

OBTENCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DEL ACEITE DE SEMILLAS DE *Jatropha curcas*, POR VIA ENZIMATICATania Guerrero¹, Luis Moncada²

Recepción: 20 de marzo de 2015

Aceptado: 10 de abril de 2015

Resumen

Una de las formas de producir biodiesel es utilizar especies oleaginosas no comestibles, que no compita con las especies de consumo humano como el maíz, la soya, etc. Una buena alternativa es utilizar el aceite de *Jatropha curcas*, que se uso en el presente estudio como materia prima para la producción de biodiesel, donde primero se caracterizó el aceite con el perfil de ácidos grasos y se determinó el índice de Yodo que fue de 98 mg de I₂/g, por el método 28.022-28.023 de AOAC y el índice de acidez que Ca 5a-40 de la AOCS (1989) fue de 3.2 mg de NaOH/g. Luego se evaluó el porcentaje de conversión utilizando 3 factores, el primero fue el tipo de solvente que se uso terc-butanol y libre de solvente, también se evaluó el tipo de enzima N435 y RM IM y finalmente la relación molar aceite/metano (1:1, 1:3, 1:4). Los resultados obtenidos son los siguientes: el terc-butanol tiene mayor influencia en la conversión de biodiesel con 57.32 % que el sistema sin solvente que fue de 49,61 %; La enzima N435 presentó mayor porcentaje de conversión con 60.83% que la enzima RM IM que solo alcanzo 46.09 %; La relación molar aceite/metanol que se observo con mayor porcentaje de conversión fue 1:3 con un valor de 59.39%, La interacción de tipo de solvente y tipo de enzima presento mayor conversión con terc-butanol y la enzima N435 con un valor de 64.76 %; la del tipo de solvente y relación molar que presento mayor conversión fue con terc-butanol y la relación molar de 1:3 con un valor de 66.32 %; el porcentaje de conversión de la relación molar y el tipo de enzima fue de 70.78 % con la enzima N435 y la relación molar de 1:3. La interacción de los efectos simples se obtuvo los mayores porcentajes de conversión con terc-butanol como solvente en la enzima N435 en una relación molar de 1:3 fue de 79,6%, por lo que se llego a la conclusión que la enzima óptima es la N435 en terc-butanol en una relación molar aceite/etanol de 1:3

Palabras clave: Biodiesel, *Jatropha curcas*, transesterificación, enzimas N435 y RM IM.**Abstract**

One of the ways to produce biodiesel is used inedible oilseed species, which does not compete with human consumption species such as corn, soy, etc. A good alternative is to use non-edible species such as *Jatropha curcas* oil, which was used in the present study as feedstock for biodiesel production, where oil was first characterized with the fatty acid profile and determined the Iodine index which was 98 mg I₂ / g, by the 28022-28023 method from the AOAC of and the acidic index that Ca 5a-40 in the AOCS (1989) was 3.2 mg of NaOH / g. Then was evaluated the percent of conversion using three factors, the first being the type of solvent used and tert-butanol solvent free, we also evaluated the type of enzyme N435 and RM IM and finally the molar ratio oil / methanol (1:1, 1: 3, 1:4). The results obtained are as follows: the tert-butanol has a greater influence on the conversion of 57.32% biodiesel than the system without solvent which has 49.61%. The N435 enzyme showed higher percentage of conversion with 60.83% than the enzyme RM IM which only reached 46.09%. The molar ratio oil / methanol which was observed with more conversion rate was 1:3 with a value of 59.39%, The interaction of type of solvent and type of enzyme showed higher conversion with tert-butanol and N435 enzyme with a value of 64.76%. The solvent type and molar ratio was showed higher conversion with tert-butanol and 1:3 molar ratio with a value of 66.32%, the percent conversion of the relationship molar and the type of enzyme was 70.78% with the enzyme N435 and the molar ratio of 1:3. The interaction of the single effects obtained with higher conversion rates tert-butanol as solvent in the N435 enzyme in a 1:3 molar ratio was 79.6%, so that they arrive at the conclusion that the enzyme is optimally the N435 in tert-butanol in a molar ratio oil / ethanol 1:3

Keywords: Biodiesel, *Jatropha curcas*, transesterification, RM IM N435 enzymes.¹ Doctora en Ingeniería Química Ambiental, Docente de la Universidad Nacional Agraria de la Selva, Tingo María - Perú.² Doctor en Ciencias Ambientales, Decano de la Facultad de Ingeniería Química- UNT

