

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ COLOMBIANO

DENNIS MAURICIO OCAMPO CHAGUENDO



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALÍ
2012

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE RESIDUOS
SÓLIDOS DE CAFÉ COLOMBIANO**

DENNIS MAURICIO OCAMPO CHAGUENDO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico.

Directora
NATALIA AFANASJEVA; Qca, Mag, Sc, PhD.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALÍ
OCTUBRE, 2012

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DENNIS MAURICIO OCAMPO CHAGUENDO

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE RESIDUOS
SÓLIDOS DE CAFÉ COLOMBIANO**

TEMAS: Reutilización de residuos sólidos de café como alternativa de energía química y contribución favorable al problema de la crisis energética, caracterización de las muestras de café pasilla y borra de café, extracción de aceites de las muestras de café con solventes apolares, caracterización de los aceites mediante técnicas fisicoquímicas y espectrofotométricas, obtención de biodiesel por transesterificación alcalina in situ a partir de residuo sólido de café, caracterización del biodiesel mediante análisis fisicoquímico y espectroscopia IR-TF y CG-EM.

NOTA DE ACEPTACIÓN

Este trabajo de grado ha sido aprobado como requisito
parcial para la obtención del título de Químico

NATALIA AFANASJEVA.; Qca, Mag, Sc, Ph.D.
Directora

Presidente del jurado

Jurado

Santiago de Cali, octubre 2012

DEDICATORIA

Uno de los objetivos más grandes trazados en mi mente desde corta edad, ha sido sin duda alcanzar un título profesional, dedico este trabajo a mis padres, Mónica y Denis, y mis hermanos, Diego y Felipe; quienes han estado incondicionalmente apoyándome en todo el transcurso de mi carrera, y quienes son pilares fundamentales de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco en primera instancia a Dios que siempre me ha acompañado dándome salud y fortaleza para lograr mis metas.
- Agradezco a la profesora Natalia Afanasjeva, quien asumió la dirección de mi trabajo de grado, siendo una guía a lo largo del proyecto, la cual compartió sus conocimientos para mi crecimiento profesional y personal.
- A los profesores del Departamento de Química por sus contribuciones en mi formación académica.
- A los demás grupos de investigación del Departamento de Química por su colaboración profesional.
- A mis compañeros de estudio y de laboratorio quienes considero ahora amigos, y con los cuales compartí momentos que perduraran por siempre.
- Por último agradezco a la Universidad del Valle, la cual es una institución respetable y de gran valor, siendo patrimonio único de todos los que la conformamos.

1. RESUMEN

La crisis energética, la dependencia económica a nivel mundial del inestable precio del petróleo y el impacto ambiental del uso de combustibles fósiles; han encaminado a la ciencia a la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovable y menos contaminante, entre ellas se encuentran los biocombustibles siendo el biodiesel y bioetanol los más destacados.

El presente trabajo se enfoca en la obtención y caracterización de biodiesel a partir de residuos agroindustriales colombianos, en este caso se trata de la borra de café (residuo sólido obtenido en la elaboración de la bebida) y el café pasilla verde, dentro de un proceso químico que implique el máximo aprovechamiento de biomasa con el mínimo de impacto ambiental.

Inicialmente se caracterizaron las muestras de los dos residuos de café, por medio de análisis fisicoquímico evaluando la humedad, cenizas, grasas, y análisis elemental, posteriormente se realizó el análisis de los aceites contenidos en estas muestras mediante técnicas fisicoquímicas y análisis espectrofotométrico tales como; densidad específica, índice de ácidos, saponificación, peróxido y refracción, viscosidad, humedad, cenizas, cloruros, sulfuros, composición química por CG-EM y análisis de grupos funcionales por espectroscopia IR-TF.

