purificación deben eliminar el agua y restos de metanol existentes en el biodiesel, utilizando calor o vacío. Luego se envía a tanque de almacenamiento.

La glicerina almacenada en TAGL2 se envía a R3, donde se mezcla con ácido clorhídrico diluido hasta llegar a pH 4. Se produce la separación de la fase oleosa, que contiene ácidos grasos, aceite y biodiesel, y que constituye generalmente la fase superior del decantador. La fase inferior posee glicerina, agua, metanol y sales disueltas.

La etapa siguiente consiste en neutralizar a pH 7 la fase rica en glicerina, y luego destilar el metanol, enviando el mismo a tanque de almacenamiento de metanol para proceso (TAMP). Posteriormente, se extrae una corriente rica en glicerina (pureza 85%) y sales. Este subproducto puede ser transformado en glicerina a mayor grado de pureza, aunque el proceso para realizar tal operación es costoso por el alto vacío involucrado y los gastos energéticos.

Una alternativa de diseño de proceso en la purificación glicerina, es la de recuperar el metanol previo a la flotación de ácidos grasos, es decir previo a la etapa de acidificación. No obstante, debe tenerse en cuenta que la fase glicerina tendería a gelificarse y la operación del reactor se volvería compleja en caso de adoptar esta secuencia.

La fase oleosa (rica en ácidos grasos) proveniente del reactor 3 es enviada a tanque de almacenamiento, a los fines de procesar posteriormente. Cuando el volumen almacenado en éste lo indique, se realiza la reacción de esterificación en condiciones adecuadas según la acidez del material almacenado.

La fase hidroalcohólica obtenida en la esterificación debe ser neutralizada. El metanol de esta fase se recupera por torre de rectificación, enviando el mismo al tanque de almacenamiento de metanol. Los efluentes son tratados con el resto de las corrientes de desecho generadas durante el proceso de producción.

Es importante destacar que para recuperar el metanol es necesario utilizar torres de rectificado para llegar a un producto con bajo contenido de agua. De utilizar metanol con agua, podrían suceder problemas en el proceso, como pérdida de rendimiento de la reacción, alto contenido de ácidos grasos libres en el producto final, entre otros.

### 3.4 Parámetros de calidad del biodiesel obtenido a escala laboratorio

Como se mostró en el capítulo 3, y según lo discutido anteriormente, existe variabilidad en las características de los aceites de jatropha según la procedencia de las semillas y el método de obtención. Por lo tanto, es de esperar que exista una variación en los parámetros de calidad del biodiesel según la muestra de aceite usada para producirlo.

Se muestran a continuación (**tabla 4.10**) los valores máximos, mínimos y medios de los parámetros de calidad del producto obtenido, según las condiciones expuestas en 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3, y las respectivas normas de referencia.

**Tabla 4. 10** - Parámetros de calidad obtenidos en distintas muestras de biodiesel

Propiedades	Max	Min	Media	Nº muestras	IRAM 6515		EN 14214	
					L. Mín	L. Máx	L. Mín	L. Máx
Fósforo (ppm)	3,93	1	1,98	6		10		10
Acidez (% AG)	0,27	0,10	0,19	6		0,25%		0,25%
Densidad 15° C(g/cm <sup>3</sup> )	0,887	0,878	0,88	5	0,875	0,9	0,86	0,9
Viscosidad 40° C (cp)	4,69	4,153	4,46	5	3,5	5	3,5	5
Estabilidad a la oxidación (hs)	6	1,05	3,64	6	6		6	
Punto niebla (° C)	5	2	3,38	4	5-0	5-0		
Punto escurrimiento (° C)	3	0	1,38	4				
Índice de Yodo	108,55	97,3	101,42	6		150		120
Cenizas (%)	0,0130	0,0054	0,0105	3				
Carbón Conradson (%)	0,0280	0,0013	0,0147	2		0,05		
Contenido Ésteres (%)	99,60	99,30	99,45	2	96,5		96,5	
Glicerina Total (%)	0,13	0,07	0,11	3		0,25		0,25
Rendimiento (g bio/g aceite)	95,50%	66,34%	84,00%	6				

Se puede observar que el contenido de fósforo se encuentra dentro de los parámetros de calidad vigentes. Esto permite utilizar el aceite crudo de jatropha sin realizar el desgomado en una planta con proceso batch. No se observaron, en ningún caso, problemas de separación de fases en la decantación de la glicerina. Al igual que lo expresado por Van Gerpen (1), los valores de fósforo pueden haber influenciado en el rendimiento de la reacción de transesterificación, ya que la máxima conversión se obtuvo para la tercera muestra de aceite, en la cual el contenido inicial de fósforo fue cercano a los 100 ppm, en comparación con los valores superiores a los 250 ppm presentes en las muestras 1 y 2.

Los valores de % AG se encontraron dentro del límite establecido en las normas. Sólo en una experiencia, con aceite con 3,67% de AG y sin realizar pretratamiento, los valores superaron los límites establecidos. Los resultados positivos indican que el pretratamiento realizado, el catalizador utilizado y el sistema de lavado (purificación) del biodiesel que se implementaron fueron adecuados para evitar que la acidez en el producto final esté fuera de especificación.

Tanto la viscosidad como la densidad de los biodiesel obtenidos cumplen con los estándares de calidad. Ambos son parámetros que dependen de la estructura del aceite. Por ejemplo, la viscosidad aumenta con el número de átomos de carbono de la cadena del éster y disminuye con el número de dobles ligaduras (3). Con estos resultados, se muestra que el perfil de ácidos grasos presente en el biodiesel de *Jatropha* es apto para dichos parámetros

El índice de yodo y los puntos de niebla y escurrimiento están muy relacionados entre sí. Como se mencionó en el capítulo 3, se observó una variación en el índice de yodo para las distintas muestras de aceite/biodiesel de *Jatropha*, teniendo sus consecuencias en el punto de niebla y escurrimiento del biodiesel, como se muestra en la **tabla 4.11**.

**Tabla 4. 11** – Valores de índice de yodo, punto de niebla y escurrimiento en biodiesel de *Jatropha Curcas*

Muestra	Índice Yodo	Punto Niebla (°C)	Punto Escurrimiento (°C)
Biodiesel <i>Jatropha</i> 2da muestra	98,32	5	3
Biodiesel <i>Jatropha</i> 3ra muestra	108,535	2	0

En todos los casos el índice de yodo se encuentra dentro de norma. Se puede ver que el índice de yodo de la tercera muestra genera mejores propiedades en frío que en el caso de la segunda muestra, donde este parámetro es mayor. Es importante destacar que el índice de yodo es inferior al obtenido con biodiesel a partir de soja (19, 20).

A través del análisis de glicerina total y ésteres se pudo observar una buena conversión en todas las experiencias realizadas. Si bien estos parámetros deben ser monitoreados en planta pues dependen fuertemente del proceso (2), los resultados dan un indicio de que las impurezas presentes en el aceite crudo, las proporciones de catalizador y alcohol, el tiempo, la temperatura de reacción y las condiciones de proceso establecidas producen una conversión acorde a los parámetros establecidos.

Únicamente la estabilidad a la oxidación se encuentra fuera de norma. Esto puede deberse a la manipulación de la muestra en las experiencias desarrolladas en laboratorio. En cada una de las etapas del proceso, el biodiesel se contacta con aire que aparece durante el

llenado/vaciado de cada uno de los recipientes, y consecuentemente esto produce un deterioro en la calidad.

El tiempo de estabilidad puede mejorarse con el agregado de aditivos. Se ha comprobado, tanto en laboratorio como en plantas de pequeña y mediana capacidad de tipo discontinua, que el agregado de una pequeña cantidad de antioxidante a la entrada del proceso permite lograr tiempos en el ensayo de estabilidad a la oxidación notablemente mejorados. De todas formas, al producto final debe dosársele nuevamente antioxidante. El que se utiliza a la entrada del proceso puede ser por ejemplo BHT (butil hidroxitolueno), en una dosis de 200 a 500 ppm. Cualquier otro antioxidante cumple la función de proteger el aceite/biodiesel durante el proceso. Se han ensayado además con el TBHQ (butil-hidroquinona terciaria), los antioxidantes de Degussa, y de Inmobal Nutrer.

El bajo contenido de cenizas presentes en el producto final muestra que el proceso de purificación seleccionado es adecuado, y que no han quedado jabones presentes en alta concentración en el biodiesel.

Comparando los valores obtenidos con respecto a los publicados por otros autores, Kumar y col (21) muestran valores similares en la densidad y residuo carbonoso. No obstante, la viscosidad del biodiesel obtenido por estos autores se encontraba fuera de norma (5,50 cst).

Los valores de acidez, densidad, viscosidad, cenizas, residuo carbonoso y punto de niebla obtenidos por Tiwari y col (26) son del orden de los obtenidos en este trabajo de tesis. También el autor muestra valores de número de cetanos, flash point, agua y poder calorífico de metil ésteres de jatropha.

Anchen y col (22) en su revisión muestra diversos resultados de parámetros obtenidos en biodiesel de metil y etil ésteres de Jatropha. Se puede observar que el contenido de glicerina total es similar al mostrado en el trabajo experimental. Todo lo contrario sucede en el trabajo realizado por Kiwe (26), donde este valor es de 1 % para metil ésteres y 1,1% para etil ésteres. En el trabajo de este autor además el valor de acidez se encuentra fuera de norma. Estos resultados de bibliografía indican que dado lo reciente de la mayoría de estas publicaciones, y probablemente la falta de experiencia en los procesos de producción y control de calidad del biodiesel, los datos dados en publicaciones deben ser analizados cuidadosamente.

El índice de cetanos del biodiesel puede ser determinado por el método del motor y el cromatográfico. Según lo expresado por Knothe (2), Canacki (3) Ma (9), el número de cetanos se encuentra relacionado con la estructura de los ácidos grasos; a mayor longitud de cadena mayor número de cetanos, y a mayor número de insaturaciones menor número de cetanos. Dado que el aceite de jatropha es más saturado que el de soja, podría esperarse que el número de cetanos sea más elevado. En la **tabla 4.12** se muestran algunos valores, junto con

el flash point, poder calorífico y punto de niebla. Puede observarse que se reportan valores en un rango relativamente amplio, lo cual puede deberse a que los aceites usados fueron diferentes, y que los procesos implementados en los estudios no necesariamente fueron los adecuados.

**Tabla 4. 12 -** Parámetros de calidad de biodiesel obtenido por diferentes autores

<b>Autor</b>	<b>Nº Cetano</b>	<b>Flash Point (º C)</b>	<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>	<b>Pto. niebla (º C)</b>
Kumar (2006)	50	170	38,45	
Tiwari (2007)		135	39,23	2
Anchen (2008)	52,3	186	39,65	
Jefferson (2008)		117	41,72	- 5
Kywe (2009)	48	93		- 1

No se midieron contenido de metanol, agua, contenido de azufre, cenizas sulfatadas, impurezas insolubles, corrosión a la lámina de cobre, glicerina libre y lubricidad debido a que estos parámetros dependen del proceso y no de la materia prima. Como el proceso se llevó a cabo en forma adecuada, tal cual lo muestran los resultados anteriores, se puede afirmar que estos parámetros estarán dentro de los límites establecidos por las normas.

## 4 CONCLUSIONES

Para la producción de biodiesel con aceite de *Jatropha*, pueden desarrollarse diferentes tipos de procesos, dependiendo de los siguientes factores:

- Tamaño del emprendimiento
- Contenido de ácidos grasos libres del aceite

Respecto al primer punto, en este trabajo se puso el énfasis en el análisis de un proceso del tipo batch. Esto es debido a que en Argentina el cultivo se encuentra en una etapa experimental, y la cantidad de materia prima existente puede no hacer viable la producción en proceso continuo.

Al realizar el proceso batch, es posible el uso del aceite crudo sin realizar ninguna operación de acondicionamiento. Se pudo verificar, a través de los análisis de calidad para el biodiesel obtenido en laboratorio, que con la materia prima en estas condiciones se obtiene un producto cuyas propiedades se encuentran dentro de los estándares de calidad. En caso de realizar un proceso continuo, debería pretratarse el aceite, con operaciones de desgomado, secado y neutralizado.

A partir de los resultados obtenidos en los balances de masas del biodiesel, se concluye que el contenido de ácidos grasos determinará el pre-tratamiento que debe realizarse al aceite. Estos se encuentran enmarcados en los siguientes límites:

- |                               |                            |
|-------------------------------|----------------------------|
| – Aceite con % AG < 2         | Transesterificación        |
| – Aceite con % AG entre 2 y 8 | Neutralizado con Glicerina |
| – Aceite con % AG mayor a 8   | Esterificación.            |

En caso de realizar una esterificación, los parámetros del proceso serán seleccionados en función de la acidez: para muestras con % AG cercanos a 9, se utilizará 20% v/v metanol; 0,25% v/v<sub>mezcla</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 65° C durante 1 hora; mientras que para un valor mayor (13%) deberá aumentarse el contenido de alcohol (40% v/v) y catalizador (1% v/v<sub>mezcla</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); manteniendo constante la temperatura y tiempo de reacción.

La neutralización del aceite con glicerina es una buena alternativa para optimizar el uso del catalizador y evitar la esterificación cuando el contenido de ácidos grasos en el aceite se encuentra entre 2 y 8%. Además de disminuir este parámetro a valores menores de 2.5%, la mezcla con glicerina reduce el contenido de agua en aceite. Valores elevados de % AG producen pérdidas en masa de aceite, provocando además problemas en la separación de

fases. Para acondicionar el aceite, el neutralizado se realiza con 19-22% p/p de glicerina sin purificar, y el agregado de 1-3,5% p/p de solución de hidróxidos de sodio o potasio al 50%.

Se establecen los siguientes parámetros para la reacción de transesterificación: metanol en relación 6:1 molar respecto al aceite, solución de metóxido de sodio en metanol al 30% como catalizador, concentración de la solución de catalizador entre 0,73 y 1,35 % en peso de aceite (variable debido a la acidez de la materia prima), 65° C de temperatura, 90 minutos de reacción y agitación violenta.

Se realizaron pruebas utilizando metóxido de potasio como catalizador, debido a las ventajas que presentan las sales de éste frente a las de sodio. Se pudo observar una mayor generación de jabones y pérdida de materia prima respecto al catalizador de sodio. No se descarta la utilización del mismo en pruebas posteriores, con aceite de jatropha curcas que posea otras características.

Se observa que el producto final cumple con los parámetros de calidad establecidos por normas europeas (EN 14214) y argentina (IRAM 6515). Además, estos se asimilan a los obtenidos por otros autores que han trabajado con este tipo de materia prima. Solo debería ajustarse la estabilidad a la oxidación mediante el agregado de antioxidantes, aunque no se descarta que los valores obtenidos pueden verse influenciados por el manejo de la muestra realizado en el laboratorio.

En el anexo II se pueden observar los distintos tipos de procesos planteados en función de la acidez del aceite, con los respectivos balances de masas y composiciones de las corrientes. Es importante destacar que en todos los casos la materia prima se recupera al final del proceso, por flotación de ácidos grasos en glicerina y aguas de lavado, y posterior esterificación de los ácidos grasos para la producción de biodiesel.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. VAN GERMEN J. "Biodiesel processing and production" *Fuel Processing Technology* 86 (2005): p 1097–1107.
2. KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J. "The Biodiesel Handbook" Primera Edición. Illinois: AOCS Press editorial, 2004. 302 p.
3. CANACKI M. VAN GERPEN J. "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids" *Trans ASAE* 44 (2001): p 1429–1436.
4. LOTERO E., LIU Y., LOPEZ D. E., SUWANNAKARN K., BRUCE, D. A., GOODWIN, J. G. "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis" *Ind. Eng. Chem* 44 (2005): p 5353-5363.
5. SWERN D. "Baileys Industrial Oil and Fats Products" Cuarta Edición. New York: Wiley - Interscience editorial, 1982. 2 vol.
6. RASHID U., ANWAR F. "Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of Safflower oil using an optimizad protocol" En *Energy Fuels* 22 (2) (2008): p 1306-1312.
7. FREEDMAN B., PRYDE E., MOUNTS T.L. "Variables affecting the yield of fatty ester from transesterified vegetable oil" *J. Am. Oil Chem. Soc* 61 (1984): p 1638-1643.
8. VICENTE G., MARTÍNEZ M., ARACIL J. "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems" *Bioresource Technology* 92 (2004): p 297–305
9. MA F., HANNA M. "Biodiesel production: a review" *Bioresource Technology* 70 (1999): p 1-15
10. KNOTHE G "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters" *Fuel Processing Technology* 86 (2005): p 1059–1070.
11. LU H., LIU Y., ZHOU H., YANG Y., CHEN M., LIANG B. "Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil" *Computers and Chemical Engineering* 33 (2009): p 1091–1096
12. TIWARI K.A., KUMAR A., RAHEMAN H. "Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process" *Biomass and Bioenergy* 31 (2007): p 569-575
13. BERCHMANS H.J., HIRATA S. "Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids" *Bioresource Technology* 99 (2008): p 1716–1721
14. PISARELLO M.L.; DALLA COSTA B., MENDOW G., QUERINI C. "Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials. Kinetic studies and analysis of secondary reactions". *Fuel Processing Technology* (2010). Artículo en revisión
15. FREEDMAN B., BUTTERFIELD R.O., PRYDE E., "Transesterification kinetics of soybean oil" *J. Am. Oil Chem. Soc* 63 (1986): 1375-1380.
16. CHITRA P., VENKATACHALAM P., SAMPATHRAJAN A. "Optimization of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil" *Energy for Sustainable Development* Vol 9 N°3 (2005): p 13-18.
17. TAPANES N, GOMES ARANDA D, CARNEIRO J, ANTUNES O "Transesterification of *Jatropha curcas* oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction" *Fuel* 87 (2008): p 2286–2295.
18. KYWE T., OO M., "Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas*) in Pilot Plant" *Proceedings of world academy of science, engineering and technology* Vol 38 (2009): p 481-487.
19. MC CORMICK R., GRABOSKI M., ALLEMAN T., HERRING A. "Impact of Biodiesel Source Material and Chemical structure on emissions of criteria pollutants from a Heavy-Duty Engine" *Environmental Science Technology* 35 (2001): p 1742-1747.

20. SHEEHAN J., CAMOBRECO V., DUFFIELD J. y otros. 1998. "An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles" Colorado: US Department Energy and US Department Agricultural, 333 pp.
21. ASHWANI K., SHARMA S. "An evaluation of multipurpose oil seed crop for industrial uses (Jatropha curcas L.): A review" *Industrial crops and products* 28 (2008): p 1–10.
22. ACHTEN W., VERCHOT L y otros "Jatropha biodiesel production and use" *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008): p 1063-1084.
23. OLIVEIRA J., LEITE P., SOUZA L. y otros "Characteristics and composition of Jatropha gossypifolia and Jatropha curcas L. oils and application for biodiesel" *Biomass and bioenergy* 33 (2009): p 449-453.

# ***CAPÍTULO*** **5**

## ***TRATAMIENTO DE RESIDUOS***



# **Capítulo 5**

## ***Tratamiento de residuos***

### **1 INTRODUCCIÓN**

Los principales residuos generados en la producción de biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas* son: cáscara del fruto, cáscara de semillas, harinas y glicerina (1,2,3,4). Estos pueden transformarse en subproductos en caso que sean utilizados en otras aplicaciones, generando un valor adicional a la cadena de producción.

La cáscara de semillas y frutos pueden ser utilizadas como materia prima en procesos de generación de energía, ya sea en forma directa a partir de la combustión; o en forma indirecta mediante digestión anaeróbica y pirólisis (4,5). Sotolongo y col (6) mencionan en su trabajo que ambas pueden ser utilizadas como combustible sólido, debido al poder calorífico que presentan: 2.651 Kcal/kg para la cáscara de fruto y 4.108 Kcal/kg para la cáscara de la semilla. Los valores mostrados anteriormente son similares a los expuestos por Openshaw en su revisión (2).

Un uso alternativo para estos subproductos es la aplicación en el suelo como fertilizante orgánico luego de ser tratados mediante compostaje. A partir de este proceso se genera un producto con características óptimas para ser aplicadas en el suelo, cuya relación carbono nitrógeno (C/N) es de 12,3 y además presenta alto contenido de potasio (6,2% en peso). El compostaje de cáscaras se realizó en conjunto con hongos lignocelulósicos (300 g/t cáscara), durante un mes de tratamiento, pudiendo éste ser ampliado a 4 meses de forma de obtener un producto de mejores características (7).

Otras aplicaciones reportadas en cáscaras de fruto y semillas son formación de briquetas, uso como materia prima en el proceso de pirólisis y alimentación en digestor anaeróbico (50).

Como se mencionó en el capítulo 3, en caso de que las harinas sean destinadas para fines alimentarios, es necesario realizar un proceso de detoxificación. Esto resulta viable cuando se manejan grandes volúmenes de producción. Por otro lado, existen alternativas para emprendimientos de pequeño tamaño. Una es su utilización como fertilizante (también comentado anteriormente) y otra, la producción de biogás a partir del tratamiento anaeróbico.

Ghosh y col (8) estudiaron el uso como fertilizante de la harina de jatropha, aplicada en forma directa al campo. Como resultado observaron un incremento del 120% en el rendimiento sobre cantidad de semillas cosechadas respecto a un blanco, cuando se aplica 3 toneladas de harina por hectárea.

Sherchan y col (9) realizaron un estudio similar, verificando la respuesta en el cultivo de arroz. Aplicando 10 t de harinas por hectárea en suelos francos de características ácidas, llegaron a incrementar un 10% en la cosecha respecto a la aplicación de otro tipo de fertilizantes orgánicos. En otro trabajo (10) se menciona que una de las ventajas que posee este subproducto es el alto contenido de nitrógeno y fósforo respecto a otros fertilizantes orgánicos, como el excremento de vacas y pollos.

Los compuestos tóxicos presentes en las harinas pueden servir como biopesticidas. A pesar de que los ésteres de forbol se descomponen en 6 días, Heller (5) alerta sobre la presencia de éstos en cultivos cuando se utiliza la torta de jatropha curcas como fertilizante. En caso de alimentar a un biodigestor con harinas de Jatropha, los elementos presentes en estas serán transformados en productos de cadena corta, gracias a las reacciones provocadas por la actividad biológica de las bacterias metanogénicas (11,12).

Staubmann y col (13) evaluaron diferentes tipos de reactores anaeróbicos para tratar las harinas de jatropha curcas, provenientes del proceso de extracción de aceite por prensado. Los mejores resultados fueron obtenidos en reactores anaeróbicos de lecho fijo, conocidos como filtro anaeróbico. En este reactor la producción de biogás fue 3.5 m<sup>3</sup> de biogás/m<sup>3</sup> de biodigestor por día (350 l por kg de materia seca, con un 70% CH<sub>4</sub>). Radhakrishna (14) comparó los resultados de harinas generadas en el proceso de extracción de aceite por prensado y solvente, obteniendo como resultado 0,6 m<sup>3</sup> y 0,5 m<sup>3</sup> de biogás por kg de semillas respectivamente.

Chandra (15) evaluó la generación de biogás con semillas de jatropha luego de extracción de aceite por prensado. Las mismas fueron introducidas en biodigestores de 5 litros de capacidad, junto con estiércol bovino y diferentes diluciones de agua, a los fines de obtener una composición que produzca mayor cantidad de biogás con alto contenido de metano. Con una dilución en agua de 1:4 y 50% en peso de estiércol de bovino, obtuvo 250 litros de biogás por kg de torta, con un 68% de metano. Sin el agregado del estiércol y con la misma dilución, la producción de biogás disminuyó a 240 litros/kg torta, con un 67.2% de metano.

Visser y col (16) estudiaron la producción de biogás de harina de jatropha con distinto contenido de cáscara de semilla, en digestores de 1 litro a partir de una única carga. Como conclusiones resaltan que a menor contenido de cáscara, mayor producción de biogás, siendo significativa la diferencia entre tratamientos. Además, sugieren un tiempo de residencia mayor a 60 días.

La glicerina es el principal subproducto del proceso de producción de biodiesel. La masa generada depende del aceite procesado, siendo generalmente el 10% del peso inicial del mismo. La glicerina es separada de los ésteres de metilo (biodiesel) luego de la transesterificación, junto con una determinada cantidad de impurezas (metanol, jabones y sales), que son separados por neutralización con ácidos fuertes (16).

Thompson (18) menciona que para poder dar un valor adicional a esta corriente es necesario realizar distintas etapas de purificación. Los diferentes procesos planteados por el autor son: destilación fraccionada en vacío, filtración, intercambio iónico en resinas y agregado de aditivos. Estas operaciones son factibles en plantas que producen grandes volúmenes de biodiesel; mientras que en emprendimientos de menor escala no resulta viable económicamente. El autor agrega además que la corriente de glicerina cruda tiene alto contenido de carbono (24% - 26.3%) independientemente de la materia prima utilizada en el proceso de producción de biodiesel.

La glicerina purificada puede ser utilizada como materia prima en la producción de alcoholes (1,3- propanodiol, 1,2- propanodiol), hidrógeno, cosméticos, drogas medicinales, lubricantes, material de packaging y otros polímeros (19).

