



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN
INNOVACIÓN Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA**

CENTRO DE POSTGRADOS

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL
TÍTULO DE MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN
AMBIENTAL**

**TEMA: “EVALUACIÓN DEL ACEITE DE LUPINO ANDINO
(*Lupinus mutabilis*, L.) COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA
PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL”**

AUTOR: ZAMORA-BURBANO ÁNGEL MARÍA

DIRECTOR: PIÑEIRO MENDOZA JOSÉ LUIS

SANGOLQUÍ, ECUADOR

2015



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN INNOVACIÓN
Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA
CENTRO DE POSGRADOS
MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL¹**

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“EVALUACIÓN DEL ACEITE DE LUPINO ANDINO (*Lupinus mutabilis*, L.) COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL”** realizado por el señor ANGEL MARIA ZAMORA-BURBANO, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar al señor ÁNGEL MARÍA ZAMORA-BURBANO para que lo sustente públicamente.

Sangolquí, 27 de noviembre del 2015

A handwritten signature in blue ink, which appears to read 'Jose Luis Piñeiros Mendoza', is written over a horizontal dashed line.

JOSE LUIS PIÑEIRO MENDOZA

DIRECTOR



**VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN INNOVACIÓN
Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA**

CENTRO DE POSGRADOS

MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, ÁNGEL MARIA ZAMORA-BURBANO, con cédula de ciudadanía N°12964492 expedida en Pasto, Nariño, Colombia, declaro que este trabajo de titulación "EVALUACIÓN DEL ACEITE DE LUPINO ANDINO (*Lupinus mutabilis*, L.) COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL" ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Sangolquí, 27 de noviembre del 2015

ÁNGEL MARIA ZAMORA-BURBANO

C.C. No. 12964492 expedida en Pasto



VICERRECTORADO DE INVESTIGACIÓN INNOVACIÓN
Y TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA
CENTRO DE POSGRADOS
MAGISTER EN SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL

AUTORIZACIÓN

Yo, ÁNGEL MARIA ZAMORA-BURBANO, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación “EVALUACIÓN DEL ACEITE DE LUPINO ANDINO (*Lupinus mutabilis*, L.) COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL” cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Sangolquí, 27 de noviembre del 2015

ÁNGEL MARÍA ZAMORA-BURBANO

C.C. No. 12964492 expedida en Pasto Colombia

DEDICATORIA

A mi Madre Julia Ascensión (q.e.p.d.).

A mis hijas: Sara Isabel y María Antonia.

A mis Hermanas y Hermano.

A mis Sobrinas y Sobrinos.

Al Pueblo Latinoamericano.

A la vida y vigencia de la utopía.

AGRADECIMIENTOS

*Expreso mis más sinceros sentimientos de gratitud a quienes colaboraron para la realización y culminación de mis estudios en Maestría
Sistemas de Gestión Ambiental.*

*A los Profesores y Coordinadores de la Maestría de la
Universidad de las Fuerzas Armadas del Ecuador, ESPE.*

A José Luis Piñeiros Mendoza, Ingeniero PHD.

A Eduar Humberto Ortega David, Ingeniero PHD.

A David Eduardo Arturo Perdomo, Químico.

A Sandra Rebeca Echeverry Potosí, Ingeniera Agroindustrial.

A Iván Marcelo Pantoja Buchely, Amigo y Profesor.

A Juan Pablo burgos Vicuña, Amigo y Profesor.

A mi vecino y amigo país Ecuador.

A mi país Colombia.

Autor

INDICE

	Pág.
CAPITULO 1	18
INTRODUCCIÓN.....	18
CAPITULO 2	23
1. TÍTULO.....	23
1.1 Objetivos.....	23
1.1.1 Objetivo general.....	23
1.1.1 Objetivos específicos.....	23
CAPITULO 3	24
2. REVISIÓN DE LITERATURA.....	24
2.1 Biodiversidad y bioprospección.....	24
2.2 La biomasa como fuente de energía.....	26
2.3 Biomasa para la producción de Aceite.....	29
2.3.2 Fuentes de aceite en el Hemisferio Americano.....	32
2.3.3 Lípidos.....	37
2.3.3.1 Clasificación de los lípidos.....	38
2.3.3.2 Grasas y aceites.....	38
2.3.3.3 Ácidos grasos.....	38
2.3.3.4 Calidad para aceite: materia prima y lubricante.....	40
2.3.3.5 Aceite vegetal carburante.....	42
2.4 El Lupino como fuente de energía.....	43
2.4.1 Aspectos generales del Lupino.....	43
2.4.2 Aceite de lupino.....	45
2.5 Aspectos técnicos de biodiesel.....	47
2.5.1 Proceso de fabricación de biodiesel.....	48

2.5.2 Transesterificación	48
2.5.2.1 Reactivos	49
2.5.2.2 Condiciones	50
2.5.2.2.1 Relación molar	50
2.5.2.2.2 Concentración de catalizador	51
2.5.2.2.3 Temperatura	51
2.5.2.2.4 Agitación.....	52
2.5.2.3 Especificaciones para biocombustibles	52
2.5.2.3.1 Humedad, H	56
2.5.2.3.2 Índice de saponificación, ÍS	57
2.5.2.3.3 Índice de yodo, ÍY	57
2.5.2.3.4 Índice de acidez, ÍA	58
2.5.2.3.5 Número de cetano, NC.....	58
2.5.2.3.6 Viscosidad, η	60
2.5.2.3.7 Densidad, δ	61
2.5.2.3.8 Poder calorífico, PC	62
2.5.2.3.9 Rendimiento	62
2.5.2.3.10 Cromatografía de gases-FID, Contenido de ésteres mínimo, peso molecular	63
2.5.2.3.11 Cenizas sulfatadas máximas y residuo de carbono	64
2.5.2.3.12 Índice de refracción.....	64
2.5.3 Residuo del proceso de transesterificación: glicerina	65
2.5.4 Biodiesel y medio ambiente	66
2.5.5 Gestión ambiental.....	67
2.5.6 Aspectos normativos	68
2.5.7 Sistema energético actual y futuro	69

CAPITULO 4	71
3. MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS, EQUIPOS, CONDICIONES Y METODOLOGÍA ANALÍTICA Y EXPERIMENTAL	71
3.1 Materias Primas	71
3.2 Reactivos.....	71
3.3 Equipos	71
3.4 Condiciones	72
3.5 Metodología analítica y experimental.....	73
3.5.1 Materia prima	73
3.5.1.1 Humedad, H.....	73
3.5.1.2 Molienda.....	74
3.5.1.3 Extracción de aceite.....	74
3.5.2 Caracterización del aceite de Lupino	75
3.5.2.1 Humedad, H.....	75
3.5.2.2 Índice de saponificación, ÍS	75
3.5.2.3 Índice de yodo, ÍY	76
3.5.2.4 Índice de acidez, ÍA.....	77
3.5.2.5 Índice de refracción, ÍR	77
3.5.2.6 Cromatografía de gases-FID	78
3.5.2.7 Peso molecular, PM.....	78
3.5.2.8 Número de cetano, NC	80
3.5.2.9 Viscosidad Cinemática, η	80
3.5.2.10 Densidad, δ	81
3.5.2.11 Poder Calorífico, PC.....	82
3.5.3 Diseño experimental para producción de biodiesel de Lupino	82
3.5.4 Caracterización del biodiesel de Lupino	84

3.5.4.1 Humedad, H.....	84
3.5.4.2 Índice de yodo, ÍY	85
3.5.4.3 Índice de acidez, ÍA.....	85
3.5.4.4 Índice de refracción.....	85
3.5.4.5 Cromatografía de gases, CG.....	85
3.5.4.6 Número de cetano, NC	86
3.5.4.7 Viscosidad Cinemática, η	86
3.5.4.8 Densidad, δ	87
3.5.4.9 Rendimiento	88
3.5.4.10 Poder Calorífico, PC.....	88
CAPITULO 5	89
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
4.1 Materia prima.....	89
4.2 Caracterización de Aceite de Lupino.....	90
4.3 Cromatografía de Gases-FID, Composición de Ácidos Grasos presentes en Aceite de Lupino.....	93
4.4 Análisis estadístico del diseño experimental para la obtención de biodiesel por transesterificación homogénea básica de aceite de Lupino.	94
4.4.1 Análisis estadístico preliminar de los experimentos de producción de biodiesel de Lupino	95
4.4.2 Análisis estadístico del diseño experimental para los experimentos de producción de biodiesel de Lupino con software STATGRAPHICS Centurion XVI.....	95
4.5 Cromatografía de Gases-FID, composición de metil esteres de ácidos grasos presentes en el biodiesel de Lupino.	98
4.6 Caracterización de biodiesel de Lupino:.....	100

CAPITULO 6	105
5. CONCLUSIONES.....	105
CAPITULO 7	106
6. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	106
BIBLIOGRAFÍA.....	107

LISTA DE CUADROS

		Pág.
Cuadro 1.	Principales países productores de aceite vegetal.....	30
Cuadro 2.	Composición de la oferta mundial de aceite por fuente vegetal	30
Cuadro 3.	Fuentes de aceite vegetal en el mundo	31
Cuadro 4.	Otras fuentes de aceite con origen en la familia Arecaceae.....	31
Cuadro 5.	Fuentes de aceite en el Hemisferio Americano.....	32
Cuadro 6.	Fuentes vegetales, rendimiento de aceite (%) y de cultivo ($t\ ha^{-1}$)	34
Cuadro 7.	Fuentes vegetales y producción de aceite en toneladas. 2007.....	35
Cuadro 8.	Potencial de producción de biomasa agrícola para biodiesel en la VII región de Chile	35
Cuadro 9.	Lupino en grano seco (chocho). Producción por provincias en Ecuador. 1996.....	36
Cuadro 10.	Superficie sembrada de Lupino en Ecuador.....	37
Cuadro 11.	Propiedades de cuatro aceites de especies vegetales.....	40
Cuadro 12.	Consolidado de propiedades para aceite vegetal.....	41
Cuadro 13.	Propiedades físicas y químicas de biodiesel (metil ésteres de ácidos grasos) de tres especies vegetales y de petrodiesel corriente	42
Cuadro 14.	Peso medio y rendimiento de grano	45
Cuadro 15.	Contenido de aceite en semillas de Lupino.....	45
Cuadro 16.	Composición de ácidos grasos de aceite de Lupino.....	46
Cuadro 17.	Armonización de Especificaciones, propiedades, unidades, límites y métodos para Biodiesel	53
Cuadro 18.	Propiedades, unidades, límites, especificaciones y métodos para Biodiesel de Lupino.....	55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del aceite de palma, glicerina cruda y subproductos de la producción de biodiesel.....	65
Tabla 2. Composición mineral del aceite de palma, glicerina cruda y subproductos de la producción del biodiesel	66
Tabla 3. Factores y niveles del diseño experimental para producción de biodiesel de Lupino	83
Tabla 4. Propiedades de la Semilla y Harina de Lupino.....	89
Tabla 5. Comparativa de contenido de aceite en Soya y Lupino.....	89
Tabla 6. Caracterización de Aceite de Lupino: propiedades físicas y químicas.....	90
Tabla 7. Propiedades físicas y químicas de aceites vegetales de Lupino, palma, piñón, higuera y soya.....	92
Tabla 8. Composición de ácidos grasos de Aceite de Lupino, GC-FID, n=4.....	93
Tabla 9. Relación de factores: Relación molar y porcentaje de catalizador	94
Tabla 10. Biodiesel obtenido en cada tratamiento.....	95
Tabla 11. Efectos estimados para producción de biodiesel de Lupino, Prod BD Lupino.....	96
Tabla 12. Análisis de Varianza para producción de biodiesel Lupino	96
Tabla 13. Coeficiente de regresión para producción de biodiesel Lupino.....	97
Tabla 14. Optimizar superficie de respuesta, producción de biodiesel de Lupino	97
Tabla 15. Composición de biodiesel de Lupino, GC-FID, n=2.....	99
Tabla 16. Caracterización de biodiesel de Lupino: propiedades físicas y químicas, unidades, límites, especificaciones y métodos	100

Tabla 17. Propiedades físicas combustibles de biodiesel de cuatro especies vegetales y petrodiesel corriente.....	103
Tabla 18. Propiedades físicas combustibles de aceite y biodiesel de Lupino.....	104

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Así es como el sistema de energía eléctrica se miró en el año 2000	69
Figura 2. Así es como el sistema eléctrico se verá en el año 2020	70
Figura 3. Cromatograma de muestra de aceite de Lupino. Análisis GC-FID	94
Figura 4. Interacción de los factores relacionado con la producción de biodiesel de Lupino.....	98
Figura 5. Cromatograma muestra de biodiesel de Lupino. Análisis GC-FID.....	99

RESUMEN

Entre la biodiversidad andina se destaca la especie *Lupinus mutabilis*, L., por atribuírsele funciones sinérgicas entre ecosistemas. El Lupino estudiado posee 21.59% de aceite e identificado un contenido de ésteres de 97.90% con cromatografía de gases (FID), perfil lipídico en el que sobresale el 43.60% de oleico y 32.80% de linoleico. El aceite se caracterizó en: Humedad 14.67%, Índices de Saponificación 32.40 mg de KOH/g, Yodo 85.82 g de I₂/100 g, Acidez 16.23 mg de KOH/g, Refracción 1.472, Peso molecular 872.86 g/mol, Viscosidad cinemática 1.30 mm²/s, Densidad 866.7 kg/m, Poder calorífico 38.65 KJ/kg, Residuo al carbón 85.55%, y Cenizas 0.06%. El análisis estadístico arroja una combinación óptima de las variables relación molar de 3.87 y porcentaje de catalizador de 0.75 para un valor de producción de 10.99 g y rendimiento de 87.92%. La transesterificación se evidencia en el número de cetano, para aceite 55.86 y para biodiesel 60.21, incremento por encima de la especificación y métodos ASTM D 613 de 47.00 y EN ISO 5156 de 51.00. Y superior al número de cetano del petrodiesel de 50.00. Además, junto con el poder calorífico y la viscosidad cinemática ligeramente superiores a los del aceite de origen, hay perspectivas energéticas en LUPINO. El biodiesel de Lupino se caracterizó física y químicamente: Humedad 22.92%, Índices de Saponificación 47.93 mg de KOH/g, Yodo 85.42 g de I₂/100 g, Acidez 0.79 mg de KOH/g, Refracción 1.454, Peso molecular 874.23 g/mol, Viscosidad cinemática 1.42 mm²/s, Densidad 856.0 kg/m³, y Poder calorífico 38.84 KJ/kg.

Palabras clave

LUPINO

ACEITE

TRANSESTERIFICACIÓN

BIODIESEL

CETANO

ABSTRACT

Among Andean biodiversity it is remarkable the *Lupinus mutabilis* L. sp., has been attributed synergistic functions in various ecosystems. The studied Lupino has 21.59% of oils, it was determined a 97.90% of esters with gas chromatography (FID), lipidic profile as follows: 43.60% of oleic and 32.80% of linoleic. The oil presented: Humidity 14.67%, Saponification indexes 32.40 mg of KOH/g, Iodine 85.82 g of I₂/100 g, Acidity 16.23 mg of KOH/g, Refraction 1.472, Molecular weight 872.86 g/mol, Cinematic viscosity 1.30 mm²/s, Density 866.7 kg/m³, Heat capacity 38.65 KJ/kg, Carbon residue 85.55%, and Ashes 0.06%. The statistical analysis shows an optimal combination of variables molar ratio of 3.87 and 0.75 of catalyst percentage for a production value of 10.99 g and yield of 87.92%. The transesterification shows its effects in the cetane number. Oil is 55.86 and biodiesel is 60.21, increase is located over the established in the ASTM D 613 of 47 and EN ISO 5156 of 51. And higher cetane number of petrodiesel 50. Moreover the reported values of heat capacity and cinematic viscosity slightly higher than the original oil represent an energetic advantage for Lupino. The Lupino biodiesel has the following physic and chemical characteristics: humidity 22.92%, saponification indexes 47.93 mg of KOH/g, iodine 85.42 g of I₂/100 g, acidity 0.79 mg of KOH/g, refraction 1.454, molecular weight 874.23 g/mol, cinematic viscosity 1.42 mm²/s, density 856.0 kg/m³, and heat capacity 38.84 KJ/kg.

Keywords:

LUPINE

OIL

TRANSESTERIFICATION

BIODIESEL

CETANE

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

La creciente demanda mundial de energía no renovable está concentrada en el petróleo con evidencias de escasez anunciada, con costos en permanente revalorización, con fluctuaciones exageradas del precio del barril y la, en alza, emisión de gases contaminantes derivados de su utilización; han conducido a reconocer la necesidad de diversificar la matriz energética en tanto fuentes no convencionales o no explotadas. Lo anterior explica la formulación, gestión y articulación de políticas globales y locales que rinden incentivos para la producción y utilización de los biocombustibles (Morin, 2011) (Gabay, 2009) (Hambraeus, 2009) (Lizarazu & Aliaga Lordeman, 2013) (Garcia S., Alfaro L., & Ruiz O., 2012) (Plieninger & Bens, 2008).

Para la FAO todo combustible producido a partir del uso directo o indirecto de la biomasa constituye un biocombustible y estos son portadores que almacenan energía derivada de la biomasa. Así pues, los aceites de origen vegetal han sido utilizados como combustibles y lubricantes desde la antigüedad. Y, hoy por hoy, con propósito de mejorar la viscosidad y la lubricidad, estos se someten a transesterificación homogénea básica para producir biodiesel, metil ésteres de ácidos grasos (FAO, 2008) (Krahl, J.; Munack, A.; Bahadir, M.; Schumacher, L.; Elser, N., 1996).

Por otro lado, es importante señalar que la mera sustitución de combustibles fósiles por biodiesel u otro biocombustible no es suficiente para solucionar la problemática, se requiere garantizar la sostenibilidad y esta no puede asegurarse sin un incremento exponencial en el ahorro y la eficiencia energética. Para ello, es importante retomar prácticas y conocimientos desde la endocultura, ya que los conocimientos autóctonos sobre el aprovechamiento y consumo sostenibles de los componentes ecológicos han demostrado ser más eficaces y eficientes (FAO, 2008) (Hambraeus, 2009) (Chamorro, 2001) (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002).

Por lo tanto, y acorde con la Política Nacional de Biodiversidad de Colombia, es imperativa la investigación y conocimiento de los recursos biológicos alternativos para la implementación de la producción y potenciación del uso de biodiesel en términos de

conservación y uso sostenible. Y se selecciona el biodiesel, porque cumple los parámetros señalados en tanto permite que se establezca un ciclo cerrado de carbono garantizando una sostenibilidad ambiental (Delgado, y otros, 2007) (Ferreira da Silva & Stella de Freitas, 2008).

Dentro de la estrategia antes mencionada, las especies vegetales que mediante un proceso de conocimiento riguroso que permita su conservación y su uso se constituyen como recursos de interés en los estudios de bioprospección de oleaginosas promisorias. Para ello se debe partir de la evaluación del rendimiento, su caracterización fisicoquímica, su análisis y caracterización del perfil lipídico del aceite; y, de la evaluación del rendimiento, en tanto materia prima para la obtención del biodiesel en diversas condiciones y de la evaluación del biodiesel obtenido según normas estandarizadas internacionalmente (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002).

En este marco de oportunidad, se encuentra a los *Lupinus* una planta promisoriosa de la familia Leguminosae-Fabaceae con diversas especies con presencia en todos los continentes: *L. albus* (Lupino blanco), *L. luteus* (altramuz amarillo), *L. angustifolius* (Lupino azul) entre otros. Y en particular el *Lupinus mutabilis* L. (chocho, tarwi) que se constituye en la base de este estudio (Plan de manejo del corredor andino amazónico páramo de bordoncillo - cerro de patascoy, la cocha, como ecorregión estratégica para los departamentos de Nariño y Putumayo, 2002).

La selección del *Lupinus mutabilis* L. se sustenta por estar presente en el registro de la flora reportada en el corredor andino-amazónico (paramo de bordoncillo-cerro patascoy-la cocha) ecorregión estratégica para los departamentos de Nariño y Putumayo en el suroccidente de Colombia y frontera con el Ecuador; y por presentar un elevado número de variedades domesticadas, MacBride en 1957 reporta 82 especies afines en los Andes Centrales (Plan de manejo del corredor andino amazónico páramo de bordoncillo - cerro de patascoy, la cocha, como ecorregión estratégica para los departamentos de Nariño y Putumayo, 2002) (MacBride, 1957). Además y no menos importante, por ser una especie presente en la cultura regional asociada a múltiples usos, de entre los cuales se subrayan:

Uso de la planta en fase de floración como abono verde (Tapia, 2000), en tanto que las leguminosas liberan compuestos orgánicos en la rizósfera sustentando una

población muy grande de microorganismos (Cardozo & Freitas, 1992), lo que favorece la relación simbiótica en especial con bacterias nitrificantes, que a su vez incrementa la capacidad de fijar Nitrógeno lo que ofrece un camino simple para mejorar la fertilidad del suelo. Además, el Lupino, por la liberación de aniones orgánicos en las raíces incrementan la disponibilidad de Fosforo. Por tanto se utiliza como regulador de crecimiento en cultivos de maíz, trigo, soya y papa (Mays, 1997) (Schoeneberger, Gross, Cremer, & Elmadfa, 1982) (Meza, 1974) (Tapia, 2000) (Ryan, Delhaize, & Jones, 2001) (Rodriguez Basantes, 2009).

También, permite el control biológico de los hongos en los suelos en razón de su capacidad de producción y almacenamiento de alcaloides y por esta misma causa se constituye en un potencial insecticida natural usado como barrera viva para el control de insectos en sistemas agro-silvo-pastoriles. Así, encontramos prácticas de pequeños agricultores que usan el líquido, subproducto del desamargado de Lupino como garrapaticida en bovinos y camélidos. También en medicina y farmacopea tradicional se usa preparaciones de Lupino como mascarillas dermatológicas (Muzquiz, Burbano, Cuadrado, & De La Cuadra, 1993) (Bermúdez-Torres, Herrera, Brito, Wink, & Legal, 2009) (Tapia, 2000) (Rodriguez Basantes, 2009).

Los Lupinos son plantas con cualidades que las hacen de interés para la industria alimentaria en tanto se constituyen en fuente de riqueza proteínica y nutricional. En ganadería es un forraje verde. En atención al objeto de estudio del lupino como materia prima para la obtención de biodiesel, se destaca que presentan un 16% de ácidos grasos en grano seco, que en harina asciende al 23% (Blasco-Lamenca, Muzquiz, Aser, Guillén, & Marín, 1978) (Ortega-David, Rodríguez, Arturo, & Zamora-Burbano, 2010) (Ortega-David E. H., 2012) (Jiménez-Martínez, y otros, 2001) (Tapia, 2000).

Desde el punto de vista agronómico el lupino es un cultivo que presenta buena rusticidad, se adapta con facilidad, presenta bajos requerimientos de fertilizantes para el establecimiento del cultivo. El rendimiento en parcelas campesinas se estima entre 300 y 600 kg ha⁻¹, alcanzando en parcelas en condiciones adecuadas unos 3500 kg ha⁻¹ y logrando un rendimiento de 7000 kg ha⁻¹ en cultivos de parcelas experimentales mejoradas. Por otra parte, comercialmente, el precio del chocho en los mercados regionales se ha mantenido estable con ligero incremento en los últimos años (Tapia, 2000) (Observación directa, 2014)

En resumen, se puede afirmar que el Lupino como materia prima para biodiesel es promisorio por sus características y atributos y especialmente por su alta sinergia ambiental y posibilidades de desarrollo sustentable, sostenible y agro social.

Para entrar a caracterizar el *Lupinus mutabilis* como posible fuente de aceites para la producción de biodiesel se parte del estudio de Navas y otros, 1996, citado por Ortega-David, 2012, referencia la presencia de aceites en varios eco tipos de lupinos y asevera que estos aceites presentan buenas características, y otros datos reportados que informan en el análisis proximal que se encuentra en la ficha técnica de venta de Lupino en el INIAP. En la revisión realizada no se encontraron otros registros sobre el aceite de Lupino y tampoco se encontraron estudios sobre su caracterización como fuente para la obtención de biodiesel, ni rendimientos, ni condiciones de la transesterificación básica de dichos aceites; tampoco se encontró reportes de la caracterización del biodiesel a partir de aceite de lupino (Ortega-David E. H., 2012).

En consecuencia, en el presente trabajo se responde a la pregunta:

“¿El biodiesel obtenido a partir del aceite de Lupino cumple con las condiciones de calidad estandarizadas internacionalmente?”

Para dar respuesta a esta incógnita, se parte de determinar el potencial del Lupino como materia prima para la obtención de biodiesel, para ello se obtuvo a través de extracción orgánica etérea, se cuantificó y se caracterizó fisicoquímicamente el aceite de Lupino como combustible estableciendo el contenido de ésteres y el perfil lipídico a través de cromatografía de gases-FID; encontrándose que el aceite obtenido representa un 21,59% de la semilla de Lupino en base seca y que a su vez este contiene el 97,90% de ésteres de los cuales en el perfil lipídico sobresalen el ácido oleico con un 43,60% y el ácido linoleico con un 32,80%.

Después de la caracterización del aceite crudo de Lupino se procedió a su transesterificación homogénea básica para ello y atendiendo a las recomendaciones de varios autores se tomaron como parámetros variables la cantidad de catalizador y la relación molar, se probaron varias combinaciones sugeridas y se realizaron las pruebas por triplicado, los resultados de estos diseños experimentales se procesaron estadísticamente logrando una modelización mediante la cual se establece que la combinación óptima de valores para las variables controladas es 0,75% de catalizador y

una relación molar de 3,87 que corresponde a una producción de biodiesel de 10,99 g lo que indica un rendimiento del 87,92% del proceso en el laboratorio.

Luego con el biodiesel así obtenido, se procedió a su caracterización fisicoquímica como biocombustible siguiendo la misma metodología utilizada con el aceite crudo y teniendo como referencia la especificación y métodos de ABNT NBR y los métodos oficiales de la AOAC. De los resultados obtenidos se puede destacar que el número de cetano para el biodiesel obtenido es de 60,21 superior al del aceite crudo de Lupino cuyo número de cetano es de 55,86 y este a su vez está por encima de 51 establecido como referencia por la ISO 5156 y de 47 que es el valor señalado en la especificación ASTM D 613. Así pues tanto el aceite de lupino y el biodiesel de él obtenido presentan un número de cetano superior a 50 que corresponde al valor asignado al petrodiesel. Por otra parte, en la norma brasilera no hay un valor mínimo establecido para el número de cetano para el aceite y el biodiesel obtenido del lupino recomendando el registro del valor medido. También se destaca que se encontró que el biodiesel de lupino presenta poder calorífico y viscosidad cinemática ligeramente superior al aceite de origen, reforzando la idea que el proceso de transesterificación homogénea básica corre en beneficio de su utilización con fines energéticos (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009).

Finalmente, este trabajo espera contribuir con aportes teóricos y experimentales al desarrollo y gestión integral de la especie *Lupinus* como alternativa agroindustrial para aprovechamiento en la matriz energética y diversificar el agro, y representar una alternativa agrícola para el campesino, su desempeño rural y calidad de vida.

CAPITULO 2.

1. TÍTULO

“EVALUACIÓN DEL ACEITE DE LUPINO ANDINO (*Lupinus mutabilis*, L.)
COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL”

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Determinar el potencial de lupino como materia prima para la obtención de biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obtener, cuantificar y caracterizar fisicoquímicamente el aceite de Lupino.
- Evaluar el aceite de Lupino para lubricante y /o combustible con referencia a las especificaciones.
- Obtener biodiesel mediante trans esterificación del aceite lupino evaluando su rendimiento y características fisicoquímicas.
- Evaluar el biodiesel de Lupino con referencia a las especificaciones de las normas.

