

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2010/11
Trabajo de Fin de Carrera

EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE FRACCIONES
LIPÍDICAS DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA SU
TRANSFORMACIÓN EN BIODIÉSEL

Autor: Daniel Escribano León
Directores: Alicia García Sánchez
José Iglesias Morán
Colaboradora: Rebeca Sánchez Vázquez

El presente trabajo de investigación “Extracción supercrítica de fracciones lipídicas de residuos de café para su transformación en biodiésel” constituye la memoria que presenta D. Daniel Escribano León en la asignatura TRABAJO DE FIN DE CARRERA (PROYECTO DE INVESTIGACIÓN) y ha sido realizado en el laboratorio del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Alicia García Sánchez y José Iglesias Morán, y con la colaboración de Rebeca Sánchez Vázquez.

Y para que conste, firmamos la presente en Móstoles, a 30 de junio de 2011.

Fdo. Alicia García Sánchez

Fdo. José Iglesias Morán

En primer lugar, me gustaría mostrar mi gratitud a mi familia, especialmente a mis padres, los cuales nunca han ahorrado esfuerzos en ayudarme a alcanzar mis metas. También a mi novia, cuyo apoyo me ha inspirado siempre para afrontar todos los retos surgidos a lo largo de estos últimos años.

Me gustaría resaltar y agradecer la labor realizada por Alicia García y José Iglesias como directores, siempre dispuestos a atender y resolver todas mis dudas; y cuya profesionalidad y compromiso con este proyecto me han servido de ejemplo para crecer como estudiante y como persona. Asimismo, quisiera destacar el trabajo realizado por Rebeca Sánchez, quien siempre estuvo dispuesta a ayudarme y a responder pacientemente a mis innumerables dudas.

Debo también agradecer, a todo el personal del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental, la ayuda que me han prestado en todo momento a lo largo de la elaboración de este trabajo. Especialmente, me gustaría agradecer a mi compañero y amigo, Eric Martín, su ayuda desinteresada que en no pocas ocasiones fue fundamental para resolver los inconvenientes que surgieron durante el desarrollo de mis tareas en el laboratorio.

Por último, pero no por ello menos importante, quisiera dar las gracias a todos mis compañeros y amigos por el tiempo que me han regalado a su lado durante estos años, tanto dentro como fuera de la universidad, durante el cual nunca han ahorrado palabras de ánimo, estando a mi lado siempre que he necesitado su ayuda.

Muchas gracias a todos.

Julio de 2011

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. BIODIÉSEL	3
2.1.1. Producción de biodiésel	4
2.1.2. Legislación y factores medioambientales	6
2.1.3. Biodiésel de primera y segunda generación	7
2.2. EXTRACCIÓN CON CO ₂ SUPERCRÍTICO	11
3. OBJETIVOS.....	14
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	15
4.1. MATERIALES EMPLEADOS	15
4.2. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES CONVENCIONALES DE ACEITE DE POSOS DE CAFÉ.....	15
4.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE ACEITE DE POSOS DE CAFÉ	16
4.3.1. Descripción de la instalación	16
4.3.1.1. Compresión del CO ₂	18
4.3.1.2. Extracción	19
4.3.1.3. Separación.....	19
4.3.2. Condiciones de operación.....	19
4.4. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EXTRAÍDO	23
4.4.1. Índice de Acidez	23
4.4.2. Perfil de ácidos grasos	23
4.4.3. Cantidad de materia insaponificable.....	24
4.4.4. Contenido en glicéridos y glicerol libre.....	24
4.5. TRANSFORMACIÓN A BIODIÉSEL DEL ACEITE EXTRAÍDO	24

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
5.1. PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRTICA	26
5.1.1. Calibrado de las bombas de codisolvente	26
5.1.2. Incidencias técnicas, soluciones y precauciones.....	28
5.2. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN.....	29
5.2.1. Simulación de parámetros termodinámicos	29
5.2.2. Rendimiento de extracción	30
5.2.3. Simulación del ciclo de CO ₂	33
5.2.3.1. Simulación en condiciones experimentales	33
5.2.3.2. Consumo energético de la planta	36
5.2.3.3. Simulación en ciclo cerrado.....	37
5.2.4. Propiedades de las grasas obtenidas	39
5.2.4.1. Perfil de ácidos grasos	39
5.2.4.2. Contenido en materia insaponificable, ácidos grasos libres y glicéridos	40
5.2.5. Conversión a biodiésel del aceite obtenido.....	43
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	44
BIBLIOGRAFÍA.....	46
APÉNDICE	51

1. RESUMEN

El biodiésel se define como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales. Es uno de los combustibles alternativos con mayor crecimiento en los últimos años. Además es biodegradable, no tóxico y con bajas tasas de emisión de CO₂ en comparación con combustibles convencionales.

La Transesterificación es la principal reacción química empleada para la obtención del biodiésel partiendo de los triglicéridos contenidos en las materias primas. La producción de biodiésel se encuentra fuertemente condicionada por la legislación en materia medioambiental y por factores sociales y económicos. El biodiésel se produce principalmente a partir de materias primas vegetales, lo cual incide sobre la seguridad alimentaria, especialmente en los países en vías de desarrollo. Con el fin de evitar estos problemas, se han realizado investigaciones enfocadas en los llamados “biocombustibles de segunda generación”, los cuales son producidos a partir de residuos tales como el aceite de fritura usado, grasas animales, lodos de depuradora de tratamiento de aguas residuales o la fracción lipídica extraída de los posos de café. El uso de residuos como materia prima para la preparación de biodiésel resulta una alternativa energética respetuosa con el medio ambiente, de elevada fiabilidad económica y que además aprovecha la energía renovable de la biomasa.

Aunque muchos de estos residuos presentan problemas de disponibilidad, esta desventaja no es un problema en el caso de utilizar como materia prima el residuo del poso del café, ya que el café es el segundo producto más distribuido en el mundo. Además actualmente existe una importante infraestructura relacionada con la distribución del café, así como un creciente número de plantas de producción de biodiésel. No obstante, el principal inconveniente de la extracción de los lípidos del poso del café es la necesidad de la utilización de disolventes orgánicos, los cuales son perjudiciales para el medio ambiente. Sin embargo, este problema puede evitarse si se recurre a la extracción supercrítica con CO₂.

Debido a lo mencionado, el objeto de este trabajo es la puesta en marcha de una planta de extracción con CO₂ supercrítico. Posteriormente, se ha evaluado el rendimiento de extracción de fracciones lipídicas de posos de café, a distintos tiempos y empleando como disolventes CO₂ supercrítico y una mezcla de este con n-Hexano. Paralelamente, se han realizado extracciones convencionales con disolventes orgánicos, concretamente n-Hexano y Dietil éter, con fines comparativos.

Para establecer las condiciones de trabajo, mediante el uso del software Aspen Plus, se ha recurrido a la simulación de los parámetros termodinámicos más relevantes del sistema de extracción, con el fin de establecer las condiciones de presión y temperatura de trabajo. Utilizando el mismo software, se ha evaluado la posibilidad de mejorar el aprovechamiento del CO₂ y de la energía consumida por la planta de extracción supercrítica.

A continuación se han evaluado las propiedades de los lípidos obtenidos con cada método de extracción, para ello se ha recurrido a los ensayos de caracterización del aceite que miden el contenido en materia insaponificable, el índice de acidez, el perfil de ácidos grasos y el contenido en glicéridos. Por último, se ha procedido a la transesterificación de los aceites obtenidos utilizando catalizadores ácidos heterogéneos con el fin de evaluar su rendimiento en biodiésel.

Las medidas de los rendimientos de extracción indican que se extrae una mayor cantidad de aceite del poso del café si se emplean disolventes orgánicos, no obstante, tal como se indica más adelante, las propiedades del aceite obtenido por extracción supercrítica con CO₂ son más interesantes desde el punto de vista cualitativo.

Puede concluirse en base a las simulaciones realizadas, que desde la perspectiva teórica es posible optimizar el proceso mejorando el aprovechamiento de la energía y del CO₂ empleados, siempre que se establezca un compromiso entre el ahorro energético y del CO₂ consumidos frente a la calidad del producto, haciendo este método de extracción más viable desde el punto de vista económico.

Si se comparan con los aceites obtenidos por extracción con disolventes orgánicos, los aceites extraídos con CO₂ supercrítico presentan un mayor índice de acidez, lo cual supone un mayor contenido en ácidos grasos libres. Además contienen una menor cantidad de materia insaponificable y glicéridos, compuestos que dificultan la reacción de transesterificación. Cabe destacar que los aceites obtenidos por extracción supercrítica con CO₂ presentan un mayor contenido en ácidos grasos saturados con respecto a los aceites extraídos con disolventes orgánicos.

Los resultados obtenidos en la caracterización indican, por tanto, que las propiedades de los aceites producidos por extracción con CO₂ supercrítico favorecen la obtención de mayores rendimientos en biodiésel tras la reacción de transesterificación. Cuando se han utilizado como materia prima aceites producidos por extracción convencional se han obtenido rendimientos en biodiésel que varían entre un 31,3% y un 64,3%, en función del disolvente orgánico utilizado para la extracción y el catalizador empleado en la reacción. Finalmente, los rendimientos obtenidos con los aceites extraídos con CO₂ supercrítico se encuentran entre un 93,9% y un 96,9% en función del catalizador que se utilice en la transesterificación, comprobándose que se obtienen los resultados esperados.

Teniendo en cuenta que la normativa vigente exige que el contenido en FAME del biodiésel supere el 96,5% para poder ser comercializado; en base a este parámetro se puede concluir que la extracción de fracciones lipídicas de posos de café con CO₂ supercrítico, da lugar a la obtención de aceites que sometidos a reacción de transesterificación con un catalizador adecuado, se transforman en un biodiésel comercializable, a diferencia del biodiésel obtenido de los aceites extraídos con disolventes orgánicos, que no cumple este requisito.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. BIODIÉSEL

Según la American Society for Testing and Materials (ASTM) el biodiésel se define como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales. El biodiésel es biodegradable y no tóxico, tiene bajas tasas de emisión de CO₂ en comparación con combustibles convencionales, de modo que su uso se puede considerar beneficioso para el medio ambiente (Ma y Hanna, 1999). Los alcoholes más utilizados para su obtención son el metanol y el etanol, que reaccionan por transesterificación con los ácidos orgánicos y triglicéridos de aceites vegetales para dar lugar a los correspondientes ésteres alquílicos de ácidos grasos.

Según la actual legislación española (Real Decreto 1088/2010) los requerimientos específicos y los métodos de control para la comercialización y distribución de ésteres metílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Esters, FAME) para su utilización en motores diesel con 100% de concentración se encuentran en la norma europea EN 14214, los cuales se muestran junto con la correspondiente norma ASTM en el Apéndice.

Debido a sus propiedades, el biodiésel se puede mezclar con el gasóleo para su uso en motores e incluso sustituirlo totalmente. Si se compara con el gasóleo, el índice de cetano, parámetro relacionado con el funcionamiento de los motores, es superior en el biodiésel. Esta diferencia se hace más notable en aquellos metilésteres con mayor porcentaje de ácidos grasos saturados. Además, la densidad y la viscosidad cinemática también son superiores en el biodiésel, así como su punto de inflamación, por lo que le garantiza un manejo más seguro en la manipulación y el almacenamiento. Por otro lado, el poder calorífico del biodiésel es ligeramente inferior al del gasóleo. Por último, el punto de obstrucción de filtro frío (POFF) es más favorable en el gasoil. En el caso del biodiésel el POFF, es más desfavorable ya que depende del porcentaje de insaturados que contenga la materia prima (Wearcheck Ibérica, 2004). Así pues, el perfil de ácidos grasos presentes en el biodiésel final, que son consecuencia de la naturaleza de la materia prima empleada en su preparación, condicionan muchas de las propiedades finales de este combustible.

En la actualidad, el biodiésel se produce mayoritariamente a partir de aceites de soja, colza y palma producidos en su mayoría en países tropicales en vías de desarrollo. No obstante, hay grandes cantidades de aceites de bajo coste y grasas (por ejemplo, aceites usados, grasas animales y grasa amarilla) que pueden ser convertidos a biodiésel (Demirbas, 2011).

En la Tabla 1 pueden apreciarse las características de los aceites de materias primas convencionales y sus ésteres metílicos en comparación con las del gasóleo convencional.

Tabla 1. Características del aceite de colza y girasol y de sus ésteres metílicos en comparación con el gasóleo de automoción. (IDAE, 2008)

Característica	Aceite		Éster metílico		Gasóleo
	Colza	Girasol	Colza	Girasol	
Densidad (g/cm ³)	0,916	0,924	0,88	0,88	0,835
PCS específico (Kcal/l)	8,928	8,760	-	8,472	9,216
PCI específico (Kcal/l)	8,232	8,194	7,944	7,930	8,496
Viscosidad (mm ² /s 20°C)	77,8	65,8	7,5	8,0	5,1
Viscosidad (mm ² /s 50°C)	25,7	34,9	3,8	4,2	2,6
Número de cetano	44,51	33	52,56	45,51	> 45
Residuo carbonoso (%)	0,25	0,42	0,02	0,05	0,15
Azufre (%)	0,0001	0,01	0,002	0,001	0,29

2.1.1. Producción de biodiésel

El destino principal de la producción del biodiésel se encuentra en el sector del transporte. Este sector consume un 30% de toda la energía utilizada en el mundo. Esta cifra se eleva en la Unión Europea al 32% y en España al 39%. Actualmente se consumen diariamente 83,7 millones de barriles diarios de petróleo en todo el mundo y las estimaciones indican que esta cifra aumentará hasta llegar a los 112 millones de barriles en 2020. Este ritmo de consumo anualmente equivale a cuatro veces el petróleo contenido en los yacimientos descubiertos, lo cual denota la insostenibilidad del petróleo a largo plazo como fuente energética (IDAE, 2008).

La Transesterificación es la reacción química por excelencia para la obtención de los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos partiendo de los triglicéridos contenidos en aceites de semillas y frutos oleaginosos y en grasas animales. Los triglicéridos reaccionan con un alcohol primario formando un metil-éster y glicerina como subproducto (Figura 1). El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido y monoglicérido, transformándose de forma global en un éster metílico y en glicerina (Miliarium, 2007).

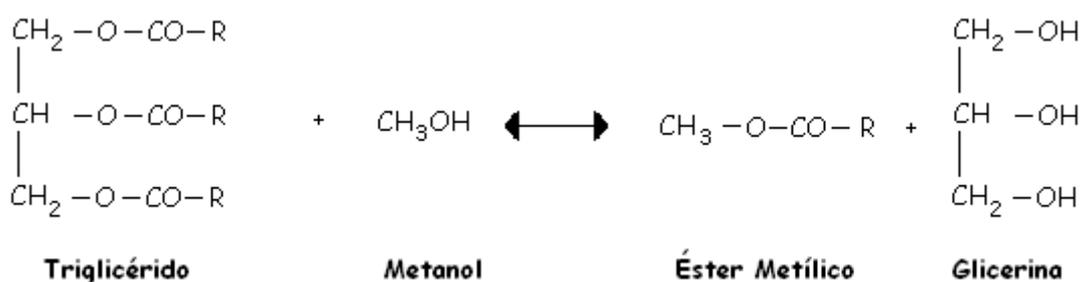


Figura 1. Transesterificación de triglicérido con metanol

Es importante considerar, que la presencia de agua y ácidos grasos libres (FFA) suponen un gran problema en el proceso convencional de producción de biodiésel. Cuando el agua está presente en el medio de reacción los triglicéridos pueden hidrolizar a diglicéridos y formar un FFA. En presencia de un catalizador alcalino como el KOH o NaOH, los FFA reaccionarán por saponificación para formar la correspondiente sal sódica (Figura 2). Debido a estos la mezcla de reacción puede gelificar a temperatura ambiente y formar una sustancia semisólida que es muy difícil de recuperar. Los efectos negativos de esta sustancia incluyen la reducción de la actividad catalítica debido al consumo del catalizador, dificultad de separación de la glicerina y problemas en la purificación (Atadashi *et al.*, 2011). Estos efectos pueden compensarse añadiendo más catalizador, siempre que el porcentaje en peso de los ácidos grasos libres no superen el 2,5 %.

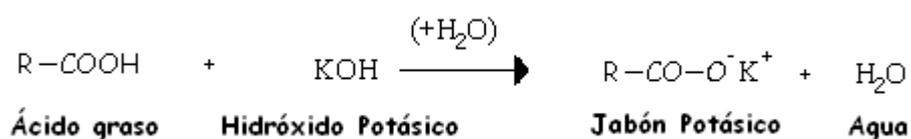


Figura 2. Reacción de saponificación (Miliarium, 2007)

La producción de biodiésel mediante procesos de transesterificación puede llevarse a cabo utilizando diferentes tipos de tecnologías. Las tecnologías de producción existentes, pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la alimentación del mismo. La elección de la tecnología será función de la capacidad deseada de producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del catalizador. En la Tabla 2 se muestra una comparativa de las condiciones de trabajo para distintas tecnologías de producción de biodiésel (Atadashi *et al.*, 2011).