Se han buscado diferentes alternativas para el uso de glicerina en aquellas plantas donde no es viable realizar la purificación. Una de estas es la fermentación anaeróbica, la cual presenta la ventaja de tener bajo costo operativo y generar productos de valor agregado, como biogás y efluentes con potencialidad uso de fertilizantes (20). Para que el proceso sea estable, es necesario agregar una fuente nitrogenada de forma de equilibrar la relación carbono/nitrógeno (11).

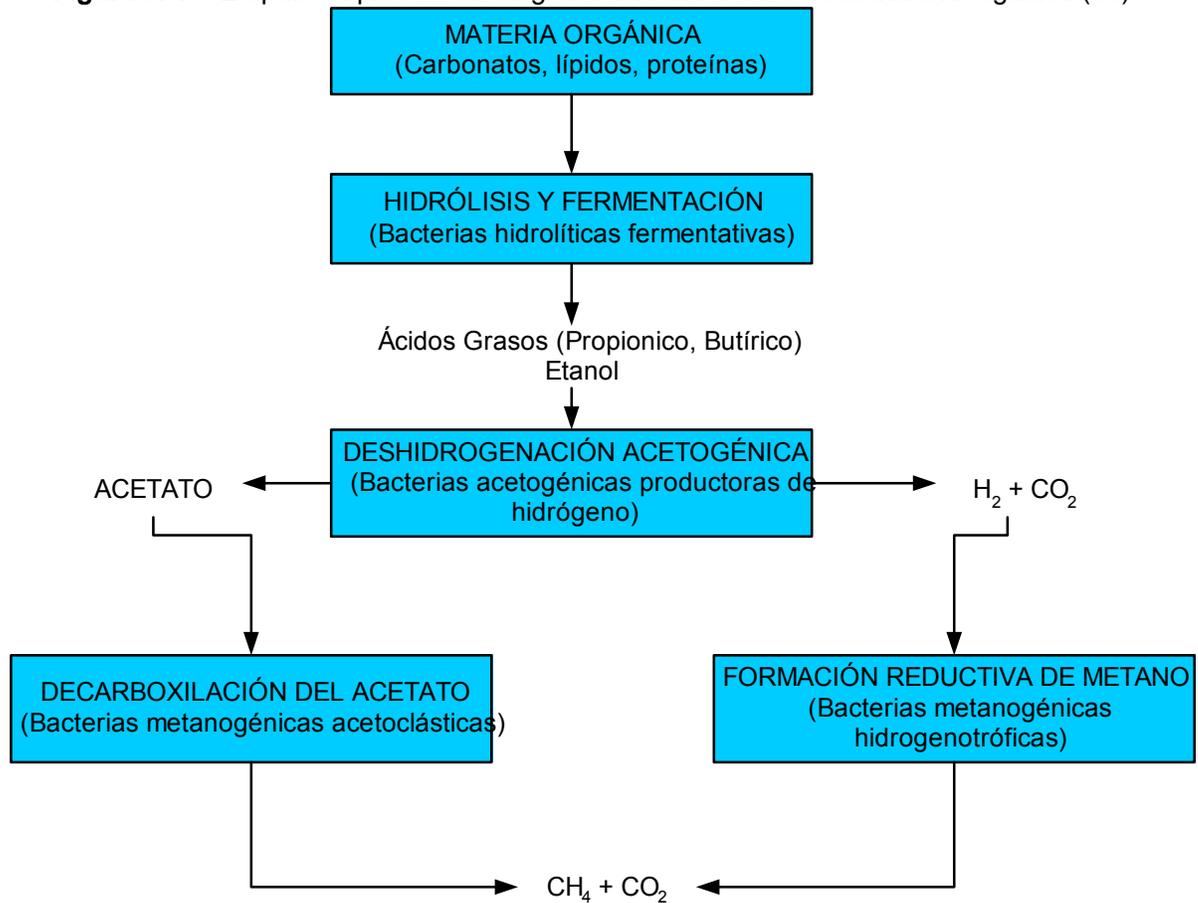
Amon y col (21) encontraron un aumento de la producción de biogás con el agregado de un 6% en peso de glicerina a una mezcla compuesta por estiércol de cerdo, grano y marlo de maíz, de 569 a 679 l de biogás/kg de sólidos volátiles respectivamente. Las pruebas fueron realizadas en reactores batch de 1 litro de capacidad a 38° C – 40° C. Los autores recomiendan que la cantidad de glicerina agregada no debe exceder el 15% en peso de la corriente. A medida que aumenta la proporción de 3% a 15% en peso, los autores encuentran una reducción en el contenido de metano presente en el biogás.

En otro estudio similar, alimentando diariamente digestores de lecho móvil en flujo ascendente (UASB) de 3000 ml de capacidad con una corriente compuesta por 5% en peso de glicerina y 95% de estiércol bovino, se encontró un incremento en la producción de biogás de un 300% respecto al estiércol (22). La producción diaria de biogás para la corriente con glicerina fue de 734,8 ml<sub>N</sub>/g a 37° C. Los autores mencionan como una ventaja el alto contenido de carbono fácilmente degradable en esta sustancia, y que la misma debe ser acompañada por residuos orgánicos con alto tenor de nitrógeno para obtener resultado exitosos en la biodigestión.

## 1.1 Digestión Anaeróbica

La digestión anaeróbica de la materia orgánica abarca tres etapas: hidrólisis y fermentación; deshidrogenación acetogénica; y formación de metano y dióxido de carbono. En cada etapa se generan diferentes tipos de productos, acortándose las cadenas carbonadas a lo largo del proceso. En la siguiente **figura** se pueden observar las etapas que suceden durante la digestión anaeróbica, y las principales reacciones que participan en la misma:

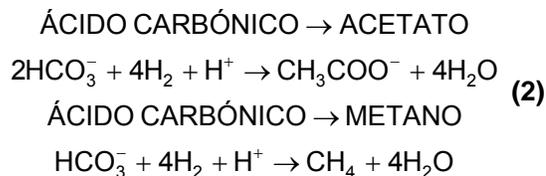
**Figura 5. 1** – Etapas del proceso de degradación anaeróbica de la materia orgánica (11)



Oxidaciones



Reducciones



Se puede observar que la generación de metano se debe a una asociación sintrófica de las bacterias productoras de hidrógeno en la “etapa acidogénica” (oxidación de compuestos de cadena larga) con las consumidoras de hidrógeno en la “etapa metanogénicas” (reducción del carbónico).

Un producto intermedio de gran importancia en el proceso son los ácidos orgánicos volátiles. La generación de estos se produce en la etapa de hidrólisis, mientras que el consumo se da en la etapa acetogénica. En las reacciones mostradas anteriormente se puede observar que la acidez del medio está dada por el ácido acético. Cuando éste se consume, se genera simultáneamente alcalinidad debido al bicarbonato. Ambas reacciones producen un efecto buffer. Por lo tanto, un balance entre producción y consumo de estos compuestos dentro del biodigestor es esencial para que el proceso anaeróbico sea estable.

A través del método desarrollado por Jenkins y col (23) se puede tener una idea sobre este comportamiento. Mediante titulación con un ácido fuerte se obtienen los valores de alcalinidad parcial al bicarbonato a pH 5,75 (ALC1), mientras que la alcalinidad total es obtenida a pH 4,3 (ALC2), valor que es proporcional al contenido de ácidos grasos volátiles. Un valor bajo de la alcalinidad al bicarbonato será un indicador de que el biodigestor no se encuentra funcionando correctamente, por lo tanto, la relación entre ALC1/ALC2 debe ser superior a 0,5.

Mediante titulación con una base fuerte sobre la muestra previamente utilizada para el análisis de alcalinidad, se puede determinar la acidez total. La diferencia entre ALC1 y acidez siempre debe ser mayor a cero.

La relación entre el contenido de carbono y nitrógeno (C/N) es otro factor de suma importancia en los procesos anaeróbicos. Diversos autores mencionan que debe encontrarse entre 10 y 30 (11,12,24). Corrientes de desechos con baja relación C/N generan menos biogás que otras con una mayor relación. Elevado contenido de nitrógeno puede inhibir el crecimiento de la flora bacteriana debido a la potencial formación de amonio (12). La ventaja que presenta este tipo de residuos es la capacidad de poder co-digerir en el mismo reactor algún otro sustrato con alto contenido de carbono, como las heces de los animales (24).

Otros parámetros que influyen en el funcionamiento del biodigestor son: temperatura del sustrato, pH, contenido de sólidos (totales y volátiles), disponibilidad de nutrientes, tiempo de retención y agitación (11, 12).

El **objetivo** de este capítulo es evaluar el funcionamiento de un biodigestor cuando es alimentado con una mezcla compuesta por glicerina y harina de semilla de *Jatropha Curcas*,

luego de realizar la extracción del aceite por solvente. Se busca la carga óptima (cantidad y composición) que permita obtener alta producción de biogás y contenido de metano; y parámetros estables (pH, acidez y alcalinidad) dentro del sistema.

## 2 EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de las experiencias se utilizó reactor de vidrio de 2 litros de capacidad descrito en el capítulo 2. El mismo fue cargado con inóculo proveniente de otro sistema anaeróbico. Una vez agregado al reactor se mantuvo a temperatura ( $35^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ) y sin alimentación durante 15 días, a los fines de permitir la adaptación de la flora bacteriana.

Todas las experiencias se realizaron en el mismo reactor. Cuando se produce un cambio en la composición de la corriente de entrada, se deja estabilizar el biodigestor durante una semana, para luego tomar las variables de respuesta del proceso (producción de biogás y estabilidad del inóculo).

Las materias primas utilizadas como alimentación fueron harinas de semillas de *Jatropha Curcas* (con y sin cáscara) y fase glicerina proveniente del proceso de transesterificación. El material orgánico presente en esta fase (ácidos grasos, metil ésteres, triglicéridos) fue removido mediante el agregado de ácido clorhídrico y separación de fases: superior (orgánica, que se utilizó en otros fines) e inferior (glicerina). Esta última fue neutralizada con el agregado de hidróxido de sodio hasta pH 7.

Las harinas se obtuvieron luego de realizar la extracción de aceite mediante solvente en equipo SOHXLET. Fueron acondicionadas eliminando hexano remanente mediante secado, y almacenadas en recipientes adaptados para tal fin.

La caracterización de las materias primas incluyó el análisis de nitrógeno total según Kjeldhal (AOAC Ba 4a-38), fósforo y potasio (Methods of Analysis for nutrition labeling 970.39 y 965.3 respectivamente), contenido de sólidos totales y volátiles (Metodología según APHA 2540 B y APHA 2540 E respectivamente). Se analizó también en la glicerina el contenido total de glicerina (procedimiento interno de laboratorio, ver capítulo 2 inc. 6.15.2), metanol (EN 14110), cenizas (ASTM D 482) y agua (EN 12937, ASTM D 4928).

Diariamente se realizó la alimentación del biodigestor junto con el agregado de agua, hasta obtener la dilución óptima. Realizada la carga, se elimina parte del líquido interno del reactor, a los fines mantener volumen constante. Luego se mide la producción de biogás a partir de la diferencia de volumen en gasómetro respecto al día anterior (ver capítulo 2 inc 7.4.1). Semanalmente, se realizó la medición del contenido de dióxido de carbono presente en el

mismo, mediante método ORSAT. El mismo se toma como indicador del contenido de metano presente.

Al efluente del biodigestor se realiza el control semanal (generalmente el mismo día en cada semana) de pH (Metodología según APHA 2540 B), acidez y alcalinidad (23). En muestra acumulada de efluente, luego de 80 días de operación, se determinó el contenido de nitrógeno (AOAC Ba 4a-38), fósforo (AOCS Ca 12-55) y potasio (Methods of Analysis for nutrition labeling 965.3), sólidos totales y volátiles (Metodología según APHA 2540 B y APHA 2540 E respectivamente), a los fines de verificar el potencial uso del mismo como fertilizante.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Residuos utilizados para la generación de energía mediante combustión.

En este trabajo de tesis se propone utilizar a las cáscaras de las semillas y frutos como fuente de generación de energía mediante la combustión directa de las mismas.

Para evaluar el potencial uso de las mismas, se analizó el poder calorífico y el residuo que queda luego de la combustión, a los fines de verificar el potencial uso en caldera de estos subproductos.

En la **Tabla 5.1** se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 5. 1** – Composición de las harinas de Jatropha provenientes de semillas completas

Parámetro	Cáscara Semilla	Cáscara fruto
Relación en peso respecto al fruto (base seca)	0.21	0.435
Cenizas (g/100g) b.s.	7.05	15.32
Poder calorífico (Kcal/Kg)	4100	3420
Proteína bruta (g/100 g b.s.)	4.93	<4.00
Fósforo (mg/100 g b.s.)	82.97	
Potasio (mg/100 g b.s.)	1715.03	

Se puede observar que el poder calorífico de las cáscaras de semillas es mayor, además de encontrar un menor contenido de cenizas en estas cáscaras que respecto a las del fruto. Esto indicaría que las cáscaras de las semillas presentan una mejor adaptabilidad para ser

alimentadas directamente en calderas, ya que además de generar una mayor cantidad de energía, el residuo que queda luego de la combustión es menor.

Una de las posibilidades que facilitarían el uso de las cáscaras de fruto como combustible de caldera es la formación de briquetas y/o carbón. De esta forma se evitarían problemas y se aprovecharía de mejor forma este subproducto.

En caso de aplicar directamente al suelo las cáscaras de semillas, el aporte de potasio es importante ya que este elemento se encuentra presente en altas concentraciones.

## 3.2 Residuos utilizados en procesos de biodigestión

### 3.2.1 Composición de las corrientes

En las siguientes **tablas** se muestran las características de los subproductos utilizados en la alimentación del biodigestor:

**Tabla 5. 2** – Composición de las harinas de Jatropha provenientes de semillas completas

Parámetro	HSC 1		HSC 2		HSC 3	
	Húmedas	Secas	Húmedas	Secas	Húmedas	Secas
Hum. y volátiles 105°C (g/100 g)	34,67	11,25	12,69	10,54	9,05	9,24
Volátiles 550° C (g/100 g b.s.)	92,2	93,4	92,64	92,44	90,96	91,56
Nitrógeno (g/100 g) b.s.	4,14	4,44	3,7	3,58	4,42	4,26
Proteína bruta (g/100 g) b.s.	25,88	27,75	23,1	22,4	27,62	26,63
P elemental mg/100 g b.s.	726,8	733,3	552	584,1	1009,95	1140,95
K elemental mg/100 g b.s.	1138,4	1030,6	1047,5	990,3	1757,29	1347,72

b.s.: base seca; HSC = Harinas de semillas completas.

**Tabla 5. 3** – Composición de las harinas de Jatropha provenientes de semillas descascaradas

Parámetro	HSD		HSD ET	
	Húmedas	Secas	Húmedas	Secas
Hum. y volátiles 105°C (g/100 g)	9,13	7,55	10,04	23,47
Volátiles 550° C (g/100 g b.s.)	88,74	88,01	87,96	88,26
Nitrógeno (g/100 g) b.s.	8,05	8,74	8,57	9,01
Proteína bruta (g/100 g) b.s.	50,33	55,69	53,56	56,32
P elemental mg/100 g b.s.	2128,23	2330,40	2252,19	2243,16
K elemental mg/100 g b.s.	1739,53	1892,9	1865,35	1649,92

b.s.: base seca; HSD = Harina semillas descascaradas; HSD ET = Harinas semillas descascaradas tratadas con etanol.

Al igual que lo observado en el capítulo anterior, el descascarado favorece el aumento de nitrógeno y fósforo en las harinas, elementos que se requieren para una óptima digestión anaeróbica. Debido a que el aceite fue extraído, las harinas aportan una mayor proporción de nitrógeno respecto al carbono (26).

La fase glicerina utilizada en estas experiencias posee impurezas que podrían ser eliminadas por procesos de bajo coste, quedando una concentración superior de glicerina, cercana al 80%. Uno de los compuestos presentes es el metanol. A nivel industrial y según lo mencionado en otros capítulos, el metanol es recuperado a los fines de evitar la contaminación ambiental y disminuir el consumo del mismo. No obstante, en este trabajo se lo agrega con el objetivo de verificar la resistencia de las bacterias a degradar este compuesto, debido a la toxicidad que el mismo presenta.

Otras impurezas presentes en este subproducto son agua, cenizas y materia carbonada. En la **tabla 5. 4** se muestra la composición de la fase glicerina utilizada en la carga del biodigestor.

**Tabla 5. 4 – Composición de la fase glicerina 1 y 2**

Parámetro	Glicerina 1	Glicerina 2
Glicerina (g/100 g b.h.)	27,67	30,81
% Metanol	8,37%	9,60%
% Agua	48,36%	45,76%
% Cenizas (b.h.)	5,38%	4,80%
Hum. Y volátiles 105°C (g/100 g)	94.11	94,96
Volátiles 550° C (g/100 g b.s.)	11,71	9,66
Nitrógeno Total (g/100 g. b.s)	< 1%	< 1%
Fósforo elemental (mg/100 g b.s.)	5.71	5.51
Potasio elemental (mg/100 g b.s.)	<1	<1
pH	6,79	7,44

El contenido de cenizas es una medida de las sales de sodio presentes en la fase. La presencia de este elemento es debido al catalizador (metóxido de sodio) utilizado en la reacción de transesterificación y el hidróxido de sodio empleado para la neutralización de la glicerina. Notar que el sodio podría ser reemplazado por potasio, en caso que se utilicen catalizadores y álcalis de este tipo.

### 3.2.2 Cálculo de la carga del reactor.

La carga de un biodigestor es función del volumen del reactor y la masa de sólidos volátiles presentes en la alimentación. Esta debe encontrarse entre 1 y 6 kg de sólidos volátiles por metro cúbico de reactor por día (11,12).

La cantidad de subproductos generados por una planta de producción que procese 1 t por día de frutos de *Jatropha* (secos) dependerá de la eficiencia del proceso de extracción. Teniendo una eficiencia del 80% (proceso de extracción por prensado) la relación entre las masas de harina y glicerina es 4.35:1 (semillas descascaradas) y 9.18:1 (semillas completas). Considerando una eficiencia del 100% (proceso de extracción con solvente) se obtiene una relación de 2,9:1 p/p de harinas sobre la glicerina (semillas descascaradas) y 6,76:1 (semillas completas). Al obtenerse las harinas por extracción con solvente en la etapa experimental, se utilizarán estas últimas relaciones. Es importante destacar que se utiliza glicerina con un 30% de pureza, según los resultados mostrados en 3.2.1.

Con estos resultados, y considerando la concentración de sólidos de cada componente, se calcula la máxima carga que puede recibir el biodigestor mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Masa}_{\text{SV}_{\text{ALIMENTACIÓN}}}}{\text{Vol}_{\text{BIODIG.}}} = \frac{\text{Grs}_{\text{GLICERINA}} \times \text{SV}_{\text{GLICERINA}} + \text{Grs}_{\text{HARINA}} \times \text{SV}_{\text{HARINA}}}{\text{Grs}_{\text{GLICERINA}} + \text{Grs}_{\text{HARINA}}} \times \frac{1}{\text{Vol}_{\text{BIODIG.}}} \quad (3)$$

Donde :

$\text{Masa}_{\text{SV}_{\text{ALIMENTACIÓN}}}$  = Masa de sólidos volátiles en corriente de entrada al biodigestor

$\text{Vol}_{\text{BIODIG.}}$  = Volumen Biodigestor

$\text{Grs}_{\text{GLICERINA}}$  = Masa de Glicerina agregada

$\text{SV}_{\text{GLICERINA}}$  = % Sólidos volátiles presentes en glicerina

$\text{Grs}_{\text{HARINA}}$  = Masa de Harina agregada

$\text{SV}_{\text{HARINA}}$  = % Sólidos volátiles presentes en harina

**Tabla 5. 5** – Cálculo de la carga óptima al biodigestor en función de la cantidad de glicerina y harinas provenientes de semillas descascaradas.

Masa de Harina (g)	Masa de Glicerina (g)	g SV/ l biodigestor
1,45	0,5	0,99
2,9	1	1,98
4,35	1,5	2,97
5,8	2	3,96
7,25	2,5	4,95
8,7	3	5,95

Máxima carga al reactor

g SV = Gramos de sólidos volátiles; l biodigestor = volumen de biodigestor

**Tabla 5. 6** – Cálculo de la carga óptima al biodigestor en función de la cantidad de glicerina y harinas provenientes de semillas completas.

Harina	Glicerina	g SV/ l biodigestor
3,38	0,5	2,31
6,76	1	4,61
10,14	1,5	6,92
13,52	2	9,22

Máxima carga al reactor

g SV = Gramos de sólidos volátiles; l biodigestor = volumen de biodigestor

Se toma como volumen del biodigestor 1,2 litros, que es el volumen ocupado por el inóculo.

En las **tablas** mostradas anteriormente se observa que en caso de utilizar harinas de semillas descascaradas, es posible dosificar una mayor cantidad de glicerina para un mismo volumen de biodigestor.

Otra característica importante es que las harinas de semillas sin cáscaras presentan un mayor contenido de nitrógeno que aquellas que provienen de las semillas con cáscaras. En los reactores anaeróbicos, contar con la presencia de este elemento es una ventaja, ya que permite obtener una buena relación C/N sin tener que adicionar otro material que provea a este nutriente, como por ejemplo, ramas, hojas y aserrín (11).

Para estas experiencias, la relación de C/N se puede estimar en el orden de 7 a 17, según las siguientes suposiciones:

- El contenido de nitrógeno presente en la fase glicerina es despreciable (<0,1%) (18).
- Se puede estimar el contenido de carbono en la fase glicerina, con los pesos moleculares del metanol y la glicerina. No obstante, este valor es superior debido a la existencia de materia orgánica no glicerina (restos de jabones, ácidos grasos, biodiesel, mono-di-triglicéridos) que aportan este elemento.
- En las harinas, el contenido de carbono se encuentra principalmente en las proteínas e hidratos de carbono. (83,22).

Se requerirá de agua a los fines de obtener un óptimo porcentaje de sólidos totales dentro del reactor, debiendo estar el mismo entre 5-15%. Se realiza el cálculo para los dos tipos de harinas generados, según la siguiente ecuación:

$$\%Sólidos\ agregados(\%ST) = \frac{Masa_{GLICERINA} \times \%ST_{GLICERINA} + Masa_{HARINA} \times \%ST_{HARINA}}{Masa_{GLICERINA} + Masa_{HARINA}} \quad (4)$$

$$Grs\ sólidos\ agregados(Grs_{SOL}) = Masa\ Total \times \%ST \quad (5)$$

$$\%ST \text{ con dilución} = \frac{Grs_{SOL}}{(Grs_{AGUA} + Grs_{SOL} \times (1 - \%ST))} \quad (6)$$

Donde :

$\%ST$  = Porcentaje de sólidos totales en corriente de entrada al biodigestor

$Masa_{GLICERINA}$  = Masa de Glicerina agregada

$\%ST_{GLICERINA}$  = % Sólidos totales presentes en glicerina

$Masa_{HARINA}$  = Masa de Harina agregada

$\%ST_{HARINA}$  = % Sólidos totales presentes en harina

Se realizó un cálculo iterativo hasta obtener los valores requeridos. Los resultados se muestran en la **tabla 5.7**:

**Tabla 5.7** – Cantidad de agua necesaria para llegar a dilución requerida por el proceso de digestión anaeróbica

Harinas de semilla sin cáscara				
Corriente	Masa (g)	% Sólidos Agregados	Gramos sólidos agregados	% ST con dilución
Glicerina	1	68,8%	2,68	12,7%
Semillas	2,9			
<b>TOTAL</b>	3,9			
Agua	20			
Harinas de semillas con cáscara				
Corriente	Masa (g)	% ST Agregados	Gramos ST agregados	% ST con dilución
Glicerina	1	79,1%	6,09	12,7%
Semillas	6,7			
<b>TOTAL</b>	7,7			
Agua	46,5			

Notar que se requiere una mayor cantidad de agua en caso de que se procesen las harinas provenientes de semillas con cáscara, para obtener una misma concentración de sólidos en el líquido mezcla de alimentación al biodigestor.

### 3.2.3 Funcionamiento del reactor anaeróbico.

#### 3.2.3.1 *Variación de la producción de biogás con la composición de la corriente de alimentación.*

Con el objetivo de verificar cómo responde la producción de biogás del sistema a los cambios en la composición de la corriente de entrada, se realizaron experiencias con mezclas de glicerina y semillas en diferentes proporciones. Como variable respuesta se toma la

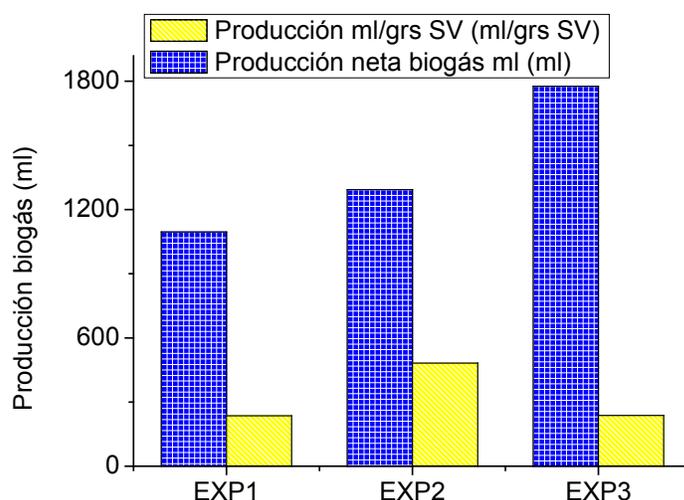
producción de biogás bajo condiciones de temperatura y presión (293 K y 1 atm) y en función de los gramos de SV existentes en la corriente de alimentación.