CAPITULO 3.

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Biodiversidad y bioprospección

El término biodiversidad fue acuñado para referirse al estudio de la riqueza y variedad, número e interacciones entre todas las formas de vida presentes en la historia evolutiva del planeta Tierra desde el nivel genético hasta el de los ecosistemas, este neologismo fue incorporado al discurso político y por la Organización de las Naciones Unidas para considerar el tema de la protección de la diversidad biológica, y demostrar los beneficios en consideración a reducir la tasa de extinción, conocimiento, conservación y uso (Organización de las Naciones Unidas, 2016).

Se consolida el paradigma que en diferentes instancias se reconoce que para América Latina y, especialmente para los países con alta biodiversidad biológica, la identificación, evaluación y aprovechamiento de dicha biodiversidad puede emplearse como medio para fomentar el desarrollo económico, científico y tecnológico derivando también beneficios a nivel intersectorial, definiéndose como bioprospección (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002) (Organización Panamericana de la Salud, 1996).

Aunque el término de bioprospección es una denominación nueva, en la historia se describe el uso de procesos biológicos para la fabricación de productos, la cual abarca desde el empleo de la fermentación alcohólica en épocas anteriores, pasando por la fabricación de antibióticos, hasta el uso actual de la proteómica y la genómica para abrir nuevas perspectivas de uso y acceso a recursos que antes no se conocían (Melgarejo, y otros, 2002).

Existen varias definiciones de bioprospección, término que se ha venido generalizando a nivel mundial, para hablar de la búsqueda y aplicación de nuevos recursos biológicos y genéticos. Entre estas definiciones se mencionan las siguientes:

Sittenfeld y Gámez (1993), citados por Melgarejo, definen bioprospección como: “Investigación realizada para identificar especies, variedades, genes y productos

con usos actuales o potenciales por parte de la humanidad. Juega un papel fundamental para el uso y protección racional de la biodiversidad”.

RAFI (1993), Carrizosa (2002) y Chapela (1996) citados por Melgarejo, coinciden y complementan la importancia de la bioprospección como: “el aprovechamiento de la diversidad biológica y del conocimiento tradicional indígena en la identificación de recursos químicos y genéticos con propiedades medicinales, industriales, farmacológicas y biotecnológicas con marcadas implicaciones sociales, culturales, económicas, jurídicas y políticas”.

De los consensos y conceptos identificados y compartidos se consideró que la bioprospección para Colombia puede ser entendida en un contexto amplio como “Temática y trabajo colectivo orientados a la búsqueda, conocimiento y selección de organismos o productos derivados, con uso actual o potencial en salud, alimentación, industria y medio ambiente, entre otros, y su aprovechamiento sostenible en procesos productivos a escala industrial o artesanal, con aplicación nacional o internacional de los productos o servicios generados” (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002).

La bioprospección entonces, resulta útil para descubrir, conocer, cultivar, manejar y aprovechar plantas, animales y microorganismos obteniendo productos de calidad. También resulta útil para saber cómo manejar de manera óptima los recursos que ya se conocen y cómo darles nuevos usos, sin agotarlos. La bioprospección tiene impacto social y de hecho se puede constituir en un motor de desarrollo a nivel regional y nacional, con posibilidad de obtención de beneficios incluyendo generación de empleo, ingreso de divisas y mejoramiento de la calidad de vida a través del aprovechamiento sostenible de los recursos biológicos y genéticos, como lo demuestra la historia del café en Colombia (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002).

Consecuentemente, se consolida como estrategia que la bioprospección es un asunto transversal a los sectores económico, social, cultural, académico y político, y ambiental en cada uno de los cuales tiene algo que aportar. Resaltando en lo cultural que debe reorientar la mirada que el ciudadano hace del entorno, no sólo como fuente de bienes de consumo y renta, sino reconociendo el valor de la naturaleza como fuente de

calidad de vida y conocimiento (Melgarejo, Newmark, Reyes, Sanchez, & Santo-Acevedo, 2002).

En este escenario el Centro de Investigaciones de la Palma, CENIPALMA, en el área de palma de aceite desarrolla la línea de investigación “Estudios en fisiología, fitosanidad y mejoramiento relacionados con el cultivo y productos derivados de la palma de aceite” (Melgarejo, y otros, 2002).

Las anteriores consideraciones conceptuales, permiten establecer una visión integral sobre los bienes y servicios ambientales. De tal manera que para el caso específico del Lupino admite la exploración de tópicos alternativos al uso convencional y / o tradicional de la especie y abordar las propiedades potenciales de los componentes integrales. En el Lupino las propiedades que se destacan están: Proteína, Alcaloides, fijación de Nitrógeno, exudado radicular para biodisponer microelementos, exudado radicular para control de hongos, abono verde y aceite que es el objeto de estudio de la presente investigación.

2.2 La biomasa como fuente de energía

La energía es un recurso esencial para la calidad de vida y el crecimiento económico con equidad e inclusión social y así se traza como política, apoyar la consideración sistemática de las fuentes renovables de energía, solar, eólica, hidráulica y biomasa, en el convenio entre IRC-IWSC-CINARA en la publicación Fuentes Renovables de Energía para Sistemas de Abastecimiento de Agua (Hazell, y otros, 2010) (Hofkes & Visscher, 1990).

También, los escenarios de intensificación del cambio climático y de la declinación de la “cultura del petróleo” han obligado a que el mundo y el hemisferio exploren y desarrollen fuentes alternativas de energía. La seguridad energética se transforma, entonces, en uno de los desafíos básicos del desarrollo. Las energías renovables empiezan, en este contexto, a constituirse en medios para alcanzar una diversificación de las matrices energéticas de los países. Según la Conferencia Internacional de Energías Renovables del año 2004, entre estas energías se incluyen la solar, eólica, hidráulica, mini hidráulica, mare motriz, geotérmica y la energía

proveniente de la biomasa (IICA. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, 2012).

Últimamente la agricultura mundial experimenta una transición hacia un nuevo paradigma tecnológico, muy distinto al de la revolución verde. Este nuevo paradigma se sustenta en las actuales revoluciones “bio”, “info” y “nano” y en las nuevas demandas de la sociedad y de los mercados. En este contexto, la agricultura del siglo XXI empieza a vivir una nueva revolución, más amplia y más profunda que las anteriores: una revolución organizacional de la gestión del conocimiento y de las convergencias entre las distintas tecnologías. Esta nueva revolución agrícola está ampliando notablemente el potencial de creación de riqueza del sector (Barrera, y otros, 2011).

Bournay, citado por Romero, Martínez, & Natividad (Romero, Martínez, & Natividad, 2011), describe las favorables oportunidades que surgen con los adelantos tecnológicos de la producción de biocombustibles, empezando con la diversificación y elección de materias primas de biomasa, la innovación de los procesos químicos y producción a escala de las plantas de transformación, y la flexibilización del biocombustible para la nueva ingeniería de los vehículos (Hamelinck, Hooijdonk, & Faaij, 2005).

Hay perspectivas para la creciente demanda de cultivos de biomasa con ventajas para las condiciones de vida y de trabajo de los productores y comunidades rurales y, para hacer frente a estas oportunidades, dedicar políticas públicas que deben ser ideadas e implementadas (Monteiro, Pepe Ambrozin, Lião, & Ferreira, 2008).

Así, se plantea una fuerte necesidad de creación de sistemas innovadores de uso de la tierra, específicamente diseñados para cultivos biomasa-energéticos en tanto ambos tienen una alta productividad de energía por unidad de área y apoyados en una alta diversidad estructural y de especies. Las estrategias potenciales comprenden la diversificación de las rotaciones de cultivos, la reducción de fertilizantes minerales y el uso de controladores naturales de insectos, hongos y microorganismos, el uso de un espectro más amplio de especies y variedades vegetales, el diseño de sistemas de cultivos mixtos, mayores intervalos de cosecha y una estructura física del paisaje aumentada (Plieninger & Bens, 2008).

Es Pimentel, citado por Stachetti & Moreira (Stachetti & Moreira, 2007), quien describe con anticipación a la producción a gran escala de biomasa para biocombustible.

Y las motivaciones principales son: la disminución de algunos impactos ambientales causados por el consumo de combustible fósil y el problema de la “escasez prevista” de petróleo para un futuro no muy lejano.

Existen biocombustibles de primera generación (biodiesel de aceite de colza) que son abrumadoramente producidos en forma de cultivos energéticos. Como los límites de la tierra disponible para cultivos energéticos convencionales se hacen más evidentes, las estrategias de biocombustibles de segunda generación (etanol celulósico, combustibles sintéticos, biomasa en líquido) centrado en materias primas de biomasa basada en residuos en lugar de cultivos energéticos específicos están en marcha. Por ejemplo, orientada a la conservación de los bosques de monte bajo, manejo tradicional, setos o tierras pantanosas que se podría mejorar. Pero las formas destructivas del medio ambiente del uso de residuos también pueden ser promovidos a través de residuos de biomasa que utilizan, como la cosecha intensiva de madera, la eliminación completa de restos de madera y la madera muerta de los bosques, o el uso excesivo de paja de los campos de cultivo (Plieninger & Bens, 2008).

Estas biomásas están causando migración de oleaginosas y carbohidratos, propios de dietas humanas, hacia los biocombustibles, biodiesel y alcohol carburante; haciendo que se eleve el costo de la canasta familiar en detrimento de la calidad de vida y favorecimiento de la energía renovable para la industria. En la mayoría de los casos estos se colocan en suelos fértiles, donde se presenta la competencia directa entre los alimentos y la producción de combustible. Esta situación marca la pauta para identificar biomásas alternativas que no compitan con la matriz alimentaria. Este desplazamiento hacia los biocombustibles entre las energías renovables, biodiesel, oferta oportunidades de desarrollo de varios sectores, entre ellos, agrícola, industrial, económico, empleo y el ambiente. Un conflicto central en la expansión de la producción de biocombustibles en la agricultura y la silvicultura consiste en interacciones con otros usos del suelo y en especial con la naturaleza (Plieninger & Schaich, Elementos estructurales del paisaje adhesado tradicional en Monroy y Torrejón el Rubio (Cáceres) y su importancia para la conservación de la naturaleza y el desarrollo rural, 2006).

McLaren, citado por Charles & Sen, 2014, confirma que la demanda de biomasa presenta un retraso frente a la adopción de tecnologías para desarrollar y validar alternativas de producción y, combinando tecnologías para producción de biomasa

(granos y tubérculos ricos en almidón y/o aceite y/o carbohidratos, y materiales lignocelulósicos) y proporcionando procesos es la mejor serie de oportunidades para atar la próxima revolución agro-energética para el desarrollo sostenible de las comunidades rurales (Charles & Sen, 2014).

La región pacífico andino amazónica con la riqueza de su biodiversidad ofrece oportunidades que entre su investigación y bioprospección brinda alternativas para proveer biomasa para biocombustibles.

2.3 Biomasa para la producción de Aceite

Se denominan plantas oleaginosas, fuentes de aceite o biomasa energética, aquellas que contienen grasa o aceite en su composición (producto de su metabolismo), estas se producen en todos los órganos: raíces, rizomas, tubérculos, hojas, corteza, pétalos, estambres, semillas. Pero las mayores concentraciones se encuentran en el pericarpio y almendra, principalmente, en las semillas. A pesar de que todas las plantas oleaginosas producen grasa, el número de ellas que el hombre cultiva o explota en gran escala es limitado. Los cultivos oleaginosos incluyen plantas tanto anuales (que por lo general se llaman semillas oleaginosas) y perennes cuyas semillas, frutos o mesocarpios y nueces se precian sobre todo por los aceites comestibles o industriales que se extraen de ellos. Hay plantas oleaginosas que se usan como forrajeras, anuales que se recogen verdes o se utilizan como forraje y como abono verde, y las legumbres como el maní y la soya son ricas en aceite (Mazzani, 1963) (FAO, 2002) (Latham, 2002).

Por la propia naturaleza del biodiesel, resulta claro que su producción está ligada a la producción de lípidos, aceites y grasas de origen vegetal o animal. La importancia del complejo aceitero para la capacidad competitiva de producir biodiesel se pone manifiesto si se considera que la materia prima, es decir, el aceite, forma el 75% del costo de producción del biodiesel (Hazell, y otros, 2010).

La producción mundial de aceite vegetal creció de forma constante durante el período 1995 – 2008 a un ritmo del 5% anual hasta superar en el 2007 las 128 millones de toneladas anuales. La producción mundial de aceite se encuentra repartida entre la Unión Europea y tres grandes países productores: Indonesia, Malasia, China. Entre los cuatro, engloban el 54% de la producción mundial. Solo dos países americanos, Estados

Estados Unidos y Argentina, alcanzan el 8% y 6% de la producción mundial, respectivamente, se encuentran entre los primeros siete países productores de aceite del mundo, ver Cuadro 1 (Hazell, y otros, 2010).

Cuadro 1.

Principales países productores de aceite vegetal

Países	Porcentaje de la producción mundial Promedio 2004-2008
Indonesia	16
Malasia	15
República Popular China	12
Unión Europea	11
Estados Unidos	8
Argentina	6
India	6
Otros	26

Fuente: Información disponible en <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/Current.asp> (Hazell, y otros, 2010).

Cuadro 2.

Composición de la oferta mundial de aceite por fuente vegetal

Cultivo fuente	Composición (%)
Palma	32
Soya	29
Colza	14
Girasol	8
Otros	17

Fuente: Información disponible en <http://www.fas.usda.gov/oilseeds/circular/Current.asp>. (Hazell, y otros, 2010).

Aunque potencialmente se pueden usar múltiples fuentes alternativas, casi la totalidad del biodiesel que se produce actualmente proviene de los aceites de origen vegetal y en particular de cuatro cultivos: la palma, la soya, la colza y el girasol, Cuadro 2. Estos Cuatro (4) cultivos proveen el 83% de la oferta mundial de aceite. El restante 17% se origina en cultivos como maní, algodón y oliva (Hazell, y otros, 2010).

2.3.1 Principales fuentes de aceite en el mundo:

Cuadro 3.

Fuentes de aceite vegetal en el mundo

1	<i>Glycine max</i> (soja)	8	<i>Elaeis guineensis</i> (palma aceitera o palma africana)
2	<i>Cocos Nucifera L.</i> (coco)	9	<i>Ricinus communis</i> (tártago, higuera, higuera, ricino, mamona)
3	<i>Jatropha curcas L.</i> (piñón manso, tempate)	10	<i>Helianthus annus L.</i> (girasol)
4	<i>Arachis hypogaea L.</i> (maní, cacahuete, manduví)	11	<i>Brassica napus</i> (canola, colza)
5	<i>Carthamus tinctorius</i> (cártamo, alazor).	12	<i>Mauritia flexuosa</i> (aguaje, palmera buriti)
6	<i>Plukenetia volubilis</i> (Sacha inchi)	13	<i>Gossypium spp.</i> (Algodón, algodónero)
7	<i>Linum usitatissimum</i> (linaza)		

Fuente: (Hazell, y otros, 2010)

Cuadro 4.

Otras fuentes de aceite con origen en la familia Arecaceae

1	<i>Astrocaryum murumuru</i> , Mart (Tucum – Murumuru)	3	<i>Acrocomia aculeata jacq.</i> , Lodd.ex Mart (Macauba, coyol)
2	<i>Maximiliana maripa</i> (Inajá, cucurito, cucurita)	4	<i>Orbignya phalerata</i> , Mart (Babaçú)

Fuente: (Hazell, y otros, 2010)

En los Cuadros 3 y 4 se identifican diecisiete (17) especies como las fuentes de aceite vegetal en el mundo, y concentrados en cuatro que abastecen el 83 % de la demanda; un reducido número con respecto a la biodiversidad existente. Esto representa también un reto de la investigación para la ampliación de la matriz bioenergética.

Con la presente investigación se aporta algunas bases científicas para tomar decisiones respecto a la especie *Lupinus mutabilis*, L., Lupino, como una especie

oleaginosa promisorio de trópico alto, a tener en cuenta para su incorporación en la matriz energética.

2.3.2 Fuentes de aceite en el Hemisferio Americano

Cuadro 5.

Fuentes de aceite en el Hemisferio Americano

País	Fuentes de Aceite Vegetal	Fuentes Potenciales	Otras fuentes
Argentina	<i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Brassicae napus</i> , Cártamo, <i>Heliantus annus</i> L., Lino, <i>Arachis hypogaea</i> L., <i>Glycine max</i>	<i>Ricinus communis</i> , <i>Jatropha curcas</i> , <i>Brassicaceae</i> , <i>Lupinus</i> , <i>Simmondsia chinensis</i> , <i>Sesamun indicum</i> , <i>Cynara cardúnculus</i> L.	Algas, Microalgas, Grasas animales
Brasil	<i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Arachis hypogaea</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Elaeis guineensis</i> , <i>Jatropha curcas</i>		
Chile	<i>Brassicae napus</i> , <i>Heliantus annus</i> L.,		<i>Botry acoccus</i> , Braunii (microalga verde), Grasa animal.
Paraguay	<i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Brassicae napus</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Arachis hypogaea</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Sesamun indicum</i> , <i>Aleuritis fordii</i> (Tung)	<i>Acrocomia totai</i> (mbokaja o coco),, <i>Jatropha curcas</i> L.	Aceites recuperados de fritura, Aceites ácidos, Grasas y sebos vacunos y porcinos.
Uruguay	<i>Glycine max</i> , <i>Heliantus annus</i> L.	<i>Brassicae napus</i> , <i>Ricinus communis</i> , Semilla de uva, Afrechillo de arroz, Descartes de cosechas de granos oleaginosos (soya y girasol), Sebo vacuno fundido.	
Bolivia	<i>Glycine max</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Arachis hypogaea</i> L., <i>Sesamun indicum</i> .		
Colombia	<i>Elaeis guineensis</i>	<i>Cocos nucifera</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Persea spp.</i> (aguacate), <i>Jatropha curcas</i> L., <i>Brassicae napus</i> , <i>Arachis hypogaea</i> L.,	

		<i>Heliantus annus</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Plukenetia volubilis</i> , <i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Carthamus tinctorius</i> , <i>Sesamun indicum</i> (ajonjolí o sésamo), <i>Brassica spp.</i> (mostaza)	
Ecuador	<i>Elaeis guineensis</i>	<i>Heliantus annus</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Jatropha curcas</i> L.	
Perú	<i>Elaeis guineensis</i> , <i>Mauritia flexuosa</i> (aguaje), <i>Ricinus communis</i> , <i>Plukenetia volubilis</i> .	<i>Jatropha curcas</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Brassicae napus</i> .	
Belice	<i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L., <i>Arachis hypogaea</i> L.		
Costa Rica	<i>Elaeis guineensis</i> , <i>Jatropha curcas</i> L., <i>Ricinus communis</i> .	<i>Sorghum bicolor</i> L. (sorgo), <i>Sorghum halepense</i> (moench).	Aceites recuperados, Algas.
El Salvador	<i>Elaeis guineensis</i> , <i>Acrocomia totai</i> .	<i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Glycine max</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Jatropha curcas</i> L.	Aceites usados, Grasas animales.
Guatemala	<i>Elaeis guineensis</i>	<i>Heliantus annus</i> L., <i>Brassicae napus</i> , <i>Glycine max</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Jatropha curcas</i> L., <i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Oriza sativa</i> , <i>Aleurites tordii</i> (tung), <i>Arachis hypogaea</i> L., <i>Persea americana</i> , <i>Cocos nucifera</i> , <i>Acrocomia oculata</i> (cocotero).	Aceite reciclado, aceites microbianos, microalgas.
Honduras	Híbrido de <i>Elaeis guinnensis</i> x <i>Elaeis oleifera</i> , <i>Jatropha curcas</i> .		<i>Oreochromis niloticus</i> , L. (aceite de tilapia)
Nicaragua	<i>Elaeis guinnensis</i> .	<i>Jatropha curcas</i> , <i>Ricinus communis</i> , <i>Crescentia alata</i> (jicaro).	Sebo vacuno.
Panamá	<i>Heliantus annus</i> L., <i>Glycine max</i> , <i>Elaeis guinnensis</i> , Palmiste, <i>Plukenetia volubilis</i> , <i>Castane sativa</i> , <i>Paraqueiba sericea</i> (umari), <i>Oenocarpus bataua</i> Mart. (ungurahua).		
República	<i>Jatropha curcas</i> ,	<i>Elaeis guinnensis</i> , <i>Acrocomia</i>	Aceite usado,

Dominicana	<i>Ricinus communis</i> .	<i>totai</i> (cocotero), <i>Acrocomia oculata</i> (coco), <i>Moringa oleifera</i> (la libertad)	Sebo vacuno, Algas.
Canadá	<i>Brassicae napus</i> , <i>Glicine max</i> .	<i>Linum usitatissimum</i> , <i>Heliantus annus</i> L.	Cebo o grasa animal, Grasas amarillas.
Estados Unidos de América	<i>Glycine max</i> , <i>Brassicae napus</i> , <i>Linum usitatissimum</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Arachis hypogaea</i> L.	<i>Brassica spp.</i> (mostaza)	Grasas amarillas.
México	<i>Elaeis guinnensis</i> , <i>Glycine max</i> , <i>Heliantus annus</i> L., <i>Gossypium hirsutum</i> , <i>Arachis hypogaea</i> L.), <i>Cocos nucifera</i> , <i>Carthamus tinctorius</i> , <i>Sesamun indicum</i> .	<i>Jatropha curcas</i> L., <i>Ricinus communis</i> .	<i>Solicornia bigelovvi</i> (algas)

Fuente: (Hazell, y otros, 2010)

Del Cuadro 5, se infiere que para el Hemisferio Americano presenta una dependencia marcada en el monocultivo de *Elaeis guinnensis*. La diversificación de fuentes de aceite vegetal es incipiente. No todos los países poseen fuentes potenciales u otras fuentes de aceite vegetal en concordancia con la visión de lo que implica la bioprospección. Lo que hace suponer el desconocimiento de la biodiversidad y potencial aprovechamiento. Y evidencia la no presencia de la especie de interés para el presente trabajo de investigación *Lupinus mutabilis*, L., Lupino.

Cuadro 6.

Fuentes vegetales, rendimiento de aceite (%) y de cultivo ($t\ ha^{-1}$)

Fuentes vegetales	Aceite %	Cultivo $t\ ha^{-1}$
Algodón	24	1,75
Colza	50	2,46
Cártamo	25-44	1,12
Girasol	45	1,44
Lino	35-44	1,01
Maní	50	1,74
Soja	19	2,26
Higuerilla	42	0,76
Palma	26	14,84
Sésamo	44-54	0,86
Coco	65-68	1,45
Tung	48	
LUPINO	21.59	0,26

Fuente: Esta investigación. (INEC y Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador; SICA, Banco Mundial, 2000)

El Cuadro 6 muestra a la Palma con un rendimiento de aceite del 26% y rendimiento de cultivo de 14.84 t ha⁻¹, sobresaliendo de las demás especies como única con estas propiedades.

Cuadro 7.

Fuentes vegetales y producción de aceite en toneladas. 2007

Fuente País	Algodón	Colza	Cártamo	Girasol	Lino	Maní	Soya	Higuerilla	Palma	Sésamo	Coco	Tung
Argentina	11637	61	14817	1223513	4420	38464	6962675					
Brasil	480363			69750		159750	6225000	47000	145600			
Chile		23100		3013								
Paraguay	43200	31000		30600		18000	691790	4620		25000		22080
Uruguay				24390			146851					
Bolivia				84555		2679	232731			7350		
Colombia									777500			
Ecuador									396300			
Perú									47914			
C. Rica									185600			
EE:UU	385259,3	396000		370000	140600	848350	9488000					
México	75780		39655			41400	16796		68738	16850	13260	
Canadá		4764500		56250	25994		658540					

Fuente: (Hazell, y otros, 2010)

Las especies Girasol y Soya sobresalen por ser las fuentes más cultivadas en la mayoría de los países del continente, ver el Cuadro 7.

Cuadro 8.

Potencial de producción de biomasa agrícola para biodiesel en la VII región de Chile

Indicador	Unidad	Cártamo	Lupino	Raps
Superficie actual	ha	5,0	82,0	140,8
Rendimiento promedio pequeños productores	t ha ⁻¹	2,0	2,6	1,6
Producción actual biomasa	T	7,5	127,2	547,8
Superficie máxima disponible para biodiesel	ha	46.329	13.173,7	13.173,7
Superficie disponible para biodiesel	ha	46.324	13.091,7	13.032,9
Producción potencial de biomasa	t	93.750,9	33.662,0	21.458,3
Producción disponible para biodiesel	T	93.743,4	33.534,8	20.910,5
Factor de conversión	m ³ /t	0,40	0,14	0,44
Producción máxima de biodiesel	m ³	37.497,4	4.694,9	9.200,6

Fuente: (FAO. CATA USM. Universidad Técnica Federico Santa María, 2009)

Del Estudio preliminar de factibilidad para la elaboración de un programa de biocombustibles en la VII región - Chile, orientado a favorecer familias campesinas de escasos recursos y del potencial de producción de biocombustibles en base a cultivos agrícolas, sacan las siguientes conclusiones: 1) Existe potencial en la VII región para la producción de biomasa para satisfacer las necesidades de biocombustibles a nivel regional; y 2) Lupino es el único cultivo descartado a priori, debido a que la producción no alcanza. Y, sea por esto que se proyecta como una especie de interés para producción de aceite, ver Cuadro 8 (FAO. CATA USM. Universidad Técnica Federico Santa María, 2009).

Cuadro 9.

Lupino en grano seco (chocho). Producción por provincias en Ecuador. 1996

Regiones	Área en miles de hectáreas						Producción		
	Sembrada			Cosechada			TM	%	TMha ⁻¹
	Total	Solo	Asociado	Total	Solo	Asociado			
Total	6.27	5.23	1.04	5.54	4.69	0.85	1334.33	100	0.24
Nacional									
Total sierra	6.27	5.23	1.04	5.54	4.69	0.85	1334.33	100	0.24
Azuay	0.60	0.60	*	0.53	0.53	*	165.26	12.3	0.31
Cañar	*	*	*	*	*	*	5.81	0.44	0.50
Carchi	3.50	2.89	0.61	3.04	2.61	0.43	649.10	48.65	0.21
Cotopaxi	1.21	1.00	0.21	1.07	0.87	0.20	278.04	20.84	0.26
Chimborazo	0.39	0.17	0.22	0.36	0.14	0.22	53.38	4.00	0.15
Loja	0.46	0.46	*	0.43	0.43	*	164.96	12.36	0.37
Pichincha	0.11	0.11	*	0.11	0.11	*	17.78	1.33	0.16

*Corresponde a valores inferiores a 50 hectáreas.

Fuente: (Vera, 1996); http://www.condesan.org/publicacion/Libro07/Cap3_5.htm#Top

La información existente de cultivo de Lupino por provincias en el Ecuador sobresale por ser el único en su género entre los países del continente Americano, ver Cuadro 9. Y hace inferir la importancia de esta especie en el panorama local.

Cuadro 10.***Superficie sembrada de Lupino en Ecuador***

Cultivos transitorios	Total Nacional Hectáreas	Superficie Cosechada Hectáreas	Producción Tm.
Lupino Asociado	1.757	1.060	72
Lupino Solo	4.217	2.861	717

Fuente: (INEC y Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador; SICA, Banco Mundial, 2000)

La superficie sembrada de Lupino en el Ecuador, como se muestra en el Cuadro 10, se destaca como una información incipiente respecto a la sistematización de la cantidad de hectáreas dedicadas a esta actividad.