Tabla 2. Comparación de distintas tecnologías de transesterificación

Variable	Catalizador Básico	Catalizador Ácido	Catalizador enzimático	Alcohol supercrítico	Catalizador heterogéneo
Temperatura de reacción	60-70	55-80	30-40	230-385	180-220
FFA en materias primas	Productos saponificados	Ésteres	Metilésteres	Ésteres	Despreciable
Agua en materias primas	Interfase con reacción	Interfase con reacción	Sin influencia	-	Despreciable
Obtención de metilésteres	Normal	Normal	Más alta	Buena	Normal
Recuperación de glicerina	Difícil	Difícil	Fácil	-	Fácil
Purificación de metilésteres	Lavar varias veces	Lavar varias veces	Ninguna	-	Fácil
Coste del catalizador	Barato	Barato	Relativamente caro	Medio	Potencialmente barato

En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación (utilización al mismo tiempo de aceites refinados y reutilizados) suelen utilizar procesos por cargas o discontinuos. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifique el mayor número de personal y requieren una alimentación más uniforme (Miliarium, 2007).

Los catalizadores homogéneos, aunque son eficaces, llevan implícitos una serie de problemas entre los cuales figuran el alto consumo de energía y costes de separación y purificación de la mezcla de reacción, lo que se traduce en costes de producción más elevados.

Los catalizadores heterogéneos pueden ser introducidos en la producción de biodiésel para evitar algunas etapas de neutralización y lavado necesarias para los procesos en los que se emplean catalizadores homogéneos. Estos constituyen la alternativa ideal a los materiales empleados en la actualidad para la producción de biodiésel. Por una parte un catalizador ácido genera glicerinas de mayor pureza y evita la saponificación favoreciendo la esterificación, lo que se traduce en un mayor rango de materias primas que se pueden emplear en el proceso y en la eliminación de etapas de pretratamiento; y por otra parte, un catalizador heterogéneo añade las ventajas de la operación en continuo, la fácil separación del producto y la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador (Bournay *et al.*, 2005).

Como inconveniente de esta sustitución se tiene el hecho de que la operación empleando catálisis ácida heterogénea requiere condiciones de presión y temperatura más elevadas, así como relaciones metanol/aceite más altas que la catálisis homogénea alcalina. La relación aceite/alcohol juega un papel vital con respecto a la pureza final del biodiésel. Cuanto más bajo es el ratio menor es la complejidad de los procesos de separación y purificación. (Atadashi *et al.*, 2011)

Entre los catalizadores ácidos heterogéneos comúnmente empleados se encuentran la Zirconia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$), el óxido de estaño sulfatado ($\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$), óxidos metálicos como por ejemplo $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4 (\text{SnO}_2)$, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4 (\text{ZnO})$, Al_2O_3 , (MgO) ; resinas de intercambio iónico y Zeolitas.

2.1.2. Legislación y factores medioambientales

La producción de biodiésel se encuentra condicionada principalmente por la legislación y los factores medioambientales. Desde el año 1992, cuando tuvo lugar primera conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, se comienza a tener una fuerte concienciación sobre la importancia en el equilibrio entre desarrollo económico y medio ambiental, dando como resultado, tras cinco años de conferencias y reuniones, el conocido Protocolo de Kioto. Este acuerdo vinculante obliga a los países firmantes (entre ellos España), a limitar la cantidad de gases de efecto invernadero emitidos al medio ambiente. Las limitaciones establecidas dependen de cada país, y llevan asociadas una serie de sanciones a aplicar si no se cumple con ellas (IDAE, 2008).

Con respecto a la legislación europea se establecieron una serie de directivas que afectan a los biocarburantes en el transporte, entre las cuales cabe destacar la Directiva 2003/30/CE, del 9 de mayo de 2003, la cual incide sobre la producción de biodiésel. La legislación española más reciente, eleva los objetivos establecidos en el 2010 de porcentaje de biocarburantes en el diesel del 3,9%, 4,1% y 4,1% en 2011, 2012 y 2013, respectivamente, hasta el 6,0% en 2011 y 7% en 2012 y 2013 (Real Decreto 459/2011).

2.1.3. Biodiésel de primera y segunda generación

A pesar de las ventajas medioambientales ya mencionadas, los biocombustibles presentan una serie de inconvenientes asociados al origen de las materias primas empleadas en su fabricación, en función de las cuales, estos pueden clasificarse en biocombustibles de primera o segunda generación. En la Tabla 3 se recogen las principales materias primas para la producción de biodiésel, así como, otras fuentes alternativas.

Los biocombustibles de primera generación son aquellos en los que se utilizan como fuente de obtención de la materia prima cultivos alimentarios. EEUU y Brasil son los mayores productores ya que han desarrollado esta clase de combustible alternativo mucho antes que otros países.

El principal inconveniente de estos combustibles es la sustitución del uso de cultivos con fines alimentarios, por el uso con fines energéticos. Este hecho puede provocar problemas de inseguridad alimentaria, especialmente en los países menos desarrollados. Debido a esto resultan interesantes los llamados “biocombustibles de segunda generación”, obtenidos a partir de materias primas que no son empleadas en el sector alimentario, de forma que se evita el uso de cultivos con fines inicialmente alimentarios para fines energéticos. Estos biocombustibles se producen a partir de materias primas no convencionales, procedentes de residuos o de cultivos de plantas no comestibles, entre las cuales figuran, por ejemplo, las algas, los hongos, plantas no comestibles como la *Jatropha* y residuos oleaginosos como el residuo de café.

Tabla 3. Materias primas para la obtención de biodiésel (Miliarium, 2007)

ACEITES CONVENCIONALES	ACEITES VEGETALES ALTERNATIVOS	OTRAS FUENTES
Girasol	<i>Brassica carinata</i>	Aceite de semillas modificadas genéticamente
Colza	<i>Cynara cardunculus</i>	Grasas animales (sebo de vaca y búfalo)
Coco	<i>Camelina sativa</i>	Aceites de microalgas
Soja	<i>Crambe sativa</i>	Aceite de producciones Microbianas
Palma	<i>Pogonius</i>	Aceites de fritura

Los costes del biodiésel varían en función de la materia prima, área geográfica, precios del metanol y las temporadas de cultivo de las materias primas. En la Tabla 4 se recogen los costes de producción por litro de biodiésel para distintos países:

Tabla 4. Volumen de producción de biodiésel según países (Atadashi *et al.*, 2011)

País	Volumen potencial (MM litros)	Costes de producción (\$/litro)
Malasia	14540	0,53
Indonesia	7595	0,49
Argentina	5255	0,62
USA	3212	0,7
Brasil	2567	0,62
Holanda	2496	0,75
Alemania	2024	0,79
Filipinas	1234	0,53
Bélgica	1213	0,78
España	1073	1,71

Con respecto a la tabla anterior, cabe destacar que el volumen de biodiésel producido en España es muy inferior al del resto de países considerados, esto es debido principalmente a la dificultad para competir con los productos petrolíferos por razones de disponibilidad de materias primas, altos costes de producción y otras barreras derivadas de las especificaciones de calidad que son exigibles a los combustibles de automoción.

A continuación se muestra un desglose de los costes de producción de biodiésel para plantas de distintos tamaños que emplean materias primas convencionales como puede ser el aceite de palma (Tabla 5).

Tabla 5. Costes de producción de biodiésel

Tamaño de la planta (MM de litros)	Costes fijos	Materias primas	Metanol	Otros	Asociados a Glicerina	Blending y distribución
Sebo	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)
6	0,33	0,4	0,05	0,11	0,12	0,08
23	0,15	0,4	0,05	0,1	0,12	0,08
46	0,11	0,4	0,05	0,09	0,12	0,09
69	0,08	0,4	0,05	0,08	0,12	0,15
137	0,06	0,4	0,05	0,06	0,12	0,15
Aceite de palma	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)	(\$/tm)
60	0,09	0,73	0,05	0,08	0,12	0,04
71	0,08	0,73	0,05	0,06	0,12	0,04
143	0,06	0,73	0,05	0,06	0,12	0,04

Tal como se aprecia en la Tabla 5, el mayor factor económico a considerar para los costes iniciales de la producción del biodiésel son las materias primas, las cuales representa alrededor del 75-80% de los costes totales de operación. Otros costes importantes son la mano de obra, el catalizador y el metanol,

los cuales deben ser sumados a los costes de las materias primas (Demirbas, 2009). Puesto que los costes más importantes se encuentran en el origen de la materia prima, resulta interesante el estudio de métodos de obtención de biodiésel a partir de residuos.

Entre los residuos empleados para estos fines se encuentran el aceite usado (Wiltsee *et al*, 1998; Canakci, 2007), grasas animales (Canoira *et al*, 2008), lodos de depuradora de tratamiento de aguas residuales (Mondala *et al*, 2009), grasa de pollo y otras aves de corral (Marulanda *et al*, 2010), sebo de vacuno (Ma *et al*, 1998; Espinosa da Cunha *et al*, 2009), aceite de pescado (Lin y Li, 2009), aceite de semilla de tabaco (Veljkovic *et al*, 2006) o la fracción lipídica extraída de los posos de café (Couto *et al*, 2009).

Cabe destacar el uso de las llamadas “grasas amarillas”, las cuales son una mezcla de aceites vegetales usados, tales como el aceite de cocina usado (“Waste cooking oil” o WCO), y grasas animales procedentes de procesos de cocina tanto comerciales como industriales. Típicamente, estos residuos muestran unos niveles de concentración de ácidos grasos libres (FFA) inferiores al 15% (Canakci y van Gerpen, 2001). Por otro lado también resultan relevantes las llamadas “grasas marrones”, cuyo contenido en FFA es típicamente superior al 20%. Estas grasas tienen un origen similar al de las grasas amarillas, con la diferencia de que en este caso el uso previo de los aceites procedentes de los procesos anteriores ha sido mucho mayor (Tyson *et al*, 2004).

El uso de residuos de aceites y grasas para la preparación de biodiésel resulta una alternativa energética respetuosa con el medio ambiente que al mismo tiempo aprovecha la energía renovable de la biomasa y resuelve los problemas asociados con el manejo de algunos residuos problemáticos.

Entre las ventajas que ofrecen este tipo de residuos poseedores de lípidos se encuentra la fiabilidad económica. Debido a su elevada disponibilidad, pueden ser recogidos de centros de reciclaje, restaurantes y empresas (Haas, 2005). Además su bajo coste permite una reducción importante de los costes de producción de biodiésel, mejorando por tanto la economía del proceso. Finalmente, la obtención de estas materias primas no requiere tierras agrícolas que puedan estar destinadas a cultivos alimentarios, de modo que su obtención no supone una competencia para estos.

A pesar de las numerosas ventajas de estas fuentes energéticas, es necesario tener en cuenta la dificultad del procesado de estas materias primas, ya que en ocasiones la presencia de ácidos grasos libres (típicamente entre el 10 y el 25%), así como agua y otras impurezas dificultan el proceso. En este sentido lo económicamente deseable es que el bajo coste de la materia prima compense el sobre coste que producen las operaciones de acondicionamiento. Otro problema se encuentra en torno a la disponibilidad de estas materias primas, ya que no en todos los casos se producen en cantidad suficiente como para rentabilizar el proceso a base de una economía de escala. No obstante esta desventaja no es un problema en el caso de utilizar como materia prima el residuo del poso del café.

El café es el segundo producto más distribuido en el mundo, por tanto su disponibilidad es suficiente como para solventar la dificultad mencionada. Según previsiones de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) en 2010 la producción mundial debería ascender a 7 millones de toneladas frente a los 6,7 millones de toneladas en 1998-2000. Las proyecciones indicaron que el consumo mundial de café aumentaría anualmente en 0,4 por ciento, de 6,7 millones de toneladas en 1998-2000 a 6,9 millones de toneladas en 2010 (FAO, 2004).

En conclusión, la disponibilidad de café es suficiente como para asegurar un bajo coste de las materias primas, así como una rentabilidad debido a la economía de escala, ya que actualmente existe una gran infraestructura de comercialización de café en todo el mundo. En el año 2009 existían en España 833 empresas distribuidoras de café, azúcar e infusiones (INE, 2011), además durante el año 2007 se distribuyeron 137.220 toneladas de café (Alimarket, 2008). Por otro lado, actualmente existen en España 36 plantas de producción de biodiésel en activo, 22 en fase de construcción y 21 en fase de proyecto. (BiodieselSpain.com, 2011). Si se tienen en cuenta estos datos se puede deducir que es posible que los distribuidores de café asuman la recogida del poso desde los grandes lugares de consumo, y su posterior transporte a las plantas de fabricación de biodiésel.

Los granos de café poseen entre un 10% y un 13% de lípidos en base seca (de los cuales un 75% son triglicéridos) que una vez extraídos podrían emplearse para la producción de biodiésel (De Azevedo *et al*, 2008). El principal inconveniente de la extracción de los lípidos del poso del café es la necesidad de la utilización de disolventes orgánicos, los cuales son perjudiciales para el medio ambiente. Sin embargo, este problema puede evitarse si se recurre a la extracción supercrítica con CO₂.

2.2. EXTRACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO

Un fluido supercrítico es cualquier sustancia a una temperatura y presión por encima de su punto crítico termodinámico (Figura 3). Tiene la propiedad de difundirse a través de los sólidos como un gas, y de disolver los materiales como un líquido. Adicionalmente, puede cambiar rápidamente su densidad con pequeños cambios en la temperatura o presión. Estas propiedades lo hacen conveniente como un sustituto de los disolventes orgánicos en los procesos de extracción (Velasco *et al.*, 2007).

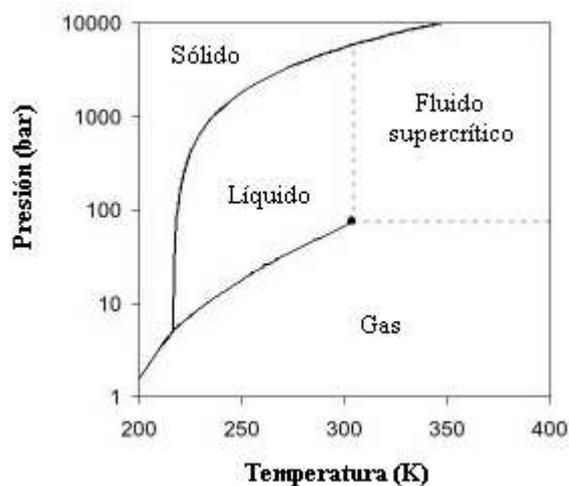


Figura 3. Diagrama Presión-temperatura del CO₂ (Chemistry Innovation, 2007).

El poder disolvente de los fluidos supercríticos es más alto para los componentes no polares y ligeramente polares y decrece a medida que aumenta el peso molecular. A bajas presiones la temperatura tiene una influencia negativa sobre la solubilidad de un soluto en un fluido supercrítico, sin embargo, cuando se trabaja a elevadas presiones el poder disolvente aumenta considerablemente con la temperatura (Brunner, 2005).

Las condiciones de operación pueden variar en función del soluto a extraer y del disolvente, además el diseño del proceso y simulación de la extracción supercrítica requiere tanto un entendimiento cualitativo como cuantitativo de las cinéticas de transferencia de masa. Durante la extracción, el soluto se disuelve en el disolvente supercrítico. En el caso de la extracción de fracciones lipídicas de una materia prima vegetal, la tasa de extracción depende de la naturaleza del aceite inmerso en las células de la planta. Por ejemplo, si el soluto se encuentra libremente disponible en la zona exterior de la semilla, el proceso de extracción es sencillo. Por el contrario, si el soluto tiene interacciones con la matriz celular, la extracción se vuelve más difícil. Por ello, las cinéticas de transferencia de masa dependen de varios parámetros, entre ellos el tamaño de la semilla y la accesibilidad del aceite (Patel *et al.*, 2011).

La comprobación de que muchos disolventes de uso industrial tienen efectos perjudiciales para el ambiente obliga a la búsqueda de otros de impacto ambiental mínimo. Una idea atractiva es asociar esta búsqueda a la de sustancias en las que sea posible ajustar con precisión su capacidad disolvente. Esto permitiría utilizar una única sustancia para cubrir gran parte de la demanda de procesos que hubieran requerido diferentes disolventes tradicionales (Fernández y Fernández Prini, 1997).

La principal ventaja que ofrecen los fluidos supercríticos cuando son empleados en extracción con respecto al uso de disolventes convencionales es que pueden ser fácilmente separados de los solutos por simple expansión a presión atmosférica. Además, la extracción de productos naturales empleando CO₂ supercrítico ofrece otros beneficios, como la reducción de contaminación atmosférica, recuperación menos costosa de componentes y mayor calidad de los productos en comparación con métodos de extracción convencionales. Algunos ejemplos de extracciones de lípidos procedentes de diversas materias primas utilizando CO₂ supercrítico se encuentran en la Tabla 6.