En una primera instancia, se agregaron cantidades de glicerina y harinas en función de las generadas por el proceso de producción de biodiesel con semillas de *Jatropha Curcas*, para las distintas alternativas del proceso (procesamiento de semillas con o sin cáscaras). Se realizaron tres tratamientos, detallados según la siguiente notación:

- EXP1: alimentación con harinas de semillas completas
- EXP2: alimentación con harinas de semillas descascaradas
- EXP3: Idem EXP 2, solo que se utiliza el doble de los residuos.

Se toman valores de carga cercanos a los calculados en 3.2.2. En los siguientes **gráficos** y **tablas** se muestran los resultados obtenidos.

**Gráfico 5. 1** – Valores medios de producción de biogás en función del tipo de harinas presente en la alimentación del biodigestor



**Tabla 5. 8** - Producción de biogás en función del tipo de harinas presente en la alimentación del biodigestor

Nº Exp.	Condiciones		Producción biogas (ml) <sup>12</sup>				
	Harina (g)	Glicerina (g)	Diaria	% CO <sub>2</sub>	Por g de alimentación <sup>13</sup>	Por g SV	n
EXP 1	5,69	1,12	1106	16.3	164	239	6
EXP 2	3,47	1,11	1305	19.0	285	487	6
EXP 3	7,04	2,30	1795	33.3	192	330	6

<sup>12</sup> Se toman como condiciones normales: Temperatura 293° K y Presión 1 atm.

<sup>13</sup> No se tiene en cuenta la cantidad de agua agregada para este resultado

*n*: número de resultados procesados; *ml*: mililitros de biogás; *SV*: Sólidos volátiles

Los valores fueron registrados luego de un período de adaptación al cambio de carga, generalmente de una semana.

A través del análisis de la varianza, tomando como variable respuesta la producción diaria de biogás, se han encontrado diferencias significativas entre los tratamientos EXP1 y EXP2. Para igual cantidad de glicerina, la producción de biogás es mayor cuando se alimenta al reactor con semillas descascaradas. El mismo resultado se obtiene cuando la variable respuesta es volumen de biogás por gramos de sólidos volátiles.

También se encontraron diferencias estadísticamente significativas cuando se duplica la carga en el reactor. La producción diaria de biogás es mayor en EXP3 respecto a EXP2, aunque los resultados se invierten cuando la producción es relativa a la masa de sólidos volátiles. Al duplicar la carga, la cantidad de CO<sub>2</sub> generado es mayor, presentando el gas un menor poder calorífico.

La generación de biogás en EXP2 referida a los sólidos volátiles presentes en la alimentación es superior a la generada por el estiércol vacuno, ovino; y del orden de lo producido por el estiércol porcino (11,27).

No se encontraron autores que hayan investigado la digestión anaeróbica en conjunto de la glicerina y harinas de jatropha. Sólo digiriendo harina, Chandra y col (1588) obtienen una producción de biogás de 250 ml por gramo de torta de jatropha; mientras que Staubmann y col (13) y Radhakrishna y col (14) encuentran un valor superior a 500 ml/g de harina. Esta variación en el resultado dependerá de las condiciones de las harinas, y en ambos casos, del contenido de aceite remanente luego de la extracción, ya que ambos autores utilizaron harinas provenientes del proceso de prensado.

Respecto a la producción de biogás con glicerina, Robra y col (22) en reactor del tipo flujo ascendente obtiene una producción de 1800 ml biogás/l de biodigestor y 840 ml/g SV; al mezclar un 5% p/p de glicerina con estiércol bovino. Estos resultados son superiores a los obtenidos durante las experiencias, debido a la capacidad del estiércol a ser digerido, potenciado por la co-fermentación con glicerina.

Amon y col (21) y Robra y col (22) observaron que el aumento del porcentaje en peso de glicerina en la corriente de alimentación, junto con otros tipos de residuos, provoca una mayor generación de biogás en reactores anaeróbicos.

Para verificar la sensibilidad de esta sustancia co-digerida con las harinas, se realizaron experiencias dosificando distinta proporción de glicerina en la alimentación. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente **tabla**.

**Tabla 5. 9** – Resultados de experiencias en producción de biogás según diferentes mezclas de harina y glicerina

Nº Exp.	Condiciones		Producción biogas (ml) <sup>14</sup>			
	Glicerina (g)	Harinas (g)	Diaria/vol biodigestor	Por g de alimentación	Por g de SV	N
1	1,87	0,56	0,23	115,8	633,9	5
2	4,05	1,25	0,53	119,4	606,6	4
3	4,68	1,57	0,61	117,2	560,0	8
4	5,46	3,18	0,99	138,6	456,5	8
5	4,69	3,17	0,72	109,8	330,4	8

Las experiencias fueron realizadas en el mismo reactor, alterando las composiciones de las corrientes de entrada.

Se puede observar que la producción de biogás diaria aumenta con la cantidad de glicerina agregada. Utilizando test de Duncan con  $p < 0.05$ , se forman dos grupos homogéneos donde no hay diferencias significativas, uno entre EXP2 y EXP3, y otro entre EXP3 y EXP5. Cuando la producción se hace relativa a la masa de alimentación agregada, sólo existen diferencias significativas entre EXP 4 con el resto.

La producción de biogás por gramo de sólidos volátiles disminuye con la reducción de la relación en masa glicerina/harina (GI/H). Aquí las diferencias significativas existen sólo entre EXP 5 y el resto de los tratamientos; y entre EXP4 y EXP3 con los demás tratamientos (utilizando test de Duncan con  $p < 0,05$ ). Estos resultados pueden explicarse debido a que la glicerina posee una menor cantidad de sólidos volátiles respecto a las harinas<sup>15</sup>. Por lo tanto, corrientes más ricas en harinas presentarán una mayor cantidad de volátiles, y como consecuencia, una reducción en este resultado (ml biogás/g SV).

La sensibilidad del sistema al agregado de glicerina se puede observar en el análisis de los resultados obtenidos entre EXP3 y EXP5, donde se mantiene constante la masa de glicerina y se duplica la cantidad de harinas entre uno y otro tratamiento. No se encuentran diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos ( $p < 0.05$ , test de Duncan) para la producción diaria de biogás, siendo la variación de producción ( $\Delta$ Prod) de 0,11 ml biogás/ml biodigestor.día.

Cuando se produce un incremento del 15% en la cantidad de glicerina (EXP4) manteniendo constante la masa de harinas, hay un aumento de la producción diaria de biogás respecto a EXP5 existiendo en este caso diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0.05$ ,

<sup>14</sup> Se toman como condiciones normales: Temperatura 293° K y Presión 1 atm.

<sup>15</sup> Es importante aclarar que el contenido de sólidos volátiles se evalúa sobre el total de sólidos secos, por este motivo, la glicerina al ser una fase líquida presenta una menor proporción que las harinas

test de Duncan). La variación en la producción en este caso es de 0.27 ml de biogás/ml biodigestor.día.

Estos resultados demuestran que la producción de biogás presenta mayor sensibilidad al agregado de glicerina que a las harinas. Mayor cantidad de glicerina generará una mayor producción diaria y un elevado volumen de biogás por gramos de sólidos volátiles.

### *3.2.3.2 Variación del funcionamiento del reactor a lo largo del tiempo*

En el **gráfico 5.2** se puede observar la estabilidad del reactor, expresado en los parámetros “alfa” (ALC1/ALC2) y acidez, y producción de biogás a lo largo del tiempo. Estos resultados se contrastan con la composición de la materia prima utilizada para alimentar el biodigestor.

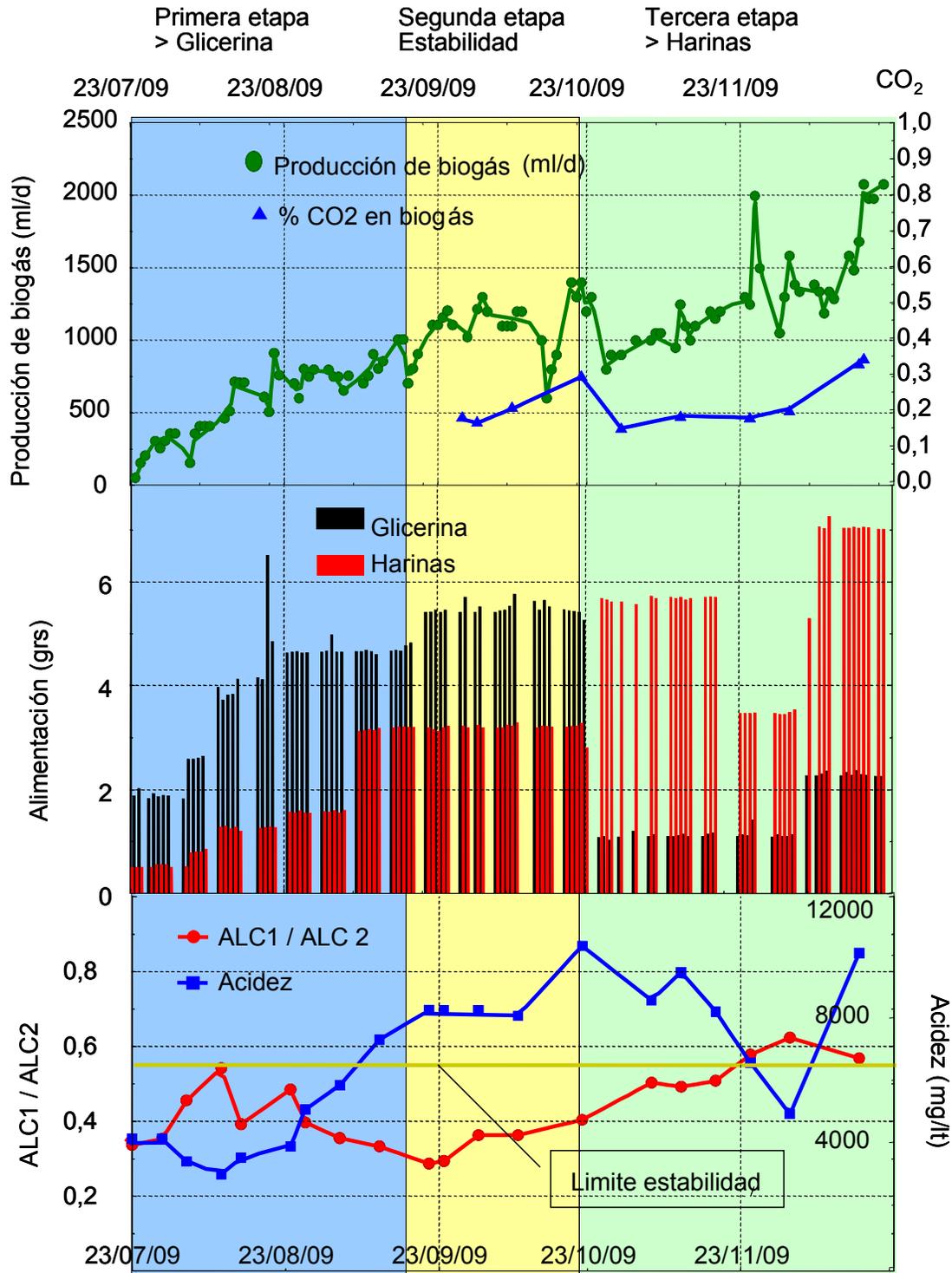
Se puede observar que la estabilidad del reactor y la producción de biogás son sensibles a los cambios de alimentación, tanto en la cantidad como en la composición. Esto se analizó a partir de la evaluación de los parámetros de control durante tres períodos de tiempo: el primero, alimentando con una corriente rica en glicerina; el segundo, manteniendo constante la composición de la alimentación y el tercero, con una corriente rica en harinas. Para todos los casos se utilizó el mismo inóculo y las mismas condiciones de operación, como ser agitación y temperatura.

Con una corriente rica en glicerina (**período 1**), la alcalinidad total (ALC 2) se incrementa al igual que la acidez del medio. Este fenómeno se puede visualizar en la parte inferior del **gráfico**, donde la acidez (línea azul) aumenta y la relación ALC1/ALC2 (línea roja) disminuye. El comportamiento se debe a una mayor generación de ácidos grasos, que no pueden ser transformados a productos (metano y CO<sub>2</sub>), generando inestabilidad en el biodigestor.

Durante este período también aumenta la producción de biogás, influenciada por la cantidad de materia prima que ingresa al proceso. Si bien se observan fluctuaciones, se puede verificar que existe una tendencia positiva a lo largo del tiempo.

En la etapa estacionaria (**período 2**), los valores de acidez y ALC1/ALC2 son bajos, aunque estos se mantienen constantes. Esto no es deseable para los biodigestores, ya que cualquier alteración de alguna variable de proceso (modificación de la temperatura, por ejemplo) podría generar problemas, como inhibir la producción de biogás y el crecimiento de las bacterias. La producción de biogás se mantiene dentro del rango 600 – 1500 ml/d, y la cantidad de dióxido de carbono entre 15-25% v/v. A medida que aumenta la acidez, se encuentran mayores valores de CO<sub>2</sub> en el biogás.

**Gráfico 5. 2** – Variación de la estabilidad del reactor y producción de biogás en función de la composición en la alimentación.



En la tercera fase (**período 3**), se alimenta al biodigestor con una mezcla de residuos cuya composición corresponde a la generada por una planta de producción de biodiesel con semillas de *Jatropha*. Se puede observar una disminución de la acidez y aumento de la relación

ALC1/ALC2. El reactor se vuelve más estable, debido a que las harinas aportan una mayor cantidad de nitrógeno que favorece el balance de las microflora bacteriana (bacterias acidogénicas y metanogénicas) y la relación C/N dentro del reactor. Cuando se aumenta la carga en este período, disminuye la relación ALC1/ALC2 y aumenta la acidez. Esto es consecuencia a un exceso en la cantidad de materia prima con la que se alimenta el reactor.

La producción de biogás durante esta etapa es superior a las anteriores (800 – 2000 ml/d). No obstante, a medida que aumenta el volumen de biogás generado, también se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en la corriente gaseosa, lo cual es un efecto adverso para este proceso. Notar que este incremento del CO<sub>2</sub> se encuentra relacionado con la cantidad de ácidos volátiles generados y la disminución de ALC1/ALC2.

Es importante destacar que cuando el reactor es alimentado con una corriente rica en glicerina, la diferencia entre ALC1 y acidez es menor a cero. Esto también induce a la conclusión de que todos los ácidos grasos generados no pueden ser consumidos. Todo lo contrario sucede al alimentarse el reactor con una corriente rica en harinas, donde esta diferencia es positiva. Aquí se refleja un óptimo balance entre la generación y consumo de ácidos volátiles.

Es importante destacar que el pH en el biodigestor se mantiene, para los 3 períodos evaluados, por encima de 7. Es aquí donde toma vital importancia el control de la acidez y alcalinidad propuesto por Jenkins (23), ya que de monitorear únicamente el pH no se observarían las modificaciones dentro del biodigestor, y se podrían tomar decisiones incorrectas en cuanto a la cantidad y composición de las corrientes, pudiendo producir la pérdida del proceso.

Con los resultados obtenidos en estas experiencias se llegan a las mismas conclusiones que en la sección anterior, ya que el reactor presenta mayor sensibilidad a la carga de glicerina que a la de harinas. Si bien un aumento de glicerina en la corriente de entrada produce una mayor cantidad de biogás (como se observó en 3.2.3.1), también modifica los parámetros de acidez y alcalinidad, generando inestabilidad en el reactor. Por lo tanto, una corriente con mayor proporción en harinas que en glicerina garantiza el éxito en la degradación anaeróbica de estos residuos.

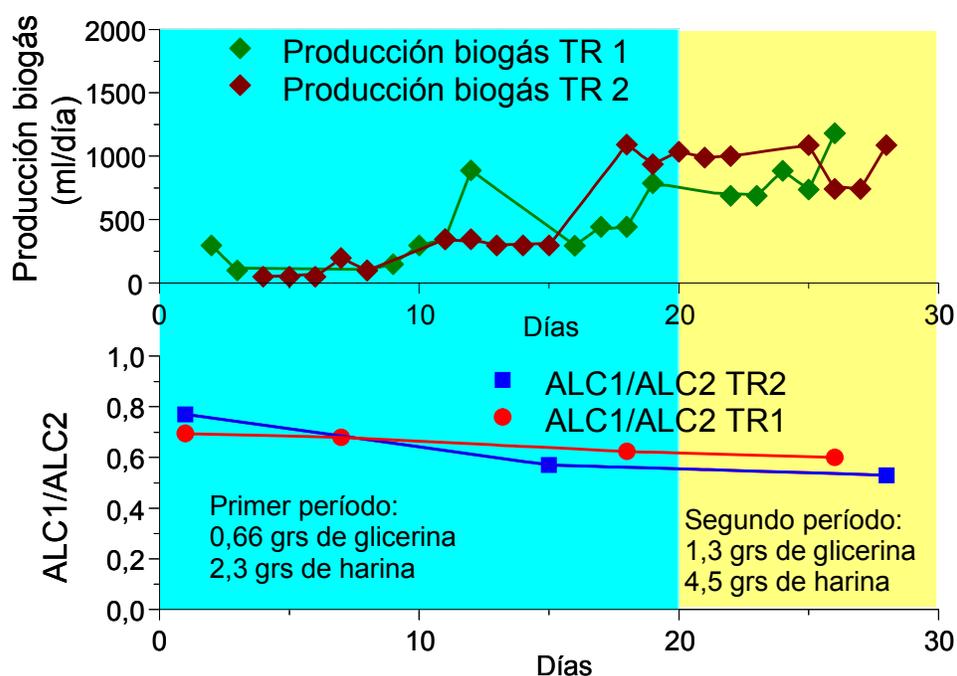
Notar también que en la tercera etapa, la producción de biogás diaria superó a los valores máximos que se mostraron en 3.2.3.1. En aquella oportunidad, el reactor fue alimentado con 5.46 g de glicerina y 3.18 g de harina, generando 1 ml de biogás/ml biodigestor.día. Para estas experiencias, este valor alcanza un rango de 1 – 1.3 ml de biogás/ml biodigestor.día, usando 7 g de harina y 2.26 g de glicerina, obteniéndose un mayor valor de ALC1/ALC2 y menor acidez que los analizados para las corrientes ricas en glicerina.

### 3.2.3.3 Simulación del arranque del reactor

En estas experiencias se busca simular el arranque del biodigestor, alimentado con harinas provenientes de semillas descascaradas y glicerina, en relación a la cantidad generada por el proceso de producción. Se realizan dos tipos de tratamiento, el primero (TR1) con el inóculo utilizado durante las pruebas anteriores (3.2.3.2) y el segundo (TR2) cambiando el inóculo del biodigestor. Se tomó el período de un mes para analizar el comportamiento del reactor, tanto en la producción de biogás como en la estabilidad.

Se analizó la producción de biogás y la variación de ALC1/ALC2 como parámetro de estabilidad del reactor. Al día 20, se duplica la carga, a los fines de evaluar el comportamiento del sistema ante este cambio.

**Gráfico 5.3** – Producción de biogás y variación del parámetro ALC1/ALC2 durante el período de arranque del biodigestor



Se puede observar que, al igual que en experiencias anteriores, el reactor aumenta la producción de biogás a medida que se incrementa la masa en la alimentación. Con el agregado de 4,5 g de semillas y 1,3 g de glicerina se llega a 1 ml de biogás/ml biodigestor.día, que es un valor cercano a la producción óptima de un biodigestor. A estos niveles, el biodigestor se comporta como un reactor de tasa media de generación de biogás (11,28).

Para la carga utilizada anteriormente, los valores de ALC1/ALC2 se mantienen en ambas experiencias por encima de 0,5. El pH del reactor también se encuentra en medio básico

(superior a 7.3). Estos resultados son favorables desde el punto de vista de la estabilidad del biodigestor, lo cual permitiría aumentar la carga en forma gradual para producir una mayor cantidad de biogás y tratar un mayor volumen de residuos.

Existe variación en la acidez del biodigestor al inicio y final de las experiencias ( $Ac_{final} - Ac_{inicial}$ ), siendo esta variación mayor en TR1 (3335 mg/l) respecto a TR2 (1682 mg/l). Estos resultados muestran un aumento gradual de este parámetro. No obstante, es de esperar que los mismos se modifiquen cuando el sistema entra en estado estacionario.

Al comparar ALC1 (alcalinidad al bicarbonato) con la acidez y realizar la diferencia entre ambos valores, los resultados obtenidos son mayores a cero para ambos tratamientos. Por lo tanto, existe un óptimo balance entre la generación de ácidos y su consumo, resultado que muestra la factibilidad de degradación de estos residuos.

Es de esperar que manteniendo las condiciones de trabajo, los valores de acidez y alcalinidad se estabilicen a los adecuados para el proceso de biodigestión, debido a la adaptación de las bacterias al tipo de alimentación. Por este motivo, la masa de residuos agregada durante el segundo período (1.30 g de glicerina y 4.5 g de harina) pueden tomarse como valores de diseño de mínima para el proceso a mayor escala.

### 3.2.4 Parámetros del proceso de digestión anaeróbica y operatoria del reactor.

En función de los resultados obtenidos, se detallan a continuación los parámetros del proceso de digestión anaeróbica para las harinas y glicerina generadas por el proceso de producción de biodiesel con semillas de *Jatropha Curcas*.

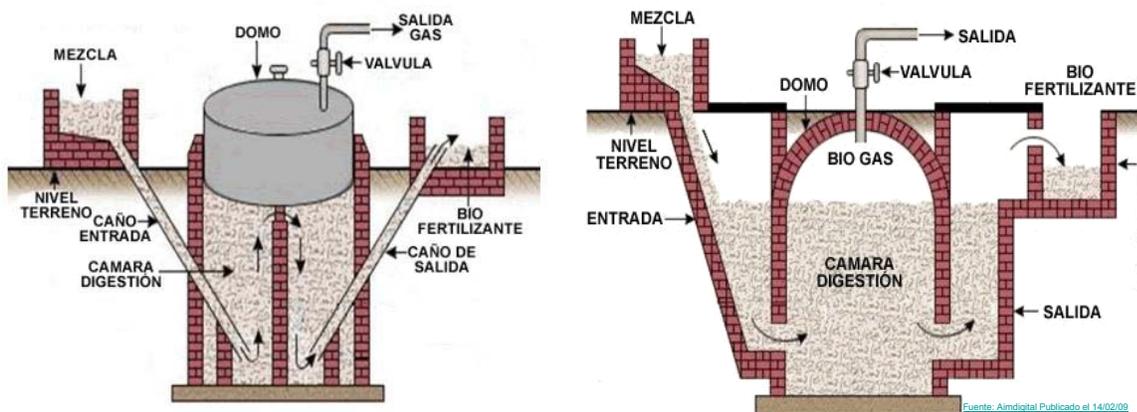
– Masa de harina	3.45 kg/d
– Masa glicerina	1.0 kg/d
– Masa agua	20-25 l/d
– Volumen de Biodigestor	1000 l
– Tasa de alimentación	2.22 kg SV/m <sup>3</sup> biodigestor/d
– Tiempo de residencia	34-40 días
– Producción de biogás	490 l/kg SV
	1.3 l/l de biodigestor
– Contenido de CO <sub>2</sub> en biogás	19%
– Volumen de efluentes generados	25-29 kg/d
– Temperatura del biodigestor	30-35° C

Los valores presentados son los necesarios para realizar el arranque del reactor. La masa de glicerina y harinas pueden ser incrementadas en forma gradual con el tiempo. Notar que un incremento de 1,5 veces para ambos residuos permite al reactor trabajar dentro de las condiciones estables.

Un proceso a mayor escala debería contar con un sistema de calefacción a los fines de mantener la temperatura del reactor 30-35° C. Una opción de menor costo es calentar el agua para diluir el residuo previo al ingreso del reactor, manteniendo el sistema con un buen aislamiento y baja pérdida de calor.

Los tipos de reactores a utilizar podrían ser el biodigestor modelo hindú (con campana flotante) o un modelo chino (sin campana flotante), debido a la alta tasa de sólidos que las harinas presentan.

**Figura 5. 2 y 3 – Modelos de biodigestores hindú y chino**



Biodigestor modelo Hindú

Biodigestor modelo chino

Fuente: [www.energíanatural.com.ar](http://www.energíanatural.com.ar)

Una ventaja para este tipo de residuos es que no necesitarían ser triturados, debido a que las partículas de harinas se encuentran en un tamaño pequeño al haber sido procesadas en la extracción de aceite.

La forma de alimentación en estos reactores es semi-continua, con una única carga diaria, con el agregado de agua para alcanzar la dilución óptima requerida por el proceso.