2.3.3 Lípidos

Por interés del presente trabajo, esta definición no abarca los lípidos complejos (fosfolípidos, cerebrosidos, fosfoesfingolípidos) y lípidos no saponificables (esteroides y terpenoides). Entonces los lípidos comprenden todo tipo de grasas y aceites. Los lípidos constituyen la principal sustancia de reserva de las semillas oleaginosas y del tejido adiposo de los animales. Se constituyen básicamente como triacilglicéridos (TAG) además se les considera base importante del sector industrial y se caracterizan por:

- Ser insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos.
- Están formadas por eslabones llamados ácidos grasos, que son moléculas compuestas por de cadenas largas de hidrocarbonos: saturados e insaturados.
- Son de esencial importancia en la alimentación (aceites, manteca, yema de huevo), y representan una importante fuente y almacenamiento de energía.
- Son insolubles o inmiscibles en agua pero solubles en solventes orgánicos.
- Se encuentran unidos covalentemente con otras biomoléculas.
- Ser esenciales, como los ácidos grasos Linolénico y Linoléico (Primo Yúfera, 1995).

2.3.3.1 Clasificación de los lípidos

La clasificación más utilizada de este grupo de compuestos con relación a su estructura química es:

- Lípidos simples, denominados grasas, aceites o triglicéridos, contienen un alcohol denominado glicerol y un grupo de compuestos conocido como ácidos grasos (AG).
- Lípidos Compuestos, tienen presencia en las moléculas de otros compuestos distintos a ácidos grasos y alcoholes.
- Lípidos derivados, grupo de lípidos que no pueden ser desdoblados en el organismo humano (Primo Yúfera, 1995).

2.3.3.2 Grasas y aceites

Las grasas y aceites son compuestos de origen animal y vegetal, son ésteres formados por la condensación (unión) de ácidos grasos con glicerol. En general, las grasas y aceites comestibles o alimenticias están formadas básicamente por triacilglicerol (TAG), que consisten en mono, di o tri ésteres de glicerol con ácidos grasos. El número de TAG posibles se deduce del número "n" de ácidos grasos existentes en la grasa (Mehlenbacher & Lasa, 1979).

Las grasas animales y los aceites vegetales son los lípidos que se encuentran en mayor abundancia en la naturaleza. De importante aplicación en la alimentación y la industria. Las grasas y aceites no comestibles abarcan también una amplia industria, siendo empleadas en la fabricación de jabones, aceites secantes para la industria de pinturas y barnices, aceites para la industria textil, aceites de corte y recientes avances en los que las grasas y aceites se emplean como materia prima para la síntesis de una amplia variedad de nuevos productos, biodiesel, entre otros.

2.3.3.3 Ácidos grasos

Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos de cadena hidrocarbonada larga. Por lo general, contienen un número par de átomos de carbono, normalmente entre 12 y 24.

Ello se debe a que la síntesis biológica tiene lugar mediante la unión sucesiva de unidades de dos átomos de carbono. Sin embargo también existen ácidos grasos con un número impar de átomos de carbono, que probablemente derivan de la metilación de un ácido graso de cadena impar.

Propiedades químicas de los ácidos grasos:

Los ácidos grasos son moléculas anfipáticas tienen un grupo polar (carboxilo) y un grupo no polar (la cadena hidrocarbonada). A medida que aumenta el peso molecular se incrementa la solubilidad en solventes no polares y el punto de fusión. El grado de insaturación disminuye el punto de fusión (aceites insaturados son líquidos a temperatura ambiente).

El grupo carboxílico de la molécula convierte al ácido graso en un ácido débil. Y participa en reacciones de esterificación con grupos alcohólicos, de formación de amidas con grupos NH_2 , de formación de sales (jabones), formación de alquil-ésteres de ácido graso (biodiesel).

Según la naturaleza de la cadena hidrocarbonada los ácidos grasos se clasifican en:

Ácidos grasos saturados, la cadena hidrocarbonada está completamente saturada. Los ácidos grasos saturados de 10 átomos de carbonos son líquidos a temperatura ambiente y parcialmente solubles en agua. A partir de 12 carbonos, son sólidos y prácticamente insolubles en agua. Normalmente, los ácidos grasos saturados, son de origen animal, y se encuentran en forma de manteca, sebo y mantequilla. Los más comunes son los de 14, 16 y 18 átomos de carbono. Dada su estructura, los ácidos grasos saturados son sustancias extremadamente estables -poco reactivos- desde el punto de vista químico.

Ácidos grasos insaturados, aquellos que poseen dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada, no aparecen conjugados –alternados-, sino cada tres átomos de carbono. Son fácilmente identificables, puesto que estos dobles enlaces en sus cadenas de carbono, hacen que su punto de fusión sea menor que el del resto de las grasas, por lo que se presentan ante nosotros como líquidos (aceites). Estos ácidos grasos pueden tener un solo doble enlace, ácido oleico ($\text{C}_{18}:1^9$), con 18 átomos de carbono y una insaturación en el carbono 9; más de un doble enlace, ácido linoléico ($\text{C}_{18}:2^9,12$), con 18 átomos de carbono y dos insaturaciones en los carbonos 9 y 12; el ácido linolénico

(C18:3^{9, 12, 15}), con 18 átomos de carbono y tres insaturaciones en los carbonos 9, 12 y 15. La mayoría de las grasas vegetales son ricas en grasas poliinsaturadas o mono insaturadas, excepto las grasas de palma y de coco, que son muy saturadas (Pacheco Leal, 2004). Los aceites insaturados se polimerizan, caso de hidrogenación, ocasionando un aumento de la viscosidad. De igual manera es menor la viscosidad a pesos moleculares menores de los ácidos grasos. También desciende la viscosidad, ligeramente, con un incremento de la insaturación (Primo Yúfera, 1995).

2.3.3.4 Calidad para aceite: materia prima y lubricante.

El interés particular de cada investigación define la caracterización de propiedades de calidad estandarizadas internacionalmente para un aceite vegetal. En coherencia se ha revisado las propiedades fisicoquímicas básicas de aceites vegetales que tienen aprovechamiento como materia prima para aceite lubricante, aceite combustible y materia prima para la industria del biodiesel. La palma africana, la soya, el piñón y la higuera con sus procesos de investigación y tecnológicos presentan resultados que se articulan con los requerimientos internacionales de normalización para caracterización, propiedades, técnicas, límites, transporte, almacenamiento, compra, venta y comercialización. Estos requerimientos son presentados en las especificaciones internacionales y sus métodos.

Cuadro 11.

Propiedades de cuatro aceites de especies vegetales

Propiedad	Índice de Yodo, ÍY	Índice de Saponificación, ÍS	Índice de Acidez, ÍA	Humedad, H	Viscosidad cinemática, η	Densidad, δ	Índice de Refracción, ÍR
Unidad	gI ₂ /100gaceite	mgKOH/gaceite	mgKOH/gaceite	%	mm ² s ⁻¹	g cm ⁻³	-
ASTM	D5554	D5558	D1980	D96	D445	D5	-
975							
Palma	57.5 ¹	194.5 ¹	3.8 ¹	0.27 ¹	42.5 ¹	0.895 ¹	1.456 ³
Piñón	100.18 ²	186.10 ²	2.07 ²	-	10.94 ²	0.9193 ²	-
Higuera	84.3 ⁴	187.4 ⁴	2.1 ⁴	0.0 ⁴	266.81 ⁴	0.9707 ⁴	1.4788 ⁵
Soya	104.369 ⁶	190.975 ⁶	0.238 ⁶	-	-	-	1.4724 ⁶

¹ (Benjumea Hernández & Agudelo Santamaría, 2004).

² (Castillo Ospina, Cuartas Z., & Velásquez J., 2011).

³ (Rincon & Martínez, 2009).

⁴ (Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007).

⁵ (Loaiza Romero, 2003).

⁶ (Lafont, Durango, & Aramendiz, 2014).

Cada especie vegetal es única, esto hace que los valores de las propiedades no presenten y permitan comparación entre las cuatro (4) especies presentadas en el Cuadro 11, en correspondencia a la naturaleza química. Se presentan las unidades de las propiedades químicas y físicas en la especificación para aceites, lubricantes y biocombustible ASTM 975, y las especies vegetales: *Eleais guineensis*, *Jatropha curcas*, *Ricinus communis* y *Glycine max*. Por otra parte los estudios demuestran que el aceite vegetal debe poseer un bajo índice de acidez (ÍA), menor o igual a 3,1 mg de KOH/g de aceite para un correcto proceso de transesterificación. En el caso de los aceites lubricantes y combustibles, el ÍA debe ser menor de 2 mg de KOH/g de aceite para evitar la corrosión de las superficies (Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012).

Esta revisión permitió organizar un consolidado de propiedades con sus unidades que representen la calidad del aceite de Lupino, Cuadro 12. Atendiendo a la capacidad logística de la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño, como también a la accesibilidad tecnológica, económica, beneficio académico y la disponibilidad.

Cuadro 12.

Consolidado de propiedades para aceite vegetal

Propiedades	Unidades
Rendimiento, contenido de aceite	%
Humedad, H	% por peso
Índice de saponificación, ÍS	mg KOH/g de aceite
Índice de Yodo, ÍY	g de I ₂ /100 g de aceite
Índice de acidez, ÍA	mg KOH/g de aceite
Perfil lipídico GC-FID	%
Contenido de ésteres GC-FID	%
Peso molecular, PM	g/mol
Número de cetano, NC	
Viscosidad, η	mm ² s ⁻¹
Densidad, δ	g ml ⁻¹
Poder calorífico, PC	KJ/kg
Índice de Refracción, ÍR	
Residuo al Carbón	%
Residuo de Cenizas- Calcinación	%

Fuente: Esta investigación

Esta propiedades se estudiaron teniendo como referencia el liderazgo del Brasil con la Industria del Biodiesel, expresadas en la Resolución ANP N° 45, desde 08/25/2014, publicada en el Boletín Oficial del Brasil de 08/26/2014 (Agencia Nacional de Petróleos) y la normatividad en la especificación ABNT y métodos NBR, que caracteriza propiedades para biodiesel.

2.3.3.5 Aceite vegetal carburante

Los aceites vegetales no son los más utilizados como combustibles es porque en antelas petroleras presionan a los estados productores. Los aceites vegetales pueden ser utilizados: 1°- Como aceites vegetales puros; 2°- En mezcla con combustible fósil; y 3°- Transformado por transesterificación como biodiesel (Ambientum.com, 2006).

En el Cuadro 13 se aprecian las propiedades físicas y químicas básicas en la caracterización de aceite vegetal y petrodiesel como combustible.

Cuadro 13.

Propiedades físicas y químicas de biodiesel (metil ésteres de ácidos grasos) de tres especies vegetales y de petrodiesel corriente

	Cenizas	Densidad, δ	Índice Cetano, ÍC	Poder calorífico, PC	Residuo carbonoso	Viscosidad cinemática
Unidades	% peso	g cm^{-3}	-	KJ/kg	% peso	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$
Especificación	D 482	D 1289	-	-	-	D 445
ASTM Min.	-	-	45	No aplica	-	1.9
975 Max.	0.01	-	-	-	-	5.0
Piñón crudo	0.01 ¹	0.917 ¹	-	-	-	33.89 ¹
Piñón refinado	0.001 ¹	0.914 ¹	-	-	-	32.62 ¹
Higuerilla	<0.01 ²	0.92605 ²	38 ²	37.52 ²	<0.05 ²	14.89 ²
Soya	-	0.8845 ⁴	51.7 ³	41.28 ⁵	-	4.07 ³
Petrodiesel corriente	<0.01 ²	0.86597 ²	50 ²	45.43 ²	<0.01 ²	4.66 ²

¹Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012.

²Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007.

³Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

⁴Aptekin and Canakci, citado por Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

⁵Demirbas, citado por Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

El artículo técnico de SAE (*Society of Automotive Engineers*), citado por Babu & Devaradjane, 2003, reseña los datos publicados sobre el uso de aceites vegetales refinados en motores, y señala lo siguiente: “Comparado con el combustible diésel No. 2, todos los aceites vegetales son mucho más viscosos, mucho más reactivos a oxígeno y tienen una mayor temperatura de enturbiamiento y punto de vertido. Los motores diésel con aceites vegetales ofrecen un desempeño y emisiones aceptables en el motor por periodos cortos. El uso a largo plazo genera problemas operativos y de durabilidad” (Babu & Devaradjane, 2003).

2.4 El Lupino como fuente de energía

2.4.1 Aspectos generales del Lupino

Navarrete, González, Holguín, Cárdenas y Cobo citados por Patiño (1963), al Lupino en cuestión lo especifican como TARWI, y variantes TARUI y CHOCHO. Y ALTRAMUZ, del español, por similitud con los *Lupinus* europeos, considerándose común a los cinco continentes y con varias especies del género *Lupinus* es endémica en la cordillera andina a distintos pisos altitudinales, entre 1.800 y 4.000 msnm, atribuyéndosele la categoría de planta silvestre y no cultivada en el Perú. Estos *Lupinus* son un género de plantas dicotiledóneas que pertenecen a la familia Fabaceae y sus semillas se caracterizan por tener alto contenido de proteínas y grasas (Patiño, 1963); (MeiBner & Wink, 1991); (Jacobsen & Mujica, 2006).

En la actualidad especies europeas como el lupino blanco (*L. albus*), el lupino amarillo (*L. luteus*) y el lupino azul (*L. angustifolius*) son las de mayor desarrollo agroindustrial, principalmente en países como Australia y Chile, siendo este último el primer productor y exportador de lupino amargo del mundo con una producción aproximada de 64000 toneladas en el 2007, reportado por el Instituto de Desarrollo Agropecuario, Chile. Y el Lupino blanco cuenta con un amplio desarrollo y valor comercial, en virtud del adelanto investigativo del cual ha sido objeto (MeiBner & Wink, 1991); (Mera & Galdames, 2007); (Riffo Pozas, 2006).

El Lupino*¹ o “Andean Lupin” en su denominación internacional, es originario de los Andes centrales, desde Venezuela hasta Argentina y es importante únicamente en Bolivia, Perú y Ecuador. De acuerdo a lo señalado por Tapia y Gross en 1982, determinan que en el sur occidente de Colombia,**² corredor biológico andino-amazónico: bordoncillo-patascoy-la cocha, se observa la presencia de la subespecie tarwi o chocho (*Lupinus mutabilis*), la cual crece en el norte de Perú y Ecuador. Esta subespecie es bianual y su característica de mayor importancia es la tolerancia a la antracnosis (Tapia M. , 1982); (Gross, 1982); (Jacobsen & Sherwood, 2002); (Popenoe, y otros, 1989); (Velásquez Carrera, 1993); (Ildefonso, Reyna, Sam, & Málaga, 1986); (Plan de manejo del corredor andino amazónico páramo de bordoncillo - cerro de patascoy, la cocha, como ecorregión estratégica para los departamentos de Nariño y Putumayo, 2002).

En la revista Dinero, citada por Ortega, 2012, anota que se utiliza únicamente en países andinos para consumo casero e industrial y que esta legumbre en Ecuador tiene valor cultural, gastronómico e insipiente aprovechamiento agrícola. En Colombia, crece libremente en la naturaleza y en algunas granjas en donde se conserva como recurso promisorio (Granjas Botana y Chimangual de la Universidad de Nariño). La explotación de *Lupinus mutabilis* es menor frente a especies como el lupino blanco, cuya producción en Chile se destina a productos principalmente para la nutrición animal (Ortega-David E. H., 2012); (Jacobsen & Sherwood, 2002).

La planta tiene una altura que varía entre 0,5 a 2 m, su tallo es muy leñoso, ramificada de eje central predominante, con ramas desde la mitad de la planta, con inflorescencia a la misma altura. El número de ramas varía desde unas pocas hasta más de 50. Su raíz puede llegar hasta una profundidad de 3 m con nódulos de diferentes tamaños (1-3 cm diámetro). Posee hojas digitadas, generalmente compuestas por 8 folíolos de forma ovalada a lanceolada. En sus flores los colores van de azul a blanco y rosado, dispuestas en forma de espiga. Los frutos están en vainas de 5 a 12 cm de longitud y un contenido variable de semillas. Estas últimas van de 0.5 a 1.5 cm de

*¹ Se continuará llamando “Lupino” a la especie *Lupinus mutabilis*, L.

**² Estas referencias muestran que dentro de la misma especie hay variabilidad por la adaptación a diferentes ecosistemas en los Andes, generando tres subespecies diferentes, ubicadas en tres regiones andinas diferentes. Una en Bolivia y altiplano del Perú; otra en centro y sur del Perú. El Chocho una subespecie característica del norte del Perú y Ecuador; se ha propagado al sur de Colombia en ecosistemas similares por cercanía geográfica

diámetro y 0.2 - 0.5 g de peso, recubiertas por un tegumento duro de color predominantemente blanco #4. Tienen una forma variada entre redonda, ovalada o ligeramente cuadrada (Sánchez-Bazalar, 2006); (Jacobsen & Sherwood, 2002).

La existencia de estudios que identifican rendimientos en kilogramos por hectárea (kg ha^{-1}) para cultivos campesinos de 300 – 600, para cultivos adecuados de 3500, y para cultivos experimentales de 7000 kg ha^{-1} y los ensayos Boroa-INIA con 6393 kg ha^{-1} y Amargo-B con 6434 kg ha^{-1} , para 2005, y una bioprospección para la especie hace del Lupino una oleaginosa promisoría para la región, Cuadro 14 (Tapia M. E., 2000); (Mera & Galdames, 2007).

Cuadro 14.

Peso medio y rendimiento de grano

Material de Lupinos	Tipo	2003	2004	2004	2005
		PMG	Rendimiento	PMG	Rendimiento
I-912	Italiano	1020	2738	939	4225
M-1229	Marroquí	891	4779	828	4439
Boroa-INIA	Local	637	6187	636	6393
Amargo-B	Local	477	6933	481	6434

Fuente: Peso medio de grano (PMG, mg/grano) y rendimiento de grano (kg.ha^{-1}) de la variedad Boroa-INIA, dos líneas sobresalientes de lupino blanco amargo de alto calibre, y el testigo del tipo Local, Amargo-B, en INIA-Carillanca, durante 2003-2004 y 2004-2005 (Mera & Galdames, 2007).

2.4.2 Aceite de lupino

Cuadro 15.

Contenido de aceite en semillas de Lupino

Referencia de Estudio y/o Autores	Riqueza, porcentaje en base seca
Schoeneberger, y otros, 1982	20
Bejarano, y otros, 1995	24
Porras-Saavedra, y otros, 2010	4 – 15

Fuente: Esta investigación

El contenido de aceite en semillas de Lupino de los estudios marca un rango entre 15 y 25% de riqueza de aceite (Schoeneberger, Gross, Cremer, & Elmadfa, 1982); (Bejarano, y otros, 1995); (Porras-Saavedra, Gómez-Morales, Muñoz-Herrera, Guemes-Vera, & Yañez-Fernández, 2010), ver Cuadro 15. Y Navas et al en 1996, citado por

Ortega-David, 2012, referencia la presencia de aceite en varios ecotipos de *Lupinus* y asevera que el aceite de chocho presenta buenas características. Gross, von Baer y Ernährungs-wiss citados por Ortiz & Mukherjee en 1981, afirman que el *Lupinus* es una variedad ampliamente cultivada en las regiones andina de Suramérica y constituye un rica fuente de aceite y proteína comestible (Ortiz & Mukherjee, 1981).

En la mayoría de las zonas mundo en desarrollo existe una creciente demanda de fuentes de proteína de bajo costo y aceite comestible. Para algunos países el lupino podría ser una fuente valiosa de proteínas y aceite comestible para el consumo humano, aceite comestible compuesto principalmente de ácidos grasos insaturados de cadena larga (López de Romana, Grahan, Morales, Massa, & MacLean, 1983).

Cuadro 16.

Composición de ácidos grasos de aceite de Lupino

Ácido graso	Ortega-David E. H., 2012, %	Hernández Fernández, Quispe, & Alencastre, 1999, %	Porras-Saavedra, Gómez-Morales, Muñoz-Herrera, Guemes-Vera, & Yañez-Fernández, 2010, %
Mirístico 14:0	0.6	0.8	-
Palmítico 16:0	13.4	12.0	-
Palmitoléico 16:1	0.2	1.6	-
Esteárico 18:0	5.7	6.0	-
Oleico 18:1	40.4	45.8	50 – 60
Linoleico 18:2	37.1	31.8	16 – 23
Linolénico 18:3	2.9	-	-
Araquídico 20:0	0.2	2.0	-
Bohémico 22:0	0.2	-	-

Fuente: Esta investigación

Los ácidos grasos de aceite de Lupino en los estudios de (Ortega-David E. H., 2012), (Hernández Fernández, Quispe, & Alencastre, 1999) expresan composiciones porcentuales y de ácidos grasos nominal similares, ver Cuadro 16.

Por otra parte, la inestabilidad del precio del petróleo a nivel mundial es un aliento para los países productores de aceites vegetales y se deben buscar alternativas

que permitan aprovechar fuentes renovables de energía, no solo por razones económicas, sino ambientales (Andrade, 2007).

2.5 Aspectos técnicos de biodiesel

En la Directiva de la UE 2003/30/CE, el biodiesel se define como un éster metílico de ácido graso producido a partir de aceite vegetal o animal por reacción química de transesterificación, de la calidad del petrodiesel, para ser utilizado como biocombustible y aditivo, constituyéndose en una alternativa renovable, biodegradable y respetuosa con el medio ambiente, y legalmente registrado en los Estados Unidos por la Agencia de Protección Ambiental en cumplimiento de la especificación ASTM para ser empleado en motores de ignición por compresión. Produciendo menos dióxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos sin quemar (Vicente Crespo, Martínez Rodríguez, & Aracil Mira, 2001); (Cao, Tremblay, & Dubé, 2009); (Benjumea Hernández, Agudelo Santamaría, & Rios, Biodiesel: Producción, calidad y caracterización, 2009) (Ferreira da Silva & Stella de Freitas, 2008).

Los ésteres metílicos de ácidos grasos de girasol se caracterizaron para probar sus propiedades como combustible en motores diésel, viscosidad, punto de inflamación, punto de obstrucción del filtro frío y el valor ácido y los resultados mostraron que el biodiesel obtenido en las condiciones óptimas es un excelente sustituto de los combustibles fósiles obteniéndose ahorros significativos y presentándose en forma de líquido claro y brillante (Antolin, y otros, 2002).

El biodiesel es un combustible que se ha convertido en una importante alternativa al petrodiesel para el transporte, así como en otras aplicaciones, bombeo de agua y riego, jugará un papel importante en la reducción de la contaminación ambiental, así como también, la dependencia de los combustibles fósiles. Y se determina a la viscosidad como una de las propiedades importantes que afecta fuertemente las características de pulverización, atomización del combustible, la combustión y el desgaste del motor (Chhetri & Watts, 2012).

2.5.1 Proceso de fabricación de biodiesel

Para la fabricación de biodiesel se ha optado por diferentes métodos, pero todos identificados como un proceso fuertemente limitado por la transferencia de masa, sobre todo si se buscan altas conversiones. Entre los métodos propuestos se destacan el uso de un lecho empacado como medio para emular micro canales y, por ende, un micro mezclado entre las fases reaccionantes y lograr velocidades de reacción a las obtenidas en micro-reactores, este reactor parece lograr el mismo efecto que un micro-reactor, con el potencial de manejar mayor flujo. El uso de catalizadores heterogéneos ácidos y básicos con etapas de preesterificación y transesterificación. Y últimamente el uso de la producción enzimática de biodiesel por metanólisis de aceite usando lipasa inmovilizada de *Cándida antártica* como catalizador y t-butanol como solvente (González, Ortiz, & Montesinos-Castellanos, 2011) (Cardeño, Rios, & Franco, 2010) (Royon, Daz, Ellenrieder, & Locatelli, 2007).

2.5.2 Transesterificación

La química orgánica posibilita mediante la reacción de transesterificación, convertir aceites vegetales y grasas animales en biodiesel, ésta reacción en general designa las reacciones orgánicas en las cuales se produce un intercambio o sustitución del grupo acilo o alquilo por el de un éster. Así, si un éster interactúa con un alcohol para sustituir su grupo alquilo por el del alcohol, la reacción se denomina alcoholólisis, si el éster reacciona con un ácido carboxílico para sustituir su grupo acilo por el del ácido se conoce como acidólisis y si existe un intercambio de los grupos acilo y alquilo de dos ésteres diferentes, la reacción se define como interesterificación. Es en la química de aceites y grasas que regularmente utilizan el término de transesterificación únicamente para referirse a reacciones de interesterificación. Para propósito del trabajo de investigación el término transesterificación se lo utilizará en referencia a la alcoholólisis, es decir, cuando un éster reacciona con un alcohol para formar un nuevo éster y un nuevo alcohol. Entonces en contexto, la transesterificación es la reacción mediante la cual, los triglicéridos presentes en el aceite vegetal se combina con un alcohol de bajo peso molecular en presencia de un catalizador adecuado, para formar glicerina y una

mezcla de ésteres grasos y suele describirse en términos del alcohol interviniente, así, el empleo del metanol en la alcoholísis se especifica como “metanólisis” (Torossi Baudino, 2006).

Freedman y Pryde, citados por Martínez Á., Sánchez C., & Suárez P. en 2007, afirman, que la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes ha sido examinado utilizando diversas materias primas y resulta de tres reacciones reversibles consecutivas: transesterificación parcial del triglicérido para formar el di glicérido, transesterificación parcial del di glicérido para formar el mono glicérido, y transesterificación parcial del mono glicérido para formar los metil éster de ácido graso más glicerina (Martínez Ávila, Sánchez Castellanos, & Suárez Palacios, 2007).

Al ser los aceites mezclas complejas de triglicéridos y una vez sometidos a reacción de transesterificación se producirá una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos y con una estequiometría química teórica en una proporción molar de alcohol a triglicérido de 3:1, en la práctica la relación molar empleada es de 6:1 con la finalidad de desplazar la reacción hacia la formación de metil éster, siendo indispensable la presencia del catalizador, el cual mejora la velocidad de reacción y el rendimiento final (Barriga Moreno, 2011).

2.5.2.1 Reactivos

- El metanol CH_3OH , alcohol metílico, líquido que por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas puede reaccionar a baja temperatura y rapidez con los triglicéridos, es el más utilizado. Además, los catalizadores alcalinos se disuelven fácilmente en él (Leung, Leung, & Wu, 2010) (Encinar, González, Sabio, & Ramiro, 1999).
- Catalizador, Hidróxido de Sodio, sólido, coadyuva en la velocidad de reacción de transesterificación en el proceso de obtención de biodiesel y una vez terminada la reacción se conducen como productos de desecho después de neutralización y lavados (Bournay, Casanave, Delfort, Hillion, & Chodorge, 2005).

2.5.2.2 Condiciones

Para el proceso de transesterificación se ha estudiado la influencia de las variables relación molar metanol/aceite, la cantidad de catalizador, la velocidad de agitación y la temperatura del medio de reacción.

De la relación estequiometría establecida en la reacción de transesterificación general se describe que por una (1) molécula de triacilglicéridos, aceite, se requieren tres (3) moléculas de alcohol, para producir tres (3) moléculas de metil éster de ácido grasos más una molécula de glicerol.