Tabla 6. Ejemplos de aceites y lípidos extraídos con CO₂ supercrítico (Velasco *et al.* 2007)

Materia prima	Principio activo	Condiciones de extracción	
		T (°C)	P (bar)
Lúpulo (<i>Humulus lupulus L.</i>)	Ácidos-alfa	40-60	120-280
Hinojo (<i>Foeniculum vulgare M.</i>)	Aceite Triglicéridos	40-50	200-900
Avellana	Aceite	40 - 60	300 - 600
Nuez Moscada	Aceite	50 - 70	150 - 300
Hinojo	Triglicéridos	40	300
Salvado de Arroz	Ácidos grasos libres	50 - 60	100 - 400
Pimienta	Triglicéridos	35 - 65	220 - 250
Cacao	Triglicéridos	70	200 - 400
Pimienta	Triglicéridos	40	120 - 200

En general, los fluidos supercríticos presentan diversas aplicaciones a escala industrial, las cuales pueden encontrarse en distintos sectores, entre los cuales se encuentran el sector químico (aromas y fragancias, insecticidas, obtención de catalizadores), materiales (obtención de micro y nano partículas, síntesis de aerogeles), farmacéutico (obtención de extractos de hierbas medicinales), alimentario (extracción de cafeína de té y café), etc.

La tecnología del CO₂ supercrítico supone el desarrollo de procesos industriales limpios con capacidad de sustitución y mejora de procesos actuales contaminantes pues sustituye el uso de disolventes orgánicos y todo su impacto medioambiental y minimiza la generación de residuos. Además impulsa la capacidad de producir productos agroalimentarios (esencias, pigmentos, aceites, grasas), así como otros productos libres de residuos de compuestos tóxicos.

A pesar de lo comentado anteriormente, la tecnología de extracción supercrítica presenta algunos inconvenientes a tener en cuenta. Para lograr que el disolvente de trabajo se encuentre en las condiciones adecuadas (estado supercrítico), es necesario trabajar a elevadas presiones y temperaturas moderadas. El empleo de elevadas presiones requiere un aumento tanto en los costes de inversión (materiales y dimensiones adecuados de equipos y conducciones) como en los costes de operación, seguridad y mantenimiento. Este sobrecoste no obstante puede ser asumible por una industria si la materia prima (la cual representa un porcentaje muy importante de los costes) tiene un coste tal que la rentabilidad del proyecto quede garantizada. En el caso de utilizar un residuo de gran abundancia y bajo coste como materia prima, como es el caso del poso del café, este inconveniente quedaría solventado.

3. OBJETIVOS

La producción de biodiésel a partir de materias primas convencionales conlleva una serie de problemas tanto socioeconómicos como ambientales. Por ello, sería deseable el desarrollo de procesos que emplearan materias primas alternativas, principalmente de origen residual. En este sentido, en el presente proyecto de investigación se plantea el desarrollo de un proceso de obtención de biodiésel a partir de residuos de café. De esta forma se utilizaría un residuo como materia prima no convencional en la obtención de biodiésel, con el objetivo de solventar los problemas socioeconómicos descritos anteriormente. La utilización de residuos de café implicaría una etapa inicial de extracción de la fracción lipídica contenida en los posos de café. El empleo de extracción supercrítica con CO₂, permitiría proporcionar una alternativa a la extracción con disolventes orgánicos, muy perjudiciales para el medio ambiente. Teniendo en cuenta estos factores, los objetivos a cumplir en este trabajo se detallan a continuación:

- Ejecutar la puesta en marcha y acondicionamiento de una planta piloto de extracción supercrítica con CO₂.
- Determinar la evolución del rendimiento de la extracción con CO₂ supercrítico en función del tiempo, utilizando como materia prima posos de café, además de comparar este rendimiento con el obtenido por extracción con disolventes orgánicos.
- Realizar una simulación del ciclo de CO₂ de la planta, evaluando la posibilidad de mejorar el aprovechamiento de esta sustancia y de la energía consumida en el proceso de extracción.
- Analizar y caracterizar el aceite obtenido.
- Evaluar la transformación a biodiésel de los aceites extraídos mediante reacción de transesterificación empleando catalizadores ácidos heterogéneos.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES EMPLEADOS

En todo el proceso experimental se utilizaron posos de café molidos, previamente secados a 70 °C y un 10% de humedad en cámara climática, cuyo origen es la cafetería de la Universidad Rey Juan Carlos, en el campus de Móstoles. Los disolventes empleados en las diferentes etapas de extracción fueron los siguientes:

- Hexano, de 96% de pureza, suministrado por Scharlau Chemie S.A.
- Dietil éter, suministrado por Scharlab S.L.
- Dióxido de carbono, suministrado por Praxair España S.L.

4.2. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES CONVENCIONALES DE ACEITE DE POSOS DE CAFÉ

El proceso de aprovechamiento de residuos de café comienza con una primera etapa de extracción de los aceites contenidos en los restos de café. Aunque el objeto de este trabajo es la obtención de biodiésel a partir del aceite extraído de posos de café mediante fluidos supercríticos, paralelamente se realizaron extracciones convencionales con fines comparativos. Por tanto, para recuperar el aceite contenido en el residuo del poso de café seco se ha llevado a cabo un proceso de extracción sólido-líquido. Esta extracción se realizó mediante la utilización de dos disolventes orgánicos, concretamente n-hexano y dietiléter. De modo esquemático, el proceso de extracción de aceite de café se muestra en la Figura 4.

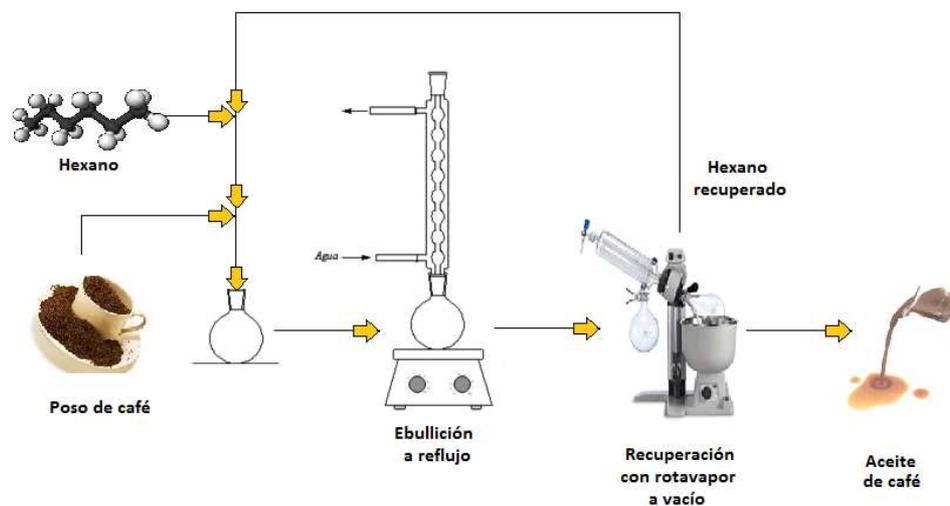


Figura 4. Esquema de extracción de aceite de posos de café utilizando n-hexano como disolvente

Los parámetros de extracción se establecieron en base a la experiencia obtenida en investigaciones previas realizadas en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la universidad Rey Juan Carlos, de modo que se emplearon las condiciones experimentales más adecuadas (Martínez, 2010; Risco, 2010). El proceso a seguir fue el siguiente: se colocan 25 gramos de residuo de café en un matraz de 500 ml y se añaden 300 ml de disolvente (n-hexano o dietiléter). A continuación, se introduce un agitador magnético y se calienta la mezcla hasta conseguir su ebullición a reflujo, fijando el tiempo de operación en una hora en ambos casos. Finalizado este proceso, se filtra el contenido del matraz separando por tanto el residuo del café de la mezcla aceite extraído-disolvente.

La mezcla de aceite extraído-disolvente se conecta a un rotavapor, en el cual se realiza una concentración a vacío a 50 °C y 70°C en función de si el disolvente empleado es dietil éter o n-hexano, respectivamente. El objetivo de esta etapa es conseguir la separación completa del disolvente y del aceite extraído (Figura 5).



Figura 5. Aceite de poso de café obtenido al utilizar n-hexano como disolvente.

4.3. EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE ACEITE DE POSOS DE CAFÉ

En este apartado se realiza una descripción de la instalación utilizada para llevar a cabo las extracciones en condiciones supercríticas, así como el procedimiento experimental empleado para realizar los diferentes ensayos llevados a cabo durante el proyecto. Es necesario destacar que la instalación utilizada emplea como fluido supercrítico CO₂.

4.3.1. Descripción de la instalación

El equipo utilizado para llevar a cabo la extracción en condiciones supercríticas se compone de diferentes módulos (Figura 6).

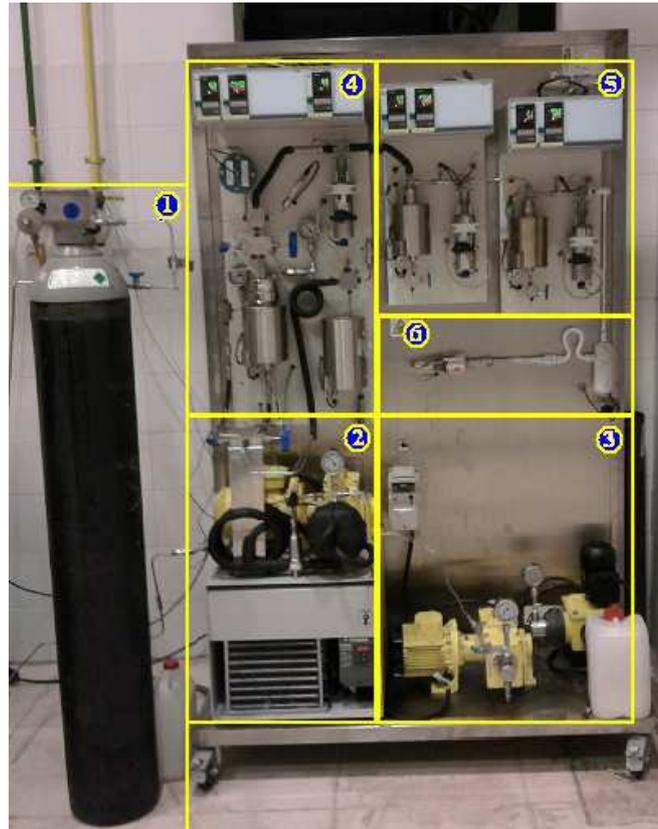


Figura 6. Planta de extracción con fluidos supercríticos. [(1): Botella de CO₂; (2): Bomba de impulsión de CO₂; (3): Bombas de impulsión de codisolvente; (4): Módulos de precalentamiento de CO₂ y extracción; (5): Módulos de expansión; (6): Módulo de eliminación de trazas]



Figura 7. Módulo de extracción.



Figura 8. Módulos de separación

En la Figura 9 se muestra un esquema simplificado de la instalación de extracción con CO₂ supercrítico. La extracción con fluidos supercríticos es un proceso en el que pueden diferenciarse tres etapas o procesos elementales: compresión del CO₂, extracción y separación. La información que

sigue a continuación ha sido suministrada por el fabricante en el manual de operación de la planta (PID, Eng & Tech, 2003).

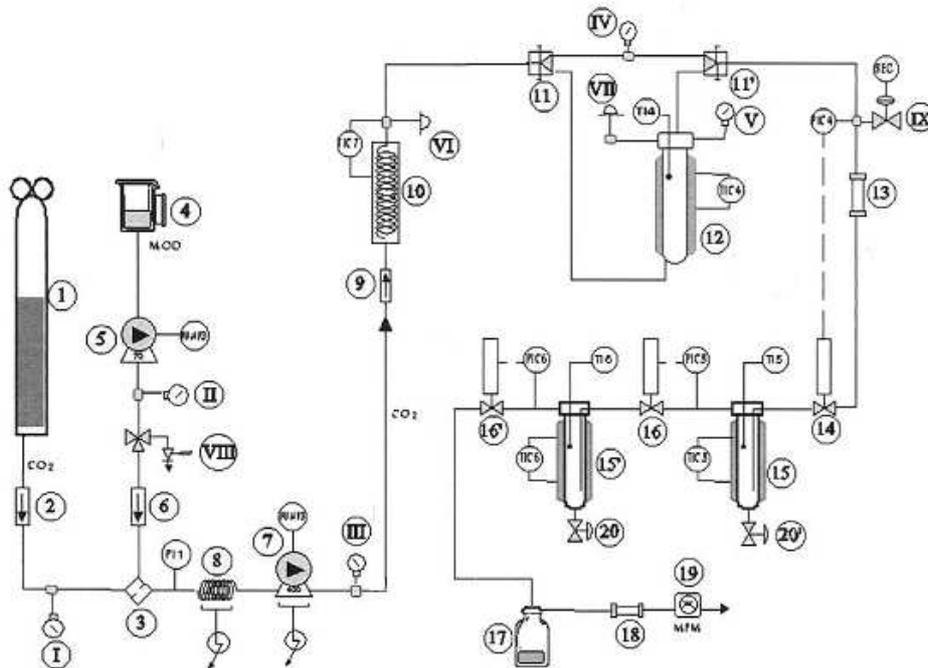


Figura 9. Esquema simplificado de la planta

4.3.1.1. Compresión del CO₂

El CO₂ contenido en una botella a presión (1), se extrae por medio de un sifón a una presión de aproximadamente 45 bares (tensión de vapor del CO₂ a 15°C), se hace circular a través de una válvula antirretorno (2), la cual impedirá que el CO₂ pueda regresar al cilindro (1), y seguidamente a través de un filtro (3).

Llegados a este punto, y en el caso de precisar la adición de un modificador (co-solvente) para favorecer el proceso de extracción, dicho modificador, situado en un depósito (4) a presión atmosférica, será comprimido hasta la presión de la botella de CO₂, de manera que pueda ser introducido en la corriente de CO₂ (ya que esta corriente se encuentra a una presión de 50 bares).

Para comprimir el modificador se dispone de una bomba (5) que será la encargada de proporcionar al modificador la presión adecuada, éste, una vez comprimido, pasará por una válvula antirretorno (6) con objeto de impedir que el modificador o el CO₂ puedan revertir el flujo. Por último el modificador y el CO₂ se hacen pasar a través de un filtro (3), del que saldrá una mezcla de CO₂ y modificador a la presión que determine el sistema de control de presión de la planta.

4.3.1.2. Extracción

La mezcla disolvente pasa, en primer lugar, a través de una válvula antirretorno (9), que impedirá que pueda regresar al módulo de alimentación. Tras atravesar la válvula antirretorno, la mezcla se hace circular por un serpentín calefactado mediante un horno de cerámica refractaria (19), con el fin de lograr que la temperatura de la mezcla se sitúe por encima del punto crítico.

Una vez que el fluido se encuentra en condiciones supercríticas, puede tomar dos caminos gracias a la utilización de una válvula de tres vías (11). El primer camino posible será circular un by-pass; mientras que la segunda posibilidad lleva la mezcla hasta el extractor (12), en el cual se produce el proceso de extracción propiamente dicho. Una vez seleccionada la línea de proceso, aguas abajo, estas líneas vuelven a unirse mediante otra válvula de tres vías (11').

Posteriormente, la mezcla se hace pasar por un filtro (13), que eliminará cualquier componente sólido que pueda persistir en la corriente de salida evitando de esta forma que lleguen partículas de sólidos a la válvula de regulación de presión (14), encargada de mantener la presión a 300 bares, ya que dichas partículas podrían dañar esta válvula. A su salida de la válvula de regulación la mezcla pasa al módulo de separación.

4.3.1.3. Separación

Tras atravesar la válvula reguladora de presión (14) la mezcla pasa por uno o más separadores (15) [(15')], que permiten separar, mediante una disminución de la presión y/o temperatura (fraccionamiento), el extracto. El extracto ya separado del disolvente se almacena en el propio separador hasta su recogida mediante la apertura, mediante actuación manual, de una válvula situada en su parte inferior (2) [(20')]. Tras pasar por el separador la mezcla atravesará de nuevo un sistema de control de presión (16) [(16')], que permita separar el extracto en el separador (15) [(15')].

4.3.2. Condiciones de operación

Los ensayos de extracción supercrítica con CO₂ de las fracciones lipídicas de los residuos del café se realizaron utilizando la instalación descrita en el apartado anterior. Antes de realizar los ensayos preliminares, la planta tuvo que someterse a una puesta a punto descrita posteriormente.

Previo a la puesta en marcha de la instalación fue necesario realizar un calibrado de las bombas de codisolvente disponibles, las cuales se emplearon en función de las necesidades de cada experimento. Los resultados del calibrado pueden consultarse en el siguiente apartado.