Como segunda fase, se realizó la obtención del biodiesel a partir de cada muestra de café por medio de la reacción de transesterificación alcalina in situ. Finalmente se realizó la purificación y caracterización del biodiesel evaluando parámetros físico-químicos, los resultados fueron; densidad específica 892.5 Kg/m^3 , índice de refracción 1.4710, viscosidad cinemática a 40°C $6.1 \text{ mm}^2/\text{s}$, contenido de agua 320 mg/Kg, punto de inflamación 155.6°C , poder calorífico 37.94 MJ/Kg, corrosión en lámina de cobre 1b, índice de yodo 85 g $\text{I}_2/100 \text{ g}$ de muestra. Se cumplieron exitosamente 8 de 9 parámetros evaluados, según los requerimientos que establece el gobierno colombiano²⁶. El parámetro desfavorable según la norma colombiana fue la densidad a 15°C , como solución a este problema se plantea utilizar el biodiesel en una mezcla con ACPM menor al 5 %.

CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN -----	7
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA -----	16
3. JUSTIFICACIÓN-----	17
4.1. Objetivo principal -----	18
4.2. Objetivos específicos -----	18
5. INTRODUCCIÓN -----	19
6. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES-----	20
6.1. Definición de biodiesel -----	20
6.2. Fuentes para la producción de biodiesel -----	20
6.3. Metodologías para la producción de biodiesel -----	20
6.4. Transesterificación -----	20
6.5. Reacción de transesterificación de triglicéridos catalizada por una base---	22
6.6. Transesterificación in situ-----	23
6.7. Biodiesel en Colombia-----	23
6.8. Norma de calidad colombiana del biodiesel para mezcla en motores diesel -----	24
6.9. Residuos obtenidos en el procesamiento industrial de café -----	26
6.10. Obtención de biodiesel a partir de residuos sólidos de café -----	27
7. METODOLOGÍA Y PARTE EXPERIMENTAL -----	30
7.1. Muestreo de residuos de café colombiano-----	30
7.1.1. Muestreo de café pasilla-----	30
7.1.2. Ficha de identificación de la muestra -----	30
7.2. Preparación de las muestras de café -----	31
7.3. Caracterización de las muestras de café-----	31
7.3.1. Contenido de humedad-----	31
7.3.2. Contenido de cenizas -----	31

7.3.3.	Contenido de grasas -----	31
7.3.4.	Análisis elemental (C,H,N) de muestras solidas de café -----	32
7.4.	Técnica de extracción del aceite de café-----	32
7.5.	Caracterización del aceite de café obtenido-----	32
7.5.1.	Contenido de humedad-----	33
7.5.2.	Índice de acidez o ácidos grasos libres -----	33
7.5.3.	Índice de saponificación-----	33
7.5.4.	Índice de peróxido-----	34
7.5.5.	Índice de yodo -----	34
7.5.6.	Contenido de cloruros por el método de Mohr-----	35
7.5.7.	Contenido de sulfuros-----	36
7.5.8.	Índice de refracción -----	36
7.5.9.	Densidad especifica -----	37
7.5.10.	Viscosidad cinemática-----	37
7.5.11.	Análisis elemental (C,H,N) de aceite de café -----	37
7.5.12.	Análisis de grupos funcionales del aceite de café extraído por IR-TF-----	38
7.5.13.	Determinación de composición química de aceite de café por CG-EM----	38
7.6.	Proceso de conversión directa de residuos de café a biodiesel (transesterificación in situ) -----	40
7.6.1.	Purificación de biodiesel -----	41
7.7.	Caracterización fisicoquímica de biodiesel obtenido a partir de café-----	41
7.7.1.	Densidad especifica -----	41
7.7.2.	Índice de refracción -----	41
7.7.3.	Viscosidad cinemática -----	41
7.7.4.	Punto de inflamación -----	41
7.7.5.	Poder calorífico-----	42
7.7.6.	Intensidad de color y apariencia -----	43
7.7.7.	Índice de yodo -----	44