El reactor deberá estar provisto de agitación (manual o mecánica), a los fines de evitar zonas muertas donde se acumule materia digestible y no se produzca la degradación de la misma. Además, de generarse zonas estancas, podrían provocarse obturaciones dentro del reactor y desfavorecer la mezcla del material dentro del mismo.

Respecto al uso del biogás a una escala superior, debería eliminarse el SH<sub>2</sub> mediante una trampa que consta de un caño de mayor diámetro que la cañería principal del biogás, cubierto en su interior con viruta de acero, de forma de absorber el azufre presente. También será

necesario instalar una trampa de agua en la zona de menor nivel de la cañería, para almacenar el agua condensada.

Los efluentes generados pueden ser utilizados para riego, debido al alto contenido de nutrientes que poseen (ver 3.2.5).

### 3.2.5 Análisis del efluente

Se realizaron los análisis del efluente generado por el biodigestor tomando una muestra compuesta durante una semana, luego de 90 días de trabajo, cuando la carga total de residuos ingresada al reactor fue igual al volumen del mismo. La muestra fue homogeneizada y luego se procedió a analizar contenido de sólidos (totales y volátiles), nitrógeno, fósforo y potasio. Los resultados se muestran en la siguiente **tabla**.

**Tabla 5. 10** – Contenido de nutrientes en efluente proveniente de Biodigestor, base húmeda y seca

Parámetro	Efluente		
	M1	M2	M3
<b>BASE HÚMEDA</b>			
Hum. y volátiles 105°C (g/100 g)		4,67	4,59
Volátiles 550° C (g/100 g b.s.)		53,29	55,78
Nitrógeno (g/l)	7,4	7,5	7,5
Fósforo elemental (g/l)	0,83	0,81	0,86
K elemental g/l	0,57	0,83	0,67
<b>BASE SECA</b>			
Nitrógeno (g/kg)	159,40	162,95	162,87
Fósforo (g/kg)	14,81	17,42	18,64
K elemental (g/kg)	10,24	17,73	14,64
N:P:K	10,8:1,5: 1	9,4:1:1	8,7:1,3:1

En la **tabla 5.11** se muestran algunos de los fertilizantes comerciales existentes en la Argentina, a los fines de poder comparar su composición en NPK respecto al efluente del biodigestor. Notar que la composición se expresa de la misma forma que los resultados mostrados en la **tabla 5.10**, para tener una equivalencia en las unidades.

Si bien la concentración del efluente no llega a los valores de los fertilizantes industriales, pueden ser utilizados como complemento de estos. El nitrógeno es el nutriente que más se acerca a los valores comerciales, mientras que el fósforo y potasio son los que mayor diferencia presentan. Esto estaría indicando que, en caso de utilizar los efluentes generados

para riego y fertilización, solo habría que dosificar fertilizantes químicos ricos en potasio y fósforo.

**Tabla 5. 11** – Composición de algunos fertilizantes utilizados en Argentina (29,30,31)

Empresa	Marca	Nutriente (g/kg)		
		N	P	K
HYDRO	Kristalon	180	180	180
NIDERA	Superfosfato triple	0	200.5	0
NIDERA	Urea granulada	197	0	0
YPF	Sulfato amonio	210	0	0
YPF	Fosfato monoamónico	130	226.6	0
BUNGE	Nitrato de potasio	130	0	381

En cuanto a los requerimientos del cultivo, Achten (50) establece que al cosechar 1 hectárea de semillas del cultivo, se extraen del suelo 14,3 – 34.3 kg de N; 0.7 – 7 kg de P y 14.3 – 31.6 kg de K. Para los valores mayores, con el riego de 4 a 5 m<sup>3</sup> de efluentes por hectárea, se estaría reincorporando el nitrógeno al suelo, necesitando un mayor volumen para reabastecer el fósforo y potasio extraído durante la cosecha.

Reinhart (32) en sus análisis de ciclo de vida establece que los requerimientos de nutrientes de *Jatropha* son de 81 kg de N; 8,3 kg de P y 74 kg de K; por hectárea y por año. En este caso, el caudal de riego del efluente sería de 10-11 m<sup>3</sup>/ha/año para recuperar el nitrógeno y fósforo; y 105 m<sup>3</sup>/ha/año para recuperar el potasio. Notar que para ambos casos, será necesario reincorporar el potasio, ya sea mediante la aplicación de otro subproducto (cenizas) o fertilizantes químicos.

Como conclusión de este punto, se puede verificar que el uso de los efluentes generados por el biodigestor como fertilizante y riego puede aportar cierta cantidad de nutrientes, que deberían ser complementados (especialmente en fósforo y potasio) para llegar a los requerimientos del cultivo.

## 4 CONCLUSIONES

Los principales desechos generados por el proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* son: cáscaras de frutos, cáscaras de semillas, harinas del proceso de extracción de aceite y fase glicerina de la transesterificación.

Las cáscaras de frutos y semillas, debido a las propiedades que presentan, pueden ser utilizadas como materia prima para procesos de generación de energía, como la combustión en calderas. Es importante destacar que el poder calorífico de la cáscara de semillas es levemente superior al de la cáscara del fruto, y que estas últimas generan un mayor contenido de cenizas. Por lo tanto, será necesario realizar algún tipo de proceso para optimizar el uso de las mismas.

Mediante digestión anaeróbica se propone tratar las harinas provenientes del proceso de extracción de aceite y la glicerina de la reacción de transesterificación, esta última luego de extraerle el material oleico mediante flotación en medio ácido. Es importante destacar que la glicerina le otorga al proceso la fuente de carbono para generar biogás, mientras que las harinas aportan el nitrógeno necesario para obtener una relación carbono/nitrógeno (C/N) adecuada dentro de los parámetros del reactor.

La relación en peso de las harinas y glicerina generadas por el proceso de producción es de 2.9:1 cuando en la extracción de aceite se utilizan semillas descascaradas (HSD) y 6,7:1 con semillas completas (HSC), suponiendo que todo el aceite fue extraído de las semillas. De forma de obtener una concentración óptima de sólidos totales, es necesario diluir con agua a ambas corrientes: para HSD 20 ml y para HSC 40 ml.

La producción de biogás con las cantidades detalladas anteriormente es de 487 ml/g SV para HSD y 239 ml/g SV para HSC. Estos resultados muestran que realizar un descascarado previo a la extracción de aceite, además de mejorar el rendimiento en este proceso, incrementa la producción de biogás. Es importante destacar que la producción de biogás, tomando como referencia la masa de sólidos volátiles, es superior a la del estiércol bovino y a los residuos sólidos domiciliarios.

La digestión anaeróbica muestra una mayor sensibilidad a la glicerina que a las harinas: a medida que se incrementa la cantidad de glicerina aumenta la producción de biogás. No obstante, una elevada proporción de esta sustancia influye negativamente en los parámetros de control (acidez y alcalinidad) del reactor, pudiendo provocar la detención del proceso.

Para un reactor anaeróbico de 1000 ml, funcionando en estado estacionario y siendo alimentado con una relación 3-3.5:1 entre harinas de semillas descascaradas y glicerina, se producirían 1 a 1.3 ml biogás/ml biodigestor, con un contenido de 19% de CO<sub>2</sub>.

Para una escala superior podría adoptarse un modelo hindú o chino, con agitación mecánica a los fines de evitar zonas “muertas” dentro del reactor. Las cañerías de gas deberán estar provistas de trampas de agua y sulfúrico para purificar el biogás generado y evitar problemas en el uso del mismo. Los efluentes generados por el proceso podrían ser utilizados para riego. El contenido de nitrógeno en el efluente es del orden del existente en fertilizantes químicos, pudiendo reemplazar los mismos; mientras que debería realizarse un agregado de potasio y fósforo para llegar a los requerimientos de nutrientes del cultivo.



---

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. ACHTEN W., VERCHOT L y otros “Jatropha biodiesel production and use” *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008): p 1063-1084.
2. OPENSHAW K. “A review of Jatropha Curcas: an oil plant of unfulfilled promise”. *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000): p 1-15
3. FOIDL N., FOIDL G., SANCHEZ M., y otros “Jatropha curcas L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology* 58 (1996): p 77–82.
4. FACT FOUNDATION. “Jatropha handbook”. Eindhoven: FACT Foundation (2006) Disponible en [http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Riissenbeek\\_Jatropha\\_Handbook.pdf](http://www.jatropha-alliance.org/fileadmin/documents/knowledgepool/Riissenbeek_Jatropha_Handbook.pdf)
5. HELLER J. “Physic nut, Jatropha curcas Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops”. *International Plant Genetic Resources Institute* (IPGRI), (1996): 66 p.
6. SOTOLONGO J., GARCÍA A., MONTES DE OCA S. y otros “Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol *jatropha curcas* l en las condiciones edafo-climáticas de la Región semiárida de la provincia de Guantánamo” *Revista Tecnología Química*, Universidad de Oriente, Cuba. 27(2) (2007): p 76-82
7. SHARMA D.K., PANDEY A.K., LATA “Use of Jatropha Curcas hull biomass for bioactive compost production” *Biomass and Bioenergy* 33 (2009): p 159–162
8. GHOSH A., PATOLIA J.S., CHAUDHARY D.R, CHIKARA J., RAO S.N., KUMAR D. “Response of Jatropha Curcas under different spacing to Jatropha de-oiled cake” In: FACT seminar of Jatropha Curcas L. agronomy and genetics, Wageningen, Holanda, Marzo 26-28. Wageningen: FACT Foundation; 2007 Article N° 8.
9. SHERCHAN D.P.; THAPA Y.B.; KHADKA R.J.; TIWARI T.P. Effect of green manure on rice production. PAC Occasional Paper-2, Pakhribas Agricultural Centre. Dhankuta, Koshi Zone, Nepal, (1989)
10. DELGADO MONTOYA J.L., PARADO TEJEDA E. “Potential multipurpose agroforestry crops identified for the Mexican Tropics”. In: Wickens, G.E., Haq, N., Day, P. (Eds.), *New Crops for Food and Industry*. Chapman and Hall, London (1989) pp. 166–173.
11. GROPELLI, E. GIAMPAOLI, O. “El Camino de la Biodigestión”. Primera Edición. Editorial UNL: Santa Fe (2001): 189 p.
12. GTZ “Production and Utilization of Biogás in Rural Áreas of Industrialized and Developing Countries” Primera Edición. Eschborn: GTZ Press editorial, 1984. 278 p.
13. STAUBMANN R., FOIDL G., FOIDL N., GUBITZ G.M., LAFFERTY R.M., VALENCIAARBIZU V.M., “Production of biogas from J. Curcas seeds presscake” *Applied Biochemistry and Biotechnology* Vol 63-65 (1) (1997): 457-467 p.
14. RADHAKRISHNA P. “Contribution of de-oiled cakes in carbon sequestration and as a source of energy, in Indian agriculture—need for a policy initiative. In: Proceedings of the fourth international biofuels conference, NewDelhi, India, February 1–2. NewDelhi: Winrock International India (2007).
15. CHANDRA R., VIJAY V., SUBBARAO P.M., “A study on biogas generation from non-edible oil seed cakes: Potential and prospects in India” En: Segunda Conferencia Internacional de Ambiente y Energía Sustentable (SEE 2006). Bangkok, Tailandia, 2006.
16. VISSER J., ADRIAANS T. “Anaerobic digestion of Jatropha Curcas press cake” Reporte para FACT FUEL FOUNDATION N° 0656521-R02 (2007): 21 p.

17. KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J. "The Biodiesel Handbook" Primera Edición. Illinois: AOCS Press editorial, 2004. 302 p.
18. THOMPSON J. C., HE B. B. "Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks" *Applied Engineering in Agriculture* Vol. 22(2) (2006): p. 261-265.
19. PACHAURI N., HE B., "Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: A survey of current research activities" ASABE Paper N° 066223, Portland, USA (2006): p 1-16
20. YAZDANI S., GONZALEZ R. "Anaerobic Fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry" *Current Opinion in Biotechnology* 18 (2007): p 213-219.
21. AMON T.H., AMON B., KRYVORUCHKO V., BODIROZA V., "Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerin supplementation" *Elsevier B.V International Congress Series* 1293 (2006): p 217-220
22. ROBRA, S; SANTOS, J. V.; OLIVEIRA A. "Usos alternativos para a glicerina proveniente da produção de biodiesel: Parte 2 - Geração de biogás" En Congresso da Associação Brasileira das Instituições de Pesquisa Tecnológica (ABIPTI) (2006) Campinas, p.58-61.
23. JENKINS S.R., MORGAN J.M., SAWYER C.L. "Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration" *Journal WPCF* Vol. 5 N° 55 (1983): p 448 – 453.
24. GUEVARA VERA A. "Fundamentos básicos para el diseño de biodigestores anaeróbicos rurales" Lima: Editorial CEPIS, 1996. 77 p.
25. MAKKAR H.P.S., BECKER K., SPORER F., WINK M. "Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha Curcas*" *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45 (1997): p 3152-3157.
26. HERRERA J., SIDDHURAJU P., FRANCIS G., DAVILA G., BECKER K. "Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico" *Food Chemistry* 96 (2006): p 80–89.
27. HILBERT, J. "Manual para la producción de biogás". Castelar: Instituto de Ingeniería Rural – INTA (1993): 54 p.
28. OSORIO SARAZ, J. A., GONZÁLEZ SÁNCHEZ H.; VELÁSQUEZ H. "Evaluación de un sistema de biodigestión en serie para clima frío" *Revista Facultad Agr. Medellín* Vol 60, No.2. (2007): p.4145-4162.
29. AGRONORT SA "Catalogo de fertilizantes" [en línea]. Consultado en mayo de 2010. Disponible en <http://www.agronort.com/productos/pfertilizantes.html>
30. YPF SA "Catalogo de fertilizantes" [en línea]. Consultado en mayo de 2010. Disponible en [http://www.ypf.com/~sulfato\\_amonio/](http://www.ypf.com/~sulfato_amonio/)
31. BUNGE ARGENTINA SA "Catálogo de fertilizantes" [en línea]. Consultado en mayo de 2010. Disponible en [http://www.bungeargentina.com/sp/pr\\_fertilizantes2.asp](http://www.bungeargentina.com/sp/pr_fertilizantes2.asp)
32. REINHARDT, GA, GÄRTNER, SO, RETTENMAIER, N, MÜNCH, J, VON FALKENSTEIN, E. "Screening Life Cycle Assessment of *Jatropha* Biodiesel", IFEU Heidelberg for DaimlerChrysler AG, Stuttgart (2007): 62 p.

# CAPÍTULO 6

*BALANCE ENERGÉTICO.*

*ANÁLISIS DE LOS PRINCIPALES  
IMPACTOS AMBIENTALES*



# **Capítulo 6**

## ***Balance Energético. Análisis de los principales impactos ambientales***

### **1 INTRODUCCIÓN**

Previo al inicio de una actividad determinada, es necesario contemplar los impactos ambientales que podrían ser ocasionados por la misma, a los fines de mitigar o prevenir todos aquellos daños que puedan provocarse al medio ambiente.

En los últimos años se han generado múltiples herramientas para poder analizar, cuantificar y evaluar las modificaciones (positivas o negativas) que pueden causarse de forma directa o indirecta sobre el medio ambiente. Las dos herramientas más utilizadas son *Estudio de Impacto Ambiental (EIA)* y *Análisis de Ciclo de Vida (ACV)*.

El Estudio de Impacto Ambiental (EIA) es una herramienta preventiva que permite evaluar las posibles alteraciones que un determinado proyecto pueda realizar sobre el entorno donde será emplazado. En estos estudios se aplican metodologías que, de forma cuantitativa o cualitativa, identifican cual es la magnitud de los impactos ambientales (1).

Existen diversas formas de presentar los resultados obtenidos en los estudios de impacto ambiental. En una de estas formas se presentan matrices de doble entrada, donde en las columnas se colocan el medio físico o biológico afectado, y en las filas las distintas actividades desarrolladas (2). Con esta metodología, se puede obtener un buen panorama y ponderación de los puntos críticos de un proceso, en donde deben realizarse los esfuerzos para mitigar o eliminar aquellas alteraciones que podrían ocurrir.

Previo a la ponderación y análisis de los impactos, es necesario realizar un relevamiento exhaustivo de todas las actividades involucradas en el proyecto. Las listas de chequeo son herramientas necesarias para llevar a cabo tal acción.

El análisis de ciclo de vida (ACV) es una metodología definida por una serie de normas ISO (3,4), que abarca el estudio de los potenciales impactos ambientales en todo el ciclo del

producto, desde la generación hasta su uso, reciclado y disposición final. En su marco se encuentran involucradas las emisiones de gases de efecto invernadero, la ponderación de los impactos ocasionados por materias primas e insumos y el uso de fuentes no renovables, como el caso del petróleo.

El análisis de ciclo de vida (ACV) puede definirse también como *un proceso objetivo que permite evaluar aquellos impactos ambientales asociados con el producto, proceso o actividad identificando y cuantificando la energía y materiales utilizados para la fabricación del mismo*.

Este proceso abarca 4 etapas:

- Definición de los objetivos y alcance del estudio
- Inventariado de materiales y energía
- Caracterización de los impactos
- Interpretación de los resultados.

Para el caso de los biocombustibles, el principal objetivo es comparar la generación de gases de efecto invernadero y uso de la energía fósil entre biodiesel y diesel; y bioetanol con naftas.

Es necesario contar con una base de datos para poder cuantificar la energía demandada por cada uno de los insumos y materiales involucrados en el proceso. Para ello, se han creado programas de computación que permiten simular escenarios para la producción de biocombustibles. Tres de las más conocidos son GREET (generado en Estados Unidos y con datos de dicho país), SINAPRO (con datos de Estados Unidos y Europa) y EIO (ídem GREET). En un trabajo realizado por Miller y col (5), se compararon estos modelos encontrando diferencias en los indicadores de emisión para compuestos orgánicos volátiles (VOC), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (N<sub>2</sub>O) y metano (CH<sub>4</sub>). La ventaja que presenta el software SINAPRO es la mayor cantidad de información disponible, mientras que GREET es un software de libre acceso, sin costo alguno para el usuario.

Diversos cultivos han sido evaluados mediante LCA, a los fines de verificar si existe un balance positivo en el uso de energía fósil y reducción de gases de efecto invernadero. En un estudio realizado en EEUU (6), se encontraron como resultados que el biodiesel de soja genera 3.2 unidades de energía por cada unidad fósil consumida. A su vez, produce una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> del 75.48% respecto al diesel de origen fósil. Como contraste, las emisiones de NO<sub>x</sub> se incrementan en un 13.35%. Es importante destacar que en el trabajo se utilizó el software GREET, y que el uso final del biodiesel es combustible en colectivos de línea en USA, sin mezclarlo con el gasoil (B100).

En otro LCA realizado en Italia se compararon los distintos impactos que puedan ocasionar la producción de biodiesel con colza y girasol, mediante el software ECOINVENT. El análisis ecológico muestra que el girasol posee un menor impacto ambiental respecto al uso del suelo y la emisión de gases de efecto invernadero (GEIs), influenciado por un mayor uso de fertilizantes en colza (7). En la misma forma, otro estudio realizado sobre la sustentabilidad energética de este último cultivo establece que la producción de biodiesel presenta mayores beneficios desde el punto de vista energético que el diesel de origen fósil (8).

Los resultados de LCAs realizados sobre la producción de biodiesel mediante colza, soja, girasol y palma llegan a las mismas conclusiones: todos preservan el uso de energía fósil, reducen la emisión de gases de efecto invernadero; pero pueden provocar impactos adversos al medio ambiente, como acidificación y eutrofización de cursos de agua (9).

Respecto a la producción de biodiesel en Argentina, Panichelli y col (10) realizaron un estudio comparando los potenciales impactos que ocasiona el biodiesel en Argentina respecto a otros biocombustibles de referencia, como biodiesel en base a soja generado en Brasil y EEUU; biodiesel en base a colza producido por la Unión Europea y biodiesel en base a palma originado en Malasia. Los resultados obtenidos por los autores muestran que el biodiesel argentino presenta un mayor potencial de cambio climático, elevado consumo de energía no renovable, eutrofización y acidificación del medio, ecotoxicidad terrestre y alteraciones en el uso del suelo, que los cultivos de referencia. En comparación con el diesel de origen fósil, solo existe un impacto positivo en la generación de energía de característica renovable. Es importante destacar que, según los autores, estos resultados son fuertemente influenciados por los impactos ambientales ocasionados en la etapa agrícola, como la deforestación, uso de agroquímicos (cipermetrina) y emisión de óxidos de nitrógeno.

Bibliografía diversa muestra resultados de factibilidad energética en la producción de biodiesel con *Jatropha Curcas*. Los resultados obtenidos son variados, debido a la influencia provocada por las condiciones del lugar en donde se produce el cultivo, siendo la etapa agrícola aquella que muestra una mayor sensibilidad a los cambios producidos para cada análisis. Uno de los indicadores mayoritariamente utilizados es la relación entre la energía generada y la energía fósil consumida, conocida como *relación de energía neta (NER<sup>16</sup>)* (50).

En un primer estudio realizado en la India (12), utilizando como base de cálculo la producción de 50 litros de aceite de *Jatropha*, los autores encontraron valores de NER del orden de 1.01 - 1.2 cuando el cultivo se establece en suelos normales. Si se realiza irrigación en este tipo de suelos, este aumenta a 1.44 – 2.1. A pesar de que el riego genera un mayor

---

<sup>16</sup>  $NER = \frac{\text{Energía Generada}}{\text{Energía Consumida}}$

consumo de energía, la producción de aceite es mayor y por ende, la generación de energía aumenta.

Esta relación se modifica cuando el cultivo se establece en suelos pobres, debido a una mayor cantidad de fertilizantes aplicados en el mismo. En suelos fértiles, el balance energético es mayor al mostrado para suelos normales, solo que en este caso existirá competencia con cultivos utilizados para fines alimentarios, siendo no sustentable el cambio del uso para la producción de biocombustibles (12).

En un artículo donde se analiza el uso de biodiesel de *Jatropha curcas* como sustituto del gasoil en trenes de la India (13), se encuentra que existe una reducción de gases de efecto invernadero (GEIs) del 3% cuando se utiliza B5 y del 62% cuando se utiliza B100. A su vez, el valor de NER es del orden de 2 unidades.

En otro estudio realizado para suelos degradados con dificultad de ser utilizados en aplicaciones agrícolas en la India, los autores concluyen que *Jatropha* puede mejorar el consumo de energía fósil y reducir la emisión de gases de efecto invernadero, pero causar otros impactos ambientales como la eutrofización y acidificación de cursos de agua. Suelos fértiles competirán con cultivos que puedan utilizarse para fines alimentarios, por lo tanto, no son recomendados. Este estudio es de los más completos que existe en la bibliografía, debido a los análisis de sensibilidad y a los diferentes escenarios que plantean (29).

Existen dos publicaciones realizadas en Tailandia que evalúan los potenciales impactos ambientales en la producción de biodiesel con *Jatropha Curcas*. En la primera (15), el autor concluye que en la actualidad, este tipo de producción no es viable desde el punto de vista ambiental y económico. No obstante, establece que el avance en la tecnología, especialmente en la etapa agrícola, permitiría modificar los resultados y hacer de la *Jatropha* no solamente un cultivo apto para fines energéticos, sino también una forma de combatir el cambio climático y la erosión de los suelos.

En la segunda publicación (16), evaluando la producción de biodiesel en 20 años, se establece un balance energético positivo, presentando los mayores consumos de energía fósil en la etapa agrícola. En el peor de los escenarios, y considerando la energía generada por los subproductos, el valor de la energía neta generada (NER) es del orden de 2. Sin considerar la misma, la relación disminuye a 0,53. Para los mejores escenarios, los valores aumentan a 12 (con subproductos) y 2,7 (sin subproductos). Como valor medio, los autores adoptan un valor de 6,03 unidades de energía generada por cada unidad de energía fósil consumida.

En Costa de Marfil (África), cuando las condiciones de lluvia son acordes a las necesidades y no se requiere de riego, el valor de NER es del orden de 4.1:1 (energía generada/energía fósil consumida), existiendo una reducción del 70% de gases de efecto

invernadero comparado con el diesel de origen fósil. Para los autores de este trabajo, el máximo consumo de energía se produce en la transesterificación, mientras que la contribución en GEIS es dada por la etapa agrícola. Estos resultados se obtuvieron tomando datos de parcelas experimentales (200 ha) donde anteriormente se encontraba sembrado algodón, y por cuestiones económicas se abandonó la producción del mismo (17).

Comparando la producción de biodiesel a partir de jatropha y soja en China, se encuentra que jatropha presenta un mejor balance de energía (2:1 para Jatropha; 1:1 para la soja) y reducción de gases de efecto invernadero respecto a la soja. Las mayores diferencias se dan en la etapa agrícola, donde los consumos de fertilizantes y agroquímicos son menores (18).