Introducción

En la actualidad, el agotamiento progresivo de las reservas mundiales del petróleo y el impacto del medio ambiente debido a la contaminación creciente de las emisiones de los automóviles y la industria hay una urgente necesidad de desarrollar energías alternativas, tales como el combustible biodiesel. *Jatropha curcas* es una especie multipropósito, con innumerables atributos y un potencial considerable. Es una planta de origen tropical, de la familia *Euphorbiaceae*, que puede crecer tanto en zonas de altas y bajas precipitaciones anuales. Es altamente resistente a la sequía y se puede cultivar en áreas marginales, por lo que resulta excepcional para la recuperación de tierras degradadas, sin competir con la producción de cultivos para la alimentación humana y animal. Se reporta el estudio del aceite de *Jatropha curcas* del condado de Luodian, provincia de Guizhou, al suroeste China, de acuerdo con la cromatografía de gases (GC) el análisis, los ácidos grasos del aceite de *J. curcas* consistía de: ácido palmítico (12,47%), ácido palmitoleico (2,10%), ácido esteárico (6,42%), ácido oleico (32,04%), y El ácido linoleico (42,47%). El índice de acidez del aceite es aproximadamente 2.63mg KOH/g, y el promedio del peso molecular es de 880g/mol (1). El método convencional de producción biodiesel implica catalizadores de ácido y base para formar ésteres de ácidos grasos de alquilo. Los costos de procesamiento y los problemas ambientales asociados con la producción de biodiesel y recuperación de subproductos han llevado a la búsqueda de métodos alternativos de producción y sustratos alternativos. Reacciones enzimáticas que implican lipasas puede ser una excelente alternativa para producir biodiesel a través de un proceso comúnmente referido como alcoholisis, una forma de reacción de transesterificación o a través de una reacción de interesterificación (figura 1). Para aumentar la efectividad del proceso, las enzimas son inmovilizadas utilizando una matriz adecuada. El uso de lipasas inmovilizadas y células enteras pueden rebajar los costos, al tiempo que presenta menos problemas de procesamiento. El foco principal de este trabajo es analizar los parámetros importantes que afectan al rendimiento de biodiesel, las diversas técnicas de inmovilización. (2). Se utilizó Propan-2-ol como un aceptor de acilo para la lipasa inmovilizada catalizada en preparación de biodiesel. Las condiciones óptimas para la transesterificación los aceites de crudo de *Jatropha* (*Jatropha curcas*), karanj (*Pongamia pinnata*) y de girasol (*Helianthus annuus*) fue del 10% Novozym-435 (inmovilizado lipasa de *Candida antarctica B*) basado en el peso del aceite, relación molar de 4:1 de alcohol/aceite a 50 ° C durante 8 h. Las máximas conversiones se consiguieron usando propan-2-ol fueron 92.8, 91.7 y 93.4% del aceite

crudo de *Jatropha*, karanj y los aceites de girasol, respectivamente. La reutilización de la lipasa se mantuvo durante 12 ciclos repetidos con propan-2-ol, mientras que alcanzó a cero por ciclo séptimo cuando se empleó metanol como un aceptor de acilo, en condiciones de reacción estándar. (3). En este trabajo se muestra la producción de biodiesel a partir de aceite de micro alga, obtenido por catálisis enzimática. Para preservar la actividad de las enzimas (Novozym 435 y Lipozyme TLIM), se reduce el metanol a una relación molar 1:1 respecto a aceite y se trabaja con proporciones elevadas de acetato de metilo. Es éste, pues, el principal agente metilante y el que desplaza los equilibrios químicos hacia la producción de biodiesel. Los procesos de síntesis se han llevado a cabo en ausencia y en presencia de CO₂ supercrítico, analizando las muestras con RMN de protón y por HPLC de fase reversa. Se ha determinado que es especialmente relevante la necesidad de utilizar las dos enzimas conjuntamente para lograr la mejor actividad. También se obtiene mejor rendimiento (80% en 24 horas) cuanto mayor es el exceso de agentes metilantes y en el intervalo 40-50°C. En condiciones supercríticas se ha comprobado como la dilución apenas afecta a la actividad de las lipasas y, por tanto, a la productividad de los metilésteres, probablemente debido a la ausencia de restricciones difusionales en este sistema. (4). Las grasas animales extraídas directamente de residuos orgánicos de un matadero municipal fueron empleadas con éxito en la reacción de transesterificación como materia prima alternativa de bajo costo para la producción de biodiesel. Las reacciones de transesterificación se realizaron por vía enzimática con dos lipasas comerciales N435 y RM IM. De las dos enzimas probadas, la enzima N435 fue la más eficiente tanto en el sistema libre de solvente como en el sistema con terbutanol como solvente. En ambos sistemas el exceso de etanol fue la mejor condición para la reacción alcanzando conversiones de 80% en 48 horas en el caso del sistema libre de solvente y 65% en 24 horas en el sistema con terbutanol. (5). Se estudió la síntesis de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de ricino con etanol, usando n-hexano como solvente y una lipasa comercial Lipozyme TL IM como biocatalizador.

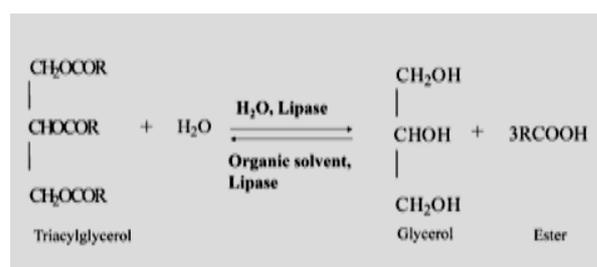


Figura 1. Mecanismo de reacción de las lipasas en la reacción de transesterificación

Se investigó el efecto de la relación molar etanol: aceite (3:1-10:1), temperatura de reacción (35-65°C), carga enzimática (5-20 % p/p) y cantidad de agua (0-10 % p/p). La máxima conversión de biodiesel (etil-ésteres) se obtuvo a una temperatura de 35°C, una relación molar etanol a aceite de 5:1, una carga enzimática inicial de 15 % p/p y una concentración inicial de agua de 2% p/p, ambos con base en el peso aceite de ricino. Para describir la cinética enzimática de la transesterificación del aceite de ricino con etanol se propuso un modelo simplificado, basado en el mecanismo Ping- Pong Bi Bi con inhibición competitiva por el alcohol. Los parámetros cinéticos del modelo se estimaron gráfica y paramétricamente; a bajas concentraciones de etanol (40-80 mol Kg-1) se encontró una buena aproximación entre los resultados predichos por el modelo y los datos experimentales. (6). El hecho de que el aceite de *Jatropha* no puede ser utilizada con fines nutritivos sin desintoxicación hace su uso como energía o fuente de combustible muy atractiva como biodiesel y considerando la Ley N° 28054, Ley de Promoción del Mercado de Biocombustibles, establece el marco general para promover el mercado de los Biocombustibles sobre la base de la libre competencia y el libre acceso a la actividad económica, con el objetivo de diversificar el mercado de combustibles, fomentar el desarrollo agropecuario y agroindustrial, generar empleo y disminuir la contaminación ambiental. Ante esta situación surge la necesidad realizar investigaciones orientadas a la búsqueda materias primas, catalizadores, tecnologías de proceso para biodiesel o para ser usado como aceite combustible, para lo cual nos planteamos la siguiente interrogante ¿Cual es la enzima (N435 y RM IM), la relación molar óptimas en la obtención de biodiesel a partir del aceite de semillas *Jatropha curcas* utilizando dos sistemas de solventes? Hipótesis: La enzima óptima es la N435 y una relación molar de 1:3 en ambos sistemas de solventes en la obtención de Biodiesel, a partir de semillas de *Jatropha curcas*.