7.7.8.	Contenido de humedad-----	44
7.7.9.	Corrosión de la lámina de cobre -----	44
7.7.10.	Análisis elemental (C,H,N) de biodiesel de borra de café-----	45
7.7.11.	Análisis de grupos funcionales de biodiesel de borra de café por IR-TF--	45
7.7.12.	Determinación de la composición química del biodiesel de la borra de café por CG-EM-----	45
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	46
8.1.	Caracterización de las muestras de residuos sólidos de café colombiano-	46
8.1.1.	Análisis fisicoquímico -----	46
8.1.2.	Análisis elemental (C,H,N) de muestras solidas de café -----	46
8.2.	Extracción de aceites de las muestras de los residuos de café-----	47
8.3.	Caracterización fisicoquímica de aceite de café extraído-----	48
8.3.1.	Propiedades fisicoquímicas-----	48
8.3.2.	Análisis elemental (C,H,N) de aceites de café-----	51
8.3.3.	Análisis de grupos funcionales de aceites de café por IR-TF-----	52
8.5.	Caracterización de biodiesel obtenido a partir de la borra de café -----	56
8.5.1.	Caracterización fisicoquímica-----	56
8.5.2.	Color y apariencia-----	58
8.5.3.	Análisis elemental (C,H,N) de biodiesel de café -----	58
8.5.4.	Análisis de grupos funcionales de biodiesel de café por IR-TF -----	59
8.5.5.	Determinación de la composición química del biodiesel de café por CG-EM -----	60
9.	CONCLUSIONES -----	63
10.	RECOMENDACIONES-----	65
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	66
	ANEXOS -----	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción general de transesterificación.....	21
Figura 2. Mecanismo de reacción de transesterificación catalizada por una base.....	22
Figura 3. Reacción de saponificación de triglicéridos.....	33
Figura 4. Reacción de oxidación de un ácido graso.....	34
Figura 5. Reacción de formación de azul de metileno.....	36
Figura 6. Curva de calentamiento del horno de la columna.....	39
Figura 7. Punto de inflamación por vaso abierto Cleveland.....	42
Figura 8. Bomba Calorimétrica.....	43
Figura 9. Laminas patrón para la norma ASTM D130.....	45

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Beneficios ambientales del biodiesel en comparación al diesel de petróleo.....	20
Tabla 2. Catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación.....	21
Tabla 3. Normas de calidad para biodiesel para mezclar con los combustibles diesel.....	25
Tabla 4. Porcentaje de subproducto obtenido en el procesamiento industrial de café.....	26
Tabla 5. Cantidad de lípidos en base seca del café verde y café tostado para dos diferentes variedades.....	27
Tabla 6. Composición promedio de lípidos en el aceite de café verde.....	27
Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del aceite de café tostado.....	28
Tabla 8. Condiciones de Sistema de Inyección de Muestra y configuración de la Columna.....	39
Tabla 9. Condiciones del detector.....	40
Tabla 10. Resultados del análisis fisicoquímico (en base seca) de las muestras de café pasilla triturada y borra de café.....	46
Tabla 11. Resultados del análisis elemental para las muestras de café pasilla y borra triturada.....	47
Tabla 12. Condiciones de extracción por equipo Soxhlet, para dos muestras de residuos cafeteros.....	47
Tabla 13. Resultados de análisis fisicoquímicos de las muestras de aceite extraído de café pasilla y borra de café.....	48
Tabla 14. Pesos moleculares de triglicéridos.....	49

Tabla 15. Análisis elemental de los aceites del café pasilla y la borra de café.....	51
Tabla 16. Análisis de grupos funcionales del espectro IR del aceite de café pasilla y el aceite de la borra de café.....	52
Tabla 17. Informe de picos del cromatograma iónico total (TCI).....	53
Tabla 18. Condiciones de reacción de la transesterificación in situ para el café pasilla y la borra de café.....	55
Tabla 19. Análisis fisicoquímico del biodiesel de la borra de café.....	56
Tabla 20. Análisis elemental del biodiesel de la borra de café.....	58
Tabla 21. Análisis de grupos funcionales del espectro IR de biodiesel de borra de café obtenido mediante tranesterificacion in situ.....	58
Tabla 22. Informe de picos del cromatograma iónico total (TCI).....	60