2.5.2.2.1 Relación molar

La relación molar producto de la estequiometría a tener en cuenta en la reacción de transesterificación es entre el metanol y el aceite de Lupino -triacilglicéridos- con una relación teórica de 3 a 1 o igual a 3. Sin embargo, considerando que la reacción de transesterificación es un equilibrio químico, se puede conseguir un desplazamiento del mismo a la derecha utilizando relaciones superiores con un exceso de alcohol que favorece la obtención de biodiesel. Por estos motivos, la concentración inicial de alcohol debe fijarse manteniéndose como objetivo el desplazamiento de la reacción hacia la formación de biodiesel (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012) (Vicente Crespo, Martínez Rodríguez, & Aracil Mira, 2001).

La relación molar alcohol/aceite no afecta el índice de acidez, índice de saponificación e índice de iodo de los metil éster de ácidos grasos y es asociada al tipo de catalizador empleado. En la práctica de catálisis ácidas se requieren cantidades de alcohol mayores que para catálisis básicas, logrando el mismo porcentaje de conversión, en el mismo tiempo de reacción. Hay estudios en los cuales la relación molar metanol:aceite se ha analizado variando ésta de 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, a 24:1, con el objetivo de determinar la relación molar óptima del proceso (Meher, Vidka Sagar, & Naik, 2012) (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012).

2.5.2.2.2 Concentración de catalizador

El catalizador, es un reactivo que interviene en la reacción química modificando la velocidad pero que no forma parte de los productos. Es un coadyuvante de la reacción de transesterificación -alcoholísis-, ya sea regulando, acelerando o frenando la velocidad de reacción, entonces para que la reacción transcurra a una velocidad adecuada, es necesaria la presencia de un catalizador (Marchetti, Miguel, & Errazu, 2007). Entre los catalizadores utilizados se encuentran los homogéneos básicos: NaOH, KOH, y CH_3ONa proporcionando mejores rendimientos y el biodiesel de mejor calidad, presentando dificultad en la recuperación provocando la aparición de jabón (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012). Además, los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los ácidos, siendo de preferencia para la industria los alcoholóxidos de metales alcalinos e hidróxidos, así como carbonatos de sodio o de potasio (Singh, Fernando, & Hernández, 2007). En los alcoholóxidos de metales alcalinos - CH_3ONa - en la metanólisis se caracterizan por ser más activos en tiempos de reacción cortos, incluso si se aplican en bajas concentraciones hasta de 0,5% y aumentando la concentración de catalizador desde 1 a 2% (Schuchardt, Sercheli, & Vargas, 1998).

2.5.2.2.3 Temperatura

Para esta condición, es conveniente tener en cuenta la menor de las temperaturas de ebullición de los reactivos que participan en la reacción de transesterificación, para este trabajo de investigación el alcohol metílico con temperatura de ebullición de 60°C, para asegurar que éste no se pierda por vaporización. Una temperatura elevada puede disminuir la viscosidad del aceite, aumentar la solubilidad del metanol en el aceite, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción y a una disminución del tiempo de reacción. También se ha de tener en cuenta que dicho aumento de la temperatura se traducirá en mayores tasas de saponificación o cualquier otra reacción secundaria, entonces en estudios de la influencia de la temperatura de reacción de transesterificación se han empleado rangos comprendidos entre 40 y 65 ° C (Saraf & Thomas, 2007) (Leung, Leung, & Wu, 2010) (Sharma & Singh, 2009) (Dinis Vicente, Encinar, &

Pardal, 2012), así la temperatura influye claramente en la reacción de transesterificación y en el rendimiento del producto final, biodiesel.

2.5.2.2.4 Agitación

Al inicio de la reacción, los triglicéridos y el metanol forman dos fases inmiscibles. La velocidad de agitación es necesaria para aumentar el grado de mezcla de las dos fases y aumentar la velocidad de reacción de la transesterificación, y utilizando velocidades de agitación de 500, 700, 900 y 1100 rpm, concluyen que ésta ejerce un efecto positivo (Saraf & Thomas, 2007) (Lee & Saka, 2010) (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012).

2.5.2.3 Especificaciones para biocombustibles

Asegurar la calidad del biodiesel estándar e internacionalmente es el compromiso desde los organismos internacionales, zonas económicas, países desarrollados y la organización mundial del comercio (OMC), ya que la existencia de diferentes estándares para los biocombustibles era una desventaja potencial de la libre circulación de los biocombustibles entre las regiones Brasil, Estados Unidos de América y Comunidad Económica Europea. Todo esto permitirá la introducción de nuevos biocombustibles para industria automotriz en la matriz energética lo que hace necesario establecer normas de calidad con el fin de garantizar la seguridad de los consumidores, proteger el motor y garantizar la calidad de las emisiones de la quema. Estos parámetros están relacionados con las características químicas del combustible, que se pueden evaluar a través de métodos físico-químicos de análisis (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009). En concordancia se identifican normas aplicables para la regulación. Y que la determinación de los requisitos de biodiesel debe ser hecha por el uso de las normas de la Asociación Brasileña de Normas Técnicas (ABNT), las normas internacionales de la “Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM)”, la “Organización Internacional de Normalización (ISO)” y el “Comité Européen Normalisation (CEN)”. Para dicho efecto, la Resolución ANP N° 45, desde 08/25/2014, publicada en el Boletín Oficial del Brasil de 08/26/2014 (Agencia Nacional de Petróleos), y considerando el

interés para el Brasil la introducción de sustitutos del petrodiesel y el tener establecido como política pública la industria de los biocombustibles, que se define como el conjunto de actividades económicas relacionadas con la producción, importación, exportación, transferencia, transporte, almacenamiento, comercialización, distribución, evaluación de la conformidad y la certificación de los biocombustibles de calidad, establecen por medio de la presente resolución, la especificación de biodiesel contenida en el reglamento técnico N° 3/2014 ANP, que es aplicable al biodiesel nacional o importado y las obligaciones en cuanto a control de calidad que deben cumplir por los distintos agentes económicos.

Estos propósitos se concretaron a través del grupo de trabajo de normas y patrones del Foro Internacional de Biocombustibles, conformado por Brasil, Estados Unidos de América, Unión Europea, China, India y África del Sur, quienes se **propusieron** hacer el ejercicio inicial para la armonización de las especificaciones y **una hoja de ruta para la labor** (Foro Internacional de Biocombustibles, 2008).

Como resultado, las características enumeradas en el Cuadro 17, definen las especificaciones y métodos para el biodiesel y se determinarán según la última publicación de los métodos de ensayo contemplados en armonización de las especificaciones ABNT NBR, ASTM D y EN ISO.

Cuadro 17.

Armonización de Especificaciones, propiedades, unidades, límites y métodos para Biodiesel

	Propiedades	Unidad	Límite	ABNT NBR	ASTM D	EN ISO
1	Aspecto		LII*	-	-	-
2	Masa específica 20°C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	3675 12185
3	Viscosidad Cinemática a 40°C	mm ² /s	3.0 a 6.0	10441	445	3104
4	Contenido de agua, máx.	mg/kg	200,0	-	6304	12937
5	Contaminación Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	12662
6	Punto de inflamación, mín.	° C	100,0	14598	93	3679
7	Contenido de éster,	% masa	96,5	15764	-	14103

			mín.			
8	Cenizas sulfatadas,	% masa	0,020	6294	874	3987
			máx.			
9	Azufre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	20846 20884
10	Sodio + Potasio,	mg/kg	5	15554	-	14108
			máx.	15555		14109
				15553		14538
11	Calcio + Magnesio,	mg/kg	5	15553	-	14538
			máx.	15556		
12	Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	14107 16294
13	Corrosividad para el cobre, 3h a 50° C, máx.	-	1	14359	130	2160
14	Número Cetano	-	Anotar	-	613 6890	5165
15	Punto de obstrucción del filtro al frio, máx.	° C		14747	6371	116
16	Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	14104
17	Glicerol libre, máx.	% masa	0,02	15771	6584	14105 14106
18	Glicerol total, máx.	% masa	0,25	15344	6584	14105 15908
19	Monoacilglicerol, máx.	% masa	0,7	15342	6584	14105 15344 15908
20	Diacilglicerol, máx.	% masa	0,20	15342	6584	14105 15344 15908
21	Triacilglicerol, máx.	% masa	0,20	15342	6584	14105 15344 15908
22	Metanol y/o Etanol, máx.	% masa	0,20	15343	-	14110
23	Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	14111
24	Estabilidad a la oxidación a 110°C, mín.	H	6	-	-	14112 15751

*Claro y libre de impurezas. Con anotación de la temperatura de ensayo. Igual puede ser considerado como no especificado en apariencia.

Fuente: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?f=templates\\$fn=documentframe.htm\\$3.0\\$q=\\$x=](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml?f=templates$fn=documentframe.htm$3.0$q=$x=)

Teniendo en cuenta las tres especificaciones internacionales en armonización, ABNT NBR, ASTM D y EN/ISO, se consolidan un total de 24 propiedades. La europea EN ISO contempla 23 propiedades, con 30 métodos; la americana ASTM D contempla 16, con 18 métodos; y la brasilera ABNT NBR contempla 19 propiedades, con 31 métodos. Por consideraciones regional, investigativo, innovativo, industrial y comercial en la presente investigación se asume la especificación ABNT NBR.

Cuadro 18.

Propiedades, unidades, límites, especificaciones y métodos para Biodiesel de Lupino

Propiedades	Unidad	Límite	ABNT NBR	AOAC Método Oficial
1 Masa específica 20°C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 14065	-
Densidad específica, δ		Anotar	-	985.19
2 Viscosidad Cinemática, η a 40°C	mm ² s ⁻¹	3.0 a 6.0	10441	-
		Anotar		Calculado
3 Poder calorífico, PC	KJ/kg	Anotar	-	Calculado
4 Contenido de agua, máx.	mg/kg (%)	200,0 (0.02%)	-	-
Humedad, H	%	Anotar	-	926.12
5 Contenido de éster, mín.	% masa	96,5	15764	-
		Anotar		
6 Cenizas sulfatadas, máx.	% masa	0,02	6294	-
Residuo de cenizas	%	Anotar	-	-
7 Residuo de Carbono	%	Anotar	-	-
8 Número Cetano, NC	-	Anotar	-	Calculado
9 Índice de acidez, máx. ÍA	mg KOH/g	0,50	14448	940.28
		Anotar		
10 Índice de Yodo, ÍY	gI ₂ /100g	Anotar	-	920.158
11 Índice de Refracción, ÍR	-	Anotar	-	921.08

12	Rendimiento	%	Anotar	-	-
13	Cromatografía de Gases, CG	% de área	Anotar	15764	-
14	Peso Molecular, PM	g/mol	Anotar	-	-
15	Índice de saponificación, ÍS	mg KOH/g	Anotar	-	920.160

Fuente: Esta investigación.

Entonces, en contexto y evaluando la logística, capacidad científica, accesibilidad metodológica y técnica, viabilidad económica, y ventaja académica de la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño, Colombia, para la presente investigación se adoptaron quince (15) propiedades para caracterización del biodiesel de Lupino y con la especificación y métodos de la ABNT – NBR, adoptada por referencia a una de las tres regiones del mundo productoras de biodiesel, se determinan seis (6) propiedades: Cromatografía de gases-FID, y Contenido de éster mínimo método oficial NBR 15764, Índice de acidez máximo, ÍA, método oficial NBR 14448, Cenizas sulfatadas máximo método oficial NBR 6294, Viscosidad cinemática, η , a 40°C método oficial NBR 10441, Masa específica y densidad, δ , método oficial NBR 14065 y NBR 7148, éstos y las nueve (9) propiedades faltantes se efectuaron con los métodos oficiales de AOAC Internacional (Asociación Química de Análisis Oficiales) con referencia en la especificación y métodos ABNT NBR, por decisión académica y de accesibilidad. En el Cuadro 18, se presentan las quince (15) propiedades a evaluar en la investigación de biodiesel de Lupino, con los métodos oficiales, unidades y límites para las propiedades específicas de la naturaleza del origen químico particular del Lupino, y se registra con la identificación “anotar” como aparece en el Cuadro.

2.5.2.3.1 Humedad, H

El proceso de obtención del biodiesel, se condiciona a trabajar a bajas concentraciones de agua en reactivos y procesos, y los necesarios en lavado y secado a contenidos de agua menores o iguales a 0.05%. Los esteres metílicos son higroscópicos, aumentando las concentraciones de agua durante almacenamiento; la humedad tiene

significante importancia en la industria de motores, respecto a corrosión, lodos, obstrucción de filtros, líneas de conducción y almacenamiento de biocombustible (Mittelbach, 1996). La norma ASTM D6304 y EN ISO 12937 establece que el contenido máximo en agua sea del 0,02% ($200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) (Asociación Española de Normalización y certificación, 2001). Con el método oficial 926.12 AOAC se determinó humedad.

2.5.2.3.2 Índice de saponificación, ÍS

Efectivamente, los ácidos que están presentes en los triglicéridos y en los ésteres alquílicos son los mismos, ya que durante la reacción sólo se produce el cambio de glicerina por el alcohol utilizado. En consecuencia, el peso molecular promedio no cambia de manera significativa y, lógicamente, no se producen cambios en el ÍS de los ésteres metílicos respecto al aceite de partida (Encinar, González, & Rodríguez-Reinares, *Ethanolysis of used frying oil, Biodiesel preparation and characterization*, 2007). En la norma EN 14214 no se especifica valor alguno del ÍS. Los valores para el ÍS oscilaron entre 162,2 y 181,4 mg de KOH por gramo de muestra. La materia prima utilizada para la obtención del biodiesel influye fuertemente en este parámetro (Santacesaria, Vicente, Di Serio, & Tesser, 2012). Con el método oficial 920.160 AOAC se determinó el Índice de saponificación.

2.5.2.3.3 Índice de yodo, ÍY

Éste es característico de cada aceite y, por lo tanto, el biodiesel obtenido presentará valores similares (Enweremadu & Mbarawa, 2009) (Lang, Dalai, Bakhshi, Reaney, & Hertz, 2001). Es conveniente índices de yodo limitados para evitar polimerizaciones de los glicéridos debido a la capacidad calorífica de los ácidos grasos insaturados. Esto puede conducir a la formación de depósitos o al deterioro del aceite lubricante. Dicho efecto se incrementa con el número de dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos (Encinar, González, & Rodríguez-Reinares, *Ethanolysis of used frying oil, Biodiesel preparation and characterization*, 2007). En la norma EN 14214 y EN 14111, el ÍY está limitado a $120 \text{ g I}_2/100\text{g}$. Un valor típico del ÍY para el petrodiesel

convencional es de aproximadamente 10, mientras que el biodiesel por su origen presenta un grado de insaturación significativamente superior entonces presenta un ÍY considerablemente superior (Lang, Dalai, Bakhshi, Reaney, & Hertz, 2001). A mayor grado de insaturaciones en el aceite se obtendrá un biodiesel de menor índice de cetano (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012). Con el método oficial 920.158 AOAC se determinó el Índice de Yodo.

2.5.2.3.4 Índice de acidez, ÍA

La propiedad química de ÍA determina los ácidos grasos libres en los aceites vegetales y estos deben contener ácidos grasos libres dentro de límites deseados para la transesterificación alcalina, caso contrario la reacción puede no ocurrir disminuyendo el rendimiento de biodiesel, y el producto formado será jabón (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012). Este índice se eleva con la degradación del combustible, reduce la vida de la bomba del combustible y filtros (Ma & Hanna, 1999). El valor máximo del ÍA, compartido por ABNT NBR 14448, ASTM D664 y EN 14104 es de 0.50 mg de KOH por gramo de muestra. Con el método oficial 940.28 AOAC se determinó el Índice de acidez.

2.5.2.3.5 Número de cetano, NC

El número de cetano es un parámetro e indicador importante en la determinación de la calidad de petrodiesel y de biodiesel. Un número de cetano elevado garantiza una mejor combustión, aumento del rendimiento y mejora de los arranques en frío, lo que da lugar a menos gases de escape (Encinar, González, & Rodríguez-Reinares, Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel, 2005). El número de cetano mide la facilidad de inflamación de un combustible para un motor. Es bien conocido que el NC del biodiesel depende del aceite vegetal de origen. Si el aceite de origen posee un alto grado de insaturación o elevado índice de yodo se obtendrá un biodiesel de menor NC. El número de cetano aumenta a medida que las cadenas de los ácidos grasos son más largas, mayor número de átomos de carbono y el contenido en ésteres saturados (Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez, &

Pérez, 2009). Esto indica una preferencia sobre los ésteres metílicos saturados, sin embargo esta situación dará lugar a la solidificación de los ésteres metílicos a mayor temperatura (Eevera, Rajendran, & Saradha, 2009). La norma EN ISO 5165 no determina valores para el índice de cetano; en cambio, se especifica un valor para el número de cetano, que debe tener un límite inferior de 51 (Encinar, González, & Rodríguez-Reinares, Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel, 2005). La medida normalizada del número de cetano se efectúa en un motor diseñado para ello con referencia a las especificaciones y métodos de ASTM D613, ASTM 6890 y EN ISO 5165) y a partir del número de cetano se obtiene el índice de cetano.

Pérez y colaboradores, citado por (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009), propusieron un modelo matemático para el cálculo de los números y los valores caloríficos de cetano para diferentes tipos de biodiesel. Los resultados obtenidos presentan buena correlación con los valores determinados por los métodos oficiales experimentales y reportados. Los modelos de cálculo fueron adoptados como alternativa a los métodos ASTM D 613, ASTM D 4737, ASTM D 6890. Y representan una ventaja frente a los costos de la adquisición y mantenimiento de los equipos para esta determinación. Cuanto mayor sea el número de cetano más corto será el tiempo de ignición. El número de cetano tal como el octanaje, es indicativo del tiempo de atraso en la ignición (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009).

En el presente trabajo de investigación se utilizó los resultados de los análisis multivariados que facilitaron la información de pesos moleculares, porcentajes de área y número de insaturación, fracción molar, fracción másica útiles para establecer modelos de cálculo matemático para calcular expresiones de correlaciones empíricas para la predicción o estimación de la propiedades físicas del aceite vegetal y de biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012). Y teniendo en cuenta que la determinación experimental de número de cetano requiere la utilización de motores reales y pruebas en bancadas, elementos que no ha sido posible disponer en la presente investigación, y que conlleva hacia elevados costos y grandes cantidades de muestra de aceite vegetal lubricante y biodiesel; además,

el tiempo de realización de las pruebas es prolongado y del grado de dificultad es su realización, se adopta estos modelos de cálculo para la determinación del número de cetano, NC.

2.5.2.3.6 Viscosidad, η

La propiedad física de la viscosidad cinemática se define como una medida de la fricción interna entre moléculas o de la resistencia a fluir de los líquidos. Ésta propiedad afecta a la atomización del chorro de combustible en la inyección del mismo en la cámara de combustión y a la formación de depósitos en el motor (Peña, y otros, 2009). Es otra propiedad intrínseca de los aceites vegetales y biodiesel. También se refleja en el proceso de combustión de cuya eficacia depende la potencia máxima desarrollada por el motor. En comparación con el petrodiesel convencional, los aceites vegetales y biodiesel exhiben más bien altos valores de viscosidad, se pueden exceder en hasta cien (100) veces, como en el caso del aceite de ricino (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009). Combustibles con alta viscosidad tienden a formar gotas más grandes en la inyección y causar una mala atomización del combustible (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012). La viscosidad aumenta con la longitud de la cadena y con el grado de saturación, esto conduce a que los ésteres etílicos presenten una viscosidad ligeramente superior a la de los ésteres metílicos. Y factores tales como la configuración de los dobles enlaces influye en la viscosidad, el doble enlace cis da una viscosidad inferior que la trans, mientras que la posición de doble enlace afecta en menor medida (Knothe, 2005).

De hecho, la viscosidad es la principal razón por la cual las grasas y los aceites son transesterificados a biodiesel. Con ello, se consigue que la viscosidad del biodiesel se reduzca sustancialmente y permite que este producto pueda ser utilizado sin necesidad de modificar los motores (Canoira, García Galeán, Alcántara, Lapuerta, & García-Contreras) (Murugesan, Umarani, Subramanian, & Nedunchezian, 2009) (Sarraf & Thomas, 2007); además, mantiene el número de cetano (Conceição, y otros, 2007). La conversión elevada de aceites en biodiesel presenta valores de viscosidad bajos (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012). La viscosidad puede ser usada como un parámetro para el control de la producción de biodiesel. La diferencia entre la

viscosidad de la materia prima y del biodiesel puede ser usada para confirmar la conversión de los aceites vegetales o grasas animales en ésteres (Filippis, Giavarini, Scarsella, & Sorrentino, 1999).

Para determinar esta propiedad física en el presente trabajo se utilizará los modelos matemáticos que desarrollan expresiones-correlaciones empíricas para la predicción de la viscosidad del aceite vegetal y de biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012). Las normas EN3104, ASTM D 445 y ABNT NBR 10441 marcan los límites de la viscosidad entre 3,0 - 6,0 mm²/s, a una temperatura de 40 °C y desarrollan el método.

2.5.2.3.7 Densidad, δ

La propiedad física de la densidad es una propiedad importante en los combustibles, ya que los sistemas de inyección, bombas, e inyectores deben suministrar la cantidad de combustible con precisión para proporcionar la combustión adecuada (Dzida & Pruzakiewicz, 2008). La densidad del biodiesel depende del contenido en ésteres y de la cantidad remanente de alcohol, por lo tanto, esta propiedad viene determinada fundamentalmente por el aceite vegetal elegido y, en cierta medida, por las etapas de purificación aplicadas (Predojević, 2008).

En el presente trabajo se determinó con los modelos de cálculo matemáticos que desarrollan expresiones-correlaciones empíricas para la predicción de la densidad del aceite vegetal y de biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012). También se determinó experimentalmente con el método oficial 985.19 AOAC, y las especificaciones y métodos EN ISO 3675, EN ISO 12185, ASTM D 1298, ABNT NBR 7148 y ABNT NBR 14065 establecen el intervalo de la densidad permitida entre 860 – 900 kg m⁻³.

2.5.2.3.8 Poder calorífico, PC

La propiedad física del poder calorífico superior también conocido como el poder calorífico bruto o energía bruta es la cantidad de calor liberado durante la combustión de un gramo de combustible para producir CO₂ y H₂O a su temperatura inicial, esta propiedad se utiliza generalmente para definir el contenido de energía de combustibles y de este modo su eficacia (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012). El método ASTM D-240-02 y el equipo AC-350, y calibrado con ácido benzoico expresan los resultados en MJ/kg.

Del poder calorífico del (bio) combustible depende la potencia máxima a alcanzar por el motor en funcionamiento. Su valor determina el rendimiento global del motor, lo que refleja el gradiente de arranque en frío, el ruido y la presión. En comparación con el petrodiesel, aceites vegetales y biodiesel tienen menor poder calorífico (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009).

Esta propiedad física se determinó con los modelos de cálculo matemáticos que desarrollan expresiones-correlaciones empíricas para la predicción o estimación del poder calorífico propiedad física del aceite vegetal y biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

2.5.2.3.9 Rendimiento

Es importante recordar que toda materia prima, dependiendo de su origen, debe someterse a un tratamiento antes de su uso, destinado al rendimiento máximo en la producción de biodiesel. Los principales parámetros que deben observarse son la humedad y la concentración de ácidos grasos libres (Penteado, 2005), un bajo contenido de agua y de ácidos grasos libres en la fase oleosa para promover una reacción de transesterificación con alto rendimiento (Shah & Gupta, 2007). Estas propiedades químicas y físicas de la materia prima están directamente asociadas a la elección de la tecnología y al rendimiento del proceso de conversión a biodiesel y, por consiguiente, a la calidad del producto final para fines de combustibles (Saraf & Thomas, 2007).

También son los catalizadores químicos utilizados para la producción industrial de biodiesel, NaOH, KOH, o sus metóxidos, que proporcionan un rendimiento del aceite cercano al 99% (Mittelbach, 1996) (Ma & Hanna, 1999) (Fukuda, Kondo, & Noda, 2001) (Gerpen, 2005). La concentración de catalizador puede afectar el rendimiento del producto final. El exceso de catalizador conduce a la formación de jabones y en consecuencia a la reducción del rendimiento de la producción del biodiesel (Leung, Leung, & Wu, 2010).

Tomasevic & Siler-Marinkovic en el 2003, mencionan que debería ser usada la relación molar de 6:1. Sin embargo, altas relaciones molares de alcohol/aceite vegetal pueden interferir en la separación de la glicerina debido al aumento de la solubilidad del medio (Tomasevic & Siler-Marinkovic, 2003). La presencia de glicerina en solución dirige el equilibrio en sentido contrario a la formación de los productos, bajando, de esta forma, el rendimiento de la reacción (Meher, Dharmagadda, & Naik, Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel, 2006). El rendimiento del producto biodiesel es influido por la temperatura (Leung, Leung, & Wu, 2010) (Sharma & Singh, 2009).

Para el presente estudio el rendimiento de la reacción de transesterificación será el resultado del análisis del diseño experimental como la superficie de respuesta óptima expresando la producción de biodiesel y rendimiento

2.5.2.3.10 Cromatografía de gases-FID, Contenido de ésteres mínimo, peso molecular

La cromatografía de gases-FID y el análisis multivariado ofrecieron información que facilita calcular otras propiedades y la interpretación y hacer inferencias en probabilidad de los valores a obtener. En la caracterización, cuantificación e identificación de los ácidos grasos presentes en el perfil lipídico del aceite de Lupino en medidas porcentuales de la fracción másica y molar determinando en primer lugar el contenido de ésteres que define la calidad de aceites en función de la saturación e insaturación, longitud de cadena de carbonos y pesos moleculares de los ácidos grasos y del aceite. Tornándose imperativo el cálculo del peso molecular del aceite para balancear con estequiometría la reacción de transesterificación. La identificación del

peso molecular y el grado de insaturación permiten realizar cálculos con modelos matemáticos teóricos de correlaciones-expresiones empíricas para determinar propiedades físicas carburantes como la viscosidad, el poder calorífico, número de cetano, y densidad (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012).

2.5.2.3.11 Cenizas sulfatadas máximas y residuo de carbono

Un bajo porcentaje de cenizas del biodiesel indica la escasa cantidad de materia inorgánica, es decir, escasa cantidad de metales residuales del catalizador usado en el proceso, sólidos abrasivos y jabones metálicos solubles; lo cual favorece al inyector, bomba de inyección, pistón y anillos, además de evitar la formación de depósitos en el motor, Querini e IICP, 2006 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011).

El porcentaje de carbón conradson corresponde estrictamente al contenido de glicéridos, ácidos grasos libres, jabones, catalizador remanente y otras impurezas; este parámetro da una medida de la tendencia del combustible a depositar carbón en el sistema de inyección, pistón y válvulas; el residuo carbonoso conradson en la Norma Estadounidense (0,05 % peso como máximo) y la Norma Europea (menor a 0,1% peso) para el biodiesel, este valor indica que las formaciones carbonosas serán inferiores a las generadas al utilizar gasoil, no requiriendo aumentar la frecuencia de limpieza del interior del motor, Dorado y López, 2005 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011).

2.5.2.3.12 Índice de refracción

Por su parte, el índice de refracción es una determinación física que está relacionada con el peso molecular de la sustancia, el grado de insaturación, el grado de conjugación de los componentes y la longitud de sus cadenas, que depende de la temperatura, Gunstone, 2002 (citado en Rincon & Martínez, 2009).

2.5.3 Residuo del proceso de transesterificación: glicerina

La glicerina subproducto de la obtención de biodiesel, en razón a la tasa de producción ha disminuido en su precio lo que ha permitido que en los últimos años se haya incrementado su uso, como recurso energético alternativo en sistemas de alimentación de monogástricos, de las diferentes regiones productoras de carne de cerdo, carne de pollo y huevos en Colombia (Ariza, y otros, 2012).