La planta opera mediante sesiones programadas en función de las condiciones experimentales deseadas. En general, se programaron las siguientes sesiones para realizar los ensayos:

- Sesión inicial de puesta en marcha, cuyo objetivo es proporcionar un tiempo breve, pero suficiente para que el operario compruebe que la planta se encuentra preparada para su uso en condiciones de seguridad.
- Sesión de calentamiento del precalentador, extractor y recipientes de expansión. Esta sesión permite el sistema alcance las condiciones adecuadas de presión y temperatura antes de la extracción
- Sesión de extracción en condiciones supercríticas. En esta sesión se realiza la extracción propiamente dicha, en ella se hace circular el CO₂ supercrítico a través de la muestra contenida en el extractor durante un tiempo determinado.
- Sesión final de apagado progresivo del equipo. Finalmente, el software de la planta detiene la mayoría de los sistemas de la planta, disminuyendo la presión y temperatura de forma progresiva con el objetivo de asegurar la integridad del equipo durante esta etapa.

Con el fin de evaluar la operatividad de la planta se establecieron unas condiciones de presión y temperatura basándose en estudios realizados por Rincón *et al.*, 2010. Las condiciones experimentales se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7. Puntos de consigna establecidos en la etapa preliminar

	Experimento 1	Experimento 2
T Precalentador (°C)	75	75
T Extractor (°C)	75	75
T Expansión 1 (°C)	50	50
T Expansión 2 (°C)	25	25
P Extractor (bar)	200-250*	200
P Expansión 1 (bar)	175	100
P Expansión 2 (bar)	75	50
Q Bomba CO ₂ (mL/h)	1000-2000*	1000
Q Bomba cosolvente (mL/h)	0	0
Tiempo (h)	4	3

**Nota: Los puntos de consigna señalados fueron variados en el rango indicado con el fin de probar varias configuraciones.*

Tras observar los resultados de este primer ensayo se fijaron las condiciones generales de operación para los siguientes ensayos, establecidas por sesiones tal como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones generales de operación

	Puesta en marcha Sesión 1	Pre calentamiento Sesión 2	Extracción Sesión 3	Apagado Sesión 4
T Precalentador	0	75	75	0
T Extractor (°C)	0	75	75	0
T Expansión 1 (°C)	0	50	50	0
T Expansión 2 (°C)	0	25	25	0
P Extractor (bar)	0	200	200	0
P Expansión 1 (bar)	0	100	100	0
P Expansión 2 (bar)	0	50	50	0
Q CO ₂ (mL/h)	0	0	1000	0
Q cosolvente (mL/h)	0	0	75	0
Tiempo (min)	2	30	Variable	-

Una vez evaluada la operatividad de la planta y establecidas las condiciones experimentales a seguir, se procedió a realizar los ensayos. En cada ensayo se llenó el extractor de poso de café pesándose una cantidad de aproximadamente 100 gr. Antes de realizar cada experimento es necesario realizar una prueba de fugas y comprobar que la junta que sella la conexión entre el recipiente de extracción y las conducciones se encuentra en buen estado. Una vez realizadas las comprobaciones, se abre la válvula que permite el paso de CO₂ y se cargan las sesiones previamente programadas (Tabla 8) en el software de la planta piloto. En primer lugar, se carga desde el ordenador la sesión 1 en la cual no se activa nada en la planta, es una sesión que permite realizar comprobaciones previas durante dos minutos. Las válvulas de recogida de muestra deben encontrarse cerradas, la válvula de la botella de CO₂ abierta; además los recipientes de separación y el extractor, así como el precalentador deben tener su manta calefactora correctamente cerrada.

Automáticamente el ordenador carga la sesión 2, cuya duración es de 30 minutos. Esta es una sesión de calentamiento, en ella el sistema eleva la temperatura de los módulos mencionados y establece la presión de trabajo en los controladores de las válvulas. Las bombas de CO₂ y codisolvente se encuentran paradas y por tanto el sistema se mantendrá a la presión de la botella de gas.

Una vez más y de forma automática se carga la sesión 3, en la cual se realiza la operación propiamente dicha. El tiempo de operación varía según el experimento a realizar (en este trabajo se diseñaron experimentos de 1, 2, 3 y 4 horas de tiempo de extracción). Durante el tiempo de operación la bomba de CO₂ y la bomba de codisolvente (en caso de necesitarla para el ensayo) permanecen encendidas.

Finalizada la operación en el tiempo establecido, el ordenador carga la sesión 4. Esta es una sesión de apagado en la cual se establecen en 0 los puntos de consigna de todos los controladores. Para preservar las válvulas de averías por una rápida descompresión, la presión disminuye en rampa de forma progresiva. Durante esta sesión se procede a la descompresión total del sistema, para ello es necesario cerrar manualmente la botella de CO₂ y dejar que el sistema libere el gas, este proceso puede durar entre 15 minutos y media hora.

Para el diseño de cada experimento se estableció un tiempo de operación y una concentración de modificador, con el fin de establecer una cinética de la extracción para cada caso. Los modificadores elegidos fueron los mismos disolventes orgánicos empleados en la etapa de extracción convencional.

Tabla 9. Condiciones particulares de cada experimento

Experimento	Caudal CO ₂ (mL/h)	Caudal n-Hexano (mL/h)	t _{operación} (h)
1	1000	0	1
2	1000	0	2
3	1000	0	3
4	1000	0	4
5	1000	75	1
6	1000	75	2
7	1000	75	3
8	1000	75	4

Finalizado cada ensayo y tras la etapa de descompresión, una vez el sistema se encuentra a presión atmosférica, se procede a la recuperación de la muestra. Es importante indicar, que el aceite obtenido por extracción supercrítica, a diferencia de los obtenidos por extracción con disolventes orgánicos se encuentra en estado sólido (Figura 10), por tanto, fue necesario bombear el codisolvente empleado en extracción a través de las conducciones (cuando no se utilizó condisolvente en la extracción, se recuperó la muestra con n-hexano), abriendo la llave de paso por el by-pass y cerrando el flujo al recipiente. Una vez recogidas las primeras gotas en el módulo de eliminación de trazas, se espera el tiempo suficiente para el llenado de 100 mL del separador (determinado a partir del calibrado de la bomba empleada). Este proceso puede durar entre 30 minutos y una hora.



Figura 10. Aceites de poso de café obtenidos.

Terminado el proceso de disolución del aceite extraído en el equipo, se detiene la bomba de codisolvente y se recogen las muestras disueltas. Con el fin de dar impulsión a la disolución saliente se facilita la entrada de CO₂ en el sistema, evitando así posibles atascos de las válvulas de toma de muestra por solidificación del aceite de café.

La muestra, cuyo volumen fue en todos los ensayos de aproximadamente 500 mL, se lleva a un matraz redondo y se coloca en un rotavapor para concentrarla. En esta etapa se trabaja a vacío, con la máxima velocidad de rotación y a una temperatura de 50°C. La muestra concentrada se almacena en un vial de vidrio de tapa roscada con septum. Puesto que en todos los ensayos permanecían gotas de aceite de café pegadas al matraz, fue necesario arrastrarlas con la mínima cantidad de disolvente con el fin de recuperar la máxima cantidad posible de muestra. Debido a esto, fue necesario realizar una etapa adicional de concentración, en la cual se bombeó nitrógeno a través de la muestra con el fin de separar las partículas de disolvente de la misma.

4.4. CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE EXTRAÍDO

En este apartado se recogen los ensayos a los que se somete al aceite extraído para determinar sus propiedades con el fin de predecir su comportamiento como reactivo para la obtención de biodiesel.

4.4.1. Índice de Acidez

El índice de acidez se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de muestra. El índice de acidez refleja la cantidad de ácidos grasos libres (FFA) e hidrolizados a partir de los triglicéridos presentes. Este índice es función de la materia prima y el proceso de producción de la misma. Su valor se calculó empleando un valorador automático TIAMO 1.2.1., el cual utiliza un electrodo LL Solvotrode. Previo paso a la valoración de la muestra es necesario valorar un blanco formado por una disolución al 50% v/v de 100 mL de dietil éter y etanol. La valoración se realizó tomando aproximadamente 1g de muestra y utilizando adecuadamente el software del valorador automático.

4.4.2. Perfil de ácidos grasos

El análisis de este parámetro se lleva a cabo mediante cromatografía de gases de la muestra derivatizada y permite conocer la composición cuantitativa en ácidos grasos del aceite, así como la cantidad de ácidos grasos insaturados presentes en la muestra. Esto permite prever el comportamiento de la muestra con respecto a la oxidación.

Inicialmente se prepara una disolución de 28 gr/L de KOH. La muestra que consiste en 1 gramo de aceite de café se diluye con 10 mL de dicha disolución. La mezcla se pone a ebullición con reflujo a una temperatura de entre 100 y 120 °C. Pasados 3 minutos se añaden 12 mL de Trifluoruro de Boro a la mezcla y se continua con la ebullición otros 3 minutos, tras los cuales se añaden 10 mL de iso octano y se retira el matraz junto con el serpentín. Tras retirar el matraz se añaden 20 mL de salmuera saturada, formándose dos fases. La fase superior se lleva a un vial al cual se añaden 10 mL de Na₂SO₄. La muestra es finalmente analizada en un cromatógrafo de gases, el cual proporciona los datos necesarios para la determinación del perfil de ácidos grasos.

4.4.3. Cantidad de materia insaponificable

Este método consiste en saponificar completamente una muestra con hidróxido de potasio, realizando posteriormente una serie de extracciones con éter etílico. Los extractos obtenidos se lavan primero con una disolución de KOH con objeto de eliminar los jabones que puedan quedar presentes, y luego con agua para eliminar el exceso de álcali. La materia insaponificable libre de impurezas se seca en la estufa, se deja enfriar y se pesa, estos pasos se repiten hasta obtener dos medidas gravimétricas consecutivas con el mismo valor.

El material insaponificable está formado por todos los compuestos de la muestra que no reaccionan con KOH para producir jabones, es decir, que no son ácidos grasos o glicéridos pero si son solubles en disolventes orgánicos (y no en agua). Para la producción de biodiésel la cantidad de material saponificable debe ser equivalente a la cantidad de aceite que puede reaccionar para formar metil-ésteres. Si el biodiésel tiene una cantidad de insaponificables demasiado elevada, dejaría residuos en el motor ya que tienen un mayor punto de evaporación. Además, este parámetro también afecta al valor de densidad, contenido en éster, viscosidad y punto de inflamación del biodiésel.

4.4.4. Contenido en glicéridos y glicerol libre

La composición de la muestra en glicéridos y glicerol libre se obtuvo mediante cromatografía de gases. La muestra es diluida en heptano y preparada mediante la adición de 2 patrones: 80 µl de Butanotriol y 100 µl de Tricaprina. Finalmente la muestra queda preparada tras la adición 100 µl de un agente derivatizante y 20 minutos de reposo. Una vez lista para su análisis es pinchada en un cromatógrafo de gases de cuyo software se obtienen los resultados del análisis.

4.5. TRANSFORMACIÓN A BIODIÉSEL DEL ACEITE EXTRAÍDO

En este apartado se describe la instalación experimental utilizada para llevar a cabo la reacción de transesterificación con el fin de evaluar la conversión a biodiésel del aceite extraído. Los experimentos realizados se llevaron a cabo en un reactor catalítico de acero inoxidable tipo autoclave de 25 mL de capacidad de Autoclave Engineers (Figura 11).

El sistema de calefacción está formado por un horno eléctrico compuesto por una resistencia que se encuentra conectada a un controlador automático de temperatura. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K que se encuentra en una vaina de acero inoxidable en contacto con la vasija del reactor. El controlador de temperatura digital, es un modelo EUROTHERM 2408, de acción PID cuya desviación de punto de consigna es de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. La agitación se lleva a cabo mediante una hélice metálica impulsada mediante un motor electromagnético de velocidad variable. La medida de presión se realiza por medio de un transductor de presión.



Figura 11. Reactor autoclave utilizado en la formación de biodiésel

Los catalizadores empleados fueron SBA-15 funcionalizado con Zirconio y SBA-15 funcionalizado con grupos aril sulfónicos, los cuales se encuentran en polvo con el fin de minimizar problemas de transferencia de masa debidos a limitaciones difusionales dentro de las partículas sólidas. Para preparar el sistema de reacción se pesan las cantidades de muestra, catalizador y metanol recogidas en la Tabla 10, en la cual además se recogen las condiciones de reacción.

Tabla 10. Condiciones de reacción de transesterificación

	Zr-SBA-15	ARS-SBA-15
$m_{\text{muestra}}(\text{g})$	5	5
$m_{\text{metanol}}(\text{g})$	8,64	5,66
$m_{\text{catalizador}}(\text{g})$	0,62	0,4
$T_{\text{reacción}} (\text{°C})$	209	160
$V_{\text{agitación}}(\text{rpm})$	2000	2000

Tras finalizar la reacción el sistema se enfría y se arrastran con acetona las posibles partículas adheridas a la vasija, posteriormente se vierte el medio de reacción en un tubo Falcon. A continuación se filtra con el objetivo de separar el catalizador sólido. Finalmente la mezcla líquida en ausencia de catalizador se purifica en un rotavapor.

Una vez eliminado el disolvente, el contenido del matraz se trasvasa a un vial de 10 mL, obteniendo de este modo los ésteres metílicos junto con la materia prima no reaccionada. Finalmente se toma una pequeña cantidad del contenido de este vial con una pipeta Pasteur y se vierte en un tubo de RMN para su posterior análisis, diluyéndolo con cloroformo deuterado hasta un nivel algo inferior a la mitad de la capacidad total del tubo.

El rendimiento en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) frente a los ácidos grasos y triglicéridos presentes en las muestras de reacción sin purificar, se calcula mediante el análisis de protón por RMN de los productos finales obtenidos en reacción.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Con el objetivo de iniciar los ensayos se procedió a la preparación y puesta en marcha de la instalación de extracción con fluidos supercríticos. El aspecto de la misma era el mostrado en la Figura 12.



Figura 12. Instalación experimental antes de la puesta en marcha



Figura 13. Instalación experimental después de la puesta en marcha

Tal como se aprecia en la Figura 12 si se compara con la Figura 13, puede observarse que las bombas de CO₂ y codisolvente, así como sus respectivas conexiones se encontraban desconectadas.

5.1.1. Calibrado de las bombas de codisolvente

Tras realizar la limpieza externa y acondicionamiento de la instalación, se procedió a conectar las bombas de codisolvente con el fin de realizar un calibrado de las mismas.

Las dos bombas disponibles, Bomba A y Bomba B, son bombas de desplazamiento positivo, cuyo caudal máximo de operación es de 1000 y 500 mL/h, respectivamente. La Tabla 11 muestra los datos obtenidos que son empleados para la elaboración del calibrado de las bombas. Los datos se obtuvieron midiendo el tiempo necesario para que cada bomba llenara un matraz aforado de 250 mL. Debido a que los tiempos de operación previstos para los ensayos marcados con asterisco fueron demasiado largos, estos fueron realizados con una probeta midiendo un volumen de 100 mL.

Tabla 11 . Datos obtenidos el calibrado de las bombas

Bomba A (1000 mL/h)				Bomba B (500 mL/h)			
Punto de consigna (ml/h)	Tiempo		Q _{real} (ml/h)	Punto de consigna (ml/h)	Tiempo		Q _{real} (ml/h)
	Min.	Seg.			Min.	Seg.	
1000	13	55	1077,84	500	9	37	623,92
750	18	14	822,67	400	30	50	486,49
500	26	32	565,33	300	41	34	360,87
250	47	23	316,57	200	64	25	232,86
100*	45	46	131,1	100*	49	10	122,03
50*	45	50	65,45	50*	57	0	52,63

Los gráficos 1 y 2 representan las rectas de calibrado obtenidas. Estas rectas permiten conocer que punto de consigna hay que asignar a cada bomba en función del caudal real al que se desean poner en marcha.

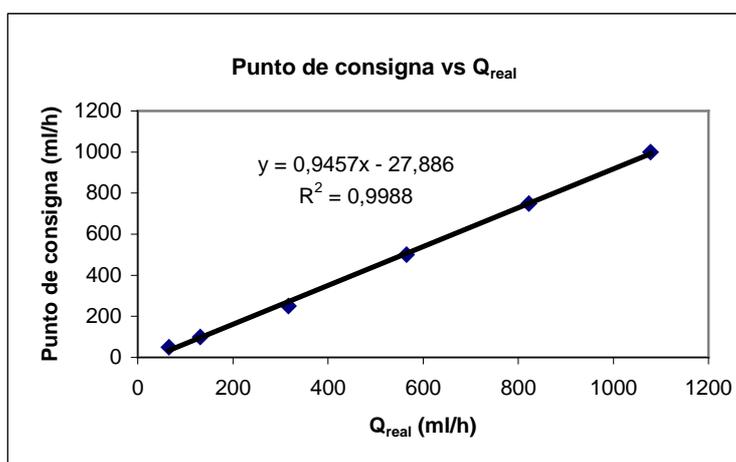


Gráfico 1 . Recta de calibrado de la Bomba A (1000) mL/h

$$\text{Ecuación 1. } SP_{(A)} \left(\frac{mL}{h} \right) = 0,9457 \cdot (Q_{real(A)}) \left(\frac{mL}{h} \right) - 27,886$$

Donde:

SP_(A): Punto de consigna de la Bomba A que hay que seleccionar para obtener el caudal real deseado.