El análisis de ciclo de vida de Jatropha presenta variabilidad en los resultados, influenciados especialmente por el tipo de suelo donde se establece el cultivo y las condiciones climáticas. Suelos pobres requieren alto consumo de fertilizantes, que se reflejan en energía y potenciales impactos ambientales. Suelos ricos implican competencia con otros cultivos que puedan ser utilizados en fines alimentarios. Los suelos marginales a estos podrían ser los óptimos para Jatropha. Además es necesario contar con precipitaciones anuales superiores a los 800 mm, repartidas a lo largo del año, para que la producción de frutos y semillas sea redituable. En caso que no se tenga este tipo de precipitaciones, se debería utilizar riego que genera en forma directa un mayor consumo de energía.

En la fase industrial (extracción y transesterificación) Jatropha presenta la ventaja del potencial uso de los subproductos como fuente alternativa de energía (cáscara de fruto y semillas) y las harinas un alto contenido de proteínas.

Los **objetivos** de este capítulo son:

- Establecer el máximo consumo de energía que podrá ser empleada en las etapas de siembra, mantenimiento, cosecha, acondicionamiento de semillas y traslado a planta de procesamiento, de forma de establecer un **balance energético positivo** en la producción de biodiesel a partir de Jatropha Curcas.
- Identificar los impactos ambientales producidos por todas las etapas del cultivo.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizarán como datos de entrada los obtenidos en la etapa experimental, detallados a continuación:

- Residuo generado previo a la extracción de aceite (resto de frutos y cáscaras) con potencial uso para generación de energía.
- Rendimiento en cantidad de aceite por gramo de semilla procesada.
- Rendimiento en masa de biodiesel obtenido por masa de aceite procesada.
- Insumos utilizados en las distintas reacciones de transesterificación.
- Producción y composición del biogás obtenido mediante el tratamiento anaeróbico de los residuos generados (semillas y glicerina).
- Cantidad y composición de los efluentes provenientes del tratamiento anaeróbico, con potencial reemplazo de fertilizantes aplicados en la fase agrícola.

Respecto a la energía empleada para la generación de los insumos y en los procesos, se utilizarán los datos obtenidos de diferentes publicaciones de referencia, tanto en la fase agrícola como en la etapa industrial (16,17,19,20,21).

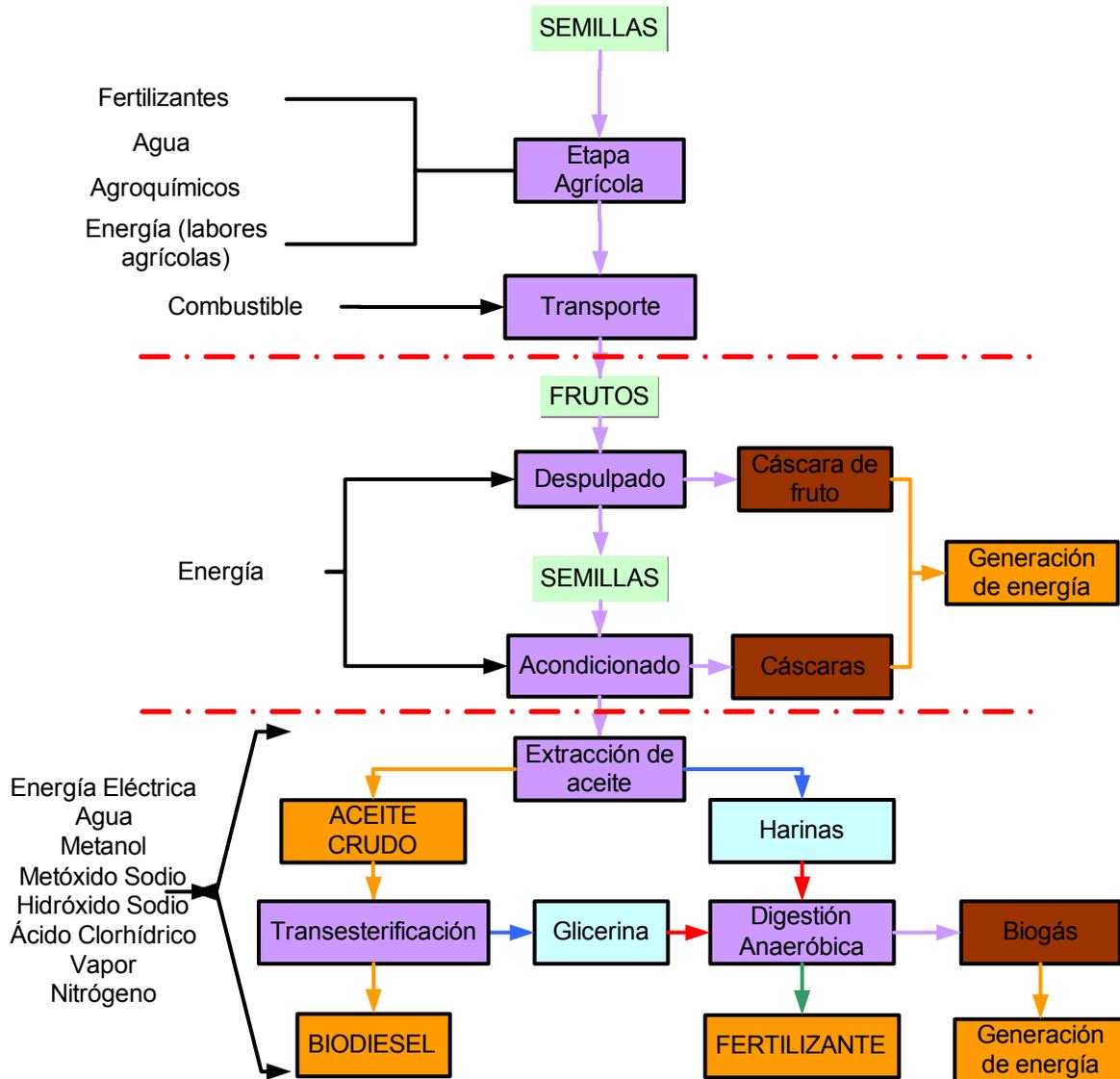
Los datos son procesados mediante planillas de cálculo, utilizando el software Microsoft Excel, realizando diferentes análisis de sensibilidad para las distintas alternativas de producción.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Definición del Sistema de Estudio

En el siguiente esquema se presentan los límites del sistema a evaluar:

**Figura 6. 1** – Sistema de producción de biodiesel con semillas de *Jatropha Curcas*



Como datos de entrada al sistema se utilizarán los obtenidos en el trabajo experimental y aquellos que son aportados por la bibliografía de referencia. Las suposiciones realizadas para el balance de energía son las siguientes:

- La unidad base adoptada es **1 tonelada de frutos**.
- Se utilizarán distintos escenarios en la etapa agrícola, en función del tipo de suelo (ricos o pobres en nutrientes) y la disponibilidad de agua (con y sin riego).
- Cantidad de plantas por Ha: 1111 (distribución 3 x 3), mediante siembra directa de las semillas (11).
- Requerimiento de semillas para la cantidad de plantas: 1444 semillas/ha (11).
- Cantidad de gasoil utilizado en operaciones agrícolas (preparación de suelo, aplicaciones y cosecha): 35 l/ha (12,16)
- Extracción de nutrientes por la planta durante la cosecha de frutos: 56 kg N; 11.67 kg P y 23.83 kg de K por tonelada de fruto (11).
- Energía requerida para riego: 40 l de gasoil/t fruto/año (22)
- No serán considerados en esta etapa del estudio la energía requerida por agroquímicos (paraquat y glifosato) por no contar con datos de aplicación de los mismos.
- Traslado total de los frutos (acopio, procesamiento y centro de expendio): 400 km (máximo).
- Mínima producción por hectárea: 2 toneladas de semillas/ha, equivalente a 3.3 toneladas de fruto/ha (23).
- Porcentaje de aceite por semilla: 30% (dato obtenido experimentalmente).
- Las cáscaras de fruto y semillas serán utilizadas para generar energía mediante proceso de combustión. La energía generada es utilizada en la misma planta de producción. La eficiencia en el proceso de combustión adoptada es del 60%.
- Proceso de extracción de aceite por prensado. La eficiencia de proceso adoptada es del 80%.
- Parámetros de calidad obtenidos en la parte experimental. El valor de acidez será menor a 3%.
- Se utilizará aceite crudo para la transesterificación. Se considera una eficiencia del 100%, debido a que las pérdidas en masa de la reacción de transesterificación son recuperadas en la purificación de la glicerina
- El biodiesel producido se utilizará para autoconsumo de la región de referencia.
- El biogás generado por el tratamiento de desechos será utilizada como fuente de energía en la planta de producción.

- El efluente generado por el proceso de digestión anaeróbica será utilizado como riego en la fase agrícola, reemplazando parte de los fertilizantes de origen químico.
- No se consideran las entradas de energía de la etapa de construcción de planta de procesamiento de granos y frutos.
- Para esta aproximación de cálculo, se toma como referencia el primer año del cultivo. Es de esperar que con el paso del tiempo, las entradas y salidas del sistema se modifiquen, según el análisis realizado por Prueksakorn y col (16).

## **3.2 *Inventario de Datos del Sistema en Evaluación***

### **3.2.1 Entradas y salidas de la etapa industrial**

Se establece el balance de masas en la etapa de transformación de las semillas de *Jatropha Curcas* a biodiesel, tomando como base 1 t de frutos. Los datos de la energía necesaria en el proceso son obtenidos de Prueksakorn y col (22), y corresponden a los determinados en la planta piloto de la Universidad Tecnológica de Tailandia.

**Tabla 6. 1** – Entradas y salidas para el procesamiento de 1 t de frutos de *Jatropha Curcas*.

<b>Cálculo de la planta en base a 1 t de frutos</b>		
<b>Base cálculo</b>	<b>1,00</b>	<b>t de frutos por día</b>
<b>Extracción de aceite por prensado</b>		
Cáscaras frutos	435,00	Kg
Semillas	565,00	Kg
Grano	350,30	Kg
Cáscaras	214,70	Kg
Cantidad de aceite	140,1	Kg
Harinas	210,2	Kg
Energía necesaria	367,3	MJ
<b>Producción de biodiesel</b>		
Metanol	18,7	Kg <sup>(17)</sup> .
Metóxido de sodio (sol. al 32% en metanol)	5,8	Kg
Hidróxido de potasio	0,8	Kg
HCl Conc (32%)	7,4	l
Agua	67,0	l
Ácido sulfúrico 98%	0,8	l
Vapor de agua	1018,7	MJ
Energía eléctrica	3,5	KWh
Nitrógeno	1,0	m <sup>3</sup>
Antioxidante	0,3	Kg
<b>Productos y Subproductos</b>		
Biodiesel producido	140,1	Rendimiento 100%
Glicerina generada	14,5	kg de glicerina pura
	48,3	kg conc. de glicerina del 30%
Agua generada	52,0	l
<b>Tratamiento de residuos</b>		
Cantidad de residuos a tratar	258,5	kg de residuos
Volumen de agua para dilución	1450	l
Producción de biogás	200	l de biogás/kg de residuo
Total biogás	51,7	m <sup>3</sup> biogás
Cantidad de CO <sub>2</sub>	0,25	v/v biogás
<b>Efluentes generados</b>		
	<b>1706,56</b>	<b>l</b>
Concentración nutrientes		
Fósforo (base húmeda g/l)	0,83	
Fósforo (base seca g/kg)	16,96	
Potasio (base húmeda g/l)	0,69	
Potasio (base seca g/kg)	14,20	
Nitrógeno (g/l)	7,49	
Nitrógeno (g/100 g base seca)	161,74	

<sup>(17)</sup> NOTA: Este valor corresponde al consumo estequiométrico junto a un adicional por las respectivas pérdidas que se podrían ocasionar

Notar que este balance, respecto al presentado por Becker (24), es inferior en cuanto a la cantidad de aceite, que ronda en los 245 kg de aceite por tonelada de fruto cosechado.

### 3.2.2 Indicadores energéticos

Se toman los indicadores energéticos obtenidos durante la etapa experimental y los mostrados por la diferente bibliografía de referencia. Los mismos se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 6. 2** – Indicadores energéticos para los distintos insumos y materias primas del proceso.

Nombre	MP/I/P <sup>18</sup>	Etapa (Ag/In) <sup>19</sup>	Valor	Unidad	Fuente		Comentarios
					Exp <sup>20</sup>	Bibl <sup>21</sup>	
Semilla	MP	A	1,84	MJ/kg	X		Calculo obtenido según los datos presentados por Varadharajan y col (12).
			1,6	MJ/kg		X	Prueksakorn y col (16).
			3,13	MJ/kg		X	Ndong y col (17).
			3,6	MJ/kg		X	Prueksakorn y col (22).
Nitrógeno	I	A	74	MJ/kg		X	Pimentel (19).
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	I	A	17,4	MJ/kg		X	Pimentel (19).
Potasio (K <sub>2</sub> O)	I	A	13,8	MJ/kg		X	Pimentel (19).
Glifosato	I	A	453	MJ/kg		X	Pimentel (19).
Paraquat	I	A	458	MJ/kg		X	Pimentel (19).
Diesel	I	A/I	43.8	MJ/kg			Pimentel (19).
Hidróxido de sodio	I	I	19,9	MJ/kg		X	Prueksakorn y col (16).
Metanol	I	I	38,1	MJ/kg		X	Prueksakorn y col (16).
Metóxido de sodio	I	I	31,7	MJ/kg		X	Sheeman y col (6).
Ácido Clorhídrico	I	I	1,66	MJ/kg		X	Sheeman y col (6).
Ácido Sulfúrico	I	I	1,97	MJ/kg		X	Sheeman y col (6).
Vapor	I	I	3,3	MJ/kg		X	Obtenido por el autor de empresas del rubro.
Biodiesel	P	I	38,4	MJ/kg		X	Achten y col (11).
Cáscara frutos	P	I	8,58	MJ/kg	X		Eficiencia combustión 60%.
Cáscara semillas	P	I	10,3	MJ/kg	X		
Biogás (65% CH <sub>4</sub> )	P	I	24,5	MJ/m <sup>3</sup>		X	Calculado según poder calorífico del metano.
Efluente	P	I					Calculado según la cantidad de N,P,K que posee y valores de Pimentel (19).
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1,34	MJ/kg			
K <sub>2</sub> O			0,47	MJ/kg			
N			12	MJ/kg			

<sup>18</sup> MP: Materia Prima; I: Insumo; P: Producto

<sup>19</sup> Ag: Agrícola; In: Industrial

<sup>20</sup> Dato obtenido experimentalmente

<sup>21</sup> Dato obtenido de fuente bibliográfica

Es importante destacar que los indicadores energéticos corresponden a la energía fósil necesaria para producir una determinada masa del producto. Los valores proporcionados a los productos (biodiesel, biogás, cáscara de frutos) pertenecen a los respectivos poderes caloríficos; mientras que los indicadores de los fertilizantes en el efluente hacen referencia a la cantidad de energía que podría ser reemplazada en caso que se utilicen estos en lugar de fertilizantes químicos convencionales.

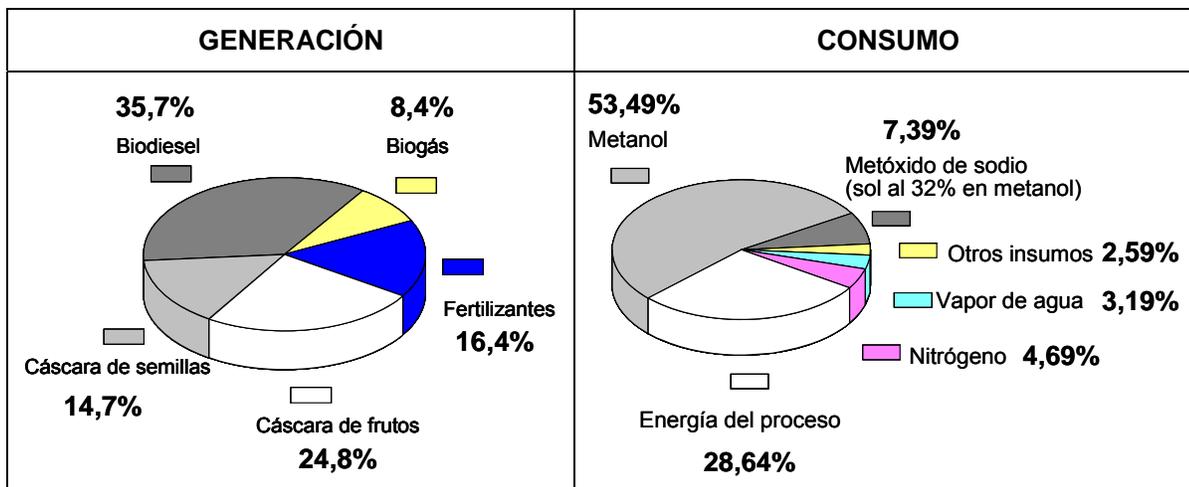
### 3.2.3 Generación de energía en el proceso industrial

Considerando las entradas y salidas de energía en el proceso industrial, se calcula la relación entre ambas, sin considerar la energía demandada por la etapa agrícola:

**Tabla 6. 3** – Balance de energía para el proceso industrial de *Jatropha Curcas*.

<b>Entradas</b>	<b>MJ/t Fruto</b>	<b>% Energía</b>
Energía Extracción	367,25	27,7%
Metanol	710,44	53,6%
Metóxido de sodio (solución al 32% en metanol)	97,75	7,4%
Hidróxido de potasio	16,62	1,3%
HCl Conc (32%)	14,70	1,1%
Ácido sulfúrico 98%	2,66	0,2%
Vapor de agua	42,04	3,2%
Energía eléctrica	12,61	1,0%
Nitrógeno	61,69	4,7%
<b>TOTAL</b>	<b>1325,76</b>	
<b>Salidas</b>		
Cáscara de frutos	3732,30	24,8%
Cáscara de semillas	2206,69	14,7%
Biodiesel	5380,61	35,7%
Biogás	1266,72	8,4%
Fertilizantes	2470,54	16,4%
<b>TOTAL</b>	<b>15056,85</b>	
<b>Energía generada/Energía consumida</b>	<b>11,36</b>	

**Gráficos 6. 1 y 2 – Generación y consumo de energía en función de los productos e insumos del proceso industrial de producción de biodiesel mediante *Jatropha Curcas*.**



Para este análisis no se considera la energía aplicada a las semillas y aceite, debido a que la misma será evaluada en la etapa agrícola.

Es importante destacar que el biodiesel sólo genera el 35.7% de la energía, teniendo una fuerte componente energética la cáscara del fruto (24,8%) debido a la gran cantidad que se genera. El biogás es la menor fuente de energía del sistema. No obstante, la importancia de este proceso radica en el tratamiento de efluentes y residuos del sistema, evitando la contaminación de recursos naturales.

Respecto a los consumos de energía, la principal fuente es el metanol, el cual abarca más del 50% de la energía requerida por el proceso industrial. El proceso de extracción de aceite requiere una fuerte demanda energética, que sumados a los de la transesterificación, se transforma en el segundo componente en importancia dentro de la matriz.

Como resultado de este balance se encuentra un valor preliminar de NER de 11,36. Con el mismo se puede tener una idea de la cantidad de energía que será requerida en la etapa agrícola, de forma de obtener un balance energético positivo para todo el ciclo del cultivo.

Poniendo como estudio de referencia al balance de energía para la producción de biodiesel a partir de la soja en Estados Unidos (6), donde el valor de NER es de 3.2 en B100

(biodiesel puro), se calculará el consumo máximo de energía para la etapa agrícola, teniendo en cuenta la energía generada en la etapa industrial, según el análisis anteriormente realizado:

$$\frac{EG}{EC} = 3.2$$

$$\frac{EG}{EC_{ETAPA Industrial} + EC_{ETAPA Agrícola}} = 3.2$$

$$\frac{15056 \text{ MJ/Tn}_{FRUTO}}{3.2} = 1325.76 \text{ MJ/Tn}_{FRUTO} + x$$

$$x = 3379.24 \text{ MJ/Tn}_{FRUTO}$$

EG: Energía generada; EC: Energía consumida

Mediante las ecuaciones utilizadas y los valores obtenidos, para que el balance de energía sea igual al obtenido en el estudio de referencia, se podrían consumir 3379.24 MJ de energía fósil por cada tonelada de fruto generado durante la etapa agrícola. La misma abarca las siguientes actividades: preparación del terreno, siembra de semillas, fertilización, riego, eliminación de malezas y plagas, cosecha, traslado a planta de acopio y/o procesamiento, acondicionamiento y almacenamiento de frutos.

### **3.3 Balance de Energía y Análisis de Sensibilidad**

A partir de este análisis se busca obtener aquellos parámetros del proceso para generar la misma productividad por hectárea en función de la unidad base adoptada, los distintos tipos de suelos (pobres, normales y fértiles) y las precipitaciones (300 mm anuales y 900 mm anuales).

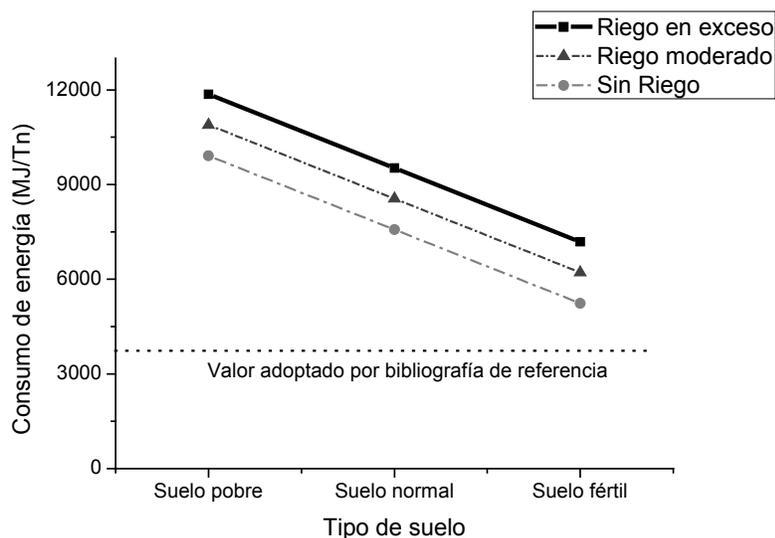
Se define como suelos pobres a aquellos que requerirán la aplicación de fertilizantes correspondientes al doble de nutrientes que la planta extrae del suelo en un año de cosecha de frutos; suelos normales a la cantidad extraída por la planta mas un 50%; suelos fértiles cuando solo se repone la cantidad extraída por la planta.

Se plantea un sistema agrícola con riego artificial para el caso que las precipitaciones no alcancen a cubrir las necesidades de agua de la planta. Para este análisis, se toman 3 posibles escenarios: riego excesivo, riego normal (50% del riego excesivo) y sin riego. En el caso del riego excesivo, el consumo de diesel se estima tomando un equivalente de 9 m<sup>3</sup> de agua a bombear por planta por año (22). Notar que este consumo es elevado respecto a otros autores (25), donde se establece que la planta puede producir aceite en cantidad y calidad con 0.3 m<sup>3</sup>

de agua por planta por año. No obstante, se tomará el primer parámetro como valor de referencia.

En el siguiente **gráfico** se muestran los resultados obtenidos en el análisis de sensibilidad del consumo de energía en la etapa agrícola para los distintos tipos de suelos evaluados, en función del agregado de nutrientes y la cantidad de agua requerida por el cultivo (excesivo, moderado y sin riego).

**Gráfico 6. 3** – Análisis de sensibilidad del consumo de energía en la etapa agrícola



Se puede observar que en ninguno de los casos se tiene un consumo energético inferior al establecido en el estudio de referencia (6). Esto muestra que para el primer año del cultivo, la *Jatropha* es menos eficiente que la soja, para las condiciones adoptadas por los autores en el trabajo al que se hizo alusión anteriormente.

Se calcularon las relaciones entre la energía generada y la consumida por todo el proceso de producción, a los fines de determinar la efectividad de los distintos sistemas evaluados. Los resultados se muestran en la **Tabla 6.4**.

**Tabla 6. 4** – Relación entre la energía generada y consumida (NER) por el proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha curcas*, en función de los distintos escenarios evaluados.

Tipo de suelo	Forma de riego		
	Con riego excesivo	Con riego normal	Sin riego
Suelos pobres	1,14	1,23	1,33

Suelos normales	1,38	1,52	1,68
Suelos fértiles	1,76	1,99	2,28

Es importante destacar que estos valores son representativos para el primer año del cultivo. Es de esperar un aumento en los mismos, independiente del tipo de riego y suelo, ya que en años sucesivos no se requiere de ciertos insumos (semillas), de determinadas actividades (preparación de suelos) y además, es de esperar que la planta mejore el suelo, y por ende, aumente la producción para un mismo escenario.

Se puede observar que para suelos pobres, el valor de NER no supera las dos unidades, siendo poco eficiente este tipo de sistemas desde el punto de vista energético. Estos resultados ponen a prueba el hecho de que *Jatropha Curcas* pueda ser un cultivo apto para suelos degradados y pobres en nutrientes: si bien el cultivo puede sobrevivir a estas condiciones, la ganancia de energía es baja respecto a otras situaciones.