El proceso de producción de biodiesel, donde la reacción de transesterificación es promovido por un catalizador permite que el residuo principal, la glicerina, se produzca directamente con los niveles de alta pureza (al menos 98%) y está exento de cualquier contaminante de sal. Con todas estas características, este proceso puede ser considerado como un proceso verde (Bournay, Casanave, Delfort, Hillion , & Chodorge, 2005). Por lo tanto ha sido trascendente el análisis de los productos intermedios que aparecen durante la reacción y del subproducto más frecuentemente obtenido (Loaiza Romero, 2003).

Tabla 1.

Composición química del aceite de palma, glicerina cruda y subproductos de la producción de biodiesel

Subproducto	Energía bruta (cal/g)	Humedad (%)	Glicerol (%)	Extracto Etéreo (%)	MONG ¹ (%)	Metanol (ppm)
Aceite de Palma	9330±389	0.2±0.1		99.8±3.3		0.4±0.6
Glicerina cruda	3453±131	22.4±10.6	67.1±11.2	1.0±0.3	7.0±1.7	19.7±30.3
Ácidos Grasos	9105±389	0.2±0.1		99.9±3.3		3.6±0.6
Sales glicerínicas	3835±483	4.9±10.1	10.8±2.2	0.5±0.4	73.4±13.2	9.3±5.6

¹ Materia Orgánica No Glicerolada (MONG=100-(Humedad+Glicerol+Cenizas))

Fuente: *Glicerina y Subproductos del Biodiesel, Alternativa Energética para la Alimentación de Aves y Cerdos*. Bogotá (Colombia): CORPOICA. Ariza, y otros, 2012.

Tabla 2.**Composición mineral del aceite de palma, glicerina cruda y subproductos de la producción del biodiesel**

Subproducto	Cenizas (%)	Na(%)	K (%)	Na:K (mEq/Kg)	Cl (%)	Ca (%)	P (%)
Aceite de Palma	0.02±0.00	0.02±0.001	0.01±0.001	2.5±0.8	-	0.02±0.01	0.04±0.01
Glicerina cruda	3.5±0.82	1.10±0.20	0.06±0.08	31.1±3.8	1.30±0.03	0.06±0.08	-
Ácidos Grasos	0.13±0.13	0.04±0.03	0.02±0.01	3.4±2.7	-	0.02±0.00	0.02±0.00
Sales glicerinosas	10.8±2.16	2.38±0.77	0.01±0.18	423.9±187	2.08±0.75	0.06±0.03	0.09±0.01

Fuente: Glicerina y Subproductos del Biodiesel, Alternativa Energética para la Alimentación de Aves y Cerdos. Bogotá (Colombia): CORPOICA. Ariza, y otros, 2012.

Los residuos o subproductos de la obtención de biodiesel definidos como sales glicerínicas y ácidos grasos, analizados en composición química y determinación mineral presentados en las tablas 1 y 2, son un aporte para la formulación de balances de minerales y energéticos en dietas de pollos y cerdos, constituyéndose en un recurso más estable (Ariza, y otros, 2012).

2.5.4 Biodiesel y medio ambiente

Con un petróleo en escasez y limitación, su combustión y las emisiones generados, el calentamiento global y el monopolio en la industria energética se ha planteado que la solución son los combustibles generados a partir de otras fuentes; así que ahora se pretende quemar aceites y alcoholes provenientes de plantas denominados bioagrocombustibles por su origen, pues para su producción utilizan la agro biodiversidad; esto quiere decir, escuetamente, que requieren del suelo, del agua, de plantas que a través de la fotosíntesis generen biomasa, y de mano de obra que cuide los cultivos (León Sicard, 2008) (Arenas Ferro, 2010).

El sistema energético-social que depende del petróleo no escapa de la entropía, y dejará de movilizar la maquinaria esto hace obligatorio el cambio hacia otras fuentes de energía. Y efectivamente, los bioagrocombustibles se constituyen como paliativos a la desafortunada forma de consumo, aumentándose la deforestación para cultivar palma y caña, y pérdida de biodiversidad no habrá una fuerte reducción de los gases de efecto invernadero y es cuestionable que se fije realmente tanto carbón, al ser los balances

energéticos negativos, la erosión y el desplazamiento forzado, al perderse la soberanía alimentaria, al cambiar alimentos por combustible, es irrazonable la comparación entre los costos sociales y ecológicos que, sumados, denominaremos ambientales, generan los bioagrocombustibles y la solución que de ellos se espera. A esto, hay que sumarle que los incentivos legales otorgados por el gobierno no son ni para alimentos ni para conservación de bosques, sino para bioagrocombustibles (Arenas Ferro, 2010) (Álvarez & Castrillón, 2007).

La revolución energética le apostó a los bioagrocombustibles para cerrar brechas económicas, sociales, tecnológicas, y ambientales para contribuir con la erradicación de la pobreza del sector agrícola. Con esta revolución se esperaría cierto grado de confiabilidad para que los sistemas agrarios inicien demandas fuertes sobre maquinaria agrícola, distritos de riego, semillas mejoradas, fertilizantes y plaguicidas, asistencia técnica, transferencia de tecnología para cultivos de maíz, caña de azúcar, caña panelera, remolacha azucarera, yuca, soya y palma africana, entre otros (Arenas Ferro, 2010) (León Sicard, Medio ambiente, tecnología y modelos de agricultura en Colombia, 2007).

2.5.5 Gestión ambiental

La agricultura es la actividad humana que consume más agua. La necesidad de aplicar un enfoque integral a la gestión de los recursos hídricos es cada vez más evidente en las políticas de agua, especialmente en el actual contexto de cambio climático. En este contexto el “agua virtual” y “huella hídrica” son herramientas adecuadas en el paradigma de gestión de la demanda del agua (Galan-del-Castillo & Velazquez, 2010). El agua que se utiliza en el proceso de producción de un producto agrícola o industrial se denomina agua virtual contenida en el producto (Hoekstra & Hung, 2002). La huella hídrica de un producto se define como el volumen de agua dulce utilizado en la producción en el lugar donde realmente fue producido. La diferencia principal entre estos dos conceptos es que "agua virtual" se define desde el punto de vista de la producción y “huella hídrica” se define desde un punto de vista del consumo, aunque ambos se utilizan para calcular el contenido de agua en un producto o servicio (Galan-del-Castillo & Velazquez, 2010). Los ésteres metílicos de ácidos grasos de

aceites vegetales son referenciados como productos no tóxicos y fácilmente biodegradables en medios acuáticos. Ha sido determinado, en un período de 21 días, que 98% de biodiesel de colza puro y apenas 60% de petrodiesel puro es biológicamente descompuesto (Makareviciene & Janulis, 2003).

Además, la producción local de biodiesel puede reducir significativamente la dependencia de las importaciones de petrodiesel y aumentar la utilización de fuentes de energía renovable (Yee, Tan, Abdullah, & Lee, 2009). Una vez que el biodiesel se caracteriza por ser renovable su utilización puede contribuir para otro ingreso financiero, los créditos de carbono, los cuales están relacionados con acuerdos internacionales que permiten la comercialización de certificados que demuestren la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. La utilización de biodiesel puro evita la emisión de 100% de los SO_x, de cerca de 50% del CO y cerca de 80% de los hidrocarburos aromáticos policíclicos, entre otros (Vyas, Verma, & Subrahmanyam, 2010) (Xue, Grift, & Hansen, 2011).

2.5.6 Aspectos normativos

La Ley 1715 del 13 de Mayo de 2014, “Por medio de la cual se regula la integración de las energías renovables no convencionales al sistema energético nacional”: “mediante esta Ley se declaran las energías renovables como asunto de utilidad pública, de interés social y de conveniencia nacional, dado el carácter substancial que tiene la utilización de estas fuentes no convencionales en la protección del medio ambiente y en el uso eficiente de la energía”.

Entre los incentivos que formula están:

- Reducción de Renta del 50% sobre la inversión.
- Los elementos (equipos) estarán exentos del pago de IVA.
- Cero por ciento (0%) en aranceles para equipos importados.
- Depreciación acelerada de los activos (20% anual).
- Pago de excedentes de energía (LEY 1715, 2014).

2.5.7 Sistema energético actual y futuro

En las figuras 3 y 4 se representa el estado de generación de energía convencional y de fuentes renovables, la obligatoriedad de almacenar, la retroalimentación, lo bidireccional en el abastecimiento y consumo, se visiona el escenario de una comunidad prosumidora, responsable con el medio ambiente y el consumo de energía.

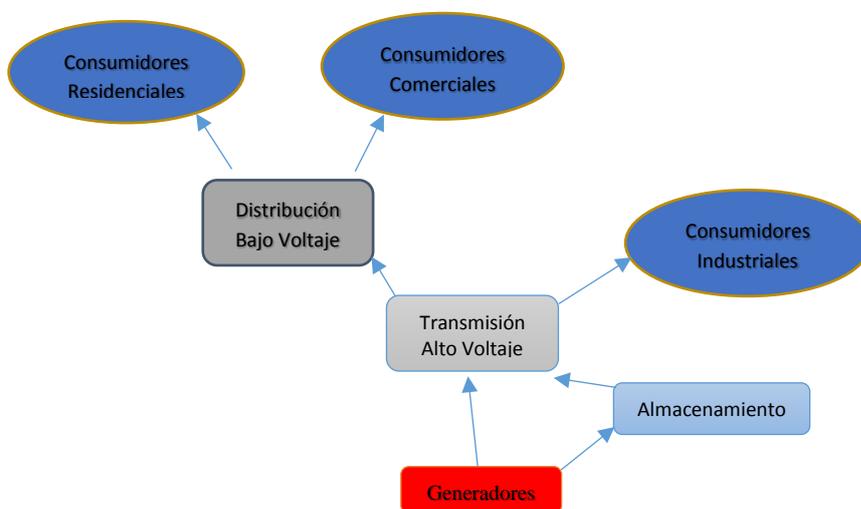


Figura 1. Así es como el sistema de energía eléctrica se miró en el año 2000

Fuente: Barrager & Cazalet

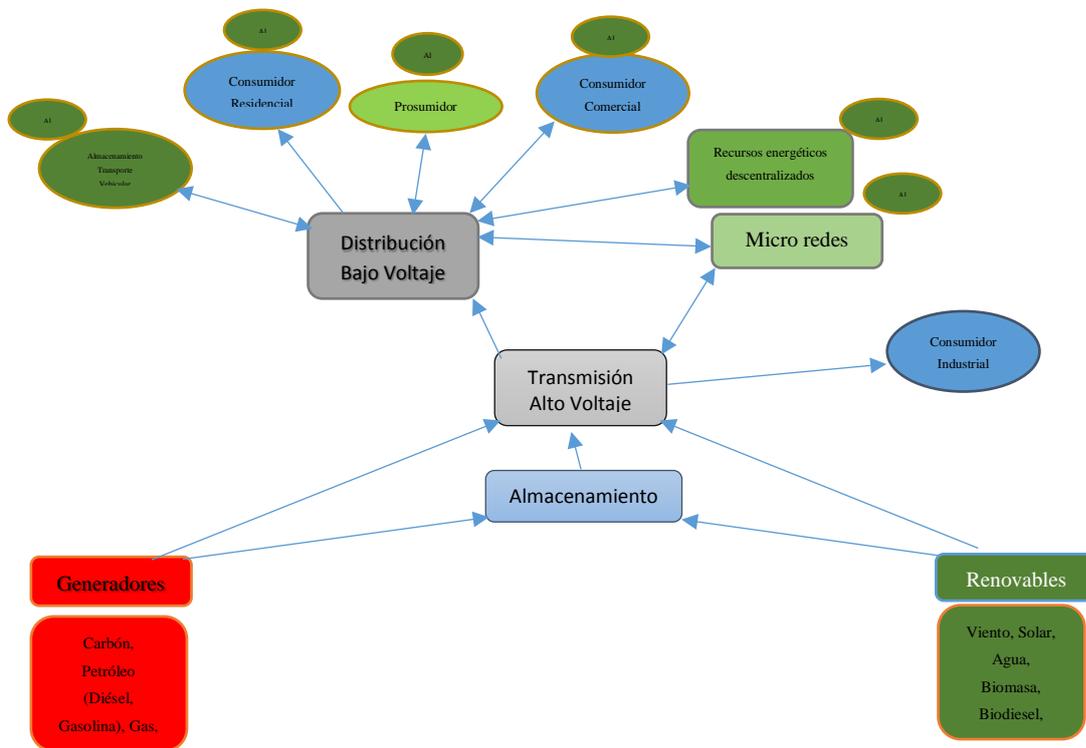


Figura 2. Así es como el sistema eléctrico se verá en el año 2020

Fuente: Barrager & Cazalet

Desde la energía producida por biomasa se prevé unas proyecciones en sustitución de energéticos fósiles en la industria, y se plantea un modelo de sustitución en función de costo anual equivalente (CAE) a ser minimizado, costo de la inversión inicial (INV) a ser minimizado, calidad de la prestación (CAP) a ser maximizado, y del impacto ambiental (IAM) a ser minimizado, en la introducción a las Fuentes No Convencional de Energías Renovables. Considerando opciones de aprovechamiento de energéticos derivados de biomasa como lo son: bagazo, otros residuos sólidos directamente combustibles, carbón vegetal, cultivos energéticos, prensados y aglomerados, biogás, gas de síntesis y otros productos de procesos termoquímicos como la pirolisis (Barrager & Cazalet).

CAPITULO 4

3. MATERIAS PRIMAS, REACTIVOS, EQUIPOS, CONDICIONES Y METODOLOGÍA ANALÍTICA Y EXPERIMENTAL

3.1 Materias Primas

- Semillas de Lupino, *Lupinus mutabilis*, L., 80 kg obtenidos de cultivares establecidos en la vereda Alto Santa Bárbara, a 2900 msnm, N: 01° 05' 24.3", WO: 77° 17' 58.9", municipio de Pasto, Nariño, Colombia.
- Harina, las semillas de Lupino secas se sometieron a la disminución del tamaño de partícula en molino de mandíbulas, y tamizadas para obtener harina.
- Aceite, obtenido de harina de Lupino mediante extracto etéreo, solvente orgánico en soxhlet.

3.2 Reactivos

- Hexano, n-Hexano, Panreac, R.A.
- Metanol, 99.5% de pureza. Densidad 0.7920 g/mL. Merck. DAB.
- Hidróxido de sodio, 99% de pureza. Merck. ACS.

3.3 Equipos

- Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC 17-A, equipado con detector de ionización en llama (FID) y columna capilar Supelcowax-10, (Supelco, 30m, 0,25mm id, 0,25µm df).
- Balanza electrónica, Ohaus. Explorer. Item 01140. Máximo 110 g, d=0.1 mg. ± 0.005. 12 V – 1 A. Ohaus Corporation. USA.
- Refractómetro ABBE,
- Molino de mandíbulas.
- Estufa-horno eléctrico, Thermolab, 115 V., 100 W., Diseños Electrónicos Espaciales, Dies. Serie RP10020. WWW.dies.com.co. La Estrella Antioquia Colombia.

- Montaje soxhlet: matraz redondo, porta muestras con sistema de sifones y refrigerante.
- Plancha de calentamiento.
- Agitador magnético.
- Montaje para reacción de transesterificación: balón matraz de tres bocas para reflujo, temperatura e inyección de reactivos; refrigerante para reflujo del metanol.
- Montaje para destilación: balón matraz para destilación, y condensador.
- Embudos de decantación, pipetas graduadas, vasos de precipitados, probetas, buretas, erlenmeyers, jeringas. Aros metálicos, soportes metálicos, nueces dobles, pinzas para soportes, termómetros.
- Servicios industriales: gas, agua, vapor, vacío, aire y energía eléctrica.

3.4 Condiciones

Esta elección de condiciones se basa en la literatura revisada, la teoría y especificando que cada caso de materia prima es particular para obtención de biodiesel, de aceite de Lupino.

- Relación molar, 3.0, 4.0, y 5.0, elección de niveles específicos del presente estudio; desde 3.0, teórico y estequiométrico, hasta los experimentales 4.0 y 5.0.
- Concentración de catalizador, 0.75, 1.0, y 1.25, elección de 3 niveles específicos del presente estudio.
- Temperatura, 60°C.
- Agitación, 300 rpm.
- Separación por decantación en embudo de separación, la fase metil ester de ácidos grasos, FAME's o biodiesel en la parte superior y en la fase inferior la glicerina. Hacen aparición después de un lapso de tiempo de 3 horas.

Y para ésta investigación se delimitó a estudiar las condiciones de la relación molar y concentración de catalizador para buscar la relación óptima de producción de biodiesel.

3.5 Metodología analítica y experimental

En el marco de una metodología analítica y experimental inductiva – deductiva desarrollada para escala de laboratorio y montajes didácticos, se elige las referencias internacionales a través de las normas, especificaciones, técnicas y métodos, para el presente estudio se tuvo en cuenta la disponibilidad, acceso, utilidad académica, menores costos y dificultades, menor tiempo invertido, y validación de contenidos científicos. Como también, la valoración de las condiciones locales, técnicas, económicas y de laboratorios existentes en la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño, Pasto, Colombia.

Esto permitió identificar las organizaciones especializadas en patronización, estandarización y actualización, como lo son ABNT BR (Brasil), ASTM D (USA), EN (CEE), DIN (Alemania), ICONTEC (Colombia), INEN (Ecuador), AOAC Internacional (Asociación Química de Análisis Oficiales) y AOCS (Sociedad Química de Análisis de Aceites, Foro Mundial de la Química de los Aceites); para adoptar los avances de armonización propuestos por el Foro Internacional de Biocombustibles liderado por Brasil con la especificación y métodos para biodiesel ABNT NBR. Además y en consecuencia a la situación desarrollar los métodos oficiales de AOAC Internacional (Firestone & Yurawecz, 2012) y los modelos de cálculo matemático para la predicción de algunas propiedades físicas de biodiesel.

3.5.1 Materia prima

La materia prima la constituye las semillas de Lupino que se recolectaron en cultivos experimentales en la vereda Alto Santa Bárbara, Pasto, Colombia. Y se sometieron a limpieza, y a los parámetros y operaciones básicas de humedad, molienda y extracción de aceite.

3.5.1.1 Humedad, H

Las semillas de Lupino se sometieron a la determinación del contenido de humedad en semillas de Lupino, con referencia del Método Oficial AOAC-926.12.

Mezclar la muestra. Pesar 5 ± 0.2 g en un plato de porcelana, previamente seco. Secar hasta peso constante en horno-estufa a temperatura uniforme 20° - 25° C por encima del punto de ebullición del agua a la presión de trabajo, la cual no debería ser ≤ 100 mm Hg (13.3 kPa), durante 4 h. Enfriar en un desecador eficiente durante 30 min y pesar. Se alcanza un peso constante después de sucesivos periodos de 1 h de secado cuando muestran la pérdida adicional $\leq 0.05\%$; reportar el porcentaje perdido en peso como humedad. Por cuatro (4) repeticiones, para determinar en promedio el contenido de humedad de la semillas de Lupino.

La totalidad de la muestra de semillas se expusieron a homogenización del contenido de agua o secado aparente a 60° °C, por 24 horas, condición que facilita la molienda y disminución del tamaño de partícula.

3.5.1.2 Molienda

Disminución del tamaño de partícula, en molino de mandíbulas, y tamizadas para obtener harina.

3.5.1.3 Extracción de aceite

La extracción de aceite de harina de Lupino se realizó mediante extracción etérea en 5 g de harina de Lupino en un equipo soxhlet, con 200 ml de n-Hexano como solvente de extracción, y con un tiempo de exposición de 6 horas a una temperatura de 70° C. También se realiza como la determinación de grasa total de Lupino, con referencia el Método Oficial AOAC-94 Ba- 3-38, como grasa total. En cuatro (4) repeticiones para determinar el contenido y rendimiento en aceite de las semillas de Lupino.

El escalamiento de la obtención de aceite se hace en un prototipo de laboratorio que procese 50 g de harina de Lupino para cada cochada, hasta obtener 600 g de aceite, suficiente para las muestras del diseño experimental de transesterificación y los análisis requeridos para aceite.

3.5.2 Caracterización del aceite de Lupino

Se identifican y cuantifican propiedades que orienten el potencial uso, tanto como aceite crudo, lubricante, y materia prima para procesos de obtención de biodiesel, transesterificación, contenidas en el Cuadro 18.

3.5.2.1 Humedad, H

La determinación del contenido de humedad y materia volátil en aceite de Lupino, se realiza con referencia del Método Oficial AOAC-926.12, y procede a mezclar la muestra, pesar 5 ± 0.2 g en un plato de porcelana, previamente seco. Secar hasta peso constante en horno-estufa a temperatura uniforme 20° - 25° C por encima del punto de ebullición del agua a la presión local, la cual no debería ser ≤ 100 mm Hg (13.3 kPa), durante 4 h. Enfriar en un desecador eficiente durante 30 min y pesar. Se alcanza un peso constante después de sucesivos periodos de 1 h de secado cuando muestran la pérdida adicional $\leq 0.05\%$, reportar el porcentaje perdido en peso como humedad y materia volátil. Por cuatro (4) repeticiones, para determinar en promedio el contenido de humedad del aceite.

3.5.2.2 Índice de saponificación, ÍS

La determinación del ÍS o de esteres se realizó con referencia en el Método Oficial AOAC-920.160, y adopta el siguiente procedimiento:

- Pesar exactamente 5 g de aceite filtrado en un erlenmeyer de 250 mL,
- Agregar con pipeta 50 mL de solución alcohólica de KOH, drenando la pipeta en un tiempo definido,
- Conectar el erlenmeyer a un condensador a reflujo y dejar hervir hasta que el aceite se saponifique completamente (aproximadamente 30 min),
- Enfriar y titular con HCl 0.5 M, utilizando fenolftaleína.
- Realizar un blanco, sin aceite, junto con el de la muestra de ensayo, utilizando la misma pipeta para medir la solución de KOH, drenando en un mismo tiempo definido.

- Calcular el número de saponificación (mg de KOH requeridos para saponificar 1 g de aceite) = $28.05 (B - S) / \text{g de aceite}$.

Donde, B = mL de HCl 0.5 M requeridos en el blanco y S = mL de HCl 0.5 M requeridos para la porción de ensayo.

3.5.2.3 Índice de yodo, ÍY

La determinación del ÍY, número de insaturaciones o número de absorción de yodo en aceites vegetales, se efectuó con referencia al Método Oficial AOAC-920.158, cuyo procedimiento es:

- Pesar 0,250 g de aceite en un matraz de 500 mL,
- Añadir 10 mL de CHCl_3 ,
- Agregar 25 mL de reactivo de Hannus I_2 ,
- Guardar en la oscuridad, durante 30 min, y homogenizar ocasionalmente,
- Añadir 10 mL de solución de KI al 15%,
- Agregar 100 mL de agua destilada, previamente hervida y enfriada, que solubiliza el I_2 libre,
- Titular con solución estándar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 0.1 M, con agitación constante, hasta desaparición de un color amarillo,
- Agregar 1 o 2 gotas de solución de almidón y continuar titulando hasta desaparición del color azul.
- Hacer un blanco, en la misma forma como la muestra a evaluar, pero sin aceite.
- El número de mL 0.1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ requeridos por el blanco (B) menos los mL usados en la determinación (S) dan el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ equivalente de I_2 absorbido por el aceite.
- Calcular el porcentaje por peso de I_2 absorbido (número de I_2 , método de Hannus)

$$\text{ÍY} = ((B - S) \times M \times 12.69) / \text{g de aceite}$$

Donde, M es la molaridad de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 0.1 M.

El índice de yodo se expresa como los gramos de yodo molecular por cada cien gramos de aceite, $\text{g I}_2/100 \text{ g de aceite}$.

3.5.2.4 Índice de acidez, **ÍA**

La determinación del **ÍA** o ácidos grasos libres, se efectuó en referencia Método Oficial AOAC-940.28, en aceite crudo, cuyo procedimiento consta de las siguientes etapas:

- Pesar 7.05 g de aceite bien mezclado en un matraz de 250 mL,
- Añadir 50 mL de etanol, neutralizado con fenolftaleína al 1 %, y suficiente solución de KOH del 0.1 M, hasta obtener un rosado débil permanente,
- Titular con solución de KOH de 0.25 M, con vigorosa agitación hasta aparecer un rosado débil permanente y persistente por un tiempo mayor o igual a 1 min.
- Calcular el índice de acidez como la cantidad de mg KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un (1) gramo de aceite.

$$\text{ÍA} = (56.1 * V * M) / P$$

Donde:

V = volumen gastado de la solución de KOH de 0.25M,

M = molaridad de la solución de KOH, 0.25M

P = Peso de la muestra de aceite.

3.5.2.5 Índice de refracción, **ÍR**

La determinación del **ÍR** se efectuó en referencia al Método Oficial AOAC-921.08, para aceites vegetales, se obtiene el **ÍR** con un instrumento estándar, la lectura de los aceites a 20 ° C o 25 ° C. Colocar el instrumento de modo que incida la luz del día difusa o alguna forma de luz artificial, como lámpara de vapor de Sodio que se puede utilizar para la iluminación. Hacer circular corriente de agua a temperatura constante a través de prismas. Al elevar la temperatura, el índice de refracción cae. El instrumento usado puede estandarizarse con agua a 20 ° C, a esta temperatura el **ÍR** es de 1.3330. Cualquier corrección encontrada debe hacerse sobre todas las lecturas. Este índice de refracción varía con la densidad y en la misma dirección.

3.5.2.6 Cromatografía de gases-FID

La cromatografía de gases – FID con el análisis multivariado facilita informaciones como contenido de éster en porcentaje en masa, estableciendo un mínimo de 96.5, establecido en la especificación y método ABNT NBR 15764 y, un perfil lipídico, en porcentaje de área, fracción molar y fracción másica, expresado en porcentaje.

La caracterización del aceite inició por la realización de una evaluación composicional de ácidos grasos. Estos se identificaron mediante Cromatografía de Gases - FID analizando los metil ésteres de los ácidos grasos mediante derivatización empleando una mezcla de metanol/ácido clorhídrico al 5 % V/V. Para el análisis se empleó un Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC 17-A con detector de ionización en llama FID y columna capilar Supelcowax-10 (30m, 0,25mm, 0,25 μ m Supelco, Bellefonte, USA). La programación de temperatura para el análisis fue de 40°C hasta 130°C a una tasa de calentamiento de 15°C/min, posteriormente se incrementó a 240°C por 15 min a una tasa de 30°C/min. Las temperaturas de detector e inyector fueron 250 y 280 °C, respectivamente. Se inyectó 1,0 μ L de muestra. La identificación se realizó comparando los tiempos de retención de estándares de FAMES de alta pureza (Supelco, Bellefonte) analizados a las mismas condiciones operacionales. La confirmación de los ácidos grasos se realizó mediante cromatografía de gases con detector selectivo de masas. Se empleó el método de normalización de áreas para la determinación de la cantidad relativa en porcentaje. Las determinaciones se realizaron por cuatro veces, n=4. Los datos se procesaron con el software Class-VP V.3 Shimadzu.

3.5.2.7 Peso molecular, PM

La determinación del PM de aceite vegetal es importante para las reacciones de producción de biodiesel, porque la cantidad de reactivos se calcula según el peso molecular del aceite vegetal, en estequiometría. Hoy en día, el PM del aceite vegetal generalmente se determina por análisis de cromatografía de gases-FID porque este análisis permite el cálculo de la composición de ácidos grasos del aceite vegetal (De Lima Da Silva, Batistella, Maciel Filho, & Wolf Maciel).