El presente trabajo tiene los siguientes objetivos
Objetivo general: Determinar cuál es la enzima (N435 y RM IM) y la relación molar óptimas en la obtención de biodiesel a partir del aceite de semillas *Jatropha curcas* utilizando dos sistemas de solventes. Objetivos específicos: Determinar el perfil de ácidos grasos del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*. Determinar el índice de acidez y de yodo del aceite de semillas de *Jatropha curcas*. Realizar las reacciones de transesterificación usando los dos tipos de enzimas, relaciones molares en dos sistemas de solventes. Determinar los porcentajes de conversión de las reacciones de transesterificación.

Materiales y métodos

Lugar de ejecución: Universidad Nacional Agraria de la Selva - FRNR

Recurso vegetal: Semillas de *Jatropha curcas* (Tarapoto - San Martín)

Materiales y reactivos:

Materiales: Materiales de uso común de laboratorio.

Reactivos: NaOH, terc-butanol, Enzima lipasa RM IM (lipasa de *Rhizomucor miehei* inmovilizada con soporte hidrofílico), Enzima lipasa N435 (lipasa de B de *Candida antarctica* inmovilizada con soporte hidrofóbico).

Equipos: Agitador magnético con calentador, estufa "Memmert", balanza analítica "Sartorius", peachímetro "Lida", HPLC, cromatografo de gases

Metodología experimental:

a) Caracterización del aceite de *Jatropha Curcas*:
Perfil de ácidos grasos: se utilizó el método de trifloruro de boro y para el análisis cromatográfico. Índice de yodo: se determinó usando el método 28.022-28.023 de AOAC (1984). Índice de acidez: El contenido de ácidos grasos libres (AGL) se determinó por titulación alcalina de acuerdo al método Ca 5a-40 de la AOCS (1989).

b) Obtención de Biodiesel: (5)

Resultados

Caracterización del aceite de *Jatropha curcas*

El aceite de *Jatropha curcas*, se analizó el perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases, los resultados se detallan a continuación en el cuadro 1.

Cuadro 1: Perfil de ácidos Grasos

Acido Graso	% Total	Rango Teórico
Acido palmítico	16.5	14.1 – 15.3
Acido esteárico	6.7	3.7 – 9.8
Acido oleico	42.8	34.3 – 45.8
Acido linoleico	33.2	29.0 – 44.2
Acido linolénico	0.8	0-0.4

Fuente: Datos obtenidos de los análisis

Según los resultados se encontró (cuadro 1), que el ácido oleico es el predominante en el aceite de *Jatropha curcas* con un 42.8 %, seguido del ácido linoleico que está presente en un 33.2%, el ácido palmítico 16.5%, ácido esteárico en 6.70% y finalmente el ácido linolénico en 0.8%, en otro trabajo de investigación en *Jatropha curcas* se encontró un 44.7 % de ácido oleico, 32.8% de ácido linoleico, 14.2% de ácido palmítico (7), por lo tanto en autor clasifico, el aceite de semilla de *Jatropha* como aceite oleico-linoleico y en comparación con otros aceites vegetales, el aceite de semilla

Jatropha tiene el más alto contenido de ácido oleico que el aceite de palma, almendra de palma, girasol, coco y aceite de soja. En otra investigación se encontró una composición de ácidos grasos mediante cromatografía de gases (CG) mostró que (42,4 a 48,8%) de ácido oleico y ácido linoleico (28,8-34,6%) son los ácidos grasos predominantes presentes en el aceite de semilla de *Jatropha*. Los ácidos grasos saturados tales como ácido palmítico y esteárico en la gama 13,25-14,5 y 7-7.7%, respectivamente. Los triglicéridos mayores observados (TAG) composición era OOL (22.94 a 25.75%) y OLL (15.52-20.77%). (8). Como podemos apreciar los resultados obtenidos en la presente investigación difieren con respecto al autor (7) en pequeñas proporciones posiblemente debido a que la especie *Jatropha* es de diferentes lugares en las cuales las condiciones ambientales son diferentes, el tipo de suelo, precipitaciones, temperatura, etc.; y con respecto al otro autor (8) podemos apreciar que se encuentra dentro del rango de la especie de *Jatropha* estudiadas de varios lugares.