Q_{real(A)}: Caudal real de codisolvente que se desea bombear al sistema a través de la Bomba A.

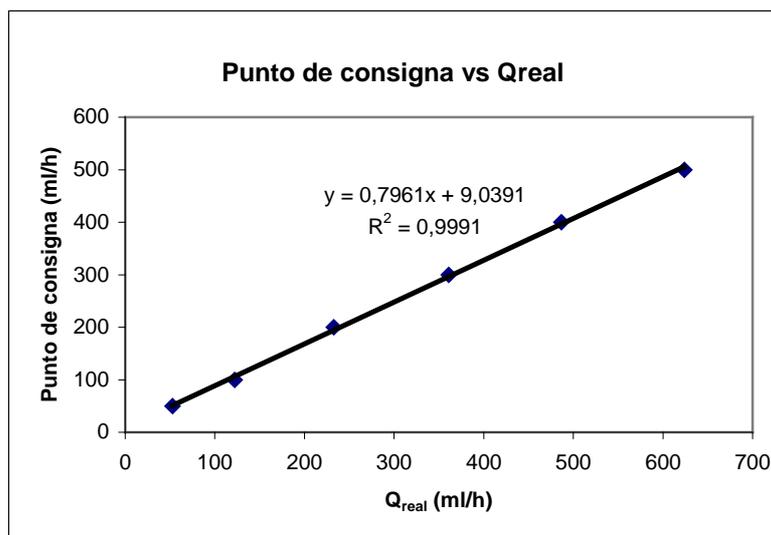


Gráfico 2. Recta de calibrado de la Bomba B (500 mL/h)

$$\text{Ecuación 2. } SP_{(B)} \left(\frac{mL}{h} \right) = 0,7961 \cdot (Q_{real(B)}) \left(\frac{mL}{h} \right) + 9,0391$$

Donde:

SP_(B): Punto de consigna de la Bomba B que hay que seleccionar para obtener el caudal real deseado.

Q_{real(B)}: Caudal real de codisolvente que se desea bombear al sistema a través de la Bomba B.

5.1.2. Incidencias técnicas, soluciones y precauciones

Durante la puesta en marcha y la operación normal de la planta surgieron una serie de inconvenientes que fueron solventados en distintos plazos de tiempo y que permitieron tomar las debidas precauciones con el fin de evitar problemas durante los experimentos. En la Tabla 12 se recoge, a modo de resumen, las incidencias técnicas anteriores y posteriores al inicio de la puesta en operación de la planta, así como las soluciones a las mismas y precauciones a tomar para evitar nuevas incidencias técnicas. Una vez solventados todos los problemas técnicos surgidos durante la puesta en marcha, la planta pudo operar con normalidad. En la Figura 13 puede observarse la instalación operando correctamente durante los ensayos preliminares.

Tabla 12. Resumen de incidencias técnicas, soluciones aportadas y precauciones a tomar.

Inconveniente	Solución	Precauciones a tomar
Cortocircuito en variador de frecuencia	Sustituir el variador	Instalación de una clema que facilite las conexiones.
Fugas en las conducciones	Apretar las conexiones de las conducciones con la llave adecuada	Buscar fugas de forma periódica
Fuga en válvula de control	Sustituir válvula de control	Descompresión escalonada
Fallo de la conexión digital de la bomba	El servicio técnico repasó las conexiones	Ninguna
Cortocircuito de la instalación	Sustituir controlador defectuoso	Ninguna
Rotura del disco de ruptura de seguridad	Sustitución de la pieza	Comprobaciones previas
Disminución de la presión de la botella de CO ₂ por agotamiento	Sustitución de la botella	Se estimó la vida útil de una botella de de CO ₂ en 12,5 horas de operación, para un caudal de 1000 mL/h.
Rotura de junta de extractor	Sustitución de la junta	Comprobaciones y sustitución de la junta antes y después de realizar un experimento de más de 3 horas
Fuga en válvula de toma de muestra	Se desmontó válvula y se apretaron las conexiones con la llave adecuada	Prueba de fugas
Fuga en válvula de tres vías (Punto de mezcla de CO ₂ y codisolvente)	Se colocó un tapón en el orificio de fuga	Ninguna

5.2. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN

5.2.1. Simulación de parámetros termodinámicos

Previo paso a la experimentación se procedió a simular los diagramas presión-temperatura del CO₂ puro y su mezcla con el codisolvente empleado en este trabajo (n-hexano) en las condiciones deseadas para la experimentación (75 ml hexano/ 1000 ml CO₂), con el fin de establecer las condiciones apropiadas para obtener la mezcla en estado supercrítico (Gráficos 3 y 4). La simulación se llevó a cabo empleando el software Aspen Plus utilizando el modelo de ecuación de estado Redlich–Kwong–Aspen. La elección de este modelo se realizó basándose en estudios realizados por Lim y colaboradores para una extracción supercrítica de lípidos de aceite de palma (Lim *et al.*, 2003).

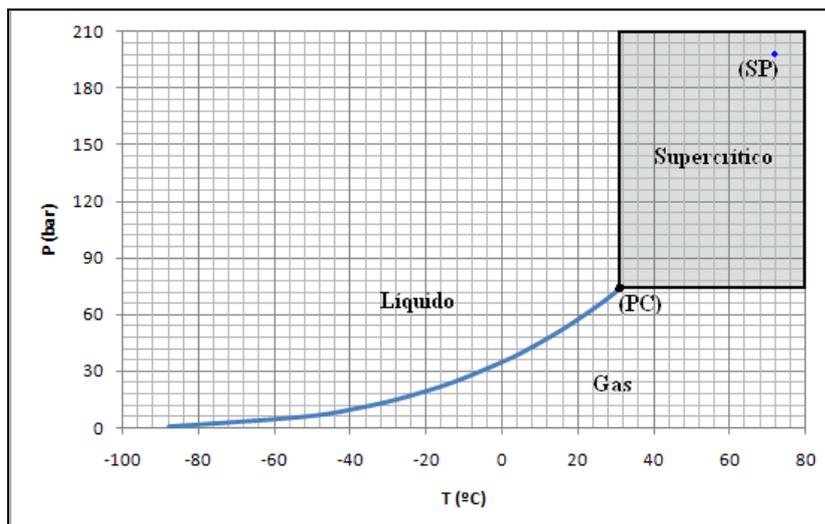


Gráfico 3. Diagrama P-T simulado del CO₂ puro

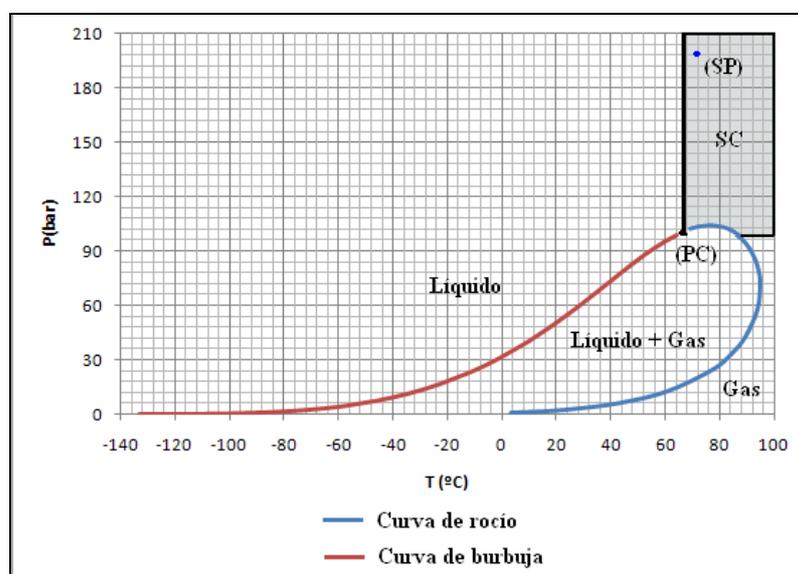


Gráfico 4. Diagrama P-T simulado de la mezcla de CO₂ y Hexano en condiciones experimentales

Los puntos marcados como SP en ambas gráficas representan el punto de consigna que corresponde a las condiciones experimentales que se desean alcanzar (200 bar y 75°C) durante los ensayos con la planta. Si se observan los gráficos 3 y 4 se puede apreciar que según el modelo termodinámico simulado, estas condiciones permiten al CO₂ y su mezcla con n-Hexano alcanzar el estado supercrítico.

5.2.2. Rendimiento de extracción

Durante la puesta en marcha de la planta de extracción supercrítica se realizaron extracciones convencionales utilizando los disolventes Dietil éter y n-Hexano con el fin de obtener aceite a partir de posos de café. Los resultados obtenidos durante estas etapas de extracción se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de extracción con disolventes orgánicos.

Ensayo	Dietil éter			n-Hexano		
	m _{poso} (gr)	m _{aceite} (gr)	$\eta_{\text{extracción}}$ (%)	m _{poso} (gr)	m _{aceite} (gr)	$\eta_{\text{extracción}}$ (%)
1	24.9	1.3	5.2	25	2.3	9.2
2	25	2.2	8.8	24.8	1.9	7.7
3	25.1	1.6	6.4	25.2	2.5	9.9
4	25.4	2	7.9	25.6	2.4	9.4
5	25.9	2.3	8.9	25.0	2.0	8.0
6	25.8	2.4	9.3	25.0	2.0	8.0
7	24.9	1.6	6.4	25.4	2.5	9.8
8	25	1.9	7.6	25.3	2	7.9
9	25.9	3.3	12.7	25.3	2.4	9.5
10	25.5	2.2	8.6	25.9	1.9	7.3
Media	253.4	20.8	8.2	252.5	21.9	8.7

Una vez puesta a punto la planta de extracción supercrítica, se realizaron extracciones empleando como disolventes CO₂ supercrítico y una mezcla de este y n-Hexano. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 14, en la cual se recogen también los rendimientos medios de extracción con disolventes orgánicos.

Tabla 14. Resultados de extracción con CO₂ supercrítico.

Disolvente	m _{poso} (gr)	m _{aceite} (gr)	P _{max} (bar)	$\eta_{\text{extracción}}$ (%)
n- Hexano	253.4	20.8	-	8.2
Dietil éter	252.5	21.9	-	8.7
CO ₂ (1h)	100.0	6.6	170	6.6
CO ₂ (2h)	94.6	3.3	178	3.5
CO ₂ (2,5h)	94.9	4.1	179	4.4
CO ₂ (3h)	94.0	4.2	176	4.4
CO ₂ (4h)	94.8	4.2	180	4.4
CO ₂ + n-Hexano (1h)	87.6	0.9	178	1.0
CO ₂ + n-Hexano (2h)	100.4	3.6	177	3.6
CO ₂ + n-Hexano (3h)	92.8	0.5	180	0.6
CO ₂ + n-Hexano (4h)	87.9	0.9	187	1.0

Aunque la presión se estableció como punto de consigna en 200 bar para todos los experimentos de extracción supercrítica (Tabla 8), este valor nunca fue alcanzado en ningún ensayo debido a restricciones mecánicas de las válvulas de control, ya que estas no pueden cerrarse por completo. Este inconveniente podría solucionarse incrementado el caudal de CO₂ alimentado al sistema.

Los valores de la presión máxima alcanzada al final de cada ensayo se recogen en la Tabla 14. Estos valores dependerán en parte de la presión a la que se encuentre la botella de CO₂, aunque de forma genérica aumentan con el tiempo de experimentación. En la Tabla 14 se recogen además las masas de aceite obtenidas para cada ensayo y el rendimiento de la extracción calculado en porcentaje sobre la masa de poso de café medida.

Si se compara la tendencia general de los rendimientos obtenidos por extracción supercrítica con CO₂, el rendimiento obtenido en la extracción de una hora presenta un valor anormalmente alto. La caracterización posterior del mismo aceite dio como resultado datos incongruentes, por tanto este ensayo ha sido descartado en posteriores discusiones.

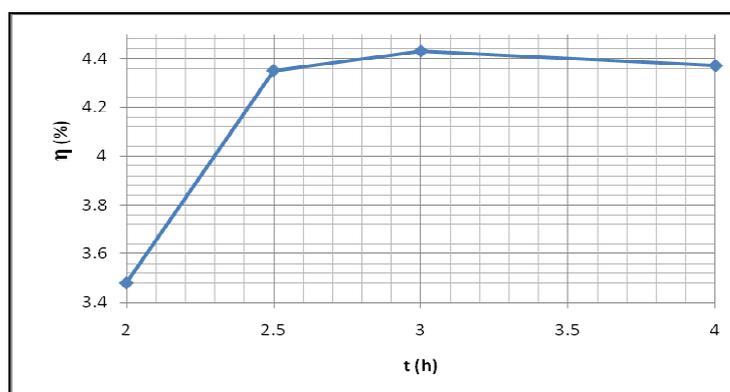


Gráfico 5. Rendimiento de extracción supercrítica con CO₂ frente al tiempo.

A partir de los datos mostrados en la Tabla 14 puede observarse que el rendimiento de extracción obtenido al emplear disolventes orgánicos es superior al obtenido por extracción supercrítica. En el caso de realizar la extracción con CO₂ supercrítico, los datos muestran una tendencia ascendente del rendimiento con el tiempo, obteniéndose un valor aproximadamente constante a partir de 2,5 h (Gráfico 5). Los resultados indican, por tanto, que el incremento del tiempo de extracción por encima de 2,5 horas no implica un aumento significativo del rendimiento. Por tanto, sería interesante realizar nuevos ensayos modificando las condiciones de presión, temperatura y caudal del disolvente con el fin de optimizar los rendimientos.

En el caso de utilizar n-hexano como codisolvente el rendimiento de extracción es sensiblemente inferior con respecto a la extracción prescindiendo de este. Además esta extracción no muestra una tendencia clara en cuanto al cambio del rendimiento con el tiempo de extracción. Este hecho puede deberse a la posición del punto de consigna en la región de condiciones supercríticas. Tal y como puede apreciarse en los gráficos 3 y 4 según el modelo termodinámico simulado, en el caso de utilizar hexano como codisolvente, la temperatura de consigna se encuentra muy próxima a la temperatura crítica de la mezcla. Por tanto, si se tienen en cuenta las posibles desviaciones del modelo teórico con respecto a la realidad, es posible que no se hayan alcanzado las condiciones supercríticas en el

experimento. Debido a esto se decidió prescindir de los aceites extraídos en estas condiciones para análisis posteriores.

5.2.3. Simulación del ciclo de CO₂

La principal ventaja que aporta el CO₂ supercrítico como disolvente para extracción de fracciones lipídicas es la fácil separación entre el extracto y el disolvente, el cual se separa por simple expansión. Esta ventaja, que desde el punto de vista de las operaciones de separación y del medio ambiente supone un avance con respecto al uso de disolventes orgánicos, tiene un inconveniente desde la perspectiva económica, ya que el CO₂ gaseoso no puede ser recirculado al sistema puesto que se requiere en estado líquido a la entrada del ciclo. Esta desventaja puede ser evitada si se ajustan el diseño y las condiciones de operación del ciclo de modo que se obtenga el CO₂ en estado líquido tras la expansión final.

5.2.3.1. Simulación en condiciones experimentales

Si se simula el ciclo de CO₂ en las condiciones experimentales utilizadas (Figura 14), se observa lo comentado anteriormente. Si se ajusta el caudal de la bomba de CO₂ a 1000 mL/h, la simulación predice que mediante compresión isoterma se harán circular 0,8529 kg/h. El CO₂, por tanto, tras atravesar el serpentín de calentamiento previo al extractor, alcanzará las condiciones supercríticas a 200 bar y 75°C. La primera expansión disminuirá la presión y temperatura manteniendo el estado supercrítico, posteriormente la manta calefactora que sigue a la válvula de expansión elevará la temperatura del CO₂. Finalmente la segunda expansión establecerá la presión en 75 bar y la temperatura en 33°C, en estas condiciones el CO₂ se encuentra en estado gaseoso y por consiguiente no puede ser recirculado.