Para determinar el peso molecular medio del aceite vegetal de Lupino, se recurre a la composición de ácidos grasos obtenidos por GC-FID y se programan en el software calculadora de la página:

http://www.webpages.uidaho.edu/~devs/Research/Calculators/Molecularweight_calculator.html. Consultada 27/07/2015, para pesos moleculares de ácidos grasos, triglicéridos y pesos moleculares medios de aceites. Este cálculo se basa en que el peso molecular de una grasa o aceite en particular depende de su perfil de ácidos grasos. Perfil de ácidos grasos es la proporción relativa de ácidos grasos diferentes en un aceite o grasa. Con el fin de determinar el perfil de ácidos grasos, el aceite se suele convertir en ésteres de alcohol de ácido graso y luego su peso proporcional se mide usando cromatografía de gases-FID. Las proporciones relativas de los ésteres se convierten entonces de nuevo a cantidades de ácidos grasos correspondientes. Los ácidos grasos de origen animal y vegetal son todas las cadenas de carbono lineales que difieren principalmente en la longitud de cadena y el número de dobles enlaces. Una cadena de ácido graso saturado con 'n' número de carbonos tendrá una estructura química de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{-COOH}$. Una vez que se conoce el perfil de ácidos grasos del aceite, es fácil calcular el peso molecular medio del aceite. El peso molecular de un ácido graso solo "i" se puede calcular como:

$$PM_i = 14.027C - 2.016N + 31.9988$$

Donde 'C' es el número de carbonos y 'N' es el número de enlaces dobles. El peso molecular medio de la mezcla de ácidos grasos en un aceite se puede calcular dividiendo la suma de todos los pesos de ácidos grasos reportados por los moles totales en la mezcla.

Numéricamente, peso molecular medio de los ácidos grasos = $\sum f_i / \sum (f_i / MW_i)$, Donde, f_i es la fracción en peso de un i-ésimo ácido graso reportado. El peso molecular del tri acil glicérido, TAG, molécula de aceite, que contiene tres ácidos grasos se puede calcular como:

$$PM = 3 * \text{Peso molecular medio de los ácidos grasos} + 38.049$$

Donde 38,049 es el peso del esqueleto de glicerol

3.5.2.8 Número de cetano, NC

La determinación experimental del número de cetano requiere de la utilización de motores reales y pruebas en bancadas, elementos que no han sido posible disponer en la presente investigación. Los métodos americano ASTM D 613 y ASTM 6890, y el europeo EN ISO 5165, permiten experimentalmente calcular el número de cetano.

Sin embargo, se puede estimar el número de cetano mediante correlaciones de expresiones empíricas con modelos matemáticos teóricos que permiten la predicción de este parámetro. Estas se desarrollan en función del peso molecular (M) y del número de dobles enlaces (N) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$CNi = - 7.8 + 0.302 * Mi - 20 * N$, Número de Cetano del i -ésimo ácido graso de Lupino.

Mi = Peso Molecular del i -ésimo ácido graso de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de i -ésimo ácido graso de Lupino.

$CN_{\text{aceite Lupino}} = \sum_{i=1}^n zi * CNi$, Número de Cetano de aceite de Lupino.

zi = Fracción másica de i -ésimo ácido graso de Lupino.

3.5.2.9 Viscosidad Cinemática, η

La determinación experimental de la viscosidad cinemática en las especificaciones EN ISO 3104, ASTM D 445 y ABNT NBR 10441 define límites de 3.0 a 6.0 $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ y método de determinación.

Sin embargo, se puede estimar la viscosidad cinemática mediante correlaciones de expresiones empíricas con modelos matemáticos teóricos que permiten la predicción de este parámetro, con referencia a los análisis multivariados de la GC-FID. Estas se desarrollan en función del peso molecular y del número de dobles enlaces (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$\text{Ln}(\eta_i) = - 12.503 + 2.496 * \text{Ln}(Mi) - 0.178 * N$

η_i = viscosidad cinemática a 40°C del i -ésimo ácido graso de Lupino, mm^2/s .

Mi = Peso molecular del i -ésimo ácido graso de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de i -ésimo ácido graso de Lupino.

$$\ln(\eta_{\text{Aceite de Lupino}}) = \sum_{i=1}^n w_i * n_i.$$

$\eta_{\text{Aceite de Lupino}}$ = Viscosidad Cinemática de Aceite de Lupino.

w_i = Viscosidad cinemática del i -ésimo ácido graso del aceite de Lupino.

3.5.2.10 Densidad, δ

La determinación del peso por unidad de volumen de aceites vegetales y biodiesel a 20 °C, kg m^{-3} , un rango de 850 a 900 kg m^{-3} , es adoptado entre las especificaciones y métodos EN ISO 3675, EN ISO 12185, ASTM D 1298, ASTM 4052, ABNT NBR 7148 y ABNT NBR 14065. La referencia para determinar la densidad en esta investigación es el Método Oficial AOAC 985.19, que se procede con el **peso de un volumen dado de grasa líquida a temperatura ambiente en picnómetro previamente calibrado a la misma temperatura**. Pesar vacío, picnómetro limpio con tapa. Llenar picnómetro con la muestra de prueba que esté a temperatura ambiente y constante (baño de temperatura constante), y proceder como en virtud de la calibración del picnómetro.

Calcular el peso por unidad de volumen (D_T) a la temperatura T en g mL^{-1} como a continuación:

$$D_T (\text{g mL}^{-1}) = (W - W') / V_T$$

Donde W = peso picnómetro lleno con la muestra a evaluar,

W' = peso picnómetro vacío,

V_T = volumen del picnómetro (mL) a la temperatura T .

Si el volumen de grasa se mide a la temperatura T° cerca de T , entonces utilizar la siguiente ecuación con corrección:

$$D_T (\text{g mL}^{-1}) = D_{T'} (\text{g mL}^{-1}) + 0.00068 (T^\circ - T)$$

La densidad también se calcula con las correlaciones de expresiones empíricas con modelos matemáticos teóricos que permiten la predicción de este parámetro. Estas se desarrollan en función del peso molecular (M) y del número de dobles enlaces (N) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$\delta_i = 0.8463 + 4.9/M_i + 0.0118 * N$, Densidad del i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

M_i = Peso molecular del i -ésimo ácido graso aceite de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

$\delta_{\text{aceite Lupino}} = \sum_{i=1}^n z_i * \delta_i$, densidad de aceite de Lupino.

z_i = Fracción másica de i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

3.5.2.11 Poder Calorífico, PC

La especificación y método ASTM D-240-02 y el equipo AC-350, y calibrado con ácido benzoico expresan los resultados en MJ/kg, para la el poder calorífico.

En el presente trabajo se utilizó los modelos de cálculo matemáticos que desarrollan correlaciones de expresiones empíricas para el cálculo del poder calorífico propiedad física del aceite vegetal y biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$PC_i = 46.19 - 1794/M_i - 0.21 * N$, Poder calorífico del i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

M_i = Peso molecular de i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de i -ésimo ácido graso de Lupino.

$PC_{\text{Aceite Lupino}} = \sum_{n=i}^n z_i * PC_i$, Poder calorífico del aceite de Lupino.

z_i = Fracción másica de i -ésimo ácido graso de aceite de Lupino.

3.5.3 Diseño experimental para producción de biodiesel de Lupino

El análisis estadístico del diseño experimental permite identificar si las condiciones variables, caracterizadas como factores, y las relaciones entre factores influyen o no en la producción de biodiesel; y la elección de una relación de condiciones óptima para la producción óptima de biodiesel.

Para el análisis estadístico del diseño experimental se opta por dividirlo en dos etapas: por un lado, un análisis preliminar con estadísticos básicos que si bien no permite establecer el punto óptimo de valores para los factores de relación molar, RM y concentración de catalizador, %Cat.; permite la interpretación físico química de los resultados. Y por otra parte, un análisis más riguroso que con base en el software STATGRAPHICS Centurión XVI permite establecer un modelo con el cual establecer las condiciones óptimas, RM y %Cat, para la producción óptima de biodiesel a partir de Lupino controlando la relación molar y la cantidad de catalizador de los reactivos implicados.

Para este efecto se define, la producción de biodiesel como superficie de respuesta, de influencia de los factores Relación Molar (RM) y Porcentaje de Catalizador (%C). Temperatura: 55 °C. Agitación: 300 rpm.

Y, como, Factor 1°: Relación molar, CH₃OH / Aceite de Lupino (RM). Con tres (3) Niveles de RM: 1°) 3, 2°) 4, y 3°) 5.

Y, Factor 2°: Porcentaje catalizador de sodio (%C). Con tres (3) Niveles de catalizador: 1°) 0.75, 2°) 1.0, 3°) 1.25.

Tres niveles y dos factores = 3^2 , para un total de nueve (9) tratamientos.

Nueve tratamientos con replica por triplicado para un total de veintisiete (27) unidades experimentales, definidos como grados de libertad, ver Tabla 3.

Tabla 3.

Factores y niveles del diseño experimental para producción de biodiesel de Lupino

Factores	Nivel inferior	Nivel medio	Nivel superior
Relación molar	3	4	5
Porcentaje de catalizador	0.75	1.0	1.25

Fuente: Esta investigación.

Cada unidad experimental con una base de cálculo de 12.5 g de aceite de Lupino.

Adoptado un modelo lineal general con función cuadrática, para elegir la superficie de respuesta obtenida para un punto óptimo de producción de biodiesel de

Lupino. Asumiendo las variables continuas y , determinado el punto central de los rangos para los factores, $RM = 3.5$; y Porcentaje de catalizador = 0.75.

Luego en el cálculo de la superficie de respuesta, producción de biodiesel, se recurre al paquete estadístico como herramienta mediante software STATGRAPHICS Centurion XVI, y la ecuación para análisis estadístico bifactorial (ANOVA):

$$Y_{ijk} = \psi + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \zeta_{ijk}$$

3.5.4 Caracterización del biodiesel de Lupino

Se identifican propiedades que determinan la calidad de biodiesel de Lupino obtenido y de acceso metodológico, académico, económico, técnico y de las capacidades logísticas de los laboratorios de la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño.

Y en consecuencia a la situación desarrollar los protocolos de la AOAC Internacional con referencia a la especificación y métodos ABNT NBR y los modelos de cálculo matemático para las correlaciones empíricas de predicción de algunas propiedades físicas de biodiesel.

Metodológicamente se procede con las utilizadas para la caracterización del aceite, con la información pertinente de valores y datos específicos para el biodiesel, particularmente la caracterización del perfil lipídico con los valores de la fracción másica y molar de cada metil éster de ácido graso. Y con las especificación y métodos brasileros en ABNT NBR.

3.5.4.1 Humedad, H

Para determinar el contenido de humedad se utilizó las especificaciones y métodos EN ISO 12937 y ASTM D 6304, y que definen un máximo de 200 mg/kg o, 0.02% en peso. La especificación brasileras ABNT NBR no define un método especial.

3.5.4.2 Índice de yodo, ÍY

Para la determinación del ÍY en biodiesel se hace con referencia a la especificación y método EN ISO 14111. Las especificaciones americana y brasilera no desarrollan método para su determinación. En consideración a las salvedades expuestas se aplica el Método Oficial AOAC 920.158.

3.5.4.3 Índice de acidez, ÍA

Para la determinación del ÍA en biodiesel se hace con referencia a las especificaciones y métodos EN ISO 14104, ASTM D 664 y ABNT NBR 14448, en estos se definen límite de 0.50 mg de KOH por un g de biodiesel, y el método experimental a desarrollar. Para esta investigación se realizó en referencia el Método Oficial AOAC 940.28, que determina el índice de acidez para aceites vegetales y esteres metílicos de ácidos grasos.

3.5.4.4 Índice de refracción

Las especificaciones ABNT, ASTM y EN no definen método alguno para índice de refracción, en tal razón se acoge el Método Oficial AOAC 921.08 para determinar el índice de refracción.

3.5.4.5 Cromatografía de gases, CG

La cromatografía de gases – FID con el análisis multivariado facilita información como contenido de éster en porcentaje en masa, fijando un mínimo de 96.5% de esteres, establecido en el método ABNT NBR 15764, un perfil metil esteres de ácido graso, en porcentaje de área, fracción molar, fracción másica, expresado en porcentaje.

3.5.4.6 Número de cetano, NC

La determinación experimental del número de cetano requiere de la utilización de motores reales y pruebas en bancadas, elementos que no han sido posible disponer en la presente investigación. Los métodos americano ASTM D 613 y ASTM 6890, y el europeo EN ISO 5165, permiten experimentalmente calcular el número de cetano. La especificación ABNT no dispone de un método particular.

Sin embargo, se puede estimar el número de cetano mediante correlaciones de expresiones empíricas con modelos matemáticos teóricos que permiten la predicción de este parámetro. Estas se desarrollan en función del peso molecular (M) y del número de dobles enlaces (N) de los metil éster de ácidos grasos presente en el biodiesel (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$CNi = - 7.8 + 0.302 * Mi - 20 * N$, Número de cetano del i -ésimo metil éster de biodiesel de Lupino, $mm^2 s^{-1}$.

Mi = Peso Molecular del i -ésimo metil éster de biodiesel del Lupino.

N = Número de dobles enlaces del i -ésimo metil éster de biodiesel de Lupino.

$CN_{BD\ Lupino} = \sum_{i=1}^n zi * CNi$, Número de cetano de biodiesel de Lupino.

zi = Fracción másica de i -ésimo metil éster de biodiesel de Lupino.

3.5.4.7 Viscosidad Cinemática, η

Las especificaciones y método ABNT NBR 10441, EN ISO 3104 y ASTM D 445, establecen el rango de 3.0 a 6.0 en $mm^2 s^{-1}$ y el método experimental para determinar la viscosidad cinemática. Esta propiedad se calcula con modelos matemáticos teóricos de las correlaciones de expresiones empíricas. Estas se desarrollan en función del peso molecular (M) y del número de dobles enlaces (N) de los metil éster de ácidos grasos presentes en el biodiesel (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$\ln(\eta_i) = - 12.503 + 2.496 * \ln(Mi) - 0.178 * N$

η_i = Viscosidad cinemática a 40°C del i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino, mm^2/s .

M_i = Peso molecular del i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

N = Número de dobles enlaces del i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

$$\ln(\eta_{BD \text{ Lupino}}) = \sum_{i=1}^n z_i * n_i,$$

$\eta_{BD \text{ Lupino}}$ = Viscosidad cinemática de biodiesel de Lupino.

z_i = Fracción másica de i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

3.5.4.8 Densidad, δ

La determinación del peso por unidad de volumen de biodiesel a 20 °C, adopta un rango de 850 a 900 kg/m³, es acogido entre las especificaciones y métodos EN ISO 3675, EN ISO 12185, ASTM D 1298, ASTM 4052, ABNT NBR 7148 y ABNT NBR 14065 se efectuó en referencia a las especificaciones con el método oficial AOAC 985.19.

La densidad se calcula también a través de modelos matemáticos teóricos de correlaciones de expresiones empíricas que permiten el cálculo de este parámetro. Estas se desarrollan en función del peso molecular (M) y del número de dobles enlaces (N) de los metil ésteres presentes en el biodiesel (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$\delta_i = 0.8463 + 4.9/M_i + 0.0118 * N$, densidad del i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

M_i = Peso molecular del i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

$$\delta_{\text{biodiesel Lupino}} = \sum_{i=1}^n z_i * \delta_i, \text{ densidad de biodiesel de Lupino.}$$

z_i = Fracción másica de i -ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

3.5.4.9 Rendimiento

Se obtiene desde el planteamiento teórico de la estequiometría y desde la cantidad en gramos de la unidad experimental. Pero se determina con el resultado del análisis estadístico que selecciona la superficie de respuesta, producción de biodiesel de Lupino, producto del análisis del diseño experimental y la optimización.

3.5.4.10 Poder Calorífico, PC

La especificación y método ASTM D-240-02 y el equipo AC-350, y calibrado con ácido benzoico expresan los resultados en MJ/kg, para la el poder calorífico.

En el presente trabajo se utilizará los modelos de cálculo matemáticos teóricos que desarrollan correlaciones de expresiones empíricas para el cálculo del poder calorífico propiedad física del aceite vegetal y biodiesel en función del peso molecular y el grado de insaturación (Sánchez-Borroto, Piloto-Rodríguez, Goyos-Pérez, & Ferrer-Frontela, 2012) (O'Connor, Forrester, & Scurrel, 1992) (Krisnangkura, 1986) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

$PC_i = 46.19 - 1794 / M_i - 0.21 + N$, poder calorífico del *i*-ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

M_i = Peso molecular de *i*-ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

N = Número de dobles enlaces de *i*-ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

$PC_{BD\ Lupino} = \sum_{n=i}^n z_i * PC_i$, poder calorífico de biodiesel de Lupino.

Z_i = Fracción másica de *i*-ésimo metil éster de ácido graso presente en el biodiesel de Lupino.

CAPITULO 5

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la presentación de los resultados y luego su discusión se recurre a las tablas, cuadros, graficas, anexos, y a la elección por referencia a la especie vegetal *Glycine max*, (L.), Soya o Soja sus estudios de investigación básica, aplicada e industrial y el petrodiesel convencional o comercial.

4.1 Materia prima

Tabla 4.

Propiedades de la Semilla y Harina de Lupino

No	Propiedad	Valor
1	Humedad en semilla	9.63%
2	Humedad en harina entera	8.07%
3	Contenido de Aceite en harina, rendimiento	21.59%

Tabla 5.

Comparativa de contenido de aceite en Soya y Lupino

Especie	% de Aceite
Soya ¹	20.83
Lupino	21.59

¹Lafont, Durango & Aramendiz, 2014

Ver Apéndice A.

En la Tabla 4 se aprecia los valores de humedad de la semilla y harina entera de Lupino con valores cercanos, y muestra el contenido de aceite en base seca en harina entera del 21.59%, ligeramente superior a la Soya con 20.83, como se indica en la Tabla 5, ubicándose su importancia a nivel alimentario, farmacéutico, energético e industrial.

En prospección industrial de los ensayos Boroa-INIA y Amargo-B, con rendimientos de 6393 y 6434 kg/ha, respectivamente, para 2005, se anuncia en bioprospección para el Lupino como una oleaginosa promisoría para la región (Mera & Galdames, 2007).

4.2 Caracterización de Aceite de Lupino

Tabla 6.

Caracterización de Aceite de Lupino: propiedades físicas y químicas

	Característica	Unidad	Límite	ABNT NBR	AOAC Método Oficial	<i>Aceite de Lupino</i>
1	Masa específica 20°C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 14065	-	
	Densidad específica, δ			-	Calculada 985.19	859.7 ¹ 866.7 ²
2	Viscosidad Cinemática a 40°C, η	mm ² s ⁻¹	3.0 a 6.0	10441	-	
					Calculado	1.30
3	Poder calorífico, PC	KJ/kg	Anotar	-	Calculado	38.65
4	Contenido de agua, máx. Humedad, H	mg/kg (%) %	200,0 (0.02%) Anotar	- -	- 926.12	- 14.67
5	Contenido de éster, mín.	% masa	96,5	15764	-	97.9
6	Cenizas sulfatadas, máx. Residuo de cenizas	% masa %	0,020 Anotar	6294 -	- -	 0.065
7	Residuo de Carbono	%	Anotar	-	-	85.55
8	Número Cetano, NC	-	Anotar	-	Calculado	55.8691
9	Índice de acidez, máx. ÍA	mg KOH/g	0,50	14448	940.28	16.23
10	Índice de Iodo, ÍY	gI ₂ /100g	Anotar	-	920.158	85.82
11	Índice de Refracción, ÍR	-	Anotar	-	921.08	1.471
12	Rendimiento	%	Anotar	-	-	21.59
13	Cromatografía de Gases, CG	% de área	Anotar	15764	-	-
14	Peso Molecular, PM	g mol ⁻¹	Anotar	-	-	872.86
15	Índice de saponificación, ÍS	mg KOH/g	Anotar	-	920.160	32.4

¹Densidad calculada con los modelos matemáticos. ²Densidad determinada experimentalmente.

Ver Apéndice B.

El contenido de aceite de Lupino del 21.59 %, en condiciones de laboratorio, como extracto etéreo total hace del chocho una especie oleaginosa promisoría.

La densidad, δ , calculada y la densidad experimental del aceite de Lupino se encuentran en el rango previsto por la especificación y método ABNT NBR 7148 y ABNT NBR 14065, al igual que otras especies, ver Tabla 7.

La viscosidad cinemática para aceite de Lupino, η , calculada es de $1.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ por debajo del rango de la especificación y método ABNT NBR 10441, y comparada con la del Piñon, 27.22 (Tabla 7) y $54.8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, es un buen parámetro para reacciones de transesterificación, Torres, 2005 (citado por Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011).

Para el poder calorífico (cantidad de calor producida por la combustión completa del biodiesel) el aceite de Lupino alcanzó un valor de 38.65 KJ/kg, en apreciable similitud con los valores típicos para diferentes tipos de biodiesel reportados por la literatura y, con este valor alcanzado por el aceite de Lupino y que el producto de una transesterificación lo colocaría en la denominación de biodiesel (Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011).

El contenido de agua y/o humedad máxima de 200.0 mg/kg, es definido por las especificaciones y método EN ISO 12937 y ASTM D 6304; el valor obtenido fue de 14.67% para el aceite de Lupino determinado con el Método Oficial AOAC 926.12. Un valor que actúa en favor de la corrosión de motores y en procesos de transesterificación se disminuye la obtención de biodiesel por propiciar reacciones de saponificación.

La propiedad cenizas para el aceite de Lupino con un valor de 0.06 % se ubica por encima de la cantidad máxima de 0.02 % establecida en la especificación ABNT NBR 6294, propiedad que hace referir cuidado en su utilización por cuanto ocasiona depósitos en el motor.

El aceite de Lupino con un valor en número de cetano de 55.86 es mayor a lo fijado en 51 en el método EN ISO 5165, para Europa; y, mayor al fijado en 47 en el método ASTM D 613, Americano. Su valor le confiere buena auto inflamación e importancia como combustible. En la norma brasilera ABNT no establece un valor mínimo de número de cetano para biodiesel, siendo necesario registrar el valor medido (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009).

El índice de acidez presente en el aceite de Lupino analizado fue bajo (Tabla 8). Según Zhang y otros, 2003 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011) un contenido de ácidos grasos libres superior al 0,5 mg establecido en la especificación

ABNT NBR 14448 influye en la producción de biodiesel con una menor conversión, teniendo en cuenta esto, se infiere para el aceite de Lupino que reúne requerimientos como materia prima para producción de biodiesel por reacción de transesterificación básica dado que el índice de acidez fue de 16.23 mg KOH/g de aceite en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011. Otros autores señalan la inconveniencia de elevados índices de acidez, ácidos grasos libres, por propender saponificaciones y corrosión en motores (Dinis Vicente, Encinar, & Pardal, 2012) (Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012).

En la Tabla 8 y Figura 5 se muestran los principales ácidos grasos del aceite de Lupino utilizado en este estudio, ahí muestra y confirma el alto contenido de ésteres de ácidos grasos de 97.9 % en masa superando lo establecido en la especificación y método ABNT NBR 15764, con 81 % de insaturados en el aceite de *Lupinus mutabilis*, componentes que benefician el flujo a bajas temperaturas, Martínez, 2007 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011). Insaturaciones valoradas para el aceite de Lupino un índice de yodo de 85.82 g de I₂/100 g. El mayor contenido de esterios saturados y menor de insaturados se relaciona con un aumento de índice de cetano (Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez, & Pérez, 2009), en un rango similar al de otras especies, ver Tabla 7.

Entre las propiedades que no hacen parte de la armonización de especificaciones y métodos, y se determinaron para el aceite de Lupino están residuo de carbono con 85.55 %, índice de refracción en 1.454 similar al de otras especies: higuera y soya (Ver Tabla 7), índice de saponificación en 32.4 mg de KOH/gramo, y peso molecular de 872.86 g/mol. Éste peso molecular indispensable para la estequiometría de la transesterificación.

Tabla 7.

Propiedades físicas y químicas de aceites vegetales de Lupino, palma, piñón, higuera y soya

Propiedad	Índice de Yodo, ÍY	Índice de Saponificación, ÍS	Índice de Acidez, ÍA	Humedad, H	Viscosidad cinemática, η	Densidad, δ	Índice de Refracción, ÍR
Unidad	gI ₂ /100gaceite	mgKOH/gaceite	mgKOH/gaceite	%	mm ² s ⁻¹	g cm ⁻³	-
ABNT	14111	-	14448	-	10441	7148	-
NBR						14065	
AOAC	920.158	920.160	940.28	926.12	-	-	921.08

<i>Lupino</i>	85.82 ⁷	32.4 ⁷	16.23 ⁷	14.67 ⁷	1.30 ⁷	0.8597 ⁷	1.471 ⁷
Palma	57.5 ¹	194.5 ¹	3.8 ¹	0.27 ¹	42.5 ¹	0.895 ¹	1.456 ³
Piñón	96.85 ²	248 ²	2.9 ²	-	27.22 ²	0.89 ³	-
Higuerilla	84.3 ⁴	187.4 ⁴	2.1 ⁴	0.0 ⁴	266.81 ⁴	0.9707 ⁴	1.4788 ⁵
Soya	104.369 ⁶	190.975 ⁶	0.238 ⁶	-	-	-	1.4724 ⁶

¹ (Benjumea Hernández & Agudelo Santamaría, 2004).

² (Castillo Ospina, Cuartas Z., & Velásquez J., 2011).

³ (Rincon & Martínez, 2009).

⁴ (Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007).

⁵ (Loaiza Romero, 2003).

⁶ (Lafont, Durango, & Aramendiz, 2014).

⁷ Esta Investigación.

Los valores para estas propiedades de la Tabla 7 responden a la especificidad y particularidad de cada especie vegetal.

4.3 Cromatografía de Gases-FID, Composición de Ácidos Grasos presentes en Aceite de Lupino.

Este análisis composicional de ácidos grasos del aceite de Lupino, ver Tabla 8 y Figura 5, permite determinar su potencial e inicialmente como materia prima para la obtención de biodiesel por transesterificación homogénea básica, y la industria oleaginosa; este análisis multivariado se realizó con intervalos de confianza determinados al 95%, para n=4 grados de libertad. Se realizó en referencia de la especificación y método ABNT NBR 15764 para la determinación del contenido de ésteres y la composición de ácidos grasos presentados en un perfil lipídico representado en porcentaje promedio de área, fracción másica y cantidad relativa.

Tabla 8.

Composición de ácidos grasos de Aceite de Lupino, GC-FID, n=4

Ácido Graso	Palmítico C16:0	Palmitoléico C16:1	Esteárico C18:0	Oleico C18:1	Linoleico C18:2	Linolénico C18:3	Araquídico C20:0
Peso	256.414	254.398	284.466	282.450	280.434	278.418	312.320
Molecular							
M_i (g/mol)							
Cantidad	12.40	0.30	5.70	43.60	32.80	2.60	0.50
Relativa (%)	(± 0.35)	(±0.02)	(0.10)	(±0.70)	(±0.60)	(±0.10)	
promedio)							

No identificados: 2.1%

Ver Apéndice B.