Cuadro 2: Índice de acidez y de yodo del aceite de *Jatropha curcas*

Análisis	Valores obtenidos
Índice de Yodo	98 mg de I ₂ /g
Índice de Acidez	3,2 mg NaOH/g

Fuente: Datos obtenidos de los análisis

Se reporta que el índice de acidez del aceite de *Jatropha* proveniente de México es de 13.86 mg KOH/g (9). También se reporta (1) el estudio del aceite de *Jatropha curcas* del condado de Luodian, provincia de Guizhou, al suroeste China, el índice de acidez del aceite se aproximadamente 2.63 mg KOH/g; y el índice de acidez del aceite de encontrado en *Jatropha curcas* proveniente de

Mato Grosso, Brasil, reportado por (10) es de 9 mg de KOH/g en la extracción del aceite por el método de prensado y de 12,5mg KOH/g en la extracción con el n-hexano; considerando los resultados obtenidos en la presente investigación que se muestra en el cuadro 2, se obtuvo un índice de acidez de 3.2 mg KOH/g, se aprecia que la *Jatropha curcas* de San Martín tiene menos ácidos grasos libres que el proveniente de México y posee mayor contenido de ácidos grasos libres que el proveniente de China y de Brasil todas estas variaciones podrían ser debido a que los métodos de extracción del aceite no son los mismos, otros autores utilizaron solventes orgánicos y en el presente estudio se utilizó el método de prensado, además hay que considerar que a pesar de ser de la misma especie las condiciones ambientales donde se cultivó la especie son distintas, lo cual influye en la formación de los ácidos grasos libres del aceite, también se debe considerar el tiempo de cosecha y las condiciones de almacenamiento de la semilla, todos estos factores influyen en el índice de acidez.

Se reporta el índice de yodo de *Jatropha curcas* de México es de 99.06 (9), el de Japón es de 100.1 (11) comparándolo con los resultados obtenidos como se muestra en la cuadro 2 fue de 98 mg de I₂ /g, se aprecia que el grado de instauración del piñón de san Martín es similar a la de México y tiene menos instauraciones que el piñón de Japón, ya que el índice de yodo es una medida del grado de instauración de los componentes de una grasa y las variaciones pueden ser por el método de extracción del aceite y por la condiciones de almacenamiento del aceite.

Análisis de conversión en Biodiesel

Cuadro 3. Análisis de varianza de los factores en la conversión de biodiesel

Fuente de variación	GL	SC	CM	F-valor	Sig(0.05)
Combinaciones	11	4540.56	412.78	544.32	<.0001
Solvente	1	535.92	535.92	706.71	<.0001
Enzimas	1	1955.11	1955.11	2578.17	<.0001
Relac molar	2	1300.31	650.15	857.35	<.0001
Solvente*Enzimas	1	0.15	0.15	0.19	0.6637
Solvente*Rel molar	2	183.39	91.69	120.91	<.0001
Enzima*Rel molar	2	447.27	223.63	294.9	<.0001
Solvente*Enzimas*Rel molar	2	118.42	59.21	78.08	<.0001
Error	24	18.2	0.76		
Total	35	4558.76	3516.63		
CV (%)	1.63				

Efecto de la influencia del tipo de solvente en el porcentaje de conversión de biodiesel: en este caso se utilizaron dos sistemas de solvente, uno sin

solvente y el otro se utilizó terc-butanol los resultados se detallan a continuación:

Cuadro 4. Influencia del tipo de solvente en la conversión de biodiesel

OM	Solvente	Conversión	Sig.
1	Terc-butanol	57.32	a
2	Sin solvente	49.61	b

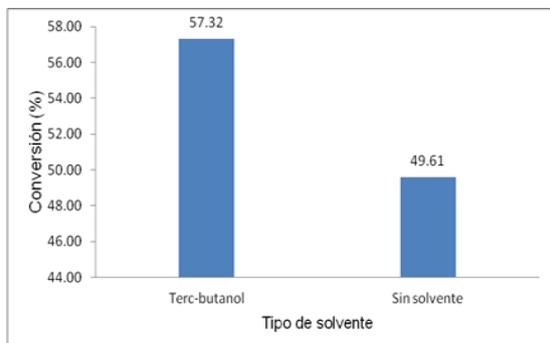


Figura 2. Influencia del tipo de solvente en la conversión de biodiesel

Los resultados que se obtuvieron fueron que en el sistema con solvente utilizando terc-butanol se obtuvo un mayor rendimiento de 57.32 % de conversión, a diferencia de sistema sin solvente que se obtuvo 49.61 % de rendimiento donde se encontró diferencia significativa según se muestra el análisis estadístico en el cuadro 4 y figura 2.

Se reporto que cuando la alcoholisis de varios aceites y grasas con metanol y etanol se realizaron utilizando una lipasa *Rhizomucor miehei* (RM IM) inmovilizada en presencia de n-hexano como disolvente, alrededor de 95% se convirtieron a sus correspondientes ésteres de metilo o etilo. La metanolisis de sebo de bovino alcanzó el 65% en condiciones similares condiciones de reacción, pero en ausencia de disolvente orgánico (5). La adición de metanol por etapas permitió una transesterificación del aceite de 93,8% en un sistema libre de disolvente con la reutilización de 25 ciclos de lipasa inmovilizada *C. antarctica*. Utilizaron *Candida sp.* 99-125 catalizadas por lipasas de esterificación para producir biodiesel con éter de petróleo como disolvente y se observó 94% la conversión a éster metílico (12). La alcoholisis investigado de aceite de algodón refinado en la presencia de lipasa inmovilizada de *C. antarctica* y el máximo contenido de ésteres de metilo fue de 91,5% fue obtenido en condiciones óptimas de reacción. Cuando se utilizó grasa animal se obtuvo conversiones entre 30 y 65 % con enzimas N435 y RM IM en terbutanol (13), sin embargo en un sistema libre de solvente se obtuvo conversiones de 79% en un tratamiento en una relación molar de 1:4 con la enzima N435, sin embargo en los otros tratamientos se obtuvo conversiones menores al 10 % (5) Como se puede apreciar los autores mencionados consiguieron mayor conversión en un sistema con solvente con n-hexano (95 %) y sin

solvente (65%), a diferencia de los resultados obtenidos en el presente trabajo que fue de solo 57.32% de conversión, esto posiblemente se debe a que el solvente utilizado no es el mismo además de otros factores aleatorios en ambos trabajos como por ejemplo el tipo de aceite o grasa, la temperatura, relación molar, etc. Lo encontrado por (12), también reportan un mayor rendimiento (93.8%) en un sistema libre de solvente, (12) reporto 94% con éter de petróleo éter de petróleo, un rendimiento de 91% en un sistema libre de solvente, sin embargo lo encontrado por (5,13) en grasa animal reporta rendimientos entre 30 y 65% con terc-butanol como solvente, cabe resaltar que sus resultados obtenidos son similares a los encontrados en el presente trabajo de investigación, así mismo todas estas diferencias pueden ser debido a la polaridad del solvente que puede afectar la actividad de la enzima que se ve reflejado en la conversión en biodiesel.