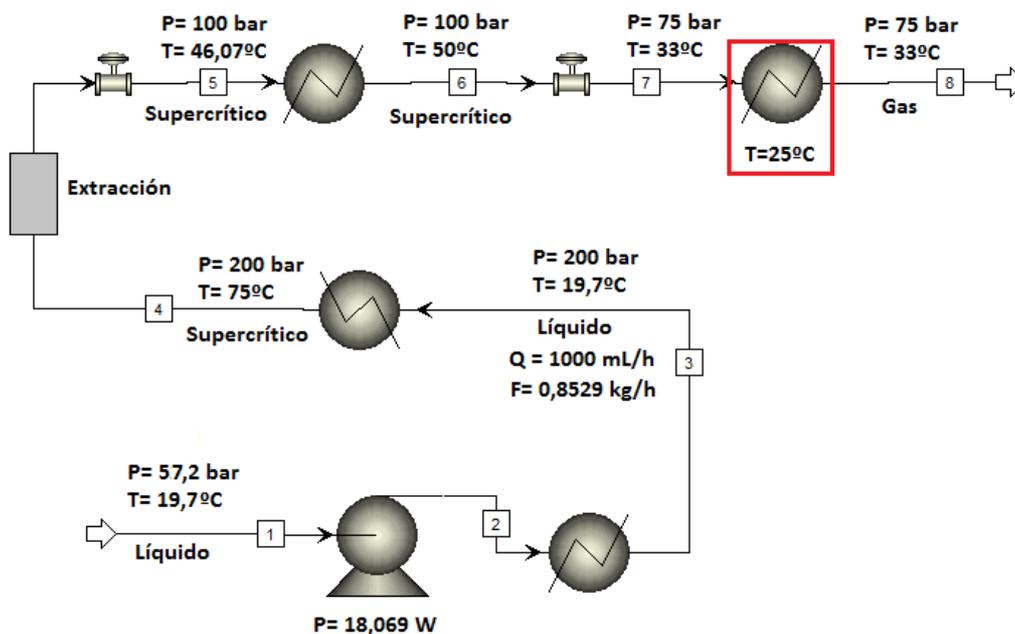


Figura 14. Simulación del ciclo de CO₂ en condiciones experimentales

Cabe destacar que durante los ensayos se estableció el punto de consigna de la segunda manta calefactora en 25°C, de modo que la simulación indica que en estas condiciones la manta calefactora no debería aportar calor al recipiente de expansión.

Si se observa el diagrama Presión-Temperatura del CO₂ (Gráfico 3) se deduce que si se desea obtener el CO₂ en estado líquido a la salida del ciclo, será necesario trabajar en condiciones de mayor presión y menor temperatura. El Gráfico 6 muestra la fracción de vapor de CO₂ obtenida a la salida del ciclo si se varían las condiciones de presión y temperatura de la extracción. Los valores de la presión de trabajo estudiados corresponden a aquellos que se encuentran entre la presión empleada en las condiciones experimentales y la presión máxima admisible por el equipo.

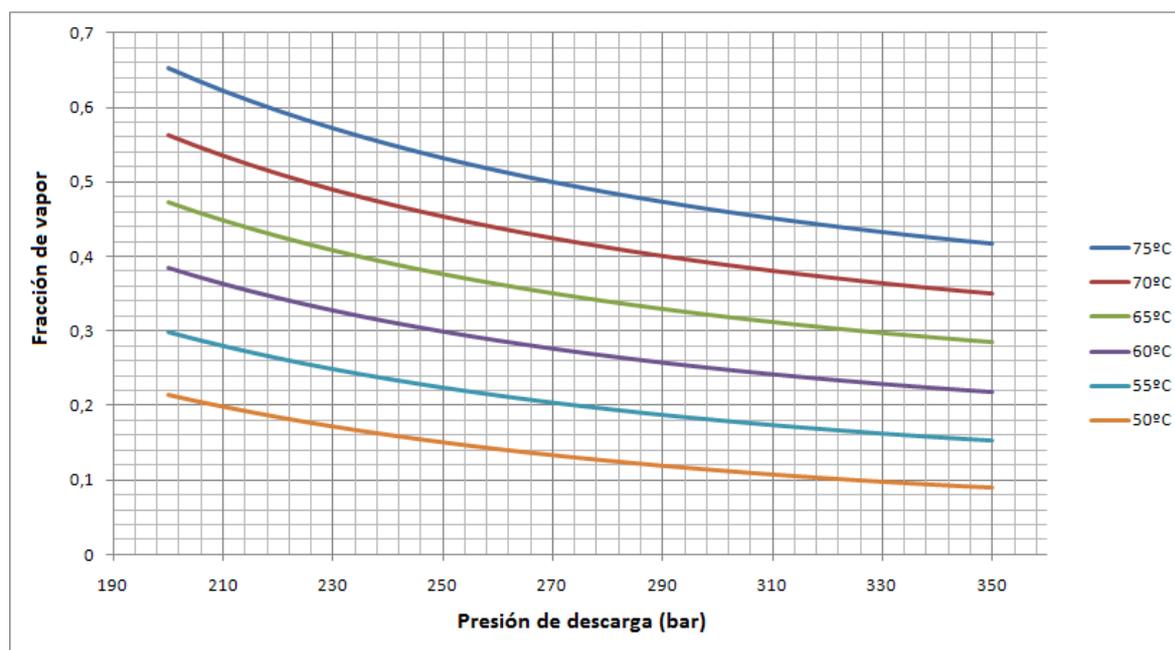


Gráfico 6. Fracción de vapor de corriente de salida en función de la presión y la temperatura de trabajo

Las mejores condiciones de trabajo para poder recircular el CO₂ en estado líquido corresponden, como ya se ha comentado, a la máxima presión y mínima temperatura. No obstante, aunque el incremento de la presión favorece la extracción, trabajar a menores temperaturas puede ser perjudicial para la misma, por tanto se debe establecer un compromiso entre el aprovechamiento del CO₂ y la obtención de producto que asegure la viabilidad del proceso.

Teniendo en cuenta la simulación anterior (Gráfico 6) y lo ya comentado, se ha realizado una simulación de la planta a máxima presión y tomando una temperatura intermedia como temperatura de trabajo, en concreto, 350 bar y 65 °C (Figura 15). La simulación predice que tomando como base de cálculo 1 kg/h de CO₂, si se trabaja en estas condiciones de presión y temperatura, y se emplean las mantas calefactoras solo para mantener constante la temperatura a la salida de cada expansión, puede obtenerse a la salida del ciclo CO₂ con una fracción de vapor del 28,44%, es decir, podría recircularse un 71,56% del CO₂ alimentado.

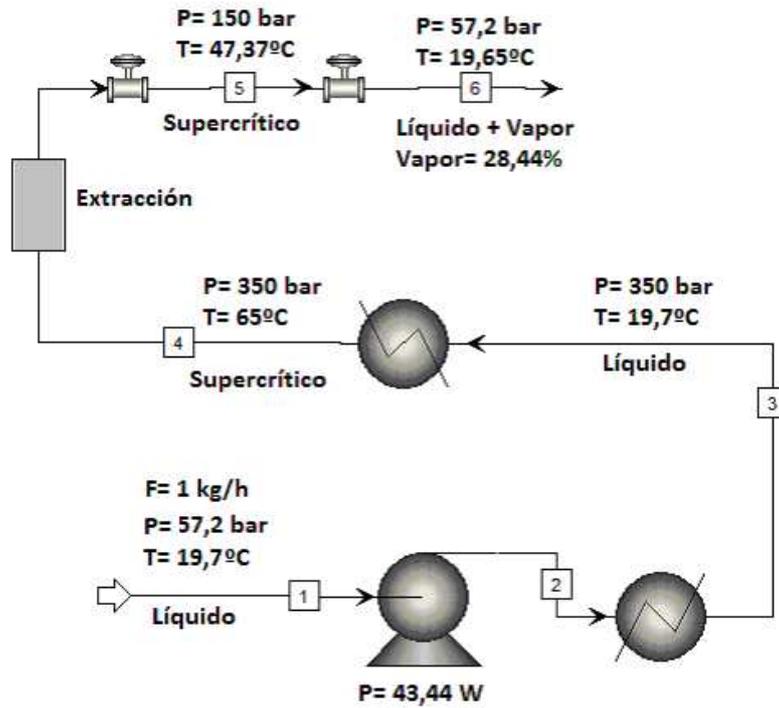


Figura 15. Simulación del ciclo de CO₂ y P = 350 bar y T = 65 °C

Esta simulación permitiría entonces diseñar un ciclo de CO₂ con purga y reciclo que podría operar en continuo (Figura 16).

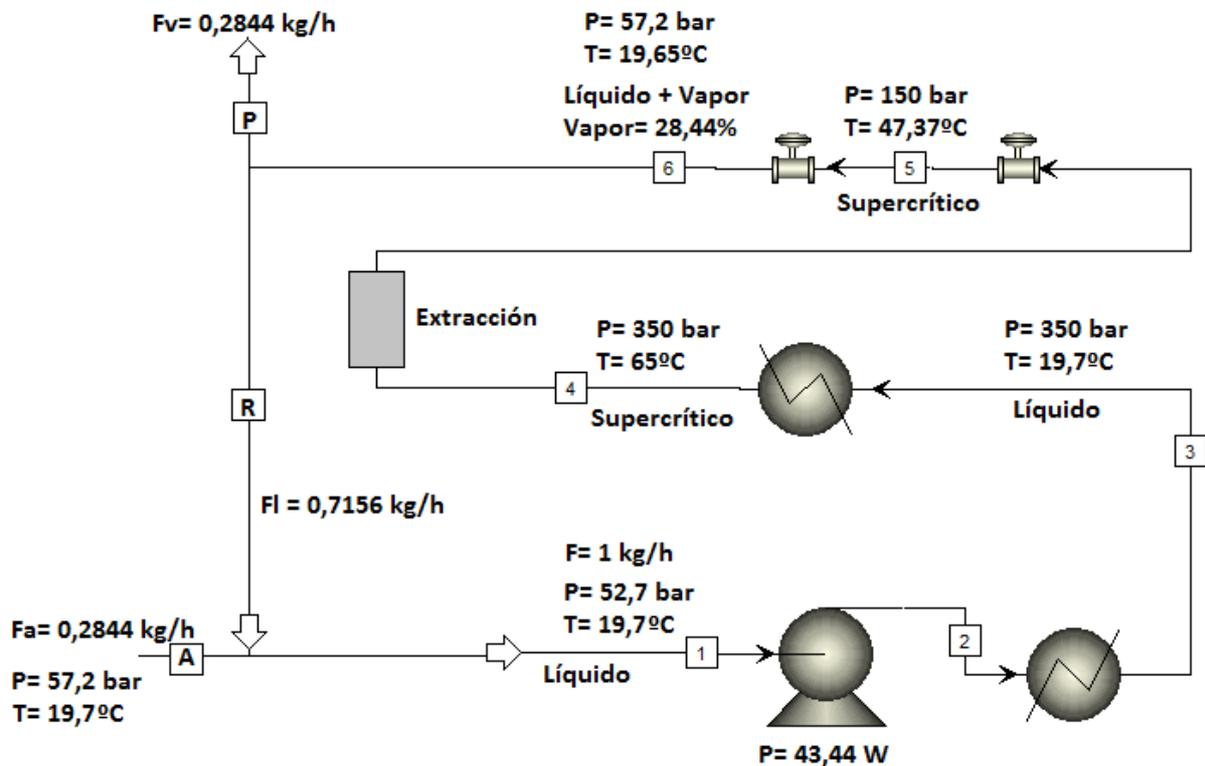


Figura 16. Simulación del ciclo de CO₂ y P = 350 bar y T = 65 °C

5.2.3.2. Consumo energético de la planta

Es importante también tener en cuenta los costes energéticos de la planta, ya que estos variarán en función de las condiciones de operación. De este modo, para que el proceso sea viable, es necesario establecer un compromiso entre costes energéticos, aprovechamiento de CO₂, y calidad de la extracción.

Para el cálculo del consumo energético es necesario tener en cuenta el gasto eléctrico de compresión y el gasto energético de calefacción en el calentamiento previo a la extracción. Debe tenerse en cuenta que este consumo variará en función de las condiciones de presión y temperatura. Estos consumos han sido calculados tomando como base de cálculo 1 kg/h de alimentación a la bomba.

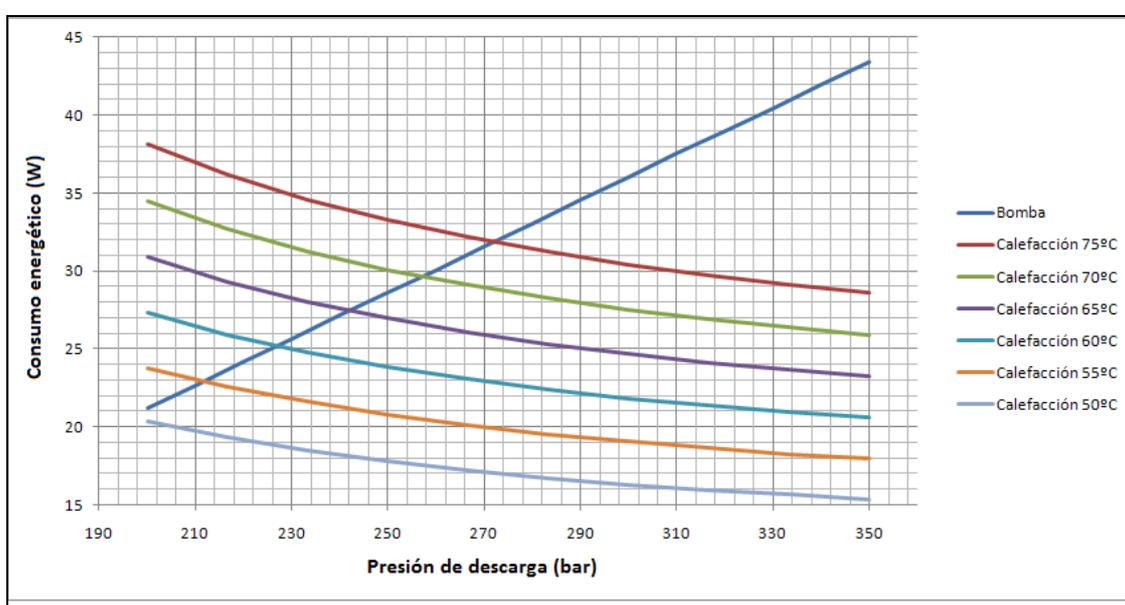


Gráfico 7. Consumos energéticos en función de las condiciones de presión y temperatura de trabajo

Tal como se aprecia en el Gráfico 7, el consumo eléctrico de la bomba aumenta linealmente con la presión de trabajo. Por otro lado, puede observarse como el consumo energético de la calefacción disminuye al aumentar la presión y disminuir la temperatura, siendo mucho más significativa la influencia de la temperatura. El consumo mínimo se encontrará en aquellos puntos donde la suma de ambos consumos sea mínima. Los puntos de corte entre la recta de la bomba y las curvas de temperatura marcan las condiciones en las cuales el consumo eléctrico de la bomba es equivalente al consumo energético de la calefacción. Los puntos de consumo mínimo se encontrarán en las condiciones de menor presión y temperatura, ya que tal como se aprecia en las curvas, el consumo de la bomba aumenta mucho más con la presión de lo que disminuye el consumo de la calefacción al incrementarse esta variable. Por tanto, el consumo energético de la bomba será determinante a la hora de optimizar costes energéticos.

5.2.3.3. Simulación en ciclo cerrado

En las simulaciones realizadas en el apartado anterior se fijaron las condiciones de presión a la entrada y salida del ciclo que permitirían trabajar a la presión de la botella de CO₂ empleada en los ensayos de este trabajo. Sin embargo, desde el punto de vista teórico, es posible diseñar un ciclo cerrado sin purga de gas, si se trabaja a mayor presión tanto en la alimentación como en la salida del sistema. Con este objetivo se ha simulado un ciclo cerrado en el que se ha determinado el valor de la fracción de vapor a la salida del ciclo en función de la presión de expansión de la segunda válvula (Tabla 15).

Tabla 15. Fracción de vapor del producto vs presión de la expansión (bar)

P_{expansión} (bar)	Fracción de vapor
1	0,73
6	0,64
11	0,60
16	0,56
21	0,53
26	0,51
31	0,48
36	0,45
41	0,42
46	0,39
51	0,35
56	0,30
61	0,23
66	0,11
68,7	0

La simulación predice, por consiguiente, que si se quiere recircular la totalidad de CO₂, la mínima presión de admisión de la bomba debe ser de 68,7 bar.