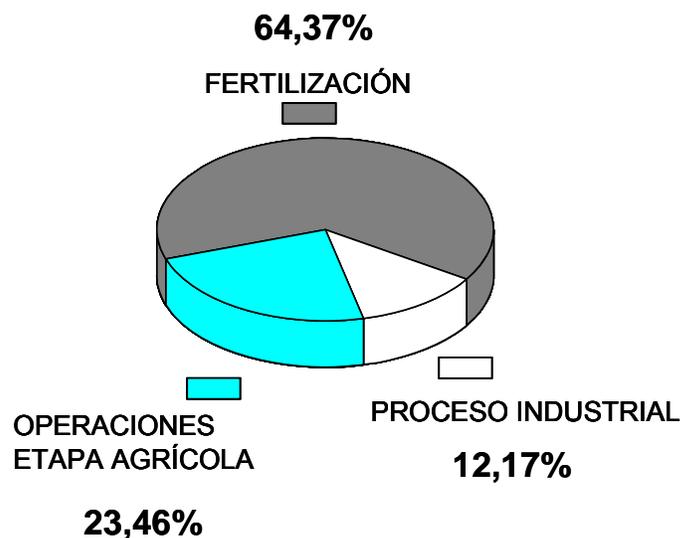
Los mejores resultados se obtienen en suelos fértiles, donde el valor de NER es superior a 1,75 para todos los casos. No obstante, de implantar el cultivo en este tipo de suelos habrá competencia con aquellos que pueden utilizarse en fines alimentarios, y especialmente cuando se plantea la necesidad de instalar un sistema de riego.

Por lo tanto, los suelos normales pueden ser aptos para cultivar *Jatropha*, ya que no existirán los problemas comentados en párrafos anteriores y además el valor de NER es positivo. Similar conclusión fue obtenida por Varadharajan y col (12), sólo que la relación de energía obtenida fue mayor (1,4 a 2,1) para suelos normales con aplicación de riego. Prueksakorn y col (16) obtienen un valor más elevado (cercano a 6), debido a que no consideran al riego como insumo, adoptan una tasa de fertilización menor y una mayor producción de frutos por hectárea. En el estudio de Ndong y col (17), la menor relación de energía fue de 5.2, resultado que también puede verse influenciado por adoptar una mayor productividad por hectárea.

Notar que los resultados obtenidos son muy sensibles a la zona en donde se establece el cultivo, especialmente por la aplicación de fertilizantes. Estos son los causantes del 70% de la energía requerida cuando los suelos son pobres en nutrientes, y del 54.6% cuando los suelos son fértiles.

Para los suelos normales, aplicando una fertilización media y riego moderado, tomando los resultados mostrados anteriormente en los valores de NER, en el **Gráfico 6.4** se muestra la distribución porcentual del consumo de energía.

**Gráfico 6. 4** – Distribución del consumo energético en la producción de biodiesel con *Jatropha Curcas*, para suelos normales con riego moderado.



Es importante destacar que del total de la energía requerida por el proceso industrial, el 53,6% corresponde al uso del metanol. De esta forma, reemplazando este insumo por otro alcohol como el etanol (proveniente de fuentes renovables) podrían modificarse favorablemente los resultados. Misma conclusión podría adoptarse en caso de no realizar riego en la etapa agrícola, para el cual se consume el 18% de la energía requerida para todo el proceso. En caso de que el cultivo se establezca en zonas con precipitaciones mayores a 900 mm, no se requiere este insumo.

Los resultados obtenidos por Varadharajan y col (12) muestran una distribución uniforme en cuanto a los requerimientos energéticos, donde la utilización de fertilizantes alcanza el 18% (suelos con riego) y 37% (suelos sin riego). Al contrario, Ndong y col (17) establecen que el máximo consumo de energía se encuentra en la transesterificación (61%); mientras que Prueksakorn y col (16) obtienen como resultado que la mayor cantidad de energía se emplea en la fertilización (por los insumos utilizados) y en la transesterificación (por el metanol), siendo estos del mismo orden. En su trabajo anterior (22) el mismo autor le otorga importancia al riego, operación que consume el 26,1% de la energía necesaria.

Los resultados obtenidos establecen parámetros sobre la cantidad de energía a utilizar en la fase agrícola, a los fines de que el balance energético sea positivo. Como se mencionó al principio, estos resultados constituyen una medida de mínima, debido que se utilizaron las peores condiciones energéticas del proceso. A medida que aumenta el tiempo de vida del cultivo, aumenta también la producción por hectárea (26) y disminuye la aplicación de

fertilizantes (17). De esta forma, con el tiempo de vida útil, el cultivo presentará una mayor eficiencia energética.

### **3.4 Descripción de los principales aspectos e impactos ambientales.**

La agricultura es la actividad que mayor impacto produce sobre el ecosistema de una región (27). Al incrementarse la población y los ingresos que esta actividad genera, aumenta la presión sobre los recursos naturales, haciendo en determinadas ocasiones que corra cierto riesgo la sustentabilidad del sistema en cuestión.

La generación de biocombustibles abarca distintas etapas de producción, que involucra a la agricultura en su fase inicial. A diferencia de la producción de combustibles fósiles, utiliza del medio ambiente recursos como son el agua y la tierra, donde se producen alteraciones sobre el medio ambiente que deben ser evaluadas para mitigar o evitar los potenciales impactos que estas puedan ocasionar.

En comparación con los combustibles de origen fósil, el biodiesel es mucho menos riesgoso desde el punto de vista ambiental por ser más biodegradable y menos tóxico. Además, la extracción del petróleo se realiza generalmente en zonas ambientalmente vulnerables, donde el impacto ambiental ha causado graves daños al entorno.

En esta sección se identificarán los principales aspectos e impactos ambientales ocasionados por el proceso de producción de biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas*, sobre los distintos recursos naturales que interaccionan con el mismo: aire, agua, suelo y biodiversidad.

#### **3.4.1 Emisión de gases de efecto invernadero.**

Durante toda su vida útil el biodiesel genera gases de efecto invernadero (GEIs), especialmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Diversos autores muestran que el balance de emisiones respecto a los combustibles fósiles es neutro o positivo respecto al  $\text{CO}_2$ , mientras que el  $\text{NO}_x$  tiende a aumentar debido a la combustión en motores y las emisiones provocadas durante el ciclo de producción del cultivo en el campo (9,28,29).

Existen diversos estudios realizados sobre la emisión de gases de efecto invernadero durante el ciclo de vida del cultivo de *Jatropha Curcas*, y la producción de biodiesel mediante el mismo.

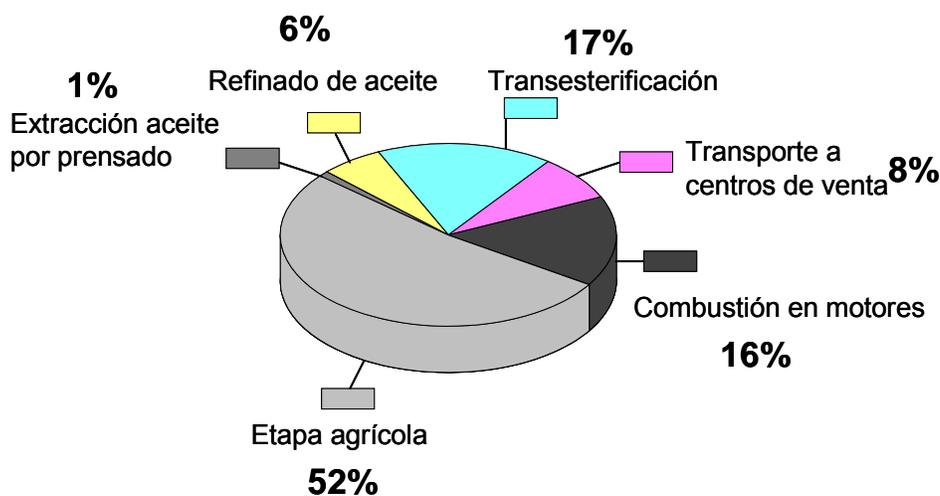
Prueksakorn y col (22) encuentran que el 90% de la generación de gases de efecto invernadero es producido por la combustión de biodiesel de *Jatropha Curcas* en motores. El

potencial calentamiento global producido por este es sólo un 23% respecto al diesel de origen fósil.

No obstante, en este estudio no se contabiliza la cantidad de NO<sub>x</sub> que se genera durante la fertilización. De acuerdo al IPCC (Intergubernamental Panel of Climatic Change, o Panel Intergubernamental de cambio climático), las emisiones de este contaminante corresponden al 1% del total de nitrógeno aplicado en el suelo a través de los fertilizantes. Por este motivo, mayores consumos de fertilizantes podrían generar mayores emisiones de compuestos nitrogenados.

En otro estudio, Ndong y col (17) muestran que las emisiones de gases de efecto invernadero son generadas en un 52% en la etapa agrícola, mientras que en la transesterificación y combustión por motores se producen el 17% y 16% respectivamente. El resto se generan durante la extracción de aceite y refinamiento (7%) y un 8% durante el transporte del biodiesel a centros de venta. Estos autores reflejan el alto potencial de generación de gases producido por el uso de fertilizantes (93% del total de GEIS de la fase agrícola). En el **gráfico 6.5** se muestra la distribución mencionada anteriormente

**Gráfico 6. 5** – Distribución de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEIS) para el cultivo de *Jatropha Curcas*.



Es de esperar que la deforestación de montes y bosques para utilizar las tierras en el cultivo de *Jatropha Curcas* provoque un efecto negativo en el balance de GEIs. Todo lo contrario sucedería en caso que se utilicen tierras degradadas por la aplicación intensiva de otros cultivos, donde el secuestro de CO<sub>2</sub> por las plantas produce un balance positivo de emisiones y permite la recuperación de suelos (24).

### 3.4.2 Eutrofización y acidificación del recurso agua.

La contaminación del recurso agua mediante eutrofización y acidificación son impactos que se encuentran presentes en la producción de biocombustibles con mayor significancia que en la generación de combustibles de origen fósil.

La acidificación se produce por la emisión de gases como óxidos de nitrógeno y azufre ( $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ ), y su posterior reacción en la atmósfera con el agua y la consecuente precipitación de los mismos sobre la superficie de la tierra. Este fenómeno es conocido por lluvia ácida, que puede causar daños sobre suelos y cuerpos de agua, como así también en edificios y otras obras civiles. Es importante destacar que este impacto tiene un carácter global, ya que generalmente los efectos se producen en un lugar diferente de donde se originan las emisiones.

La eutrofización se caracteriza por el crecimiento excesivo de algas en un cuerpo de agua, que puede desencadenar en un serio proceso de deterioro cambiando la composición química y biológica del medio acuático. En este caso, el fósforo es el factor limitante para el desarrollo de la masa vegetal, seguido por el nitrógeno y el carbono. Un aumento en la concentración de fósforo permite la acumulación del mismo como reserva en las algas para luego reproducir células hijas, fomentando de esta forma un crecimiento excesivo de masa vegetal acuática y cambiando el ecosistema del medio (30).

La aplicación en exceso de fertilizantes y agroquímicos puede provocar ambos impactos ambientales. En la eutrofización, debido a que el remanente de nutrientes existente en el suelo sea arrastrado por las lluvias hacia los cursos de superficiales o subterráneos (19). Este es un proceso lento y no visible, que puede abarcar grandes dimensiones. Los nitritos y nitratos son un claro ejemplo, producto de la contaminación por fuentes nitrogenadas (30,31). En la acidificación, el resto de fertilizantes se evapora llegando a la atmósfera y reaccionando con el aire presente en la misma, como se comentó en párrafos anteriores.

Existen pocos estudios que muestren resultados confiables sobre la eutrofización y acidificación del recurso agua provocados por *Jatropha Curcas*. No obstante, este impacto ambiental debe estar presente en caso de que se realice la aplicación de fertilizantes para el aumento de la producción y mejoramiento de los rendimientos.

### 3.4.3 Usos del suelo y control de erosión.

El cambio de uso de suelo es uno de los principales problemas que puede ser ocasionado por la producción de biocombustibles. Este puede ser directo (sustitución de bosques por

cultivos) o indirecto (cuando un cultivo energético sustituye a otro con fines alimentarios). Ambas situaciones generan impactos adversos al recurso suelo

En caso que se sustituya un bosque por la implementación de un determinado cultivo, se generan pérdidas en la fertilidad del suelo por la rápida oxidación del carbono orgánico. Indirectamente, esta acción provoca la generación de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, el balance de carbono en el suelo y en la atmósfera será negativo.

Es de esperar que el impacto ocasionado por *Jatropha Curcas* sobre el suelo sea positivo, debido a que se ha observado que la planta es potencial mejoradora de la estructura edáfica, favorece al control de la erosión y a la ganancia del carbono orgánico del suelo (23,32).

En un estudio realizado en la India se encontró que la implementación del cultivo de *Jatropha* en suelos entisoles degradados mejora la estructura edáfica en referencia al tamaño de partícula medio, y favorece la estabilidad del mismo, siendo estos factores importantes en el control de erosión (33).

Respecto al balance de carbono, en caso de sembrarse sobre suelos degradados, *Jatropha* puede aumentar el stock de carbono orgánico. En su estudio, Ndong y col (17) realizaron el balance de carbono en suelos previamente cultivados por algodón, donde este cultivo acumulaba 140 kg Carbono/ha año. Al cambiar algodón por *Jatropha*, la acumulación aumentó a 900 kg Carbono/ha año. Para este caso puntual, el balance de carbono en el suelo y de generación de gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub> especialmente) es positivo.

Al tratarse de un cultivo perenne, *Jatropha* promueve el aumento del humus en el suelo (34). La planta no es fijadora de nitrógeno, ya que no hay reportados asociaciones simbióticas en las raíces con bacterias que produzcan este efecto. Por lo tanto, es necesario aplicar fertilizantes que aporten este y otros nutrientes, pudiendo ocasionar un impacto negativo en caso que se produzca una dosificación excesiva. Otra alternativa es sembrar *Jatropha* en combinación con otros arbustos que fijen nitrógeno, como *Prosopis spp*; *Sesbania ssp* y *Leucaena spp* (32).

En caso que se realice el cultivo en forma intensiva, el uso de maquinaria pesada y una fuerte aplicación de fertilizantes pueden alterar en forma negativa al suelo.

#### 3.4.4 Impacto sobre la biodiversidad.

El impacto sobre la biodiversidad puede resultar negativo si se utiliza *Jatropha Curcas* como monocultivo, o bien, si se reemplaza alguna especie autóctona por esta planta.

En caso que se introduzca a la *Jatropha* como especie exótica en una determinada región, pueden provocarse cambios adversos pues tiene potencial impacto en la competencia con otras especies autóctonas. En algunas zonas de Australia (norte y oeste) y Sudáfrica, la planta se considera como una especie invasiva. En lugares donde se producen heladas, este fenómeno contribuye a evitar la expansión de la planta en forma no controlada (35).

El impacto sobre la biodiversidad podría ser positivo en caso que se desarrolle el cultivo en zonas donde la planta es autóctona, y permita la proliferación de determinados insectos que no alteren el ecosistema. Cuando no se utilizan biocidas para el control de plagas, pueden desarrollarse actividades productivas como obtención de miel de abejas (apicultura) (26).

### 3.4.5 Impacto ambiental de la etapa industrial.

Como toda actividad industrial, el proceso de extracción de aceite y producción de biodiesel acarrearán impactos negativos sobre el medio ambiente. Los impactos ambientales del proceso de extracción y transesterificación son independientes del tipo de semilla que se utilice.

En la instancia de acopio y acondicionamiento de granos (secado, descascarado, tamizado), el principal impacto ambiental generado es la emisión de material particulado al aire, debido a la suciedad (tierra, cáscaras y otras impurezas) que presentan las semillas, independientemente del tipo. También se producen ruidos por el movimiento de los granos en la planta y el generado por equipos como ventiladores, que realizan la aireación en el acopio.

En esta instancia pueden provocarse olores provenientes de la descomposición de granos en zonas aledañas a la carga y descarga, norias, cintas transportadoras y otros equipos donde se movilice el material.

En el caso de *Jatropha Curcas*, se debe buscar una alternativa para el uso de las cáscaras del fruto y semillas. Si bien pueden destinarse como materia prima para alimentar calderas y generar energía, en caso que no sean aprovechadas para tal fin los volúmenes generados pueden ocasionar efectos adversos al entorno.

La utilización de hexano puede provocar emisiones de compuestos volátiles orgánicos al medio ambiente, especialmente en el procesamiento del aceite crudo; la desolventización de harinas; en el agua residual, en gases de venteo de tanques de almacenamiento, cañerías y accesorios por donde éste circula. En el caso que se realice la extracción de aceite por prensado, deberá realizarse en una zona impermeabilizada a los fines de evitar derrames y pérdidas de aceite en el suelo.

En la mayoría de los casos, se busca reducir las emisiones mediante procesos como destilación, absorción, calentamiento del agua residual y mantenimiento del sistema. Para que una planta opere bajo condiciones amigables con el medio ambiente, deben emitirse menos de 1 kg de hexano por tonelada de aceite procesado.

Otro foco importante de contaminación del aire son las calderas, debido a que en la industria aceitera se utiliza vapor en gran medida, cuya generación emite gases de efecto invernadero producto de la combustión del gas natural.

Los efluentes líquidos generados por la industria aceitera presentan como principales contaminantes aceites, grasas y sólidos suspendidos que aportan una importante carga de materia orgánica al cuerpo de agua receptor. También se genera conductividad debido a la existencia de iones como el sulfato, proveniente de la neutralización de jabones y gomas por la aplicación de ácido sulfúrico. Para evitar estos impactos, es de vital importancia que la planta de producción cuente con tratamiento de efluentes.

Los residuos sólidos generados pueden ser recuperados mediante diferentes procesos. En aquellas industrias donde se realice la hidrogenación de aceites, el catalizador de níquel utilizado es recuperado extrayendo el aceite embebido con solvente y exportando el producto remanente hacia los centros que producen este insumo.

También las tierras de blanqueo utilizadas en la refinación pueden ser reprocesadas mediante extracción de aceite residual por solvente para luego disponer las tierras en rellenos sanitarios.

Las emisiones gaseosas que mayor implicancia tienen con el medio ambiente durante la transesterificación son las provocadas por los venteos de metanol tanto en los reactores como en tanques de almacenamiento. También se producen emisiones de gases de efecto invernadero durante la producción de vapor, al igual que en la industria aceitera.

Respecto a los efluentes líquidos, éstos son generados en grandes volúmenes cuando el proceso de purificación del biodiesel es realizado con agua. En esta ocasión, el efluente tendrá un pH ácido y alta carga orgánica, por restos de aceite, jabones y biodiesel.

Restos de material orgánico, resinas, filtros y otros residuos sólidos son generados durante el proceso de producción de biodiesel y purificación de la glicerina. Por otro lado, se generan residuos de mantenimiento, los cuales incluyen guantes, filtros y aceite mineral usado. Estos son caracterizados como residuos industriales y pueden ser tratados in situ o llevados a rellenos sanitarios para su disposición final. Aquellos residuos categorizados como peligrosos deben enviarse a un tratador habilitado para tal fin.

En aquellas plantas pequeñas, donde la recuperación de la glicerina puede no ser factible desde el punto de vista económico, es necesario plantear alguna alternativa para la misma. Como se pudo observar en el capítulo 5, la producción de biogás en conjunto con materias primas que provean de nitrógeno puede ser un destino óptimo para el tratamiento de esta corriente. Otra alternativa es el almacenamiento y venta a una empresa de mayor tamaño que purifique la misma.

En el caso de *Jatropha Curcas*, debe darse un destino final a las harinas, caso contrario, podría generar un impacto adverso en caso que puedan ser ingeridas por personas y/o animales.

Es importante destacar que existen requisitos legales, desde el punto de vista ambiental, que la industria aceitera y del biodiesel deben cumplir. En la provincia de Santa Fe es obligatorio, previo a la instalación de cualquier emprendimiento productivo, realizar un estudio de impacto ambiental. Esto se establece mediante la ley provincial 11717 y el decreto reglamentario 101/03. El tratamiento de los residuos categorizados como peligrosos se encuentra regulado por la Secretaría de Ambiente de la Nación (Ley 24.051) y por la provincia de Santa Fe (Decreto 1844/02).

### 3.4.6 Impactos ambientales ocasionados por el producto final.

Se han realizado múltiples estudios sobre aspectos ambientales que involucran al biodiesel y comparan los efectos que este produce respecto al gasoil o diesel. Algunas características que favorecen al biodiesel son la biodegradabilidad y toxicidad respecto a los combustibles derivados de fuentes fósiles.

El efecto sobre la salud puede ser medido en términos de toxicidad del producto para el cuerpo humano así como el impacto sobre la salud de las emisiones de escape de los motores. Se realizaron investigaciones sobre la toxicidad del B20 y del B100 en ratas. Las pruebas mostraron que el biodiesel es menos tóxico que el gas oil.

El trabajo realizado por Sharp (36) tuvo como objetivo evaluar las emisiones de los gases de escape cuando se utiliza biodiesel como combustible. Se encontró una reducción de hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y material particulado (PM) del 95%, 45% y 30% comparando con los gases generados por el diesel de origen fósil. Por otro lado, las emisiones de NO<sub>x</sub> se incrementan en un 13%. Un componente tóxico presente en las emisiones del biodiesel es la acroleína, cuya cantidad puede ser compensada por la disminución en otros aldehídos tóxicos.

La biodegradabilidad es la facilidad con la cual la molécula de un compuesto químico se rompe en otras más simples llegando a formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, mediante la actividad microbiana. El biodiesel está formado por cadenas de ésteres con dos átomos de oxígeno, lo que lo hace biológicamente activo y de rápida degradación. Esto puede ser una ventaja, especialmente cuando se producen derrames o pérdidas. No obstante, puede resultar un efecto adverso para el almacenamiento, manipulación y distribución.

El biodiesel derivado de aceite de colza y soja es fácilmente biodegradable en ambiente acuático, de acuerdo con los estándares de la US-EPA. Zhang y col (37) mencionan que ambos productos poseen una biodegradabilidad del 88,49 % en 28 días, superior al gasoil, cuyo valor a un mismo período de tiempo es del orden del 26 %. No obstante, los autores muestran que en la mezcla con diesel de origen fósil, el biodiesel favorece la biodegradabilidad incrementándola 3 veces.

Según Stolz y col (38) el biodiesel derivado del aceite de soja puede ser biodegradado por bacterias bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas, tanto en agua como en suelo. Este hallazgo es importante por cuanto el diesel está involucrado en aproximadamente el 21% de los derrames de productos petrolíferos.

El biodiesel no es más peligroso en su manipulación y almacenaje que el gas oil, ya que tiene un punto de inflamación más alto que éste. Por lo tanto, deben tenerse presente las medidas de seguridad para evitar cualquier tipo de accidente que pudiera ocurrir.

### 3.4.7 Resumen de los principales aspectos e impactos ambientales.

En la siguiente **tabla**, se detallan los principales aspectos e impactos ambientales descritos en los párrafos anteriores. También se proponen medidas correctivas o preventivas, las cuales permitirían mitigar o eliminar aquellos potenciales impactos adversos al medio ambiente.

En caso de poner en marcha un proyecto de este tipo, se deberá realizar una evaluación de impacto ambiental que incluya las características climáticas de la zona en cuestión, y los principales recursos que pueden verse afectados por la actividad a desarrollar.



Actividad	Aspecto ambiental	Impacto Ambiental	Medida Correctiva
<b>ADVERSOS</b>			
Desmante para producir <i>Jatropha Curcas</i>	Cambio del uso de suelo, Emisión de gases de efecto invernadero.	Degradación de los suelos, contaminación del aire.	Sectorización de zonas donde puede establecerse el cultivo.
Aplicación en exceso de fertilizantes y agroquímicos	Eutrofización y acidificación de cuerpo de agua receptor (napa, ríos, lagunas, lagos).	Contaminación del suelo y agua.	Determinar la tasa de aplicación de fertilizantes y agroquímicos acordes a las necesidades del cultivo.
Aplicación en exceso de fertilizantes y agroquímicos	Generación de NOx y otros gases de efecto	Contaminación del aire.	Determinar la tasa de aplicación de fertilizantes y agroquímicos acordes a las necesidades del cultivo.
Introducción de <i>Jatropha</i> como especie exótica	Competencia con especies autóctonas.	Pérdida de biodiversidad.	Determinar el impacto de la especie en una región. Verificar la capacidad de la misma de reproducirse sin tener competencia.
Despulpado de frutos	Generación de residuos sólidos.	Contaminación del suelo.	Utilización de la pulpa para generar energía mediante combustión directa, pirólisis o digestión anaeróbica
Descascarado de semillas	Generación de residuos sólidos.	Contaminación del suelo.	Utilización de cáscaras para generar energía mediante combustión directa, pirólisis o digestión anaeróbica
Extracción de aceite por solvente	Emisión de compuestos orgánicos volátiles y gases de efecto invernadero.	Contaminación del aire.	Control de pérdidas de hexano en cada uno de las etapas donde se manipule el mismo. Recuperación del solvente. Ingeniería necesaria para evitar fugas.
Refinado y acondicionamiento de aceite.	Generación de residuos sólidos (tierra de blanqueo, fosfolípidos, catalizadores, etc.)	Contaminación del suelo	Tratamiento mediante digestión anaeróbica, compostaje o como combustible para generación de energía. Búsqueda de usos alternativos.
Extracción de aceite por prensado	Derrame de aceite.	Contaminación del agua y napas.	Impermeabilización del suelo, recolección de los derrames y posterior tratamiento de los efluentes.
Extracción de aceite por prensado	Generación de harinas.	Contaminación del suelo.	Uso como fertilizante; en digestión anaeróbica o detoxificación para usos en fines alimentarios
Producción de biodiesel. Reacción de transesterificación.	Generación de gases de efecto invernadero y fugas de metanol.	Contaminación del aire.	Ingeniería de proceso para evitar fugas y escapes de metanol al aire. Recuperación en proceso.