Efecto de la influencia del tipo de enzima en el porcentaje de conversión de biodiesel.

Cuadro 5. Influencia del tipo de enzima en la conversión de biodiesel

OM	Enzima	Conversión	Sig.
1	N435	60.83	a
2	RM IM	46.09	b

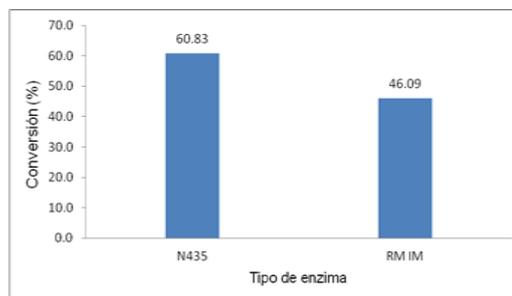


Figura 3 Influencia del tipo de enzima en la conversión de biodiesel

Es importante rescatar que durante las últimas dos décadas las lipasas han sido ampliamente utilizadas para las modificaciones enzimáticas de aceites y grasas y síntesis de éster. La catálisis con lipasas ha demostrado superar los inconvenientes de producción de biodiesel catalizadas por los métodos convencionalmente químicos y tienen mostrado resultados prometedores. Muchos productos interesantes se han obtenido de las reacciones catalizadas por lipasa tales como manteca de cacao de grasas, lípidos estructurados, ésteres alquilo y otros productos relacionados con lípidos (2).

Como se puede apreciar en la tabla 5 y la figura 3, donde se muestra la conversión obtenida según la influencia del tipo de enzima se obtuvo 60.83 % y 46.09% para las enzimas N435 y RM IM

respectivamente que son menores a los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación como: la reacción de alcoholisis de varios aceites y grasas con metanol y etanol se realizaron utilizando la lipasa inmovilizada de *Rhizomucor miehei* (RM IM) se tuvo una conversión de 95%. La metanólisis de sebo bovino alcanzó el 65% en condiciones similares condiciones de reacción, pero en ausencia de disolvente orgánico. En grasas animales se obtuvo una conversión de 79 % con la enzima N435 y con la enzima RM IM una conversión de 48%. Otro autor (6) reporta el estudio la síntesis de biodiesel mediante la transesterificación de aceite de ricino con etanol, usando n-hexano como solvente y una lipasa comercial *Lipozyme TL IM* como biocatalizador y se obtuvo un rendimiento de hasta el 80% También reportó que la mayor conversión a biodiesel a partir de *Jatropha curcas* se logró con 1% de catalizador NaOH y 28% de metanol, en donde los rendimientos de biodiesel fueron de 65-68% y por otro lado (1) menciona que el contenido de éster de metilo en el biodiesel obtenido a partir de *Jatropha Curcas* superó 91% después de la reacción 4h a temperatura de reflujo en presencia de 2% catalizador sólido (zeolitas cargadas con acetato de potasio como catalizador heterogéneo) y ningún proceso de lavado con agua es necesario durante tratamiento final; estas diferencias pueden ser debido a que la materia prima utilizada en las investigaciones no es la misma, ya que la fuente de triglicéridos tiene diferentes perfiles de ácidos grasos e índice de acidez, así mismo hay que considerar el tiempo de reacción que en presente trabajo de 12 h y en los otros trabajos donde utilizaron enzimas fueron superiores.

Efecto de la influencia de la relación molar en el porcentaje de conversión de biodiesel.