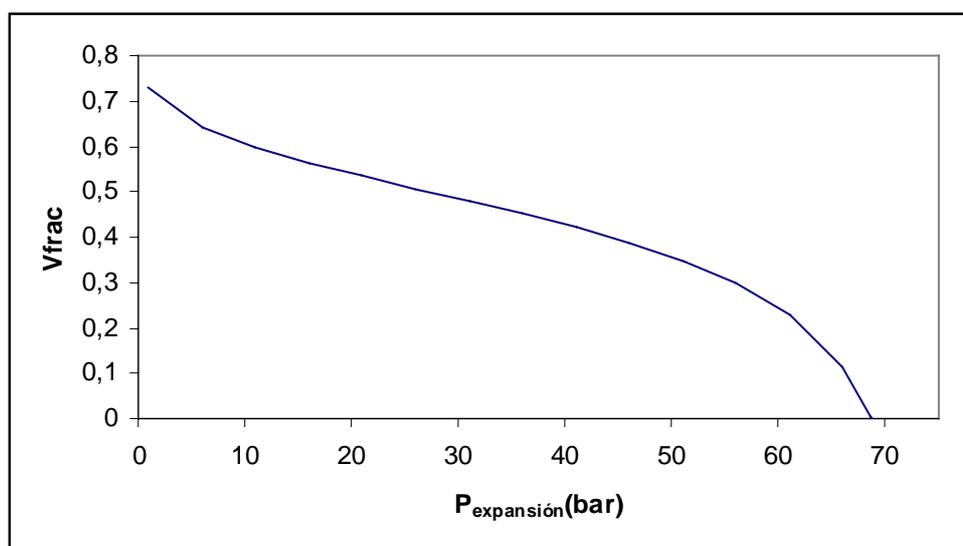


Gráfico 8. Fracción de vapor del producto vs Presión de la expansión

En base a la simulación anterior podría diseñarse un ciclo cerrado que opere en continuo (Figura 17). La planta de extracción supercrítica con CO₂ empleada en este trabajo presenta un inconveniente con respecto a la alimentación de la materia prima, ya que esta opera por cargas. Este problema puede solucionarse si en el diseño del ciclo cerrado en continuo se incluye un segundo compartimento de extracción. De este modo mientras un compartimento esta operando, el otro puede ser vaciado y recargado, permitiendo la operación en continuo y evitando los periodos de parada y puesta en marcha.

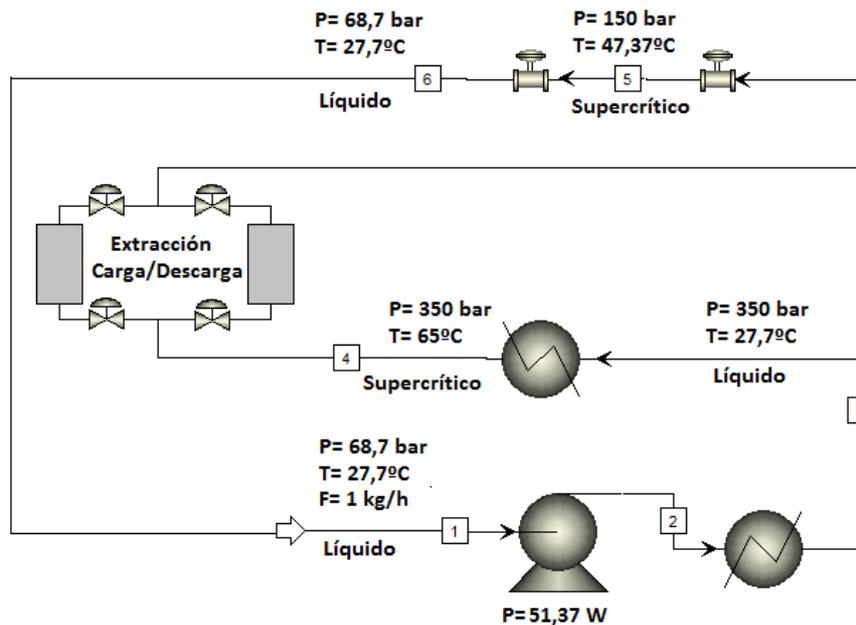


Figura 17. Simulación del ciclo de CO₂ (ciclo cerrado)

Debe tenerse en cuenta que esta simulación no tiene en cuenta las posibles pérdidas energéticas y de CO₂ que puedan ocurrir durante el proceso, ya que se han supuesto rendimientos de compresión y expansión del 100%. Debido a esto sería recomendable diseñar el ciclo teniendo en cuenta la necesidad de reparar estas pérdidas energéticas y de incluir un aporte externo de CO₂.

5.2.4. Propiedades de las grasas obtenidas

5.2.4.1. Perfil de ácidos grasos

En la Tabla 16 se muestran los distintos ácidos grasos que componen el aceite de café extraído con disolventes convencionales y con CO₂ supercrítico, expresados en tanto por ciento.

Tabla 16. Resultados de caracterización: Perfil de ácidos grasos

	Extracción con n Hexano	Extracción con Dietil éter	Extracción con CO ₂ supercrítico
Ácido Palmítico	35.60%	35.52%	40.35%
Ácido Estearico	6.98%	6.93%	8.86%
Ácido Oleico	9.45%	9.43%	8.63%
Ácido Linoléico	43.21%	43.33%	36.43%
Ácido Linolénico	1.04%	1.03%	0.78%
Ácido Araquídico	2.74%	2.69%	2.87%
Ácido Gadoléico	0.33%	0.33%	0.35%
Ácido Eicosadienoico	0.00%	0.00%	0.17%
Ácido Eicosapentaenoico	0.00%	0.00%	0.56%
Ácido Behénico	0.44%	0.47%	0.28%
Ácido Erucico	0.00%	0.12%	0.49%
Ácido Lfnocécico	0.22%	0.15%	0.23%

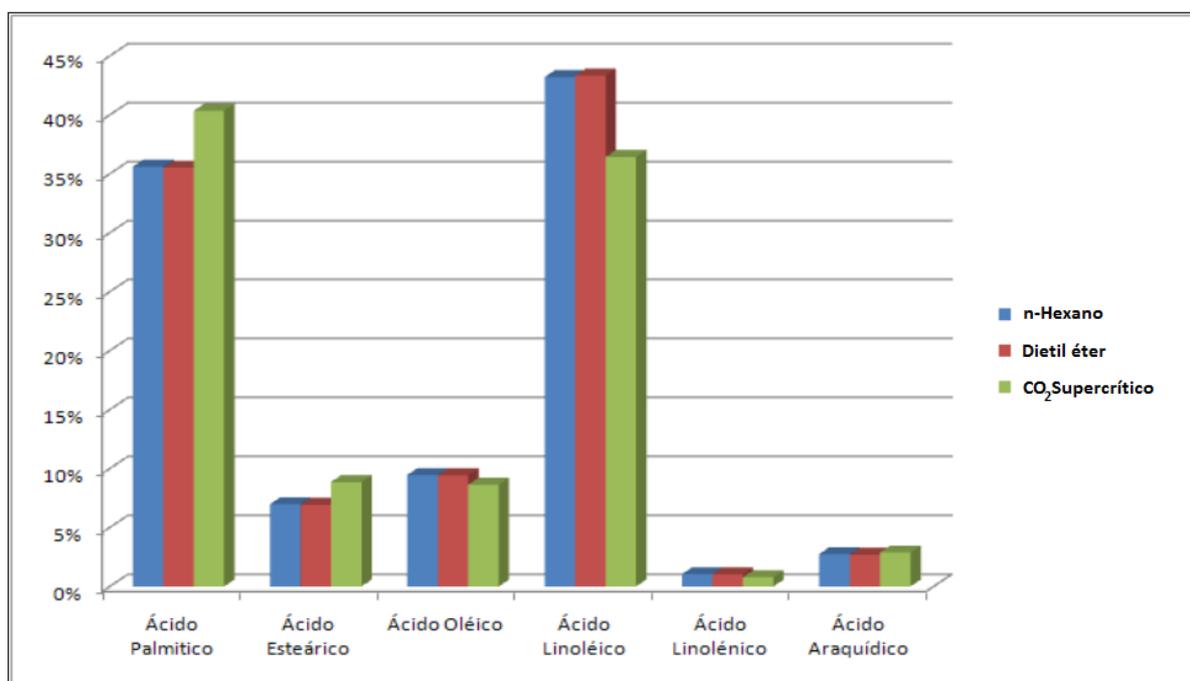


Gráfico 9. Resultados de caracterización: Perfil de ácidos grasos

Al observarse los perfiles de ácidos grasos correspondientes a los aceites de café obtenidos (Gráfico 9) no se aprecian diferencias significativas entre los aceites extraídos con disolventes orgánicos. Sin embargo, si se comparan estos datos con el perfil de ácidos grasos del aceite de extracción supercrítica con CO₂ se puede observar como el aceite de café extraído por este método tiene mayor porcentaje en los ácidos grasos saturados mayoritarios (Ácidos palmítico, esteárico y arachídico), al mismo tiempo que posee un menor porcentaje de ácidos grasos insaturados (ácidos oleico, linoleico y linolénico). Por tanto, de estos resultados se deduce que la extracción supercrítica con CO₂ tiene mayor afinidad hacia los ácidos grasos saturados que las extracciones con disolventes orgánicos.

5.2.4.2. Contenido en materia insaponificable, ácidos grasos libres y glicéridos

El contenido en materia insaponificable, ácidos grasos libres y glicéridos se cuantificó siguiendo los procedimientos descritos anteriormente. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 17.

Tabla 17. Resultados de caracterización: Índice de acidez y contenido en materia insaponificable

Disolvente	I. Ácidez	% Insaponificables	% FFA
n- Hexano	52,05	31,34	26,16
Dietil éter	49,91	30,21	25,08
CO ₂ (2h)	171,87	4,37	86,37
CO ₂ (2,5h)	163,18	5,17	82,00
CO ₂ (3h)	162,41	8,10	81,61
CO ₂ (4h)	172,76	10,19	86,81

El contenido en materia insaponificable aumenta con el paso del tiempo de extracción. A partir de este dato y de los valores del índice de acidez pueden deducirse el porcentaje de ácidos grasos libres presentes en las muestras extraídas. Además, es necesario tener en cuenta la reacción de hidrólisis que pueden sufrir los glicéridos contenidos en el aceite de café, los cuales pueden reaccionar con agua durante el proceso de extracción para formar glicerina y ácidos grasos libres (Figura 18). De este modo, tras el ensayo el aceite obtenido podría estar formado por estas sustancias además de los glicéridos no reaccionados.

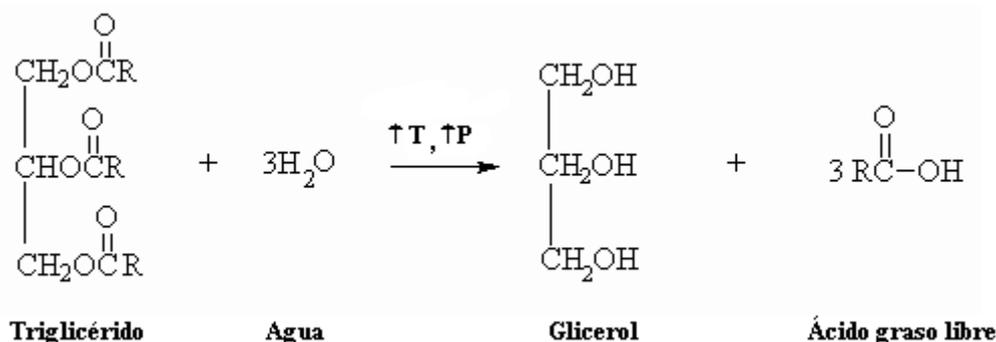


Figura 18. Reacción de hidrólisis de un triglicérido

El contenido en materia insaponificable corresponde con aquella fracción del aceite que no reaccionará en el proceso de conversión a biodiésel. Del índice de acidez puede deducirse el contenido de ácidos grasos libres, dividiendo este valor entre 1,99. La fracción saponificable del aceite se compone de los ácidos grasos libres (FFA) y de los glicéridos, por tanto, conocidos los ácidos grasos libres puede deducirse la fracción total de glicéridos. Normalizando los resultados obtenidos en el análisis cromatográfico descrito anteriormente, pueden conocerse los porcentajes de Monoglicéridos, Diglicéridos y Triglicéridos presentes en la muestra. Los porcentajes de materia saponificable, ácidos grasos libres y glicéridos de los aceites obtenidos se recogen en la Tabla 18.

Tabla 18. Porcentaje de materia saponificable, FFA y glicéridos de los aceites obtenidos

Disolvente	% Insaponificables	% FFA	% MG	% DG	% TG
n- Hexano	31,34	26,16	0,03	0,39	42,08
Dietil éter	30,21	25,08	0,04	0,40	44,28
CO₂ (2h)	4,37	86,37	1,32	1,43	6,52
CO₂ (2,5h)	5,17	82,00	0,49	1,06	11,29
CO₂ (3h)	8,104	81,61	0,81	1,11	8,36
CO₂ (4h)	10,19	86,81	0,30	0,56	2,14

Tal como se aprecia en la Tabla 18 y en el Gráfico 10, los aceites extraídos con CO₂ supercrítico tienen una composición mayoritaria en ácidos grasos libres. De donde se deduce que el CO₂ supercrítico es capaz de extraer selectivamente estos ácidos grasos, de modo que resultaría interesante realizar futuros ensayos utilizando otras materias primas ricas en ácidos grasos libres, con el fin de eliminarlos si estos fuesen compuestos indeseados, o bien con el fin de recuperarlos para otros procesos.

Un contenido elevado en ácidos grasos libres facilitará la conversión del aceite a biodiésel, por el contrario, un alto contenido en materia insaponificable y glicéridos dificultará la transformación. A la vista de los resultados experimentales (Tabla 18), el contenido en glicéridos e insaponificables de los aceites extraídos con CO₂ supercrítico es sensiblemente menor que el detectado en los aceites extraídos con disolventes orgánicos. Por tanto, se espera que los aceites de extracción supercrítica con CO₂ tengan un mayor rendimiento en biodiésel tras la transesterificación.

Por último cabe destacar que el contenido en materia insaponificable aumenta notablemente con el tiempo de extracción. Si se tienen en cuenta los resultados del rendimiento de extracción comentados anteriormente, se puede concluir que un incremento del tiempo de extracción por encima de 2,5 horas no solo no aumenta la cantidad de aceite extraído, sino que además empeora la calidad del mismo.

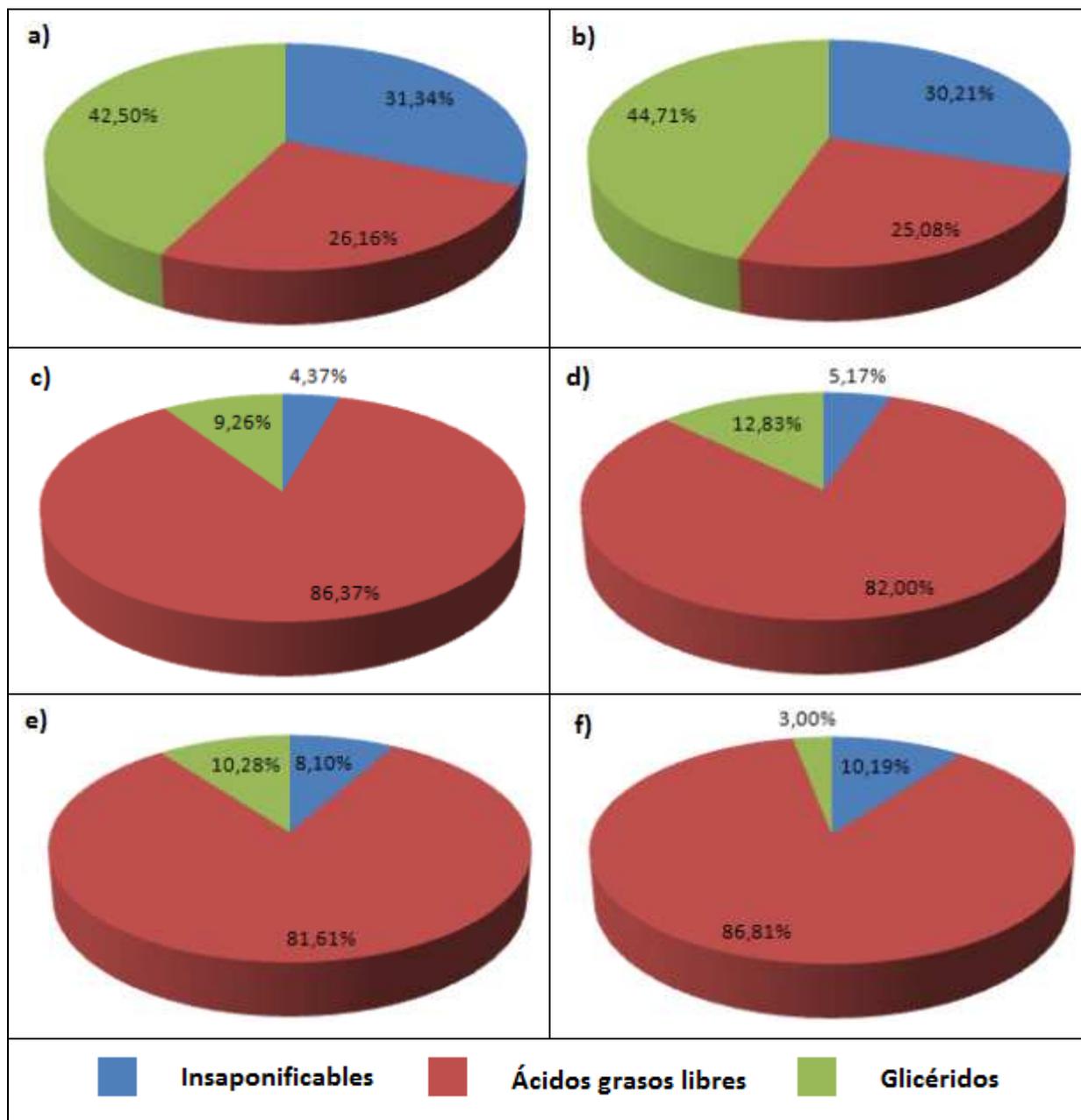


Gráfico 10. Porcentaje de materia insaponificable, ácidos grasos libres y glicéridos de los aceites obtenidos en la extracción con: a) n-Hexano; b) Dietiléter; c) 2 h CO₂ supercrítico; d) 2,5 h CO₂ supercrítico; e) 3h CO₂ supercrítico; f) 4h CO₂ supercrítico.