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Producción Mundial de Energía según Combustible.....	71
Anexo B. Ficha de identificación de la muestra de café pasilla.....	71
Anexo C. Procesamiento de los granos de café cereza.....	72
Anexo D. Composición química de triglicéridos en aceite de café tostado ³	73
Anexo E. Muestreador manual de café de punta fina.....	74
Anexo F. Ficha de identificación de muestra de café del norte del Cauca.....	74
Anexo G. Muestras de residuos sólidos de café para obtención de biodiesel.....	75
Anexo H. Análisis estadístico.....	75
Anexo I. Espectro IR del aceite del de café pasilla en KBr.....	78
Anexo J. Espectro IR del aceite de borra de café en KBr.....	79
Anexo K. Cromatograma de gases de aceite de borra de café.....	80
Anexo L. Cromatograma de gases de biodiesel a partir de borra de café por transesterificación in situ a con etanol a 65 ° C.....	80
Anexo M. Constancia de entrega de resultados de laboratorio de combustibles de la facultad de ingeniería de la Universidad del Valle.....	81
Anexo N. Espectro IR del biodiesel de de borra de café en KBr.....	82
Anexo O. Espectro IR de ACPM en KBr.....	83

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ASTM American Society for Testing and Materials

FT-IR Infrarrojo con Transformada de Fourier

CG-EM Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

ACPM Aceite Combustible Para Motores

SICA Sistema de Información Cafetera

NTC Norma Técnica Colombiana

ICONTEC Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación

ISO International Organization for Standardization

EN European Norm

TCI Total Ion Current

B5 Disolución de biodiesel al 5 % másico en ACPM

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El petróleo es actualmente un recurso indispensable para el sostenimiento de la economía mundial, ocupando el primer puesto de producción de energía con un porcentaje del 35.0 % (ver anexo A). Sin embargo el uso indiscriminado de este combustible como fuente de energía; ha traído consigo efectos devastadores de contaminación, cambios climáticos, dependencia económica, guerras políticas, entre otros.

Las dos principales problemáticas que presenta el petróleo como fuente de energía son la contaminación mundial por su uso masivo como combustible y el inminente agotamiento de las reservas mundiales en menos de cincuenta años¹ por ser este un recurso no renovable de cantidades limitadas en nuestro planeta.

La búsqueda de nuevas fuentes de energías renovables y menos contaminantes que el petróleo es una necesidad mundial de carácter urgente, y una amplia rama de investigación para la ciencia.

3. JUSTIFICACIÓN

En 2007 la Unión Europea tomó la iniciativa en un nuevo plan internacional para controlar el calentamiento global, dentro de estos protocolos se contempla llevar a cabo un incremento, de hasta el 10 % de la energía actual que se obtiene de combustibles procedentes de las plantas, como el biodiesel y el bioetanol². Sin embargo en Colombia la producción de biodiesel en el marco de las nuevas formas de energía renovable se ha enfocado en la obtención a partir de la palma africana, esta industria está generando grandes conflictos por la explotación de la tierra para cultivo, desplazando a pequeños y medianos agricultores.

Los residuos agroindustriales son una buena opción para la producción de biodiesel sin el desplazamiento de cultivos agrarios, Colombia obtiene más de 500.000 toneladas de desechos agroindustriales tan solo en la borra de café, la mayor parte de estos desechos son utilizados como abono orgánico, fertilizantes, consumo animal y cultivo de hongos comestibles³, estos usos tienen un valor agregado relativamente bajo. El contenido de lípidos en el café verde y café seco son en promedio de 15.0 % para las variedades arábigo y caturra⁴, este tipo de sustancias químicas pueden ser utilizadas para la obtención de biodiesel que reemplazan de primera mano a ACPM derivado del petróleo. El biodiesel es un combustible renovable que en comparación con el ACPM, presenta una reducción de emisiones netas de CO₂ y SO₂ del 100 %; estos gases son responsables primordiales del calentamiento global y la lluvia acida respectivamente⁵.