Cuadro 6. Influencia de la relación molar en la conversión de biodiesel

OM	Relación Molar	Conversión	Sig.
1	1:3	59.39	a
2	1:4	55.78	b
3	1:1	45.23	c

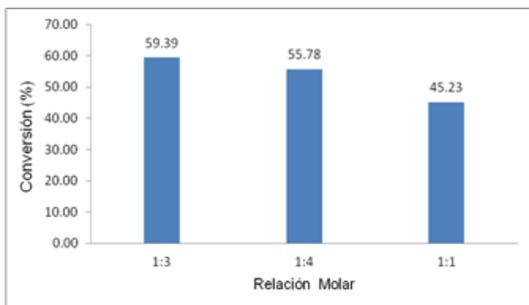


Figura 4. Influencia de la relación molar en la conversión de biodiesel

La variable más importante que afecta el rendimiento de los ésteres es la relación molar de alcohol a triglicérido. La relación estequiométrica para la transesterificación requiere tres moles de alcohol y un mol de triglicérido a producir tres moles de ésteres de ácidos grasos de alquilo y uno mol de glicerol. Sin embargo, la transesterificación es una reacción de equilibrio en la que un gran exceso de alcohol es necesario para conducir la reacción hacia adelante. La relación molar no tiene efecto en el valor del índice de acidez, peróxido, saponificación y de yodo de metilo ésteres. Sin embargo, la alta relación molar de alcohol a aceite vegetal interfiere con la separación de la glicerina debido al aumento de la solubilidad (2). Los resultados obtenidos en la presente investigación como se muestran en el cuadro 6 y la figura 4 donde encontramos un porcentaje de conversión de 59.39 %, 55.78 % y 45.23 % para las relaciones molares de 1:3, 1:4 y 1:1 respectivamente existiendo diferencia significativa resaltando la relación molar de 1:3; estos resultados se comparan con otros autores que reportan los siguiente: La transesterificación de aceite de cacahuete con etanol, la relación molar de 6:1 glicerol liberado significativamente más que una relación de 3:1 (14). La transesterificación de aceite de palma (15) en 70 °C en un disolvente orgánico con metóxido de sodio como catalizador y se encontró que la conversión aumentó con aumento de la relación molar de metanol a aceite de palma. Así, una relación molar de 6:1 se utiliza normalmente en los procesos industriales para obtener rendimientos de ésteres metílicos mayor que 98% en peso. Se obtuvo una conversión de 79 % en una relación molar de aceite metanol de 1:4 con la enzima N435 y de 48% con la enzima RM IM (5). El rendimiento de etil-ésteres de aceite de ricino incrementa hasta una relación molar 5:1 punto en la cual la cantidad de etil-éster obtenido es 80% p/p (6). La transesterificación de *Jatropha Curcas* con relación molar de metanol a aceite de 6:1 tuvo un rendimiento de 92%, utilizando como catalizador hidróxido de potasio (TINK). La conversión en biodiesel a partir de *Jatropha curcas* fue del 100% bajo las condiciones de 75°C, relación molar etanol/aceite de 12:1, tiempo de reacción 6 h, velocidad de agitación 500 rpm y cantidad de catalizador 0.5 % (w). (16). Comparando los resultados con los obtenido en otras investigaciones descritas anteriormente se aprecia que la mayoría reporta resultados superiores a los obtenidos en el presente trabajo de investigación como se muestra en la cuadro 6 y figura 4, que se obtuvo mayor conversión con la relación molar 1:3, sin embargo menor conversión con la relación molar 1:4 y 1:1; excepto en el reportado por (5) que utiliza enzimas y obtuvo una conversión de 48% en la relación molar 1:4 con la enzima RM IM, estas diferencias en los resultados se debe a que los

mayores rendimientos utilizan catalizadores químicos con altas relaciones molares en la cual a mayor cantidad de alcohol se desplaza la reacción hacia la derecha, en cambio cuando se utiliza biocatalizadores se aprecia rendimientos moderados con relaciones molares aceite/alcohol relativamente bajos, ya que a mayor cantidad de alcohol se puede inhibir a las enzimas, es importante mantener la actividad de la enzima para obtener mayores conversiones.

Efecto de la interacción de tipo del solvente y el tipo de enzima en la conversión de biodiesel

Cuadro 7. Interacción del tipo de solvente y tipo de enzima

Tipo de solvente	Tipo de enzima	
	N435	RM IM
Sin solvente	56.91	42.30
Terc-butanol	64.76	49.89

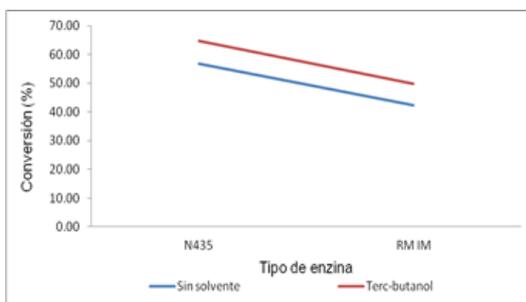


Figura 5. Interacción del tipo de solvente y el tipo de enzima

Así mismo se muestra en el cuadro 7 y figura 5 la interacción del tipo de solvente y el tipo de enzima se ve que el mayor porcentaje de conversión se obtuvo con la enzima N435 en un sistema de solvente de con terc-butanol el cual fue de 64.76 %, seguido de un sistema sin solvente con la enzima N435 con 56.91 % de conversión, mostrándose con menores porcentajes de conversión lo sistemas con terc-butanol y la enzima RM IM y el sistema sin solvente con la enzima RM IM, 49.89% y 42.3% respectivamente, al parecer la enzima N435 con terc-butanol tuvo mejores condiciones para lograr un mayor porcentaje de conversión posiblemente las condiciones para que la enzima pueda realizar la reacciones de alcoholísis fueron mejores para la actividad de la enzima.

Efecto de la interacción del tipo del solvente y la relación molar

Cuadro 8. Interacción del tipo de solvente y la relación molar

Tipo de solvente	Relación Molar		
	1:1	1:3	1:4
Sin solvente	42.13	52.47	54.22
Terc-butanol	48.32	66.32	57.33

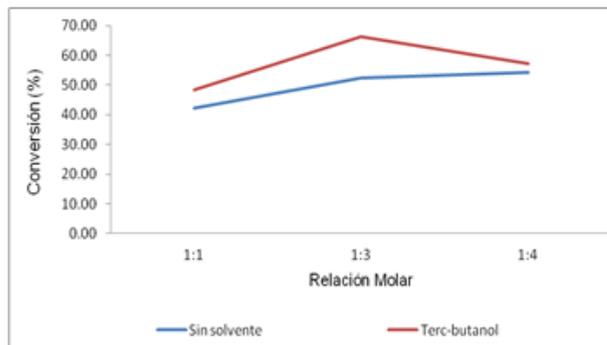


Figura 6. Interacción del tipo de solvente con la relación molar

La interacción del tipo de solvente y la relación molar como se muestra en el cuadro 8 y figura 6, presentó un mayor porcentaje de conversión en el sistema con terc-butanol y una relación molar de 1:3 con un 66.32%, seguido de un sistema con terc-butanol en un relación molar de 1:4, sistema sin solvente en una relación molar de 1:4, sistema sin solvente en una relación molar de 1:3, sistema de terc.butanol en una relación molar de 1:1, y finalmente sistema sin solvente en una relación molar de 1:1, con porcentajes de conversión de 57.33 %, 54.22%, 52.47%, 48.32% y 42.13 % respectivamente. Se aprecia que la interacción que mayor rendimiento se obtiene, puede ser porque hasta una determinada cantidad de terc-butanol ayuda a protegerla del metanol usado ya que el metanol puede inhibir a la enzima (4).