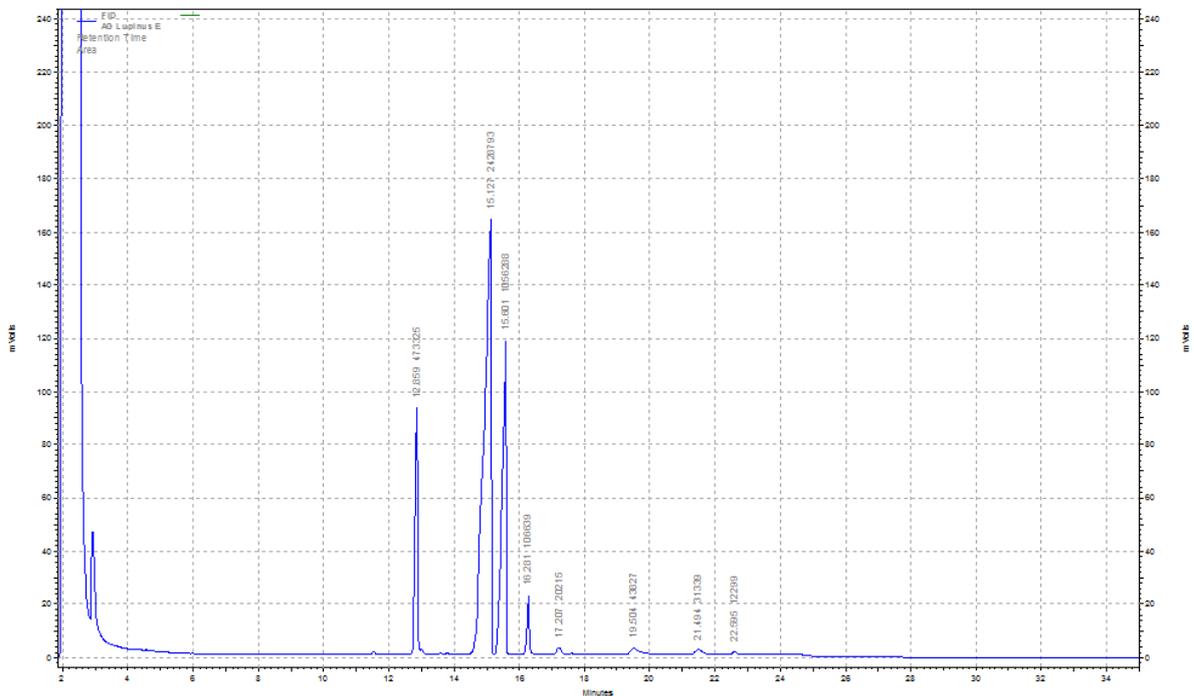


Figura 3. Cromatograma de muestra de aceite de Lupino. Análisis GC-FID

Sección de Laboratorios – Laboratorio de Cromatografía. Universidad de Nariño, 2014

Ver Apéndice B.

4.4 Análisis estadístico del diseño experimental para la obtención de biodiesel por transesterificación homogénea básica de aceite de Lupino.

Tabla 9.

Relación de factores: Relación molar y porcentaje de catalizador

RM \ % Cat.	0.75	1.0	1.25
3	3 / 0.75	3 / 1.0	3 / 1.25
4	4 / 0.75	4 / 1.0	4 / 1.25
5	5 / 0.75	5 / 1.0	1 / 1.25

Diseño experimental producción de biodiesel de Lupino

El objeto de análisis estadístico preliminar lo constituye la producción de biodiesel de Lupino y se determina como la superficie de respuesta en el análisis estadístico del diseño experimental a escala de laboratorio, a temperatura de 55 °C,

agitación de 300 rpm, dos (2) factores y tres (3) niveles cada factor, nueve (9) tratamientos, triplicado de réplicas, veintisiete (27) unidades experimentales, ver Apéndice C. Unidad experimental con una base de cálculo de 12.5 g de aceite.

4.4.1 Análisis estadístico preliminar de los experimentos de producción de biodiesel de Lupino

Tabla 10.

Biodiesel obtenido en cada tratamiento

RM	% Cat	Biodiesel	CV
3	0,75	10,5138±0,4599	0,0437
4	0,75	10,4553±0,6775	0,0648
5	0,75	10,7167±1,0654	0,0994
3	1	10,6360±0,0736	0,0069
4	1	10,8104±1,1339	0,1049
5	1	9,5051±0,0003	0,0000
3	1,25	9,5051±0,0004	0,0000
4	1,25	11,1131±0,1442	0,0130
5	1,25	10,1045±1,0389	0,1028

En la tabla 10 se deduce la desviación estándar del biodiesel obtenido con un valor de 10.37 ± 0.57 g, en los tratamientos con una variabilidad de 5.42 % es posible inferir que los factores ensayados, relación molar y porcentaje de catalizador, no representan un cambio sustancial en la producción de biodiesel de Lupino.

4.4.2 Análisis estadístico del diseño experimental para los experimentos de producción de biodiesel de Lupino con software STATGRAPHICS Centurion XVI

Este análisis estadístico del diseño experimental para los experimentos de producción de biodiesel de Lupino se efectuó con el software Statgraphics Centurion XVI.

Tabla 11.**Efectos estimados para producción de biodiesel de Lupino, Prod BD Lupino**

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	10,7366	0,337739	
A:RM	-0,109667	0,369974	1,0
B: %Cat.	-0,321333	0,369974	1,0
AA	-1,25922	0,640814	1,0
AB	0,198333	0,453124	1,0
BB	0,168444	0,640814	1,0

Errores estándar basados en el error total con 27 g.l.

Tabla 12.**Análisis de Varianza para producción de biodiesel Lupino**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:RM	0,0541205	1	0,0541205	0,09	0,7698
B: %Cat.	0,464648	1	0,464648	0,75	0,3949
AA	2,37846	1	2,37846	3,86	0,0628
AB	0,118008	1	0,118008	0,19	0,6661
BB	0,0425603	1	0,0425603	0,07	0,7952
Error total	12,9352	22	0,615964		
Total (corr.)	15,993	27			

Por lo señalado en el análisis estadístico preliminar, podemos afirmar que el experimento presenta un diseño perfectamente ortogonal. A su vez, la prueba de la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental señala que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95%, ver Tablas 11 y 12. De igual forma es importante señalar que no hay indicación de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 95%. Por tanto, se permite inferir robustez de los estadísticos aplicados.

Tabla 13.***Coefficiente de regresión para producción de biodiesel Lupino***

Coeficiente	Estimado
Constante	4,45907
A:RM	4,58539
B:%Cat	-4,92444
AA	-0,629611
AB	0,396667
BB	1,34756

Tabla 14.***Optimizar superficie de respuesta, producción de biodiesel de Lupino***

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
RM	3,0	5,0	3,87
%Cat	0,75	1,25	0,75

En la Tabla 13 se observa el estimado de los coeficientes de la ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos; y la Tabla 14 muestra la combinación de los niveles de los factores y los valores óptimos para la producción de biodiesel de Lupino. Con estas consideraciones se puede señalar que la ecuación del modelo ajustado es:

$$BD=4.45907+4.58539*RM-4.92444*Cat-0.629611*RM^2+0.396667*RM*Cat + 1.34756*Cat^2$$

En donde BD es la producción de biodiesel de Lupino, RM es la relación molar y %Cat es el porcentaje de catalizador óptimo. Finalmente, al establecer la combinación óptima de variables estudiadas para la producción de biodiesel de Lupino con base en el modelo propuesto, se encuentra que corresponde a una relación molar (RM) de 3.87 y un porcentaje de catalizador (%Cat) de 0.75% con un valor de producción de biodiesel estimado de 10.99 g, para un rendimiento de 87.92%.

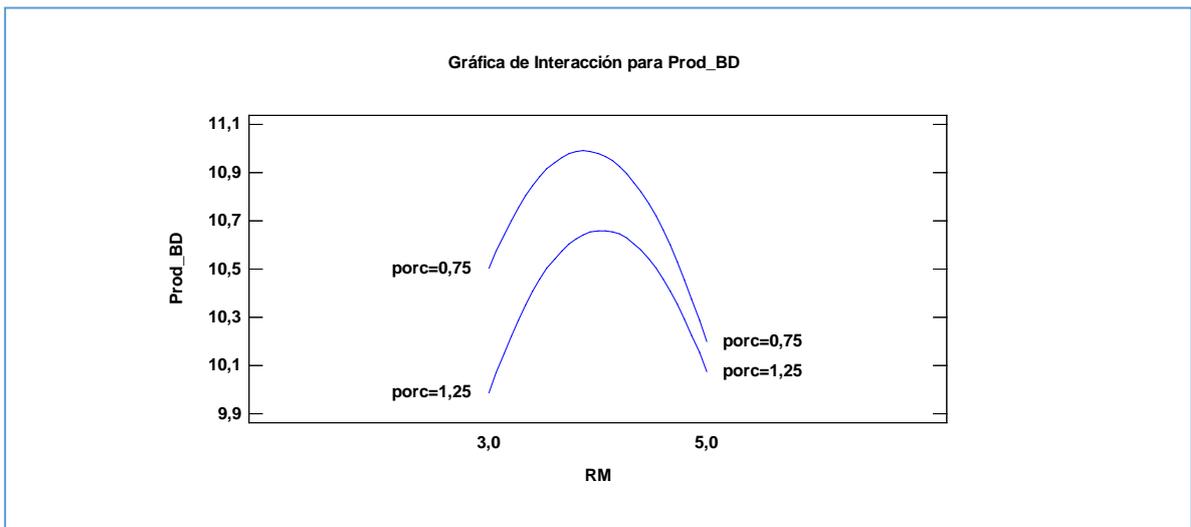


Figura 4. Interacción de los factores relacionado con la producción de biodiesel de Lupino

La Figura 6, resalta una área de valores de las interacciones de los factores relación molar RM y producción de biodiesel con porcentaje de catalizador, identificando los óptimos de 3.87 para RM y 0.75 para %Cat; obteniendo una superficie de respuesta de producción de biodiesel de Lupino de 10.99 gramos.

4.5 Cromatografía de Gases-FID, composición de metil ésteres de ácidos grasos presentes en el biodiesel de Lupino.

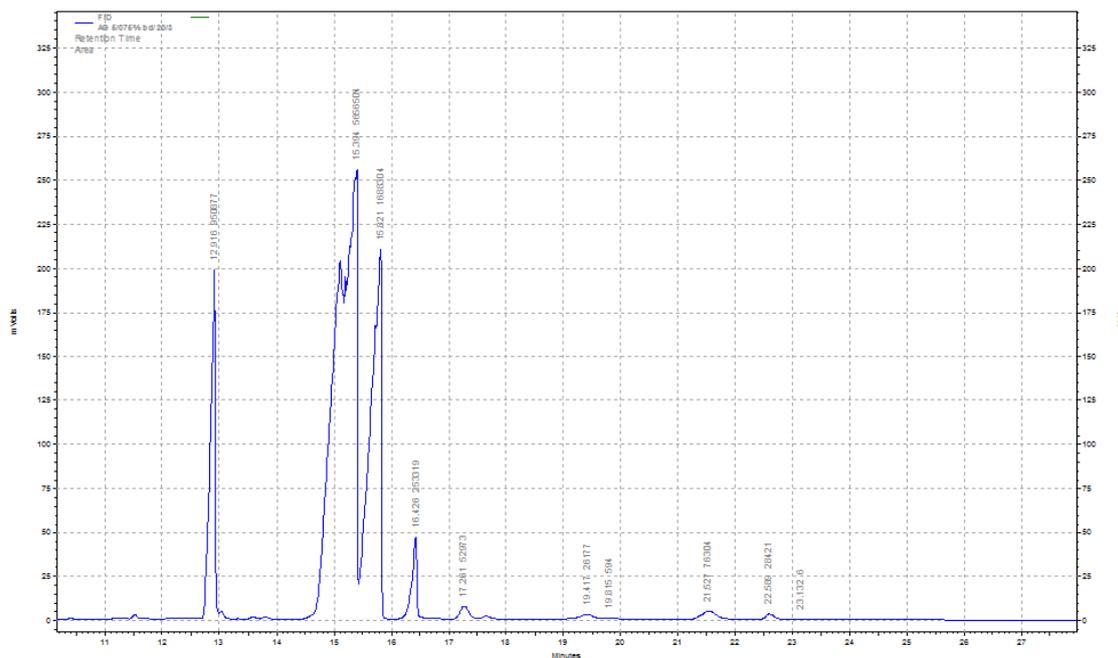
Este análisis composicional de ácidos grasos del biodiesel de Lupino, ver Tabla 15 y Figura 7, y el análisis multivariado con intervalos de confianza determinados al 95%, para $n=2$ grados de libertad se realizó en referencia de la especificación y método ABNT NBR 15764 para la determinación del contenido de ésteres y la composición de ácidos grasos presentados en un perfil lipídico representado en porcentaje promedio de área, fracción másica y cantidad relativa a través de cromatografía de gases-FID. Esta herramienta de análisis permitió calcular las propiedades número de cetano, poder calorífico, viscosidad cinemática y densidad. Y adicionalmente peso molecular, contenido de ésteres y rendimiento de biodiesel.

Tabla 15.**Composición de biodiesel de Lupino, GC-FID, n=2.**

Metil Ester de Ácido Graso	Palmitato C16:0	Estearato C18:0	Oleato C18:1	Linoléato C18:2	Linoléato C18:3	Araquidato C20:0
Peso Molecular M_i (g/mol)	270.4507	298.5038	296.4879	294.4721	292.4562	326.5570
Cantidad Relativa en porcentaje promedio	11.32 (±0.60)	0.775 (±1.09)	56.615 (±11.53)	24.865 (±7.82)	3.355 (±0.64)	0.64 (±0.04)

No identificados: 2.45%

Fuente: Composición de metil éster de biodiesel de Lupino por Cromatografía de Gases-FID.

**Figura 5. Cromatograma muestra de biodiesel de Lupino. Análisis GC-FID**

Sección de Laboratorios – Laboratorio de Cromatografía. Universidad de Nariño, 2014

Ver Apéndice C.

4.6 Caracterización de biodiesel de Lupino:

Tabla 16.

Caracterización de biodiesel de Lupino: propiedades físicas y químicas, unidades, límites, especificaciones y métodos

	Característica	Unidad	Límite	ABNT NBR	AOAC Método Oficial	<i>Biodiesel de Lupino</i>
1	Masa específica 20°C	kg m ⁻³	850 a 900	7148 14065	-	
	Densidad específica, δ			-	Calculada	856.0
2	Viscosidad Cinemática a 40°C, η	mm ² s ⁻¹	3.0 a 6.0	10441	-	
					Calculado	1.42
3	Poder calorífico, PC	KJ/kg	Anotar	-	Calculado	38.84
4	Contenido de agua, máx.	mg/kg	200,0	-	-	
	Humedad, H	(%) %	(0.02%) Anotar	-	926.12	22.92
5	Contenido de éster, mín.	% masa	96,5	15764	-	97.55
6	Cenizas sulfatadas, máx.	% masa	0,020	6294	-	-
	Residuo de cenizas	%	Anotar	-	-	
7	Residuo de Carbono	%	Anotar	-	-	-
8	Número Cetano, NC	-	Anotar	-	Calculado	60.21
9	Índice de acidez, máx., ÍA	mg KOH/g	0,50	14448	940.28	0.79
10	Índice de Iodo, ÍY	gI ₂ /100g	Anotar	-	920.158	85.42
11	Índice de Refracción, ÍR	-	Anotar	-	921.08	1.454
12	Rendimiento	%	Anotar	-	-	87.92
13	Cromatografía de Gases, GC	% de área	Anotar	15764	-	
14	Peso Molecular, PM	g/mol	Anotar	-	-	874.23
15	Índice de saponificación, ÍS	mg KOH/g	Anotar	-	920.160	47.93

Ver Apéndice C.

En la Tabla 16, se presentan las propiedades físicas y químicas, unidades, límites, especificaciones, métodos y caracterización para biodiesel de Lupino. Las propiedades escogidas y determinadas corresponden a quince (15) de las veinticuatro

(24) armonizadas. Siete de las propiedades tienen métodos de la ABNT NBR. Estos métodos se desarrollaron teniendo en cuenta las conveniencias referidas de acceso, costos, beneficios académicos, técnicas, tiempos y logística de los laboratorios de la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño, adoptando los métodos oficiales de la AOAC, Asociación Química de Análisis Oficiales.

El Rendimiento de biodiesel de Lupino es resultado de las condiciones óptimas obtenidas en el análisis estadístico del diseño experimental y de la relación de los factores relación molar y porcentaje de catalizador, 3.87 y 0.75, respectivamente, para una producción óptima de 10.99 g de biodiesel de Lupino que representa un rendimiento del 87.92% en las condiciones de Laboratorio.

. La densidad, δ , calculada del biodiesel de Lupino se encuentran en el rango previsto por la especificación y método ABNT NBR 7148 y ABNT NBR 14065, al igual que biodiesel de otras especies y petrodiesel, correspondiendo a propiedad de origen específico, y en correlación a otras especies, ver Tabla 17(Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012) (Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

La viscosidad cinemática para biodiesel de Lupino, η , calculado es de 1.42 mm² s⁻¹ se incrementó respecto al aceite y por debajo del rango de la especificación y método ABNT NBR 10441, y comparada con otras especies (Tabla 17), el Lupino califica con esta propiedad específica como parámetro que contribuye a la pulverización y atomización adecuadas, con lo cual el motor no se verá dañado por formaciones carbonosas excesivas en los inyectores, Castro y Coello, 2007 (citado en Del Águila Mendocilla, & Vásquez, 2011) (Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012) (Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

El contenido de agua y/o humedad máxima expresado mg/kg hasta 200.0, es definido por las especificaciones y método EN ISO 12937 y ASTM D 6304; el valor de 22.92% determinado para biodiesel de Lupino con el Método Oficial AOAC 926.12, contenido que actúa en favor de la corrosión de motores

En la Tabla 15 y Figura 7 se muestran los principales metil éster de ácidos grasos o biodiesel de Lupino obtenido en este estudio, ahí muestra y confirma el alto

contenido de metil ésteres de ácidos grasos de 97.55% en masa superando lo establecido en la especificación y método ABNT NBR 15764, con 97.20% de ésteres insaturados en el biodiesel de *Lupinus mutabilis*, componentes que benefician el flujo a bajas temperaturas, Martínez, 2007 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011). Insaturaciones valoradas para el biodiesel de Lupino en índice de yodo de 85.42 g de I₂/100 g. El mayor contenido de esteres saturados y menor de insaturados se relaciona con un aumento de índice de cetano (Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez, & Pérez, 2009), en un rango similar al de otras especies, ver Tabla 17.

En cuanto al alto índice de cetano del biodiesel de Lupino (Tabla 16) superior a 51 y 47 los valores para EN ISO 5165 y ASTM 613, respectivamente, mínimos establecidos, es un indicativo de la excelente calidad de ignición reportada ampliamente para este tipo de propiedad, este valor indica que el combustible detonará fácilmente cuando sea requerido, mejorará el arranque en frío y la durabilidad del motor y disminuirá los humos blancos de arranque y el nivel de ruido de éste, Querini e IICP, 2006 (citado en Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011), alcanzando un número de cetano de 60.21. En la norma brasilera ABNT no hay un valor mínimo establecido para número de cetano para biodiesel, siendo solicitado el registro del valor medido (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009). Un mayor número de cetano le confiere mayor auto inflamación (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009). El número de cetano de biodiesel de Lupino se mantiene en la media de los valores para otras especies, ver Tabla 17 (Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007) (Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012).

El índice de acidez presente en el biodiesel de Lupino analizado fue bajo (Tabla 16), con 0.79 mg de KOH/g cercano al valor de la especificación ABNT NBR 14448, se infiere para el biodiesel que reúne requerimientos para definirse como biodiesel.

Entre las propiedades que no hacen parte de la armonización de especificaciones y métodos, y se determinaron para el biodiesel de Lupino están: índice de refracción en 1.454 similar al de otras especies (Ver Tabla 17), índice de saponificación en 47.93 mg de KOH/gramo, y peso molecular de 874.23 g/mol. Y el poder calorífico de biodiesel de Lupino o cantidad de calor producida por la combustión completa alcanzó un valor de 38.84 KJ/kg, en apreciable similitud con los valores típicos para diferentes tipos de biodiesel reportados por la literatura, ver Tabla 17, y con este valor alcanzado por el

biodiesel de Lupino lo colocaría en la denominación de biodiesel (Del Águila, Mendocilla, & Vásquez, 2011).

Tabla 17.

Propiedades físicas combustibles de biodiesel de cuatro especies vegetales y petrodiesel corriente

	Densidad, δ	Índice de Cetano, IC	Poder calorífico, PC	Viscosidad cinemática 40°C, η
Unidades	Kg/m ³	-	KJ/kg	mm ² /s
Método	ABNT NBR 7148 ABNT NBR 14065	ASTM D 613 ASTM D 6890 EN ISO 5165	No aplica	ASTM D 445 ABNT NBR 10441
Rango	Min. 850 Max. 900	47 51		1.9 5.0
<i>Lupino</i>	856.0⁶	60.21⁶	38.84⁶	1.42⁶
Piñón crudo	917.0 ¹	-	-	33.89 ¹
Piñón refinado	914.0 ¹	-	-	32.62 ¹
Higuerilla	926.05 ²	38 ²	37.52 ²	14.89 ²
Soya	884.5 ⁴	51.7 ³	41.28 ⁵	4.07 ³
Petrodiesel corriente	865.97 ²	50 ²	45.43 ²	4.66 ²

¹Lafargue-Pérez, Barrera-Vaillant, Assuncao-Nascimento, Díaz-Velasquez, & Rodríguez-Martínez, 2012.

²Benavides, Benjumea, & Pashova, 2007.

³Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

⁴Aptekin and Canakci, citado por Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

⁵Demirbas, citado por Ramírez-Verduzco, Rodríguez-Rodríguez, & Jaramillo-Jacob, 2012.

⁶Esta investigación.

Entonces, las propiedades combustibles características para el biodiesel de Lupino, densidad, número de cetano, poder calorífico y viscosidad cinemática le confieren sustancial importancia en la gama de los biodiesel, como se muestran en la Tabla18.

Tabla 18.**Propiedades físicas combustibles de aceite y biodiesel de Lupino**

	Densidad, δ	Numero Cetano, NC	Poder calorífico, PC	Viscosidad cinemática 40°C, η
Unidades	Kg m ⁻³	-	KJ/kg	mm ² s ⁻¹
Especificación Método	ABNT NBR 7148 ABNT NBR 14065	ASTM D 613 ASTM D 6890 EN ISO 5165	No aplica	ASTM D 445 ABNT NBR 10441
Rango				
Min.	850	47		1.9
Max.	900	51		5.0
<i>Biodiesel</i>	856.0	60.21	38.84	1.42
<i>Aceite</i>	859.7	55.86	38.65	1.30

Una de las evidencias de la acción de la reacción de transesterificación en el aceite de Lupino se encuentra en la propiedad de número de cetano, Tabla 19, con datos y resultados concluyentes de sus efectos con un incremento resultado de la transesterificación y ubicados por encima de lo establecido en la especificación ASTM D 611(47) y EN ISO 5156 (51). En complemento, junto con poder calorífico y la viscosidad cinemática que incrementan sus valores; estos valores obtenidos y caracterización se trasladan en beneficio de las perspectivas energéticas de LUPINO.

CAPITULO 6

5. CONCLUSIONES

El Lupino, *Lupinus mutabilis*, L., se constituye en una especie de valor energético por el contenido de aceite, 21.59%, y por sus características químicas y físicas.

El aceite de Lupino presenta un contenido de ésteres de 97.90% y un perfil lipídico en el que sobresalen los ácidos grasos Oleico 43.60% y Linoleico 32.80%, por su abundancia (Tabla 8).

Por lo señalado en el análisis estadístico y con base en el modelo ajustado propuesto, se establece la combinación óptima de las variables estudiadas para la producción de biodiesel de Lupino, encontrándose que corresponde a una relación molar (RM) de 3.87 y un porcentaje de catalizador (%Cat) de 0.75% con un valor de producción de biodiesel de Lupino estimado de 10.99 g, para un rendimiento del 87.92%.

La transesterificación homogénea básica en el aceite de Lupino se evidencia sus efectos en la propiedad física combustible de número de cetano. Cetano en aceite de Lupino 55.86 y cetano en biodiesel de Lupino 60.21, incremento resultado de la transesterificación y ubicados por encima de lo establecido en la especificación ASTM D 613(47) y EN ISO 5156 (51). Comparado con el petrodiesel (50), el biodiesel de Lupino (60.21) presenta mayor valor en número de cetano (Lôbo, Ferreira, & Cruz, 2009).

En complemento, junto con poder calorífico y la viscosidad cinemática que aumentan sus valores, corren en beneficio de las perspectivas energéticas de LUPINO.

El estudio realizado contribuye con conocimiento científico sobre la especie *Lupinus mutabilis*, L., Lupino, para la toma de decisiones sobre el enfoque de investigación de oleaginosa promisorio y con la consolidación de la masa crítica regional.

CAPITULO 7

6. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Diversificar la investigación en el aceite de Lupino por cuanto presenta un perfil lipídico de gran importancia.

Elaborar y ejecutar investigaciones que respondan a identificar la demanda de energía en cultivares de Lupino.

Aumento y Fomento de cultivos energéticos tanto forestales como agrícolas, presentados en paquetes tecnológicos agronómicos y pecuarios derivados del Lupino.

Preservar la sostenibilidad cultural, investigativa e industrial de Lupino.

Realizar estudios de contenido de aceite en diferentes pisos térmicos.

Por lo señalado en el análisis estadístico y la ecuación del modelo ajustado obliga a sugerir para futuros trabajos la ampliación del rango de relaciones molares estudiadas y/o aumentar el rango de porcentaje de catalizador empleados para lograr un modelo más ajustado.

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, A., & Castrillón, F. (2007). Agrocombustibles: Una vía para el despojo de las tierras y la inseguridad alimentaria de los campesinos del centro-oriente de Colombia (Sur de Bolívar). *Semillas*, 34(35), 83-88.
- Ambientum.com. (2006). *Ambientum.com: el portal profesional del medio ambiente*. Recuperado el 08 de febrero de 2016, de www.ambientum.com/revistanueva/2006-07/Aceite_vegetal.htm Suelos y Residuos. El aceite vegetal como carburante. Ambientum, 2006 . revista@ambientum.com<revista@ambientum.com>; <http://www.ambientum.com/#>: <http://www.ambientum.com>
- Andrade, P. (15 de Octubre de 2007). Estudio de caso con La Fabril, III Panel: Perspectivas empresariales sobre biocombustibles Estudios de caso. *CEDA: Foro de Biocombustible como energía alternativa*.
- Antolin, G., Tinaut, F., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., & Ramirez, A. (2002). Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource technology*, 83(2), 111-114.
- Arenas Ferro, J. (2010). Brevísima narración sobre los bioagrocombustibles. *Gestión y Ambiente*, 13(1), 77-86.
- Ariza, C., Afanador, G., Avellaneda, Y., Mejia, G., Mayorga , O., Garcia , G., & Rodríguez, S. (2012). Ariza, C., Afanador, G., Avellaneda, Y., Mejia, G., Mayorga, O., Garcia, G., ... Rodríguez, S. (2012). Glicerina y Subproductos del Biodiesel, Alternativa Energética para la Alimentación de Aves y Cerdos. *CORPOICA. Bogotá*.