5.2.5. Conversión a biodiésel del aceite obtenido

El aceite obtenido fue transformado en biodiésel mediante la reacción de transesterificación cuyo procedimiento experimental correspondiente ha sido detallado anteriormente.

Tabla 19. Rendimiento en biodiésel de los aceites en función del catalizador empleado

	Zr-SBA-15	ARS-SBA-15
Aceite DEE	52,7%	31,3%
Aceite Hx	64,3%	54,1%
Aceite CO ₂ SC	96,9%	93,9%

A la vista de los resultados experimentales (Tabla 19), se obtiene un mayor rendimiento en biodiésel al utilizar como materia prima el aceite obtenido mediante extracción supercrítica con CO₂. Además se aprecia un mayor rendimiento si se utiliza el catalizador funcionalizado con Zirconio. Los rendimientos obtenidos coinciden con lo esperado teóricamente, ya que el aceite obtenido por extracción supercrítica tiene un contenido elevado en ácidos grasos libres y una baja cantidad de materia insaponificable y glicéridos.

En conclusión, si se tienen en cuenta las especificaciones técnicas del biodiesel vigentes en Europa, norma EN 14214 (Tabla 20), se requiere que el biodiesel contenga un porcentaje superior al 96,5% en FAME para poder ser comercializado. Por tanto se puede afirmar que las fracciones lipídicas de posos de café extraídas con CO₂ supercrítico y sometidas a reacción de transesterificación utilizando como catalizador SBA-15 funcionalizado con Zirconio dan lugar a la formación de un biodiesel con un 96,9% en FAME, que en base a este parámetro sería comercializable.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) La extracción con CO₂ supercrítico utilizando como materia prima posos de café es un proceso respetuoso con el medio ambiente que da como producto un aceite sólido, el cual, a diferencia de los aceites de extracción con disolventes orgánicos, no requiere procesos de purificación, ya que el disolvente se separa al disminuir la presión.
- 2) Desde el punto de vista teórico, es posible mejorar el aprovechamiento del CO₂ y de la energía consumida, estableciendo un compromiso entre estos parámetros y la calidad de la extracción.
- 3) Aunque el rendimiento de extracción es mayor si se emplean disolventes orgánicos, la extracción con CO₂ supercrítico proporciona aceites con mejores propiedades desde el punto de vista cualitativo.
- 4) La caracterización del aceite obtenido tras la extracción con CO₂ supercrítico indica un valor elevado del índice de acidez, lo cual supone la presencia de un elevado contenido en ácidos grasos libres. Además cabe destacar el bajo contenido en materia insaponificable y glicéridos, componentes que dificultan el proceso de transesterificación.
- 5) Los aceites extraídos con CO₂ supercrítico presentan una mayor cantidad de ácidos grasos saturados si se comparan con los detectados en aceites obtenidos mediante extracción con disolventes orgánicos.
- 6) Si se someten a la reacción de transesterificación los aceites obtenidos por extracción convencional dan lugar a la obtención de rendimientos que varían entre el 31,3% y el 64,3%, frente a los rendimientos obtenidos con los aceites de extracción supercrítica con CO₂ que se encuentran entre un 93,9% y un 96,9%. Se comprueba, por consiguiente, que se obtienen los resultados esperados en base a los datos obtenidos en los ensayos de caracterización.
- 7) Puesto que la normativa vigente exige que el contenido en FAME del biodiésel supere el 96,5% para poder ser comercializado; en base a este parámetro se puede concluir que el aceite de posos de café extraído con CO₂ supercrítico tras someterse a la reacción de transesterificación con un catalizador adecuado, da lugar a un biodiésel comercializable; a diferencia del biodiésel obtenido a partir de los aceites de extracción convencional, el cual no cumple este requisito.

Teniendo en cuenta las conclusiones alcanzadas en este trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones:

- 1) Será interesante variar las condiciones de presión, temperatura y caudal de disolvente; así como el uso de diferentes codisolventes con el fin de optimizar la extracción con CO₂ supercrítico.
- 2) Debido a que desde el punto de vista teórico es posible optimizar el aprovechamiento energético y del CO₂, se recomienda investigar las condiciones experimentales que optimicen el consumo energético y de CO₂, obteniéndose el máximo rendimiento de extracción posible.
- 3) La afinidad del CO₂ supercrítico como disolvente por los ácidos grasos libres hace interesante el uso de este sistema de extracción con el objetivo de eliminar estos componentes de otras materias primas en las cuales los FFA sean compuestos indeseados, o bien con el fin de recuperarlos para otros procesos.

BIBLIOGRAFÍA

- Alimarket.es. “Buenos tiempos para el café, el mercado crece un 6,5%” (2008) Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.alimarket.es/noticia/mR222036/>
- Atadashi, I.M.; Arousa, M.K. y Abdul Aziz, A. “Biodiesel separation and purification: A review”, *Renewable Energy*. N° 36 (2011) p. 437-443.
- BioDieselSpain.com. “Norma Biodiesel EN 14214”, (2006). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: http://www.biodieselspain.com/articulos/norma_en_14214.pdf
- BioDieselSpain.com. “Plantas de Biocarburantes, Biodiesel y Etanol” (2011). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: http://www.biodieselspain.com/plantas_listado.php
- Bournay, L.; Casanave, L.; Delfort, B., Hillion, G. y Chodorge, J.A. “New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants”, *Catalysis Today*. N° 106 (2005), p. 190–192
- Brunner, Gerd, “Supercritical fluids: technology and application to food processing”, *Journal of Food Engineering*. N° 67 (2005) p. 21–33
- Canacki, M y van Gerpen J. “Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids”, *Trans ASAE*. N°44(2001) p.1429-1436
- Canacki, M. “The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks”, *Bioresource Technology*. N°98 (2007) p.183-190.
- Canoira, L; Rodríguez-Gamero, M; Querol, E; Alcántara, R; Lapuerta, M; Oliva, F. “Biodiesel from low-grade animal fat: production process assessment and biodiesel properties characterization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. N°47 (2008) p. 7997-8004.
- Chemistry Innovation. “Supercritical Fluids” (2007). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.chemistryinnovation.co.uk/roadmap/sustainable/roadmap.asp?previd=94&id=86>

- Couto, Ricardo M.; Fernandes, J.; Gomes da Silva, M.D.R.; Simões, P.C. “Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds”, *The Journal of Supercritical Fluids*. N°51(2009) p. 159-166.
- De Azevedo, A.B.A.; Kieckbush, T.G.; Tashima, A.K.; Mohamed, R.S.; Mazzafera, P.; Vieira de Melo, S.A.B. “Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*. N° 44 (2008) p. 186–192
- Demirbas, Ayhan. “Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review”, *Applied Energy*. N° 86, Suplemento 1, “Bio-fuels in Asia” (2009) p. S108–S117
- Demirbas, Ayhan. “Competitive liquid biofuels from biomass”, *Applied Energy*. N° 88 (2011) p. 17–28.
- España. Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre. *Boletín Oficial del Estado*, 4 de septiembre de 2010 núm.215 p. 76436.
- España. Real Decreto 459/2011, de 1 de abril. *Boletín Oficial del Estado*, 2 de abril de 2011 núm.79 p. 34312.
- Espinosa da Cunha, M.; Canielas Krause, L.; Aranda Moraes, M. S.; Schmitt Faccini, C.; Assis Jaques, R.; Rodrigues Almeida, S.; Alves Rodrigues, M. R.; Bastos Caramão, E. “Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale”, *Fuel Process Technology*. N°90 (2009) p. 570-575.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), “Perspectivas a plazo medio de los productos básicos agrícolas; Proyecciones al año 2010” (2004). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s0v.htm>
- Fernández, Diego P. y Fernández Prini, Roberto, “Fluidos Supercríticos”, *Ciencia hoy* Vol. 8 - N°43 (1997). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: (<http://www.cienciahoy.org.ar/hoy43/fluid1.htm>)
- Haas, M. J. “Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock”, *Fuel Process Thecnology*. N56 (2005) p. 1087-1096.

- IDAE (Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía). “Manuales de energías renovables 7: Biocarburantes en el transporte 2ª edición corregida”, (2008). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.idae.es/index.php/mod.publicaciones/mem.buscar/re/menu.73>
- INE (Instituto Nacional de Estadística). (2011) Consulta estadística disponible a fecha de realización del proyecto en: <http://www.ine.es/jaxi/tabla.do?per=12&type=db&divi=EIE&idtab=14&L=0#nogo>
- Lin, C. Y; Li, R. J. “Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish”, *Fuel Process Technology*. N° 90 (2009), p. 130-136.
- Lim, C.S; Manan, Z.A. y Sarmidi, M.R.; “Simulation Modeling of the Phase Behavior of Palm Oil–Supercritical Carbon Dioxide”, *Journal of the American Oil Chemists’ Society* N° 80 (2003), p. 1147-1156.
- Ma, F; Crellents, L. D; Hanna, M. A. “Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beed tallow”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. N°37 (1998), p. 3768-3771.
- Ma, F y Hanna, M. A. “Biodiesel production: a review”, *Bioresource Technology*. N° 70 (1999), p.1-15.
- Martínez, Rubén. “Producción de Biodiesel a partir de residuos de café”, *Trabajo de Fin de Master*, dirigido por Luis Fernando Bautista Santa Cruz y Gabriel Morales Sánchez, Universidad Rey Juan Carlos (2010).
- Marundala, V. F.; Anitescu, G; Tavlarides, L. L. “Investigations of supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks”. *Journal of Supercritical Fluids*. N°54 (2010), p. 53-60.
- Miliarium Aureum, S.L. “Monografías de Ingeniería Civil, Construcción y Medio Ambiente. Biocarburantes. Biodiesel” (2007). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.miliarium.com/monografias/Welcome.asp>

- Mondala, A; Liang, K; Toghiani, H; Hernández, R; French, T. “Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges”, *Bioresource Technology*, N°100 (2009), p. 1203-1210.
- National Biodiesel Board (NBB). “Specification for biodiesel (B100) – ASTM 6751-11a” Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.biodiesel.org/>
- Patel, Rajesh N.; Bandyopadhyay, Santanu; Ganesh Anuradda, “A simple model for super critical fluid extraction of bio oils from biomass”, *Energy Conversion and Management*, N° 52 (2011) p. 652–657.
- PID, Eng & Tech.,. “Planta piloto para extracción con fluidos supercríticos” (2003)
- Risco, Carolina. “Producción de Biodiesel a partir de residuos de café”, *Trabajo de Fin de Carrera*, dirigido por Luis Fernando Bautista Santa Cruz y Gabriel Morales Sánchez, Universidad Rey Juan Carlos (2010).
- Rincón, Jesusa; Camarillo, Rafael; Rodríguez, Luis y Ancillo, Virginia, “Fractionation of Used Frying Oil by Supercritical CO₂ and Cosolvents”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, N° 49 (2010) p.2410 – 2418.
- Tyson, K. S.; Bozell, J; Wallace, R; Petersen, E; Moens, L. “Biomass oil analysis: Research needs and recommendations”, Renewable Energy Laboratory (2004), NREL/TP-510-34796.
- Velasco, Reinaldo J.; Villada, Héctor S. y Carrera, Jorge E., “Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria”, *Información tecnológica* Vol 18(1) (2007) p. 53-65. Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.scielo.cl/pdf/infotec/v18n1/art09.pdf>
- Veljkovic, V; Lakicevic, S; Stamenkovic, O; Todorovic, Z; Lazic, M. “Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids”, *Fuel Process Technology*, N°85 (2006) p.2671-2675.

- Wearcheck Ibérica. “Boletín mensual sobre lubricación y mantenimiento” (2004), N°7. Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: http://www.wearcheckiberica.es/boletinMensual/PDFs/ESPECIFICACIONES_DEL_GASOL_EO_Y_BIODIESEL.pdf
- Wiltsee G, “Urban waste grease resource assessment”, *National Renewable Energy Laboratory* (1998). Disponible para su consulta a fecha de realización del proyecto en: <http://www.epa.gov/region9/waste/biodiesel/docs/NRELwaste-grease-assessment.pdf>

APÉNDICE

Estándares del biodiésel según la norma EN 14214

Tabla 20. Estándares del biodiésel según EN 14214 (BioDieselSpain.com, 2006).

Propiedad	Norma de ensayo	Límites	Unidades
Contenido en ester	prEN14103	96,5 mínimo	%(m/m)
Densidad a 15 °C	EN ISO 3675	860-900	kg/m ³
Viscosidad a 40°C	EN ISO 3104	3,50-5,00	mm ² /s
Punto de inflamación	ISO 3679	120 mínimo	°C
Contenido en azufre	prEN20846	10 máximo	mg/kg
Residuo carbonoso	EN ISO 5165	0,30 máximo	%(m/m)
Número de Cetano	EN ISO 10370	51 mínimo	
Contenido en cenizas de sulfatos	ISO 3987	0,02 máximo	%(m/m)
Contenido en agua	EN ISO 12937	500 máximo	mg/kg
Contaminación total	EN 12662	24 máximo	mg/kg
Corrosión en lámina de cobre	EN ISO 2160	Clase 1	
Estabilidad a la oxidación	prEN 14112	6,0 mínimo	horas
Índice de acidez	prEN 14104	0,50 máximo	mg KOH/g
Índice de yodo	prEN 14111	120 máximo	g I /100g
Metiléster linoleico	prEN 14103	12.0 máximo	%(m/m)
Metiléster poliinsaturados		1 máximo	
Contenido en metanol	prEN 14110	0,20 máximo	%(m/m)
Contenido en monoglicéridos	prEN 14105	0,80 máximo	%(m/m)
Contenido en diglicéridos	prEN 14105	0,20 máximo	%(m/m)
Contenido en triglicéridos	prEN 14105	0,20 máximo	%(m/m)
Glicerina libre	prEN 14105	0,02 máximo	%(m/m)
Glicerina total	prEN 14105	0,25 máximo	%(m/m)
Metales grupo I (Na+K)	prEN 14108/14109	5,0 máximo	mg/kg
Metales grupo II (Ca+Mg)	prEN 14538	5,0 máximo	mg/kg
Contenido en fósforo	prEN 14107	10,0 máximo	mg/kg
POFF	En116	Según época y país	°C

Estándares del biodiésel según la norma ASTM D651

Tabla 21. Estándares del biodiésel puro B100 según ASTM D6751 (National Biodiesel Board).

Propiedad	Método ASTM	Límites	Unidades
Calcio y Magnesio combinados	EN 14538	5 máximo	ppm (µg/g)
Punto de inflamación (crisol cerrado)	D93	93 mínimo	°C
Contenido en metanol	EN14110	0,2 máximo	%masa
Punto de inflamación	D93	130 mínimo	°C
Agua y Sedimentos	D2709	0,05 máximo	%volumen
Viscosidad cinemática, 40°C	D445	1,9-4,1	mm ² /seg
Contenido en cenizas	D482	0,01 máximo	%masa
Azufre Grado S15	D5453	0,0015(15) max	%masa(ppm)
Azufre Grado S500	D5453	0,05(500) max	%masa(ppm)
Corrosión de tira de cobre	D130	No.3 max	
Cetano	D613	40 mínimo	
Punto de niebla	D2500	Informar	°C
Residuo de Carbono muestra 100%	D4530	0,05 máximo	%masa
Índice de acidez	D664	0,3 máximo	Mg KOH/g
Glicerina libre	D6584	0,020 max	%masa
Glicerina total	D6584	0,240 max	%masa
Contenido en fósforo	D4951	0,001 max	%masa
Destilación T90, AET	D86	343 max	°C
Sodio/Potasio combinado	EN 14538	5 máximo	ppm (µg/g)
Estabilidad a la oxidación	En 15751	3 mínimo	horas
Filtración húmeda en frío	Anexo de D6751	360 máximo	segundos
Para temperaturas menores a -12 °C	Anexo de D6751	200 máximo	segundos