Interacción de la relación molar y el tipo de enzima en la conversión de biodiesel

Cuadro 9. Interacción de la relación molar y el tipo de enzima

Tipo de enzima	Relación Molar		
	1:1	1:3	1:4
N435	48.03	70.78	63.68
RM IM	42.42	48.00	47.87

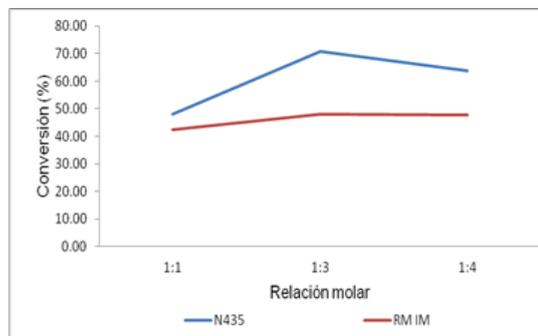


Figura 7. Interacción de la relación molar y el tipo de enzima

La interacción de la relación molar y el tipo de enzima se obtuvo mayor porcentaje de conversión con la enzima N435 en una relación molar de 1:3

que fue de 70.78%, seguido de 63.68%, 48.03%, 48%, 47.87 % y 42.42%, para las interacciones de la enzima N435 y relación molar de 1:4, enzima N435 en la relación molar de 1:1, enzima N435 en la relación molar de 1:3, enzima RM IM en la relación molar de 1:4, enzima RM IM en la relación molar de 1:1 respectivamente, según se ve la relación molar es un factor importante en la conversión, se mostro que la enzima N435 presenta mayor actividad en la relación molar de 1:3, la cantidad de metanol es adecuada para favorecer la conversión como se muestra en el cuadro 9 y figura 7.

Efecto de los factores tipo de solvente, tipo de enzima y relación molar en la conversión de biodiesel

Cuadro 10. Efectos simples de los factores evaluados en la conversión de biodiesel

Efecto en la relación molar:		1:1	Sig.	1:3	Sig.	1:4	Sig.
Sin solvente	N435	44.23	b	61.97	b	64.53	a
Sin solvente	RM IM	40.03	c	42.97	d	43.90	d
Terc-butanol	N435	51.83	a	79.60	a	62.83	b
Terc-butanol	RM IM	44.8	b	53.03	c	51.83	c

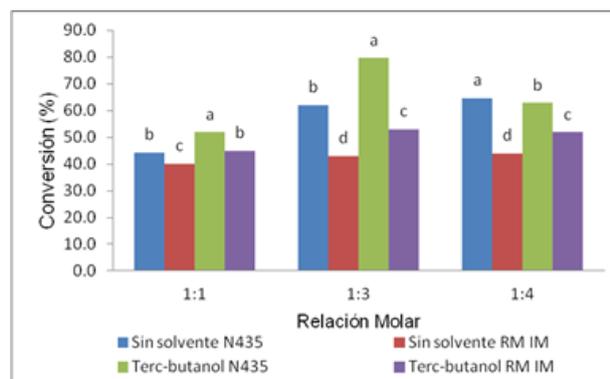


Figura 8. Efectos simples evaluados en la conversión de biodiesel

Las influencias de los tres factores evaluados que son tipo de solvente, tipo de enzima y relación molar influyen significativamente en la conversión en biodiesel, como se muestran en los cuadros 3 y 10 y la figura 8, donde se muestra que los mayores porcentajes de conversión fueron: en el sistema utilizando como solvente al terc-butanol con la enzima N435 en una relación molar 1:3 con una conversión de 79.6 %, seguido de 64.53 % en un sistema sin solvente con la enzima N435 en una relación molar de 1:4, seguido de 62,83 % de conversión en un sistema con terc-butanol con la enzima N435 en una relación molar 1:4, estos porcentajes de conversión se confrontaron con las siguientes investigaciones: Los factores que afectan a la catálisis enzimática de biodiesel a partir de aceites con mayor influencia son en general: temperatura, proporción de las enzimas (en este

caso Novozym 435 y Lipozyme TL IM) en la mezcla que se usa como catalizador, cantidad de enzima total y la relación agente metilante/aceite (4). Además, la cantidad de enzima total necesaria suele encontrarse en el rango 2–20 % de aceite en peso, tomando por lo general valores entre 4 y 10 %. En consecuencia, los niveles escogidos se localizaron en este último intervalo correspondiéndose con los valores de 5, 7 y 10 %. En grasas animales se obtuvo una conversión de 79% en un sistema libre de solvente con una relación molar de 1:4 y con la enzima N435, de menos del 10 % con la enzima N435 en una relación molar de 1:1, con la enzima RM IM en una relación molar de 1:4 y 1:1. (5). Las condiciones óptimas para la transesterificación de crudo de *Jatropha* (*Jatropha curcas*), *karanj* (*Pongamia pinnata*) y de girasol (*Helianthus annuus*) Los aceites fueron del 10% Novozym-435 (inmovilizado lipasa de *Candida antarctica* B) basado en el peso del aceite, relación molar de alcohol aceite fue 4:1 a 50 ° C durante 8 h. Las conversiones máximo conseguido usando 2 propanol fueron 92,8; 91,7 y 93,4% de crudo de *Jatropha*, *karanj* y los aceites de girasol, respectivamente. (3) Como se aprecia los resultados de conversión de biodiesel dependen de muchos factores como por ejemplo tipo de catalizador, relación molar (aceite/metanol), cantidad de enzima, temperatura, y otros de tal manera que se coincide con lo mencionado por (4). Así mismo los resultados obtenidos son parecidos a los que obtenidos con grasas animales por (5) en donde reporta un 79 % de conversión con la enzima N435 en un sistema libre de solvente, en el presente trabajo se obtuvo 79,6% casi en las mismas condiciones (relación molar y enzima), pero con terc-butanol de solvente, las variaciones en los resultados pueden ser por el tipo de grasa utilizada, ya que el perfil de ácidos grasos no es el mismo. Comparando los resultados con (3), los porcentajes de conversión son inferiores posiblemente por la diferencia de solvente utilizado ya que en la presente investigación se uso terc-butanol y en el otro 2-propanol además de otras diferencias como el aceite utilizado.