Producción de biodiesel. Etapa de decantación.	Generación de residuos líquidos (glicerina).	Contaminación del agua.	Purificación de la glicerina recuperando metanol y ácidos grasos. Utilización del subproducto.
Producción de biodiesel. Etapa de purificación y lavado.	Generación de efluentes líquidos (aguas de lavado).	Contaminación del agua.	Tratamiento de efluentes. Neutralización y disminución de la demanda química de oxígeno y otros parámetros para cumplir requisitos de vuelco a cuerpo receptor.
Producción de biodiesel	Generación de residuos del proceso de producción.	Contaminación del suelo/agua/aire.	Reutilización de materia grasa, tratamiento de los efluentes hidroalcohólicos
Recuperación del metanol	Fugas de metanol.	Contaminación del aire.	Ingeniería de proceso para evitar fugas y escapes de metanol al aire.
Tratamiento de efluentes	Descarga accidental de efluentes a cuerpo receptor.	Contaminación del agua.	Plan de contingencia para evitar vertido de líquidos fuera de los parámetros de norma.
Uso del biodiesel como combustible.	Generación de gases de efecto invernadero (NOx)	Contaminación del aire.	Utilización de catalizadores en caño de escape para reducir las emisiones.
<b>POSITIVOS</b>			
Actividad	Aspecto Ambiental	Impacto Ambiental	
Implementación de Jatropha Curcas en sectores marginales	Aumento del contenido de carbono, materia orgánica y otros nutrientes en suelos	Recuperación de suelos. Mejoramiento de la estructura, textura y contenido de carbono.	
Implementación de Jatropha Curcas.	Necesidad de mano de obra directa e indirecta. Proliferación de abejas para producción de miel.	Generación de puestos de trabajo.	
Implementación de Jatropha como fuente sustentable de energía	Fomentación de cultivos alternativos, utilizando materias primas alternativas para la producción de biocombustibles.	Prevención ante el monocultivo de soja para la producción de biodiesel.	
Combustión de semillas y cáscaras	Generación de productos con valor energético	Diversificación de matriz energética.	
Extracción de aceite por prensado	Producción de harinas no tóxicas o detoxificación de las mismas	Generación de alimentos.	
Producción de biodiesel	Productos con valor energético agregado.	Generación de fuentes renovables de energía.	
Producción de biodiesel	Generación de gases con menor contenido de CO2 que combustibles de origen fósil.	Disminución de efecto invernadero.	

## 4 CONCLUSIONES

A través de herramientas como el estudio de impacto ambiental y el análisis de ciclo de vida se puede verificar la sustentabilidad de un sistema de producción y las diferentes alteraciones que éste puede provocar al medio ambiente.

El proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* engloba diferentes etapas que deben ser evaluadas, a los fines de poder establecer cuales serán las principales cuestiones en materia ambiental a tener en cuenta para evitar o mitigar aquellos efectos adversos al medio ambiente.

Como primera instancia para este análisis, se definen los límites del sistema. En este caso se considera una producción del tipo regional, tanto del cultivo como la utilización del producto final (biodiesel). El proceso de producción planteado es el definido en capítulos anteriores: extracción de aceite por prensado; producción de biodiesel en pequeña o mediana escala, utilización de harinas y glicerina para generación de biogás; utilización de cáscaras de frutos y semillas en caldera para generación de energía. La unidad de cálculo adoptada para este análisis fue la generación de 1 t de frutos. La unidad de respuesta adoptada para cada análisis es la energía neta producida (NER), siendo éste igual a la relación entre la energía generada y la energía fósil consumida.

Teniendo en cuenta los principales insumos y su demanda de energía para producirlos, la cantidad de energía generada en la etapa industrial es de 11,6 MJ por cada MJ de energía fósil consumido. Estos resultados preliminares permiten obtener un marco de referencia, a los fines de determinar cuanta energía fósil puede utilizarse en la etapa agrícola de forma de obtener un balance energético positivo.

Planteando distintos escenarios para la etapa agrícola en función del contenido de nutrientes a agregar (suelos pobres, normales y fértiles) y de la utilización o no de riego, junto con el inventario de los insumos necesarios para cada ocasión; se calcularon los respectivos valores de NER para cada uno de estos casos.

Los mejores resultados se obtuvieron cuando el cultivo se produce en suelos fértiles con la aplicación de riego. Este sistema de producción demanda una menor cantidad de fertilizantes, pero al estar en este tipo de suelos competiría con aquellos que se utilicen para fines alimentarios, descartando esta posibilidad por dichos motivos.

En suelos pobres, el requerimiento de nutrientes para obtener 1 t de frutos es elevado respecto a otros sistemas. Esto hace que el balance energético sea poco eficiente, aunque el mismo arroje valores superiores a 1.

En suelos normales el balance energético es positivo y oscila entre 1,4 y 1,7; dependiendo de la utilización o no de riego. Por lo tanto, es de esperar que la mejor localización para *Jatropha* sea en este tipo de escenario. Adoptando estos resultados, se establece que el mayor consumo de energía fósil es producido en la etapa agrícola, debido al uso de fertilizantes. En la etapa industrial el insumo que demanda un mayor contenido energético es el metanol, debido al origen fósil del mismo. La optimización en el uso de estos insumos permitirá incrementar la eficiencia del proceso de producción en términos energéticos.

Los principales vectores energéticos generados por este proceso son biodiesel y cáscaras. El biogás producido solo aporta un 8% de energía, aunque evita emisiones de gases de efecto invernadero que podrían desfavorecer a la sustentabilidad del sistema. Otros subproductos, como el efluente proveniente del biodigestor, son valorados energéticamente en función del contenido de nutrientes que posee y que potencialmente sustituya a aquellos fertilizantes de origen químico.

Es importante notar que para la obtención de estos resultados se utilizaron las peores condiciones del cultivo: menor producción por hectárea, máxima tasa de aplicación de fertilizantes, bajos rendimientos en el proceso de extracción de aceite, mayor valor en indicadores energéticos de los insumos y primer año de cosecha. Es de esperar que con el tiempo, la demanda de insumos de la fase agrícola disminuya, y con esto, aumente la eficiencia energética del ciclo de vida.

Algunos de los impactos ambientales identificados son: emisión de gases de efecto invernadero durante la etapa agrícola; eutrofización y acidificación de cuerpos de agua; degradación de suelos por cambios en su uso; modificación de la biodiversidad por introducción de especie exótica; impactos ambientales adversos en la etapa de extracción de aceite y producción de biodiesel; entre otros. Como impactos positivos del proceso se destaca la generación de fuentes renovables de energía; diversificación de los cultivos para la producción de biodiesel; el mejoramiento en suelos degradados o no fértiles y la generación de puestos de trabajo.

Cuantificando los impactos ambientales presentados anteriormente, se puede completar el estudio realizado en este capítulo y generar un análisis de ciclo de vida, que permita verificar la sustentabilidad ambiental del cultivo en una determinada región.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. ESPINOZA G. "Fundamentos de la Evaluación de Impacto Ambiental". Estudio realizado para el Centro de Estudios para el Desarrollo – Banco Interamericano de Desarrollo... Santiago de Chile (2001): 177 p.
2. CONESA FERNANDEZ, VICENTE "Guía Metodológica para la evaluación de Impacto Ambiental" Barcelona: Editorial Mundi Prensa, tercera edición, 2000. 416 p.
3. **ISO 14040 (2006)** *Environmental Management – Life Cycle Assessment – Principles and Framework*. International Organization for Standardization (ISO), Genova, Switzerland.
4. **ISO 14044 (2006)** *Environmental Management – Life Cycle Assessment – Requirements and Guidelines*. International Organization for Standardization (ISO), Genova, Switzerland.
5. MILLER S.; THEIS T. "Comparison of Life-Cycle Inventory Databases: A case study using soybean production" *Massachusetts Institute of Technology and Yale University* Vol 10 N° 1-2 (2006): p 133 – 147.
6. SHEEHAN J., CAMOBRECO V., DUFFIELD J. 1998. "Life-Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in an Urban Bus". U.S. Department of Energy, Office of Fuels Development. 314 p.
7. COTANA F.; BARBANERA M., FANTOZZI F. "Life cycle assessment of sunflower and rapeseed cultivation for biodiesel production" En *Publicaciones del 10° Congreso Nazionale CIRIAF – Atti (Perugia)- 9/10 abril 2010:p 301-306*.
8. APARICIO GAYA J. "Biodiesel from rapeseed oil and used frying oil in European Union". Universidad de Utrech [en línea]. 2002/2003. Consultado en mayo de 2010. Disponible en <http://www.chem.uu.nl/nws/www/publica/Studentenrapporten/Studentenrapporten2003/I2003-35.pdf>.
9. KNOTHE G., VAN GERPEN J., KRAHL J. "The Biodiesel Handbook" Primera Edición. Illinois: AOCS Press editorial, 2004. 302 p.
10. PANICHELLI L., DAURIAT A., GNANSOUNOU E. "Life cycle assessment of soybean-based biodiesel in Argentina for export" *The international journal of life cycle assessment* Vol 14 N° 2 (2009): p 144 – 159.
11. ACHTEN W., VERCHOT L y otros "Jatropha biodiesel production and use" *Biomass and Bioenergy*, 32 (2008): p 1063-1084.
12. VARADHARAJAN A., VENKATESWARAN W.S., BANERJEE R. "Energy Analysis of Biodiesel from Jatropha" World Renewable Energy Congress. Edit by A. Sayig (2008).
13. WHITAKER M. HEAT G. "Life Cycle Assessment of the Use of Jatropha Biodiesel in Indian Locomotives" *Technical Report NREL/TP-6A2-44428* (2009): 102 p.
14. REINHARDT, GA, GÄRTNER, SO, RETTENMAIER, N, MÜNCH, J, VON FALKENSTEIN, E. "Screening Life Cycle Assessment of Jatropha Biodiesel", IFEU Heidelberg for DaimlerChrysler AG, Stuttgart (2007): 62 p.
15. SAMPATTAGUL S., SUTTIBUT C., SADAMICHI Y., TANONGKIAT K. "Life Cycle Management of Jatropha Bio-Diesel Production in Thailand" 3rd International Conference on Life Cycle Management Zurich, University of Zurich at Irchel August 27 a 29, 2007. Disponible en <http://www.lcm2007.org/>.
16. PRUEKSAKORN K. GHEEWALA S "Full Chain Energy Analysis of Biodiesel from Jatropha curcas L. in Thailand" *Environmental. Science. Technology*. 42 (9) (2008): p 3388–3393.

17. NDONG R; VIGNOLES M., SAINT GIRONS O., BENOIT G., PIROT R., DOMERGUE M., SABLAYROLLES C. "Life cycle assessment of biofuels from *Jatropha curcas* in West Africa: a field study" *GCB Bioenergy* N°1(2009): p 197–210.
18. XUNMIN O., XILIANG Z., SHIYAN C, QINGFANG G. "Energy consumption and GHG emissions of six biofuel pathways by LCA in China" *Applied Energy* 86 (2009): p197-208.
19. PIMENTEL D "Ethanol fuels: Energy Balance, Economics, and Environmental Impacts are Negative" *Natural Resources Research* Vol 12 (2) (2003): p 127 – 133.
20. PATZEK T. "Thermodynamics of the Corn-Ethanol Biofuel Cycle" *Critical Reviews in Plant Sciences*, Vol 23(6) (2004): p 519-567.
21. LOBATO L. "Metodología para optimizar el análisis de materias primas para biocombustibles en los países del cono sur" Montevideo: PROCISUR, IICA (2007): 94 p.
22. PRUEKSAKORN K., GHEEWALA S.H. "Energy and Greenhouse gas implications of biodiesel production from *Jatropha Curcas* L." En: Proceedings of the second joint international conference on Sustainable energy and environments (SEE 2006). Bangkok, Tailandia. Noviembre de 2006.
23. TEWARI DN "Jatropha and Biodiesel". Primera Ed.. New Delhi: Ocean Books Ltd; (2007).
24. BECKER K.; MAKKAR, H. P. S. "Jatropha Curcas: A potential source for tomorrow's oil and biodiesel" *Lipid Technology* 20, (2008): p104–108
25. KHEIRA A., ATTA N "Response of *Jatropha curcas* L. to water deficits: Yield, water use efficiency and oilseed characteristics" *Biomass and Bioenergy* Vol 33 N° 10 (2009): p 1343-1350.
26. HELLER J. "Physic nut, *Jatropha curcas* Promoting the Conservation and Use of Underutilized and Neglected Crops". *International Plant Genetic Resources Institute* (IPGRI), (1996): 66 p.
27. FRAITURE C., GIORDANO M., LIAO Y. "Biofuels and implications for agricultural water use: blue impacts of green energy" *Water Policy* N° 10 (2008): p 67–81.
28. CORMICK R.L., ALLEMAN T.L., GRABOSKI A.M., HERRING A.M., TYSON K.S. "Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from heavy-duty engine" *Environmental Science Technology* 35 (2001): p. 1742 – 1747.
29. GRABOSKI M., CORMICK R.L. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines" *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24 N° 2 (1998): p 125-164.
30. GIUFRE L. "Impacto Ambiental en Agrosistemas" Segunda Edición. Buenos Aires: Editorial Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 2003. 293 p.
31. HILL J., NELSON E., TILMAN D., POLASKY S., TIFFANY D. "Environmental, Economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol fuels" *PNAS* Vol 103 N° 30 (2006): p 11206 – 11210.
32. OPENSHAW K. "A review of *Jatropha Curcas*: an oil plant of unfulfilled promise". *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000): p 1-15
33. OGUNWOLE J., CHAUDHARY D, GHOSH A., DAUDU C., CHIKARA J., PATOLIA J. "Contribution of *Jatropha Curcas* to soil quality improvement in a degraded Indian entisol" *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B, Plant Soil Science* N° 58 (2008): p 245-251.
34. ACHTEN W.M.J., MATHIJS E., VERCHOT L., SINGH V.P., AERTS R., MUYS B. "Jatropha biodiesel fuelling sustainability" *Biofuels Bioproducts and Biorefinery* N° 1 (2007): p 283 – 291.

35. LOW T., BOOTH C. "The weedy truth about biofuels" Melbourne, Australia: Invasive Species Council, 2007.
36. SHARP, C. A. "Characterization of Biodiesel Exhaust Emissions for EPA 211(b)". *Final Report for the National Biodiesel Board*, Jefferson City, MO; preparado para el Southwest Research Institute, San Antonio, USA. (1998): 95 p..
37. ZHANG X, PETERSON C, REECE D, HAWS R, MOLLER G. "Biodegradability of biodiesel in aquatic environment", *Transactions of the American Society of Agricultural Engineering* , 41 (5) (1998): p 1423-1430.
38. STOLZ J.F., FOLLIS P., FLORO G., DONOFRIO R., BUZZELLI J., GRIFFIN W.M., "Aerobic and anaerobic biodegradation of the methyl esterified fatty acids soy diesel in freshwater and soil environments". Department of Biological Sciences, Duquesne University, Pittsburgh, USA (2002): 28 p.



# CAPÍTULO 7

*CONCLUSIONES*



# **Capítulo 7**

## **Conclusiones**

A continuación se presenta un resumen sobre las principales observaciones y conclusiones que se realizaron en el transcurso del presente estudio. En determinadas cuestiones específicas se requiere de investigaciones adicionales para poder dar una respuesta con mayor fundamento experimental, y en otros casos, líneas de investigación que pueden ser abiertas en función de los resultados aquí reportados.

### **Sobre extracción de aceite y análisis de calidad**

Se realizó el proceso de extracción de aceite y análisis de calidad en semillas de *Jatropha Curcas* provenientes de la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) en la localidad de Yuto, Jujuy, Argentina. Las mismas fueron clasificadas en función del estado de maduración del fruto (húmedo y seco) y el tiempo donde estas fueron cosechadas (abril, mayo, junio).

El contenido de aceite de las mismas osciló entre 28.15 y 32.32 % sobre peso seco de las semillas completas, que incluye a las cáscaras. La parte interna de la semilla (almendra) representa entre un 56.1 y 61.3% en peso de la semilla. Aquí se encuentra el total del aceite, que constituye el 39.8 a 52.5 % en peso de la almendra. De esta forma se ha encontrado que descartar las cáscaras optimiza el proceso de extracción, ya que se elimina material cuyo contenido de aceite es poco significativo.

Se encontraron variaciones en los parámetros de calidad analizados según el lote de semilla. En la segunda muestra, el contenido de ácidos grasos libres fue superior a la primera y tercera muestra, pudiendo haber influido alguna variable climatológica sobre este resultado. El índice de yodo aumenta con el período de cosecha, valor reflejado en la composición de ácidos grasos, donde se encuentra un mayor contenido de ácido linoleico en la muestra de aceite obtenida de la tercera cosecha de semillas.

Operaciones previas a la extracción favorecen a la calidad del aceite obtenido. El secado a estufa a 100° C durante 5 horas elimina el agua presente en las semillas, reduce el contenido

de fósforo y ácidos grasos libres (en aceite), y aumenta el contenido de aceite extraído. El triturado de las semillas previo a la operación de secado reduce el tiempo de esta operación a 3 horas. Otra alternativa al secado es el tratamiento con etanol, que conduce a resultados similares.

El contenido de proteína bruta en harinas varía en función del tipo de semilla utilizada en la extracción de aceite. Para harinas proveniente de semillas completas, este valor es del 26.6 a 27.6% en peso. El mismo aumenta a 50 a 55% cuando se utilizan semillas descascaradas. Si bien este valor es superior al que presenta la harina de soja, debe realizarse un perfil de los aminoácidos existentes en la harina de *Jatropha*. En caso de poder eliminar los ésteres de forbol, este subproducto puede ser utilizado para fines alimentarios.

Se plantean como etapas del proceso de extracción: despulpado del fruto, descascarado de semillas (mediante trituración y separación física), secado, triturado fino y extracción. Según las características actuales del cultivo, la opción viable en la actualidad es la extracción por prensa en frío, teniendo como alternativa la extracción por solvente en proceso batch para una siguiente etapa.

## **Sobre la producción de biodiesel**

La producción de biodiesel con aceite de *Jatropha* puede desarrollarse en diferentes tipos de procesos, dependiendo de dos factores: tamaño del emprendimiento y contenido de ácidos grasos libres del aceite

Respecto al primer punto, el proceso planteado en este trabajo es del tipo batch, debido a la etapa de desarrollo en la que se encuentra el cultivo de *Jatropha Curcas* en Argentina.

Se utiliza aceite crudo como materia prima para la transesterificación, sin realizar operaciones de acondicionado como neutralizado y desgomado. No obstante, para hacer eficiente el proceso de transesterificación en términos de rendimientos, el contenido de ácidos grasos libres (% AG) existentes en el aceite determinará cual es el pre-tratamiento que debe realizarse. Estos se encuentran enmarcados en los siguientes límites:

- |                               |   |
|-------------------------------|---|
| – Aceite con % AG mayor a 8   | Esterificación.                                   |
| – Aceite con % AG entre 2 y 8 | Neutralizado con Glicerina de transesterificación |
| – Aceite con % AG < 2         | Transesterificación                               |

Los parámetros de proceso para la esterificación son seleccionados en función de la acidez: para muestras con % AG cercanos a 9, se utilizará 20% v/v metanol; 0,25% v/v<sub>mezcla</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 65° C de temperatura y 1 hora de reacción. En caso de obtener un valor mayor (13%), deberá aumentarse el contenido de alcohol (40% v/v) y catalizador (1% v/v<sub>mezcla</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); manteniendo constante la temperatura y tiempo de reacción.

La mezcla de aceite crudo con glicerina cruda es un aspecto innovador, que ha sido poco explorado, y permite realizar la neutralización de los ácidos grasos y reducir el contenido de agua con mejor rendimiento que el método tradicional, que utiliza hidróxido de sodio y agua. Los parámetros para este proceso son 19-22% p/p de glicerina, adicionando 1-3,5% p/p de solución de hidróxidos de sodio o potasio al 50%; valores que se determinan en función de la acidez del aceite. La glicerina a utilizar es la proveniente del reactor de transesterificación, y con esta alternativa se optimiza el uso del catalizador y se evita la esterificación, etapa donde se consume una cantidad adicional de metanol.

En la reacción de transesterificación se utiliza metanol en relación 6:1 molar respecto al aceite, solución de metóxido de sodio en metanol al 30% como catalizador en una relación de 0,73 a 1,35 % en peso de aceite (variable debido a la acidez de la materia prima), 65° C de temperatura, 90 minutos de reacción y agitación violenta. Se selecciona al metóxido de sodio como catalizador debido a su disponibilidad en el mercado. No obstante, puede utilizarse también metóxido de potasio. Si bien el catalizador de potasio es menos eficiente respecto al de sodio por la generación de jabones en la transesterificación, presenta la ventaja de poder utilizar los efluentes como potencial fertilizante.

El biodiesel obtenido como producto final cumple con los parámetros de calidad establecidos por normas europeas (EN 14214) y argentina (IRAM 6515).

## **Sobre el tratamiento de residuos y utilización de subproductos**

Los principales desechos generados por el proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* son: cáscaras de frutos, cáscaras de semillas, harinas del proceso de extracción y fase glicerina de la transesterificación.

Debido a su poder calorífico, las cáscaras de frutos (14,3 MJ/kg) y semillas (17,13 MJ/kg) pueden ser utilizadas como combustible sólido en proceso de combustión a los fines de generar energía (en forma de calor o eléctrica). Para las harinas y fase glicerina se plantea como opción la digestión anaeróbica en conjunto.

Previo a enviar estos residuos al biodigestor, se realiza la flotación de ácidos grasos y la recuperación del metanol en la fase glicerina. Las harinas son desolventizadas mediante calor o vacío para recuperar el hexano presente en estas.

Se han realizado pruebas en función de la composición de las corrientes utilizadas: Corriente 1: compuesto por harinas de semillas descascaradas (HSD), cuya relación en peso con la glicerina es de 2,9:1. Corriente 2: compuesto por harinas de semillas completas (HSC) con una relación 6,7:1 en peso con la glicerina. En ambos casos la relación en peso corresponde a la generación de residuos provocada por el proceso de producción, utilizando una u otro tipo de semilla.

En función de los resultados obtenidos para cada corriente, el descascarado previo a la extracción de aceite incrementa la producción de biogás: 487 ml/g de sólidos volátiles (SV) para HSD y 239 ml/g de sólidos volátiles (SV) para HSC. En el caso de HSD, el volumen de biogás obtenido es superior a la del estiércol bovino y a los residuos sólidos domiciliarios, para las unidades de referencia adoptadas (ml de biogás por gramo de sólidos volátiles). El volumen de agua utilizado para obtener una concentración de sólidos acorde a las necesidades del reactor es superior en HSC.

Para la corriente HSD, en reactor anaeróbico de 1000 ml, funcionando en estado estacionario y siendo alimentado con una relación 3-3,5:1 (masa de harinas y glicerina, para HSD) se producen entre 1 a 1,3 ml biogás/ml biodigestor, con un contenido de 19% de CO<sub>2</sub>. Diariamente se descargan 24 ml de efluentes. El tiempo de residencia depende de la cantidad de agua agregada, pero en todos los casos, es superior a 35 días.