Este estudio tuvo como finalidad contribuir a la obtención de energías renovables con el aprovechamiento de los residuos agroindustriales cafeteros en Colombia. Hasta el momento no existen estudios detallados que utilicen residuos de café colombiano como fuente para producción de biodiesel.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo principal

Obtener y caracterizar biodiesel a partir de granos de café verde del norte del Cauca descartados por mala calidad (pasilla) y residuos sólidos generados en la elaboración de la bebida de una marca comercial de café colombiano (borra).

4.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la muestra de café pasilla del norte del Cauca y la borra obtenida en la elaboración de la bebida de una marca comercial de café colombiano, mediante análisis fisicoquímico.
- Extraer los aceites de las muestras de café, utilizando el método de extracción en un equipo Soxhlet y caracterizar dichos aceites mediante métodos fisicoquímicos y espectroscópicos.
- Utilizar la reacción de transesterificación in situ para obtener biodiesel a partir de los dos tipos de residuos sólidos de café colombiano.
- Caracterizar el biodiesel obtenido de los residuos de café con base a los principales estándares de calidad para el territorio colombiano que establece la resolución número 1289 y analizar los resultados obtenidos.

5. INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible de origen vegetal que puede reemplazar al ACPM, una de las formas de producción es a través de la reacción química denominada transesterificación la cual es el proceso mediante el cual los triglicéridos presentes en el aceite vegetales o grasas animales, son descompuestos a esteres en presencia de un grupo alcoxilo de cadena corta⁶.

Actualmente Colombia tiene cuatro plantas de biodiesel con una capacidad de producción de 965 mil litros diarios a partir de aceite de palma, aunque en las proyecciones del país está la ampliación de la producción de biodiesel⁷, el cultivo de palma africana como fuente de energía renovable es controversial, porque este desplaza los demás cultivos agrarios; incluyendo los de alimentos.

La propuesta original de este trabajo fue basada en utilizar los residuos sólidos de café en un proceso en la cual la extracción de aceites y la transesterificación se realizaron en un solo paso sin la utilización de solventes orgánicos mediante un catalizador básico (KOH) y etanol a una temperatura de 65 °C. Se caracterizaron los residuos sólidos y los aceites extraídos, determinando características fisicoquímicas, también se caracterizó el biocombustible obtenido a partir de la borra de café por medio del análisis y comparación de 9 parámetros fisicoquímicos con la norma colombiana para calidad de biocombustibles⁸, adicionalmente se realizó análisis de grupos funcionales mediante FT-IR, cálculo de formula empírica mediante análisis elemental y análisis de composición química mediante CG-EM.

6. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

6.1. Definición de biodiesel

El biodiesel se define como esteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas animales, se utilizan ampliamente en motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción⁹. El biodiesel además de ser un combustible renovable, también presenta otras ventajas ambientales en comparación con el diesel de petróleo regular (ACPM), algunas de ellas se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Beneficios ambientales del biodiesel en comparación al diesel de petróleo⁵

Producto de la combustión	CO ₂	SO ₂	Hollín	CO
Porcentaje de reducción (%)	100	98	40 a 60	10 a 50

6.2. Fuentes para la producción de biodiesel

Las fuentes generalmente utilizadas para la producción de biodiesel, han sido aquellas que derivan de materias primas que abundan en los países donde se analiza su viabilidad. En los Estados Unidos por ejemplo el aceite de soya ocupa el primer lugar, en Europa es el de colza¹⁰.