- Asociación Española de Normalización y certificación. (2001). UNE-EN ISO 12937: productos petrolíferos : determinación de agua : método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica : ISO 12937:2000. *UNE-EN ISO 12937: productos petrolíferos : determinación de agua : método de Karl Fischer por valoración coulombimétrica : ISO 12937:2000*. AENOR.
- Babu, A., & Devaradjane, G. (2003). Vegetable Oils And Their Derivatives As Fuels For CI Engines: An Overview (SAE Technical Paper No. 2003-01-0767). Warrendale, PA: SAE International. Retrieved from <http://papers.sae.org/2003-01-0767/>. *papers.sae.org*.
- Barrager, S., & Cazalet, E. (s.f.). *Transactive Energy: A Sustainable Business and Regulatory Model for Energy*. Obtenido de slideshare.net: <http://www.slideshare.net/barrager/transactive-energy-keystone-of-sustainable-electricity-markets>
- Barrera, A., Serageldin, I., Persley, G. J., Calder, I. R., Griffon, M., Verde, L., & Kloppenburg Jr., J. (2011). *Nuevas realidades, nuevos paradigmas: la nueva revolución agrícola* (Vol. 8(1)). Washintong, D. C., E.U.A.: CGIAR-IICA.
- Barriga Moreno, E. (Septiembre de 2011). Tesis PUCP. *Diseño de módulo de transesterificación de una planta piloto para producción de biodiesel a partir de aceites usados de cocina*. Lima, Perú.
- Bejarano, I., Bravo, A., Huamán, D., Huapaya, H., Roca, N., & Rojas, C. (1995). Tabla de Composición de Alimentos Industrializados. *Tabla de Composición de Alimentos Industrializados, Bejarano I., E., Bravo A., M., Huamán D., M., Huapaya H., C., Roca N., A., & Rojas Ch., E. (1993). Tabla de Composición de Alimentos IndustrializPrimera reimpresión, 44*. Lima, Perú: Lima: Ministerio de

- Salud, Instituto Nacional de Salud. Obtenido de Bejarano I., E., Bravo A., M., Huamán D., M., Huapaya H., C., Roca N., A., & Rojas Ch., E. (1993). Tabla de Composición de Alimentos Industrializados. In Tabla de Composición de Alimentos Industrializados (Primera reimpresión, p. 44 p.). Lima, Perú: Elabo.
- Benavides, A., Benjumea, P., & Pashova, V. (2007). CASTOR OIL BIODIESEL AS AN ALTERNATIVE FUEL FOR DIESEL ENGINES. *DYNA*, 74(153), 141-150.
- Benjumea Hernández, P. N., & Agudelo Santamaría, J. J. (2004). Biodiesel de aceite crudo de palma colombiano: aspectos de su obtención y utilización . *Scientia et Technica*, 1(24), 189-174.
- Benjumea Hernández, P. N., Agudelo Santamaría, J. R., & Rios, L. A. (2009). *Biodiesel: Producción, calidad y caracterización*. Medellín, Colombia: Editorial Universidad de Antioquia.
- Bermúdez-Torres, K., Herrera, J., Brito, R., Wink, M., & Legal, L. (2009). Activity of quinolizidine alkaloids from three Mexican *Lupinus* against the lepidopteran crop pest *Spodoptera frugiperda*. *BioControl*, 54(3), 459-466.
- Blasco-Lamenca, M., Muzquiz, M., Aser, A., Guillén, A., & Marín, A. (1978). RELACIONES ENTRE LOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS QUIMICOS DEL TARHUI (*Lupinus mutabilis*) DEL PERU, CON ENFASIS EN PROTEINAS, ACEITES Y ALCALOIDES. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 8, 1-14.
- Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion , G., & Chodorge, J. (2005). 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*, 106(1-4), 190-192.

- Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., & García-Contreras, R. (s.f.). Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*, 35(1), 208-217.
- Cao, P., Tremblay, A., & Dubé, M. (2009). Kinetics of canola oil transesterification in a membrane reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(5), 2533-2541.
- Cardeño, F., Rios, L., & Franco, A. (2010). Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 51, 81-86.
- Cardozo, E., & Freitas, S. (1992). La rizósfera. *Microbiología do Solo*, 41-57.
- Castillo Ospina, A. M., Cuartas Z., P. A., & Velásquez J., J. A. (enero-junio de 2011). Obtención de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas* L. por transesterificación etanólica. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 5(1), 34-41.
- Cely, N., Peña, M., Vallejo Paez, S., & Molina, D. (2010). *Consejo Sectorial de la Producción desde www.mcpec.gob.ec*. Obtenido de Agenda para la transformación productiva: <http://www.mcpec.gob.ec>
- Chamorro, D. M. (2001). *Bernardo Martínez Santacruz: pensamiento raizal americano* (Vol. TomoI). San Juan de Pasto, Colombia: Nariño: valores humanos e identidad.
- Charles, M. B., & Sen, S. (2014). Environmental Issues in the Liquid Biofuels Industry. En E. Domingos Padula, M. Silveira dos Santos, O. I. Benedetti Santos, E.

- Domingos Padula, M. Silveira dos Santos, & O. I. Benedetti Santos (Edits.), *Liquid Biofuels: Emergence, Development and Prospects* (Vol. 27, págs. 149-171). Springer.
- Chhetri, A., & Watts, K. (2012). Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. *Fuel*, 299, 210-216.
- Conceição, M., Candeia, R., Silva, F., Bezerra, A., Fernandes Jr., V., & Souza, A. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 964-975.
- De Lima Da Silva, N., Batistella, C., Maciel Filho, R., & Wolf Maciel, M. (s.f.). Determination of Castor Oil Molecular Weight by Vapour Pressure Osmometry Technique. *Laboratory of Separation Process Development, School of Chemical Engineering, State University of Campinas*.
- Del Águila, N., Mendocilla, A., & Vásquez, V. (2011). Evaluación por el método de superficie de respuesta del efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico del biodiesel obtenido a partir del aceite de piñón (*Jatropha curcas*). *Agroindustrial Science*, 1(2), 63-72.
- Delgado, A., Ruiz, S., Castillo, G., Viles, N., Calderon, J., Ramos, R., & Arevalo, L. (2007). *Plan de Acción en Biodiversidad del Departamento de Nariño 2006-2030*. Pasto, Colombia: Editorial Departamento de Nariño.
- Dinis Vicente, A., Encinar, M., & Pardal, J. (2012). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. *Tesis Universidad de Extremadura*. Badajoz, España.

- Dzida, M., & Pruzakiewicz, P. (2008). The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel*, 87(10-11), 1941-1948.
- Eevera, T., Rajendran, K., & Saradha, S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Elsevier. Renewable Energy*(34), págs. 762-765.
- Encinar, J., González, J., & Rodríguez-Reinares, A. (2005). Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15), 5491-5499.
- Encinar, J., González, J., & Rodríguez-Reinares, A. (2007). Ethanolysis of used frying oil, Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology*, 88(5), 513-522.
- Encinar, J., González, J., Sabio, E., & Ramiro, M. (1999). Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(8), 2927-2931.
- Enweremadu, C., & Mbarawa, M. (2009). Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2205-2224.
- FAO. (2002). *Definition and Classification of Commodities*. (FAO, Ed.) Recuperado el 16 de Octubre de 2015, de [fao.org/WAICENT/faoinfo/economic/faodef/FAODEFS:](http://www.fao.org/WAICENT/faoinfo/economic/faodef/FAODEFS/)
<http://www.fao.org/WAICENT/faoinfo/economic/faodef/FAODEFS/H65F.HTM>

- FAO. (2008). *www.fao.org*. Recuperado el 22 de September de 2014, de <http://www.fao.org>
- FAO. CATA USM. Universidad Técnica Federico Santa María. (2009). <http://www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiogas/Biogas06.pdf>. Recuperado el 02 de febrero de 2016, de [odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiogas/Biogas06.pdf](http://www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiogas/Biogas06.pdf): <http://www.odepa.cl/odepaweb/publicaciones/SemBiogas/Biogas06.pdf>
- Ferreira da Silva, P. R., & Stella de Freitas, T. (2008). Biodiesel: o onus e o bonus de produzir combustível. *Ciencia Rural*, 38(3), 843-851.
- Filippis, P., Giavarini, C., Scarsella, M., & Sorrentino, M. (1999). Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, págs. 1399-1404.
- Firestone, D., & Yurawecz, M. (2012). *Official Methods of Analysis of AOAC International* (19 ed., Vol. I). (G. Latimer, Jr., Ed.) Gaithersburg, Maryland, USA.
- Foro Internacional de Biocombustibles. (2008). WHITE PAPER ON INTERNATIONALLY COMPATIBLE BIOFUEL STANDARDS. *Foro Internacional de Biocombustibles. Ficha Técnica*.
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), págs. 405-416.
- Gabay, J. (2009). *GLOBALIZACIÓN Y COSTO DE LOS ALIMENTOS: SITUACIÓN ACTUAL, PRONÓSTICO Y POSIBLES SOLUCIONES* (Vol. XXV). España: Terra Nueva Etapa .

- Galan-del-Castillo, E., & Velazquez, E. (2010). From water to energy: The virtual water content and water footprint of biofuel consumption in Spain. *Energy Policy*, 38(3), págs. 1345-1352.
- Garcia S. Eduar Gilberto, A. L. (s.f.). Garcia S. Eduar Gilberto, Alfaro L. Yesser Adiath, & Ruiz O. Manuel Esteban. (2012). Estudio de pre factibilidad para la generación de biodiesel a partir de aceite quemado en el restaurante Tip Top, Estelí, Nicaragua. *Garcia S. Eduar Gilberto, Alfaro L. Yesser Adiath, & Ruiz O. Manuel Esteban. (2012). Estudio de pre factibilidad para la generación de biodiesel a partir de aceite quemado en el restaurante Tip Top, Estelí, Nicaragua.* Estelí.
- Garcia S., E. G., Alfaro L., Y. A., & Ruiz O., M. E. (2012). Estudio de pre factibilidad para la generación de biodiesel a partir de aceite quemado en el restaurante Tip Top. *Garcia S. Eduar Gilberto, Alfaro L. Yesser Adiath, & Estudio de pre factibilidad para la generación de biodiesel a partir de aceite quemado en el restaurante Tip Top.* Estelí, Nicaragua.
- Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097-1107.
- González, A., Ortiz, E., & Montesinos-Castellanos, A. (2011). Uso de un reactor de lecho empacado para la producción de biodiesel. *Tecnología, Ciencia, Educación*, 26(1), 40-44.
- Gross, R. (1982). Situación actual de la investigación alimentaria del lupino (Cultivos Andinos FAO No. 8). *Cultivos Andinos FAO No. 8. Instituto Nacional de Salud*, 142-167. Lima, Perú.

- Hambraeus, L. (2009). Nutrición y Salud Pública. *Nutrición y Salud Pública*, 12(12), 2533 – 2535.
- Hamelinck, C. N., Hooijdonk, G. v., & Faaij, A. P. (abril de 2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4), págs. 384-410.
- Hazell, P., Pachuari, R., Cueto Wong, J., Prieto Ruiz, J., Macías Garcia, L., Ganduglia, F., & Koplów, D. (2010). *Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: II Biodiésel*. San José, Costa Rica: IICA.
- Hernández Fernández, E., Quispe, C., & Alencastre, A. (1999). Composición de Ácidos Grasos en aceites de mayor consumo en el Perú. *Ciencia e Investigación*, 2(1), 44–53.
- Hoekstra, A., & Hung, P. (2002). VALUE OF WATER. *The Netherlands: IHE DELF*, 11. Obtenido de ihe.nl: www.ihe.nl
- Hofkes, E. H., & Visscher, J. T. (1990). *Fuentes renovables de energía para sistemas de abastecimiento de agua* (Vol. 23). CINARA/IRC.
- IICA. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. (2012). *Programa de Innovación para la Productividad y Competitividad*. IICA.
- Ildefonso, C., Reyna, J., Sam, O., & Málaga, I. (1986). Avance en la evaluación de la calidad proteica de algunos cultivos andinos de consumo popular. *Congreso Internacional de Sistemas Agropecuarios Andinos*, 5, pp. 344–345. Lima, Perú: Lima (Perú): P. Imprenta: Lima (Perú).
- INEC y Ministerio de Agricultura y Ganadería del Ecuador; SICA, Banco Mundial. (2000). *Ecuador en cifras*. Recuperado el 2 de febrero de 2016, de

ecuadorencifras.gob.ec/censo-nacional-agropecuaria:

www.ecuadorencifras.gob.ec/censo-nacional-agropecuaria

Jacobsen, S. E., & Sherwood, S. (2002). Cultivo de granos andinos en Ecuador. *Informe sobre rubros quinua, chocho y amaranto*. Quito: Editorial Abya Yala. Quito, Ecuador: Quito: Editorial Abya Yala.

Jacobsen, S.-E., & Mujica, Á. (2006). El tarwi (*Lupinus mutabilis* Sweet.) y sus parientes silvestres. En *Botánica Económica de los Andes Centrales* (págs. 458-482).

Jiménez-Martínez, C., Hernández-Sánchez, H., Álvarez-Manilla, G., Robledo-Quintos, N., Marínez-Herrera, J., & Dávila-Ortiz, G. (2001). Effect of aqueous and alkaline thermal treatments on chemical composition and oligosaccharide, alkaloid and tannin contents of *Lupinus campestris* seeds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(4), 421-428. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81(4), págs. 421-428.

Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1059-1070.

Krahl, J.; Munack, A.; Bahadir, M.; Schumacher, L.; Elser, N. (1996). http://bengal.missouri.edu/~pavt0689/Review_Utilization_of_Rapeseed_Oil. Recuperado el 5 de April de 2014, de bengal.missouri.edu/~pavt0689/Review_Utilization_of_Rapeseed_Oil.pdf: http://bengal.missouri.edu/~pavt0689/Review_Utilization_of_Rapeseed_Oil.pdf

Krisnangkura, K. (1986). A simple method for estimation of cetane index of vegetable oil methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 63(4), págs. 552-553.

- Lafargue-Pérez, D., Barrera-Vaillant, L., Assuncao-Nascimento, M., Díaz-Velasquez, D., & Rodríguez-Martínez, D. (2012). CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DEL ACEITE VEGETAL DE *Jatropha curcas* L. *Tecnología Química*, 32(2), 162-165.
- Lafont, J. J., Durango, L. C., & Aramendiz, H. (2014). ESTUDIO QUÍMICO DEL ACEITE OBTENIDO A PARTIR DE SIETE VARIEDADES DE SOYA (GLYCINEMAX L.). *Información tecnológica*, 25(2), 79-86.
- Lang, X., Dalai, A., Bakhshi, N., Reaney, M., & Hertz, P. (2001). Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils. *Bioresource Technology*, 80(1), 53-62.
- Latham, M. (2002). *Nutrición Humana en el Mundo en Desarrollo*. Ithaca, Nueva York, E.U.A.: FAO.
- Lee, J., & Saka, S. (2010). Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource technology*, 101(19), 7191-7200.
- León Sicard, T. (2007). Medio ambiente, tecnología y modelos de agricultura en Colombia. En *Hombre y Arcilla* (pág. 287).
- León Sicard, T. (2008). Agrobiocombustibles y ambiente: la nueva reconfiguración del campo colombiano. *Gestión y Ambiente*, 10(3), 53-60.
- Leung, D., Leung, M., & Wu, X. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083–1095.
- LEY 1715. (2014). *asorenovables*. Recuperado el 1 de Junio de 2015, de asorenovables.com: <http://www.asorenovables.com/ley-1715/>

- Lizarazu, R., & Aliaga Lordeman, J. (2013). Escenarios de emisión de gases de efecto invernadero CO₂ en el sector energético en Bolivia. (I. d. Pablo, Ed.) *LAJED*(19), 77-98.
- Loaiza Romero, F. E. (2003). CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL. *CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL*. Manizales, Colombia.
- Lôbo, I., Ferreira, S., & Cruz, R. (2009). Biodiesel: quality parameters and analytical methods. *Química Nova*, 32(6), 1596--1608.
- López de Romana, G., Grahan, G., Morales, E., Massa, E., & MacLean, W. (1983). Protein Quality and Oil Digestibility of *Lupinus mutabilis*: Metabolic Studies in Children. *The Journal of Nutrition*, 113(4), págs. 773-778.
- Ma, F., & Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15.
- MacBride, F. (1957). *Flora del Perú* (Vol. XII). Lima, Perú: Field Museum of Natural History Botany.
- Makareviciene, V., & Janulis, P. (2003). Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester. *Renewable Energy*, 28(15), 2395-2403.
- Marchetti, J., Miguel, V., & Errazu, A. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1300-1311.
- Martínez Ávila, O., Sánchez Castellanos, F., & Suárez Palacios, O. (2007). Producción de Ésteres Etílicos a partir de aceite de palma (rbd). *Ingeniería E Investigación*, 27(2), 34-43.

- Mays, J. (1997). Simbiosis Leguminosas/Rizobia. *Simbiosis Leguminosas/Rizobia*, 113.
- Mazzani, B. (1963). *Plantas Oleaginosas* (Primera ed., Vol. 32). Barcelona, España: Agrícola Salvat Editores S.A.
- Meher, L., Dharmagadda, V., & Naik, S. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 97(12), 1392-1397.
- Meher, L., Vidka Sagar, D., & Naik, S. (2012). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248-268.
- Mehlenbacher, V., & Lasa, J. (1979). *Análisis de grasas y aceites*. España: Urno, SA de Ediciones.
- MeiBner, C., & Wink, M. (1991). GC/MS-analyse von Alkaloiden nordamerikanischer Lupinen. *Lupinen*, 91-129.
- Melgarejo, L. M., Newmark, F., Reyes, C., Sanchez, J., & Santo-Acevedo, M. (2002). *Plan Nacional en bioprospección continental y marina*. Bogotá, Colombia: Cargraphics.
- Melgarejo, L., Sánchez, J., Reyes, C., Newmark, F., Santos-Acevedo, C., & Burbano, C. (2002). *Aproximación al estado actual de la bioprospección en Colombia*. Bogotá, Colombia: Bogotá: Cargraphics.
- Mera, M., & Galdames, R. (2007). Boroa-INIA, Primera Variedad de Lupino (Lupinus albus) Amargo Exportable Obtenida en Chile. *Agricultura Técnica*, 67(3), 320-324.
- Meza, G. (1974). Estudio preliminar del ritmo de nodulación simbiótica en el tarwi. *Estudio preliminar del ritmo de nodulación simbiótica en el tarwi*. Cuzco, Perú.

- Ministerio de Ambiente. Plan de acción de adaptación y mitigación frente al cambio climático.* (2010). (Edición General Ministerio de Ambiente - MINAM) Obtenido de Ministerio de Ambiente desde www.minam.gob.pe: <http://www.minam.gob.pe>
- Mittelbach, M. (1996). Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology*, 56(1), 7-11.
- Monteiro, M. R., Pepe Ambrozín, A. R., Lião, L. M., & Ferreira, A. G. (15 de Diciembre de 2008). Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Elsevier Talanta*, 77(2), págs. 593-605.
- Morin, E. (2011). *La Voie* (1a. Edición ed.). Barcelona, España: Esparsa Libros, S.L.U. Paidós.
- Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., & Nedunchezian, N. (2009). Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(3), 653-662.
- Muzquiz, M., Burbano, C., Cuadrado, C., & De La Cuadra, C. (1993). Determinación de factores antinutritivos termorresistentes en leguminosas I: Alcaloides. *Investigacion Agropecuaria: Produccion de Proteina Vegetal*, 8(3), 351-361.
- O'Connor, C., Forrester, R., & Scurrel, M. (1992). Cetane number determination of synthetic diesel fuels. *Fuel*, 71(11), 1323-1327.
- Objetivos de Desarrollo del Milenio.* (2012). (UNDP) Recuperado el 17 de September de 2014, de Objetivos de Desarrollo del Milenio desde www.undp.org: <http://www.undp.org/content/undp/es/home/mdgoverview/>

- Organización de las Naciones Unidas. (02 de Febrero de 2016). *un.org/Biodiversidad, sosteniendo la vida en la tierra*. Recuperado el 02 de Febrero de 2016, de Naciones Unidas: <http://www.un.org/es/events/biodiversityday/resources.shtml>
- Organización Panamericana de la Salud. (1996). Biodiversidad, biotecnología y desarrollo sostenible en salud y agricultura: conexiones emergentes. *Publicación Científica*, 560(248).
- Ortega-David, E. H. (2012). PROCESO DE FERMENTACIÓN SÓLIDA CON *Rhizopus oligosporus* PARA LA DETOXIFICACIÓN DE SEMILLAS DE LUPINO (*Lupinus mutabilis*) (Disertación Doctoral). UNIVERSIDAD DEL VALLE, Santiago de Cali. *PROCESO DE FERMENTACIÓN SÓLIDA CON Rhizopus oligosporus PARA LA DETOXIFICACIÓN DE SEMILLAS DE LUPINO (Lupinus mutabilis)*. Santiago de Cali, Colombia.
- Ortega-David, E., Rodríguez, A., Arturo, D., & Zamora-Burbano, Á. (2010). Caracterización de semillas de lupino (*Lupinus mutabilis*) sembrado en los Andes de Colombia. *Acta Agronómica*, 59(1), 111-118.
- Ortiz, J., & Mukherjee, K. (1981). Extraction of alkaloids and oil from bitter lupin seed. *Federal Center for Lipid Research*.
- Pacheco Leal, D. (2004). *Bioquímica Médica* (Primera ed.). (G. N. Editores, Ed.) México D.F.: LIMUSA S.A. DE C.V.
- Patiño, V. M. (1963). *Plantas cultivadas y animales domésticos en América Equinoccial. Tomo II. Plantas alimenticias* (Primera ed.). Cali, Colombia: Imprenta Departamental, Cali.

- Penteado, M. (28 de september de 2005). Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel. *Universidade de São Paulo, teses.usp.br/teses*. Sao Paulo, Brasil.
- Peña, R., Romero, R., Martínez, S., Ramos, M., Martínez, A., & Natividad, R. (2009). Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(3), 1186-1189.
- Plan de manejo del corredor andino amazónico páramo de bordoncillo - cerro de patascoy, la cocha, como ecorregión estratégica para los departamentos de Nariño y Putumayo.* (2002). Pasto, Nariño, Colombia.
- Plieninger, T., & Bens, O. (2008). COMMENT: How the emergence of biofuels challenges environmental conservation. *Environment Conservation*, 34(4), 273-275.
- Plieninger, T., & Schaich, H. (2006). Elementos estructurales del paisaje adhesionado tradicional en Monroy y Torrejón el Rubio (Cáceres) y su importancia para la conservación de la naturaleza y el desarrollo rural. *Revista de Estudios Extremeños*, LXII(1), 441-483.
- Popenoe, H., King, S., León, J., Kalinowski, L., Vietmeyer, N., & Dafforn, M. (1989). Lost crops of the Incas. *Little known plants of the Andes with promise for worldwide cultivation*. Washington, D.C., U.S.A.: Washington, DC.: National Academy Press.
- Porras-Saavedra, J., Gómez-Morales, A., Muñoz-Herrera, A., Guemes-Vera, N., & Yañez-Fernández, O. (2010). ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITE DE SEMILLAS DE *Lupinus*. *VI Congreso Internacional de Ingeniería*

Bioquímica, Mexico: IPN-Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
Hidalgo, México.

- Predojević, Z. J.–1.–3. (2008). The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*, 87(17-18), 3522-3528.
- Primo Yúfera, E. (1995). *Primo Yúfera, E. Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria* (Vol. obra completa). Barcelpona, España: Reverte-U.P.V.
- Ramírez-Verduzco, L., Rodríguez-Rodríguez, J., & Jaramillo-Jacob, A. (2012). Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel*, 91(1), 102-111.
- Ramos, M., Fernández, C., Casas, A., Rodríguez, L., & Pérez, A. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100(1), 261-268.
- Riffo Pozas, M. (2006). Caracterización y tipificación del sector proveedor de lupino blanco (*Lupinus albus* L.) de la empresa “Productos Nutritivos AVELUP Ltda.”. Chile IX Región (Estudio de Caso). Valdivia, Chile.
- Rincon, S., & Martínez, D. (2009). Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria. *Revista Palmas*, 30(2), 11-24.
- Rodriguez Basantes, A. (2009). RodrEvaluación “in vitro” de la actividad antimicrobiana de los alcaloides del agua de cocción del proceso de desamargado del chocho (*Lupinus mutabilis*, Sweet). *Evaluación “in vitro” de la actividad antimicrobiana de los alcaloides del agua de cocción del proceso de desamargado del chocho (Lupinus mutabilis, Sweet)*. Riobamba, Ecuador.

- Romero, R., Martínez, S. L., & Natividad, R. (2011). *Biodiesel Production by Using Heterogeneous Catalysts, Alternative-fuel*. (M. Manzanera, Ed.) Toluca, México: INTEC Open Access Publisher.
- Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., & Locatelli, S. (2007). Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, 98(3), 648-653.
- Ryan, P., Delhaize, E., & Jones, D. (2001). Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Plant Physiology and Plant Molecular Biology. Annual review of plant biology.*, 52(1), 527-560.
- Sánchez-Bazalar, Z. (2006). Tarwi, otra maravilla peruana. *Tarwi, otra maravilla peruana*.
- Sánchez-Borroto, Y., Piloto-Rodríguez, R., Goyos-Pérez, L., & Ferrer-Frontela, N. (2012). Predicción del número de cetano de biocombustibles a partir de su composición de ácidos grasos. *Ingeniería Mecánica*, 15(2), 147-157.
- Santacesaria, E., Vicente, G., Di Serio, M., & Tesser, R. (2012). Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. *Catalysis Today*, 195(1), 2-13.
- Saraf, S., & Thomas, B. (2007). Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality. *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 360-364.
- Schoeneberger, H., Gross, R., Cremer, H., & Elmadfa, I. (1982). Composition and protein quality of *Lupinus mutabilis*. *The Journal of Nutrition*, 112(1), págs. 70-76.

- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.
- Shah, S., & Gupta, M. (2007). Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. *Process Biochemistry*, 42(3), 409-414.
- Sharma, Y., & Singh, B. (2009). Development of biodiesel: Current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6-7), 1646-1651.
- Singh, A., Fernando, S., & Hernández, R. (2007). Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. *Energy & Fuels*, 21(2), 1161-1164.
- Stachetti, G., & Moreira, A. (2007). *Manual de evaluación de impacto ambiental de actividades rurales* (Vol. 1). Editors: PPR-MGAP, PROCISUR IICA EMBRAPA.
- Tapia, M. (1982). Proceso Agroindustrial del Tarwi (*Lupinus mutabilis*). *Tapia, M. E. (1982). Proceso AgroindustriIII Conferencia Internacional del Lupino, Torremolinos, España, 58–62. Torremolinos, España.*
- Tapia, M. E. (2000). *Cultivos andinos subexplotados y su aporte a la alimentación* (Segunda ed.). Santiago, Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. FAO.
- Tomasevic, A., & Siler-Marinkovic, S. (2003). Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology*, 81(1), 1-6.
- Torossi Baudino, F. (2006). Reacciones en contexto: la transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 102(3), 43–49. España.

- Velásquez Carrera, J. (1993). *Evaluación Agronómica y Morfológica de 283 entradas de lupinos (Lupinus ssp.) del banco de germoplasma del INIAP – Ecuador*. Cuenca, Ecuador.
- Vera, G. (1996). *Cultivos Andinos FAO*. Recuperado el 2 de febrero de 2016, de Cultivos Andinos Ecuador: http://www.condesan.org/publicacion/Libro07/Cap3_5.htm#Top
- Vicente Crespo, G., Martínez Rodríguez, M., & Aracil Mira, J. (2001). Biodiesel: una alternativa real al gasóleo mineral. *Ingeniería Química Universidd de La Rioja*, 377(3), 135-145.
- Vyas, A., Verma, J., & Subrahmanyam, N. (2010). A review on FAME production processes. *Fuel*, 89(1), págs. 1-9.
- Xue, J., Grift, T., & Hansen, A. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), págs. 1098-1116.
- Yee, K., Tan, K., Abdullah, A., & Lee, K. (2009). Life cycle assessment of palm biodiesel: Revealing facts and benefits for sustainability. *Applied Energy*, 86(Supplement), págs. s189-s196.