Conclusiones

1. Se encontró que el perfil de ácidos grasos del aceite de semillas de *Jatropha curcas* fue: ac. palmítico 16,5%, ac. esteárico 6.7%, ac. oleico 42.8%, ac. linoleico 33.2 % y ac. linolénico 0.8%.
2. Se determinó que el aceite de *Jatropha curcas* tiene un índice de acidez de 3,2 mg NaOH/g y el índice de yodo fue de 98 mg de I2/g.
3. Se encontró que el terc-butanol tiene mayor influencia en la conversión de biodiesel ya que se obtuvo 57.32 % comparado con el sistema sin solvente que fue de 49,61 %
4. La enzima N435 presentó un mayor porcentaje de conversión en biodiesel con 60.83% con

respecto a la enzima RM IM que solo alcanzo 46.09 % de conversión.

5. La relación molar aceite/metanol que se observo con mayor porcentaje de conversión fue 1:3 con un valor de 59.39%, seguido de 55.78% y 45.23% para las relaciones molares de 1:4 y 1:1 respectivamente.
6. La interacción de los efectos simples se obtuvo los mayores porcentajes de conversión con terc-butanol como solvente en la enzima N435 en una relación molar de 1:3 fue de 79,6%, seguido del sistema sin solvente con la enzima N435 en 1:4 fue de 64.53% y en un sistema con terc-butanol con la enzima N435 en una relación molar de 1:4.

Referencias bibliográficas

1. Wei X, You-chun Z, Bao-an S, Xia S, Jun W, Shitao Y, De-yu H, Lin-hong J, Song Y. Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* L. seed oil using artificial zeolites loaded with CH₃COOK as a heterogeneous catalyst. Natural Science. 1, 55-62 Key Laboratory of Green Pesticide and Bioengineering, Ministry of Education of China, Center for Research and Development of Fine Chemicals, Guizhou University, Guiyang 550025, P. R. China, 2009.
2. Ganesan D, Rajendran A, Thangavelu V. An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts Springer Science Business Media B.V. Rev Environ Sci Biotechnol 2009; 8:367–394.
3. Modi MK, Reddy JR, Rao BV, Prasad RB, Lipase-mediated transformation of vegetable oils into biodiesel using propan-2-ol as acyl acceptor Division of Lipid Science and Technology, Indian Institute of Chemical Technology, 500 007. Hyderabad, India; 2006
4. Calvo L, Laredo. Obtención de biodiesel por vía enzimática a partir de un aceite modelo de microalgas en medios no convencionales. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid. Madris, España; 2010.
5. Rivera I, Villanueva G, Sandoval G. Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco (CIATEJ) ISSN: 0017-3495. Guadalajara, Jalisco, México; 2009
6. Delgado C, Pashova V. Producción enzimática de ésteres etílicos del aceite de ricino. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía, Carrera 80 N°. 234-65, Bloque M3, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 53. Medellín, Colombia; 2010. p. 9-19.
7. Akbar E, Yaakob Z, Kartom S, Kamarudin D, Ismail M, Salimon J. Characteristic and Composition of *Jatropha Curcas* Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock. European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.29 No.3 (2009), pp.396-403 © EuroJournals Publishing. Malaysia; 2009
8. Yaakob Z, Kumar S, Jahim J, Salimon J. Comparative Evaluation of Physicochemical Properties of *Jatropha* Seed Oil from Malaysia, Indonesia and Thailand. JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society. C. hampaign: Jun 2010. Vol. 87, Iss. 6, Malaysia; 2012. p. 689-695.
9. Cruz Y, Victoria M, Contreras-Tinoco K, Anaya-Sosa I. Aceite de la (*Jatropha curcas*), análisis de su composición. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Instituto Politécnico Nacional-México. Mexico; 2000.
10. Brossard-González C, Ferrari A, Pighinelli A, Jin K. Evaluación preliminar del etanol anhidro como solvente en la extracción de aceite de semillas de *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) grasas y aceites. Sao Paulo, Brasil. 2010; 61 (3): 295-302.
11. Kye T, Mya O. Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil (*Jatropha curcas*) in Pilot Plant. issn: 2070-3740. 2009. volume 38. 2009.
12. Deng L, Tan T, Wang F, Xu X. Enzymatic production of fatty acid alkyl esters with a lipase preparation from *Candida* sp. 99–125. Eur J Lipid Sci Technol. 2003; 105(12):727–734.
13. Kose O, Tooter M, Aksoy H. Immobilized *Candida antarctica* lipase catalyzed alcoholysis of cotton seed oil in a solvent-free medium. Bioresour Technol. 2002; 83:125–129.
14. Feuge R, Gros A. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. J Am Oil Chem Soc. 1950; 26(3):97–102.
15. Krishnangura K, Simamaharnnop K. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. J Am Oil Chem Soc. 1992; 69(2):166–169.
16. Castillo A, Velásquez J, Cuartas P. Obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* por transesterificación etanólica Universidad Pontificia Bolivariana, Revista Investigaciones Aplicadas No. 9. Medellín, Colombia. 2011. p. 34-41.