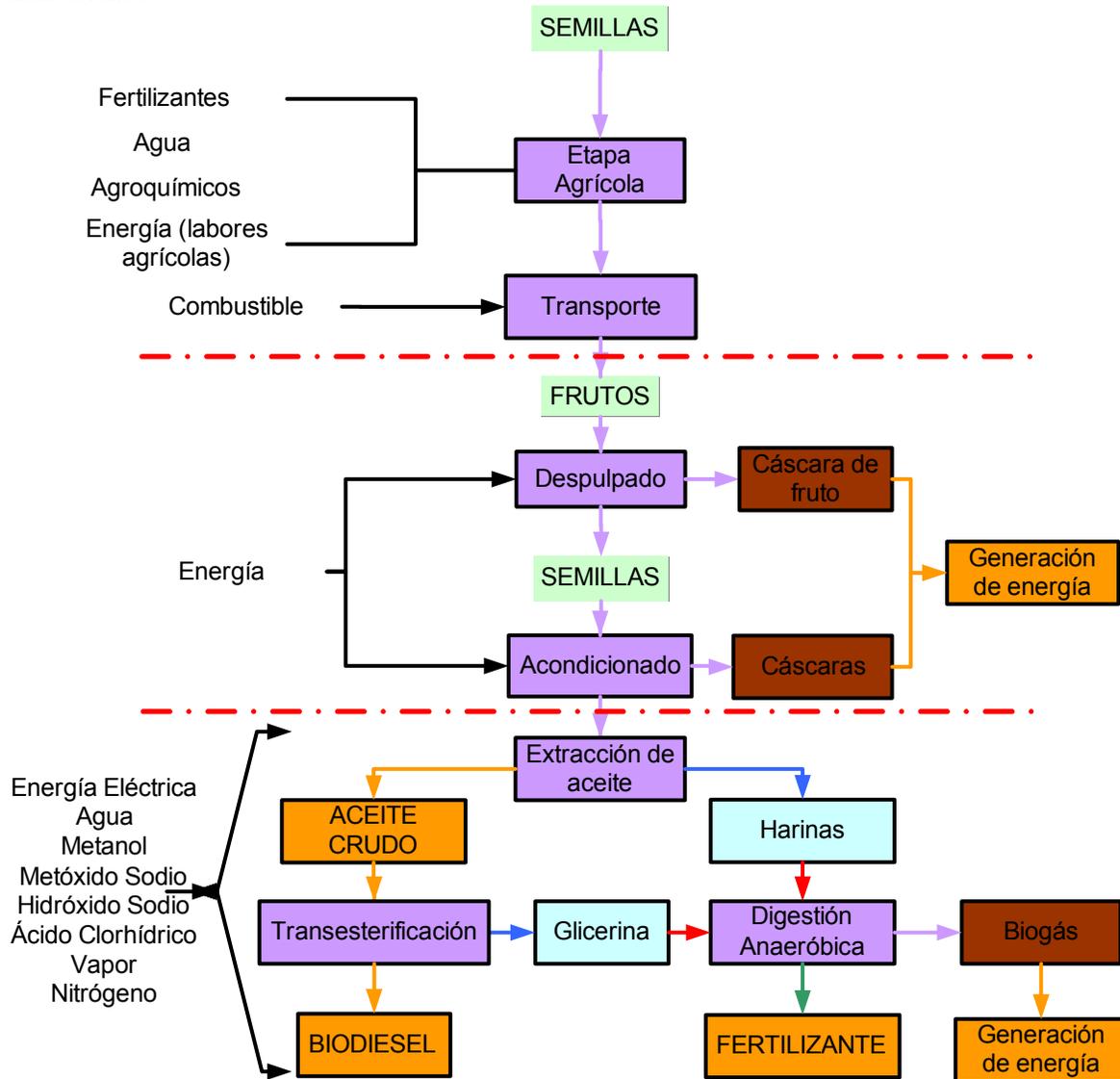
La concentración de nutrientes en base seca del efluente es de 160 – 162 g/kg de nitrógeno, 14,8 – 18,6 g/kg de fósforo y 10,2 – 17,7 g/kg de potasio. Pueden ser utilizados para riego y reemplazar, en cierta proporción, a aquellos fertilizantes de origen químico.

El reactor anaeróbico muestra mayor sensibilidad a la glicerina que a las harinas: a medida que se incrementa la cantidad de glicerina en la composición de la corriente de entrada, aumenta la producción de biogás. No obstante, aumenta la acidez y disminuye la alcalinidad del inóculo, provocando un desmejoramiento en la masa microbológica del reactor.

## **Sobre balance de energía e impactos ambientales**

El sistema planteado para el balance de energía y la evaluación de impactos ambientales es el siguiente:

**Figura 7.1** – Definición del sistema para balance de energía e identificación de impactos ambientales



Para los distintos escenarios de la etapa agrícola, en función del contenido de nutrientes a agregar (suelos pobres, normales y fértiles) y de la utilización o no de riego, los mejores resultados en términos de energía se obtuvieron cuando el cultivo se produce en suelos fértiles con la aplicación de riego. Este sistema demanda una menor cantidad de fertilizantes, pero competiría con aquellos que se utilicen para fines alimentarios. En suelos pobres, el requerimiento de nutrientes para obtener 1 t de frutos es elevado respecto a otros sistemas, haciendo poco eficiente el balance de energía.

En suelos normales, la relación entre la energía generada y la energía fósil consumida oscila entre 1,4 y 1,7, dependiendo de la utilización o no de riego. Esta puede incrementarse con el paso del tiempo, ya que se utilizaron los valores de mínima en las variables que influyen

en estos resultados (menor producción por hectárea, menor rendimiento en el proceso de extracción de aceite, mayor tasa de aplicación de fertilizantes). Notar además que en años posteriores hay operaciones que no se realizan (preparación del terreno y siembra) y otras que se producen en menor proporción (cantidad de fertilizantes aplicados).

Se observa que el mayor consumo de energía es producido en la etapa agrícola debido al uso de fertilizantes. El metanol también demanda un alto contenido de energía por ser originado de fuentes no renovables. La optimización en el uso de estos insumos permitirá incrementar la eficiencia del proceso de producción en términos energéticos.

Los principales vectores energéticos generados son el biodiesel (35,7%) y las cáscaras (39,5%). Otros subproductos, como los efluentes líquidos provenientes del biodigestor, son valorados energéticamente en función del contenido de nutrientes que poseen y que potencialmente sustituyen a aquellos fertilizantes de origen químico. El biogás producido solo aporta un 8% de energía, aunque evita emisiones de gases de efecto invernadero que podrían desfavorecer a la sustentabilidad del sistema.

Los impactos ambientales provocados durante todo el ciclo de vida del proceso de producción de biodiesel con *Jatropha Curcas* son: emisión de gases de efecto invernadero durante la etapa agrícola; eutrofización y acidificación de cuerpos de agua; degradación de suelos por cambios en su uso; modificación de la biodiversidad por introducción de especie exótica; impactos ambientales adversos en la etapa de extracción de aceite y producción de biodiesel; impactos ambientales ocasionados por el producto final.

Como impactos positivos del proceso se destaca la generación de fuentes renovables de energía; diversificación de los cultivos para la producción de biodiesel; el mejoramiento en suelos degradados o no fértiles y la generación de puestos de trabajo.

## **Actividades futuras en esta línea de investigación.**

Si bien en este trabajo de tesis se han abordado prácticamente todos los aspectos relacionados con la producción de energía a partir del cultivo de *jatropha*, quedan numerosos aspectos en los cuales se puede profundizar. La mayor parte corresponde a cuestiones de optimización y ajuste fino del proceso, mientras que alguno de estos aspectos son cuestiones centrales, tal como el sostenimiento del estudio del cultivo a lo largo de varios años.

En principio, será necesario evaluar la evolución de los parámetros de calidad del aceite y harinas en función del año del cultivo, debido a que las muestras analizadas corresponden al primer año de cosecha, y estos pueden verse modificados en función de la edad de las plantas.

La extracción de aceite fue realizada mediante método químico. Se debe evaluar la cantidad y calidad del aceite obtenido por prensado, pensando especialmente en producciones de pequeña escala. Por otro lado, se deberían ajustar los parámetros del proceso de refinado (desgomado y neutralizado) a los fines de que sean implementados cuando se requiera una calidad superior del aceite; y de las operaciones previas a la extracción, en especial, el tratamiento de las muestras con etanol.

Dos temas de importancia a analizar son la extracción y calidad de aceite de *Jatropha* utilizando solventes de menos riesgo ambiental que el hexano (ej. Enzimas), y otros usos potenciales del mismo (bioplásticos, aceite de transformadores de alta tensión).

El análisis de los factores nutricionales de las harinas es de vital importancia en caso que este subproducto sea utilizado en fines alimentarios. Para ello es necesario realizar una cuantificación de los ésteres de forbol y la detoxificación de las harinas en caso que estos se encuentren presentes.

Se debe trabajar en optimizar el uso de catalizadores de potasio y etanol en la transesterificación. En la etapa de purificación del biodiesel, el uso de resinas de intercambio permitiría disminuir el consumo de agua de proceso, lo que es de importancia en el diseño de plantas de pequeña y mediana escala, donde el tratamiento de efluentes es proporcionalmente muy costoso.

Tanto en el proceso de extracción de aceite como en la transesterificación, será necesario realizar experiencias a una mayor escala (planta piloto) a los fines de establecer los parámetros de diseño de una planta de producción, ya que existen poca información al respecto.

El modelo de reactor anaeróbico utilizado para el tratamiento de harinas y glicerinas puede ser optimizado, realizando pruebas con otro tipo de biodigestores (lecho fluidizado, flujo pistón). Será necesario analizar otros parámetros del proceso (relación Carbono y Nitrógeno, por ejemplo) para alcanzar mayores rendimientos en la producción de biogás. También realizar experiencias con fase glicerina luego de evaporar el metanol y recuperarlo para el proceso de producción.

Una cuestión pendiente es analizar como se incrementa el contenido de nutrientes (Nitrógeno, Fósforo y Potasio) a lo largo del tiempo dentro del reactor, y relacionar estos resultados con la cantidad de metano presente en la fase gaseosa. No deja de ser interesante probar la co-digestión de estas corrientes de desecho en conjunto con residuos como estiércol bovino, porcino o equino.

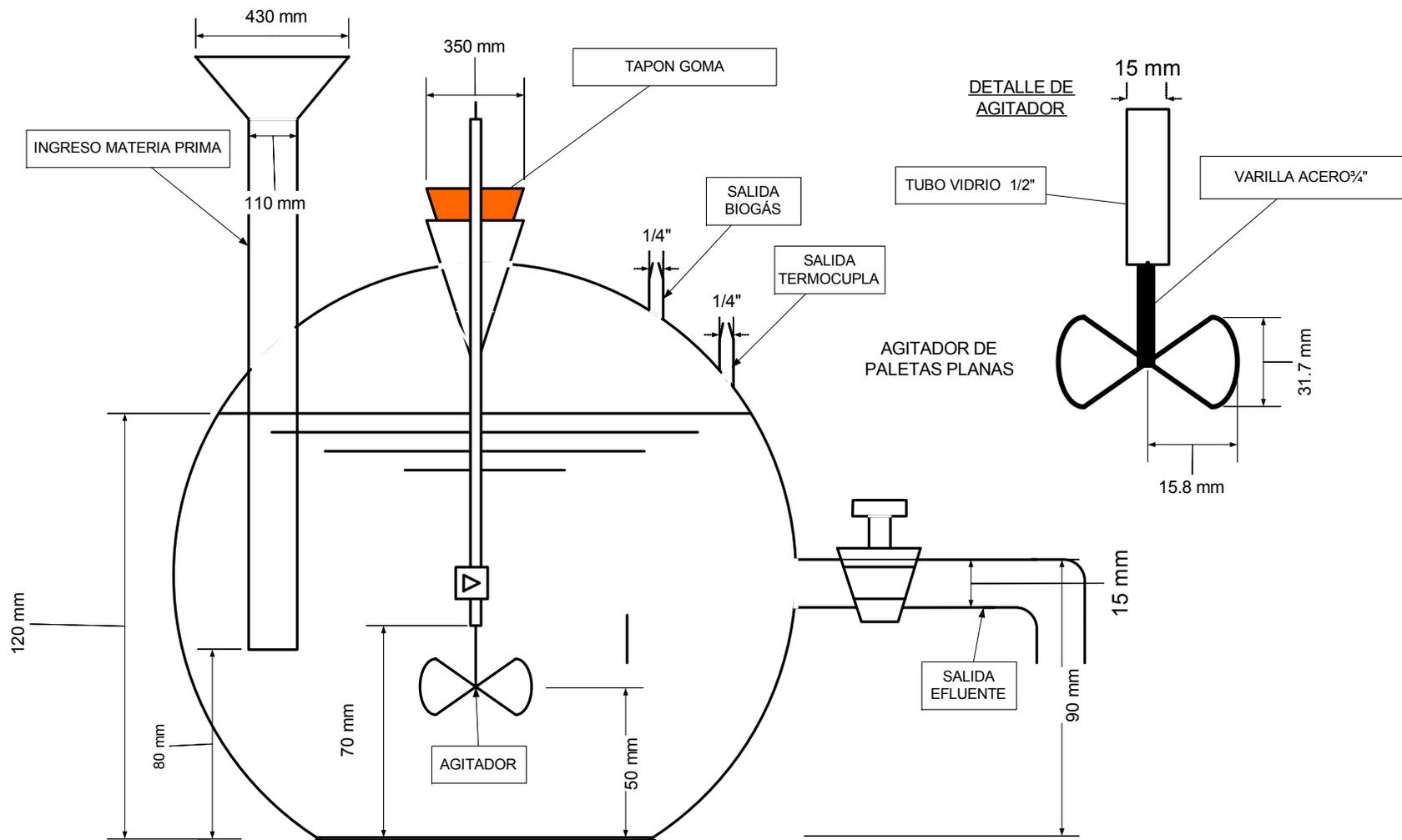
El balance de energía realizado en el trabajo de tesis es de carácter preliminar. Para obtener resultados más precisos, se deberá contar con datos reales en la etapa agrícola, en distintas regiones de la Argentina donde se establezca el cultivo de *Jatropha Curcas*. Entre

estas, serán relevantes el consumo de fertilizantes, agroquímicos, agua, las labores agrícolas realizados en el terreno, el balance de carbono orgánico en el suelo, entre otros. También es necesario completar este estudio realizando un análisis de ciclo de vida que contabilice la generación de gases de efecto invernadero, acidificación y eutrofización de cursos de agua, usos de suelo, huella de carbono y balance de agua mediante uso de software específico para tal fin.

# ANEXO 1

## *CROQUIS DE REACTOR* *ANAERÓBICO*



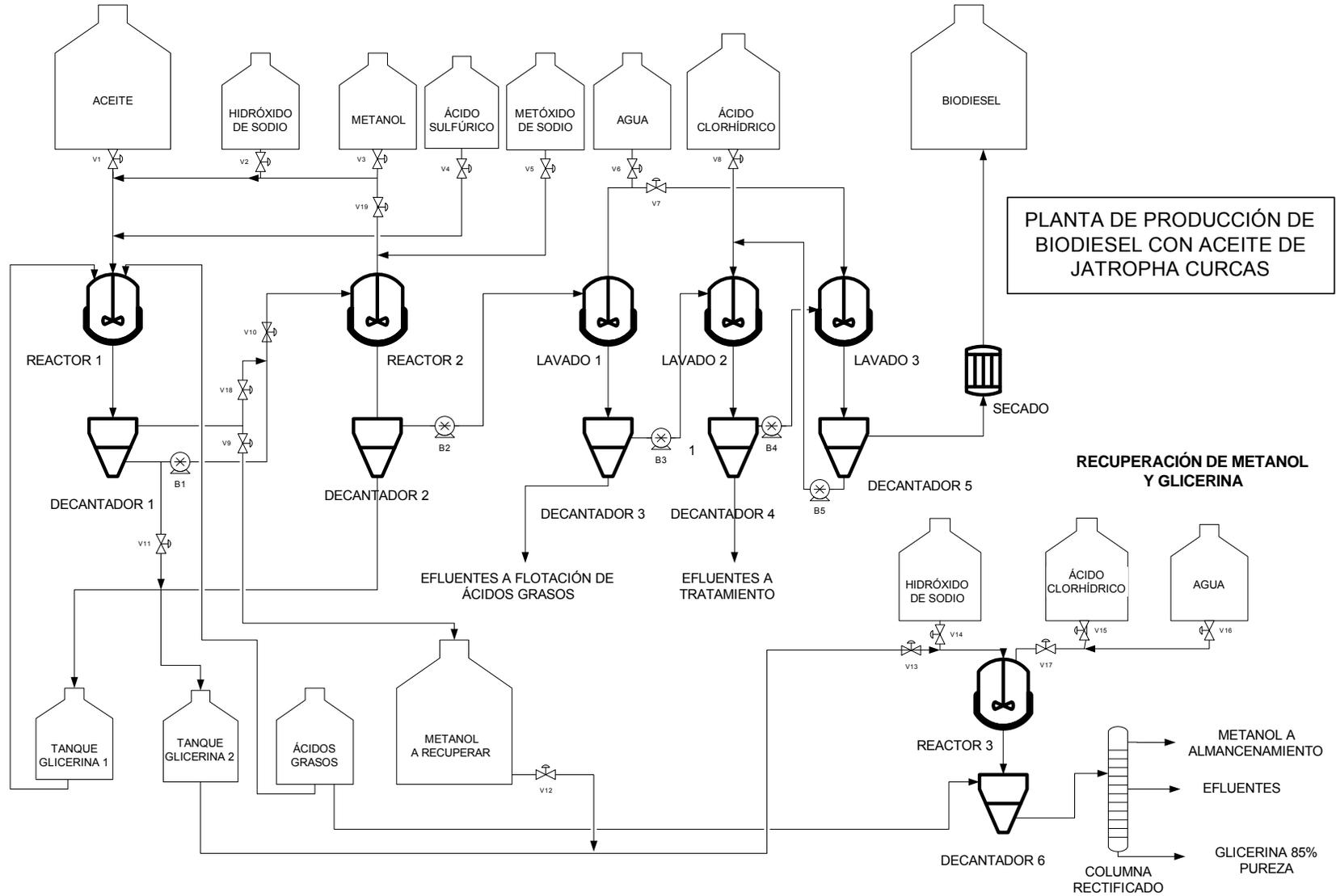




# ANEXO 2

*FLOW SHEET DEL PROCESO DE  
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CON  
ACEITE DE JATROPHA CURCAS*





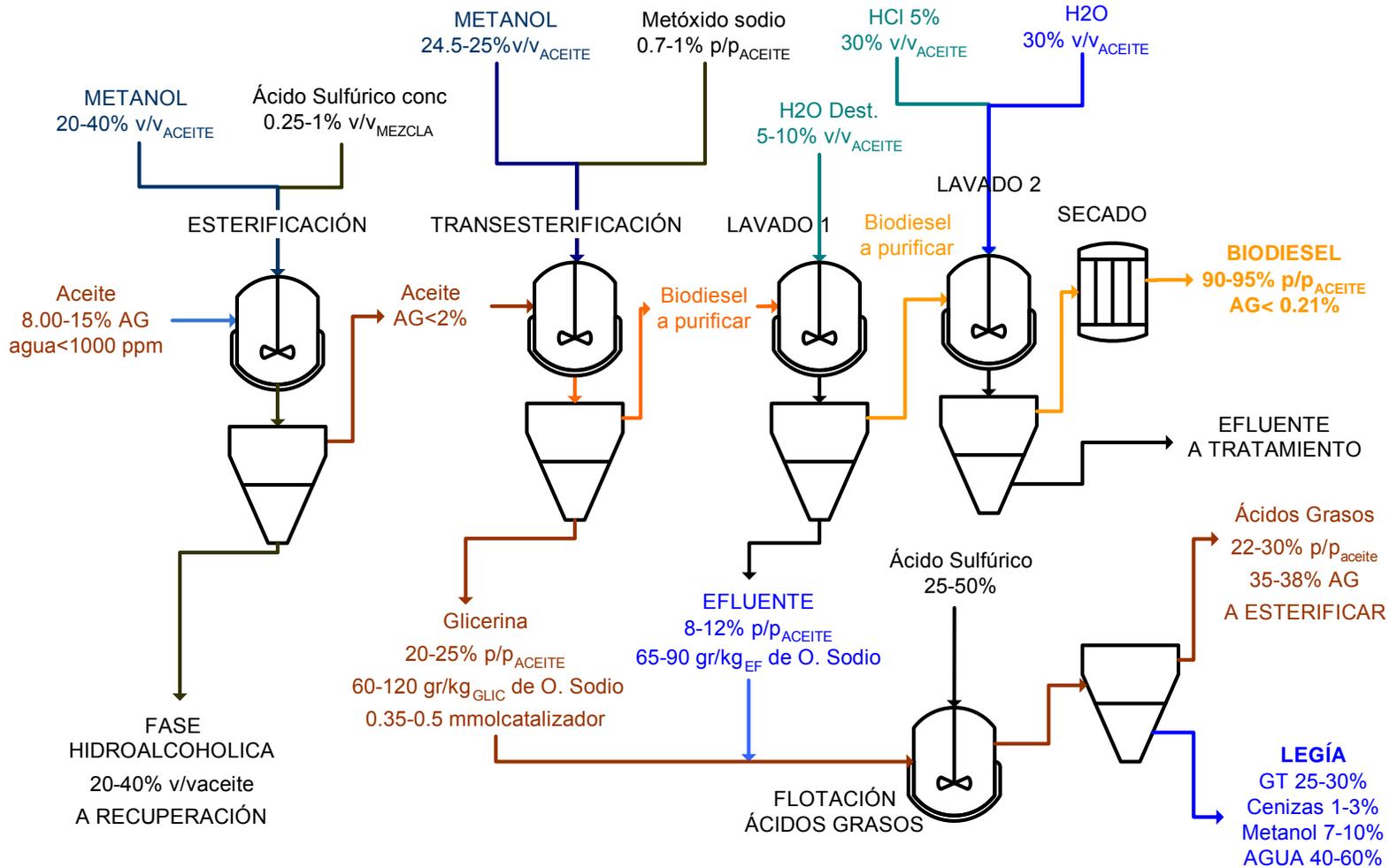


# **ANEXO 3**

*ALTERNATIVAS PARA EL  
PRETRATAMIENTO Y  
TRANSESTERIFICACIÓN DEL  
ACEITE DE JATROPHA CURCAS  
SEGÚN EL CONTENIDO DE  
ÁCIDOS GRASOS LIBRES*

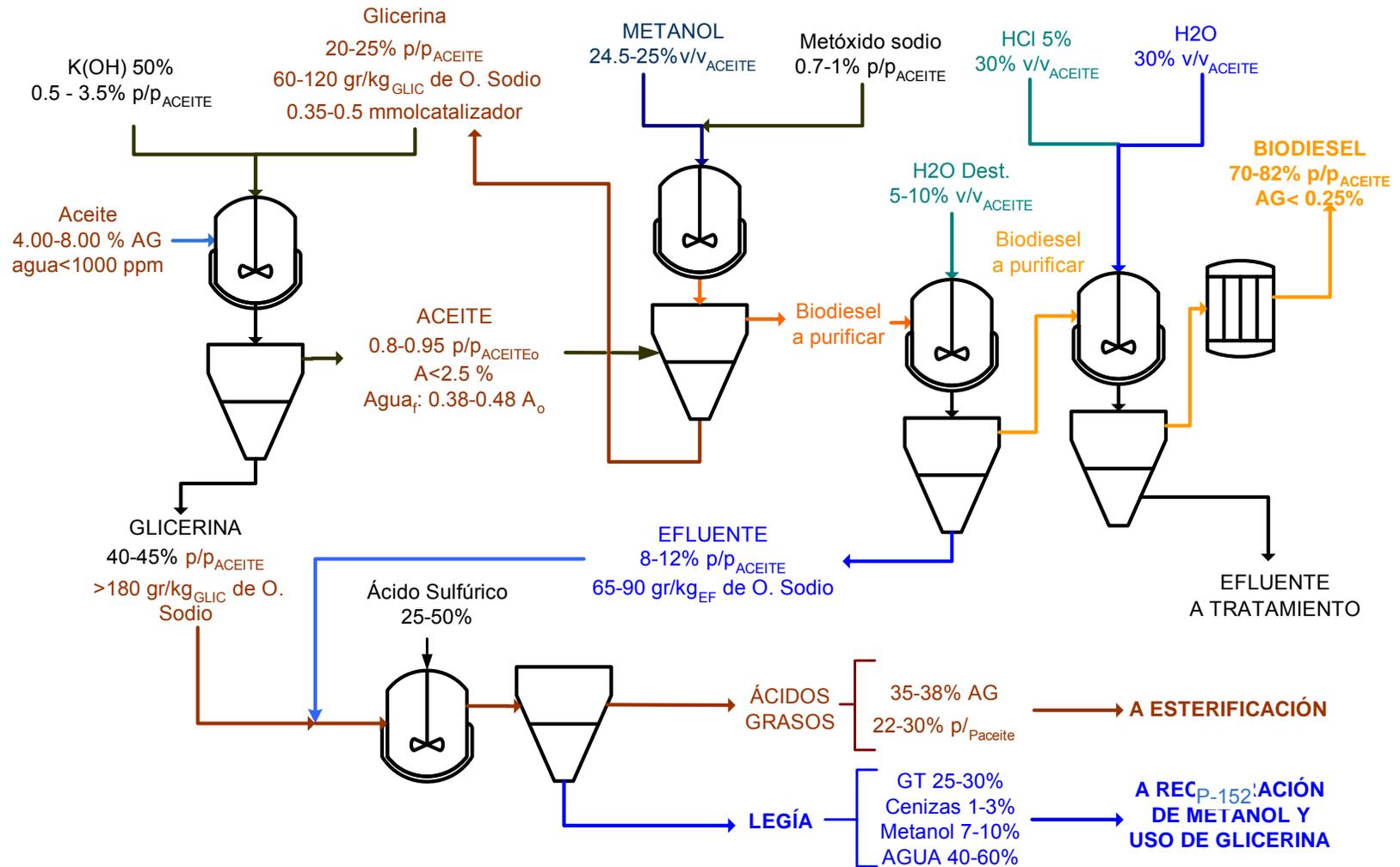


# PROPUESTA 1 - ESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS





## PROPUESTA 2 - NEUTRALIZACIÓN CON GLICERINA





# PROPUESTA 3 - TRANSESTERIFICACIÓN ACEITE CRUDO