6.3. Metodologías para la producción de biodiesel

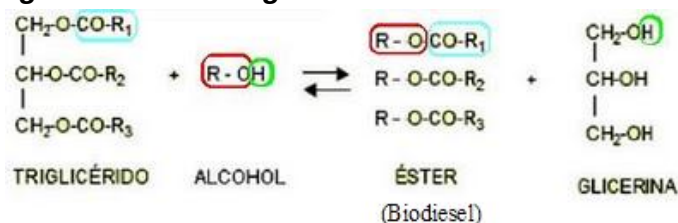
Existen cuatro procesos que han sido estudiados exhaustivamente: uso directo de aceites o mezclas de estos con diesel fósil, microemulciones, pirolisis y transesterificación. La aplicación de las tres primeras alternativas en motores diesel es impráctica e insatisfactoria, ya que ocasiona problemas tales como la obstrucción de los inyectores, el golpeo del motor, la combustión incompleta y en el caso específico de la pirolisis, la eliminación de los beneficios ambientales inherentes al uso de combustibles oxigenado¹¹. En conclusión, la transesterificación ofrece más ventajas ambientales y tecnológicas con respecto a las otras formas de obtención de biodiesel.

6.4. Transesterificación

La reacción de transesterificación o alcoholisis es una reacción química ocurrida entre los aceites (triglicéridos) y un alcohol (comúnmente metanol o etanol) para

producir glicerol y alquil esteres de ácidos grasos (biodiesel)¹², esta reacción se representa en la figura 1.

Figura 1. Reacción general de transesterificación¹²



Donde R_1 , R_2 , R_3 y R son radicales alquilo

En la reacción de transesterificación se utiliza un catalizador (ver tabla 2) para mejorar la velocidad y el rendimiento de reacción, sin él no sería posible está en un tiempo apreciable. A escala comercial se utilizan comúnmente los catalizadores homogéneos básicos ya que actúan mucho más rápido y además permiten operar en condiciones moderadas de temperatura¹².

Tabla 2. Catalizadores utilizados en la reacción de transesterificación

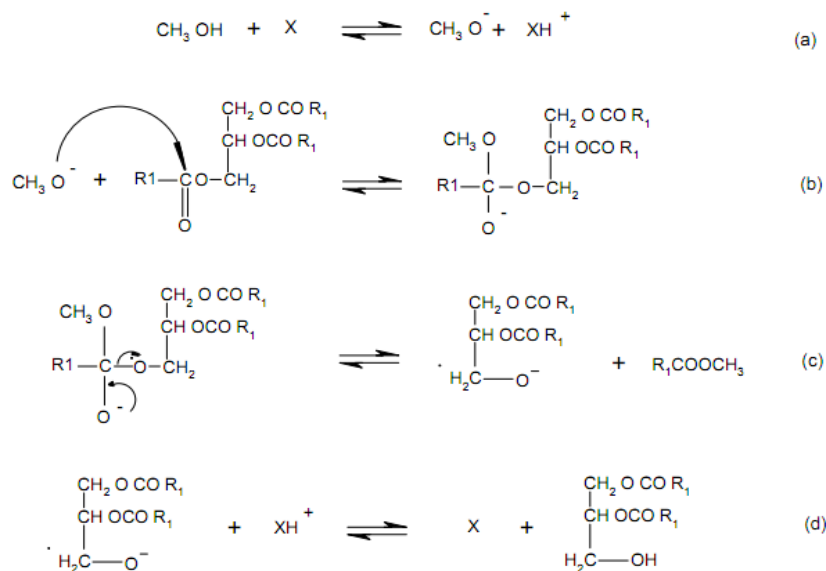
Ácidos		Básicos		Enzimas (lipasas)
Homogéneos	Heterogéneos	Homogéneos	Heterogéneos	
H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , RSO_3	Zeolitas, resinas sulfónicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2	KOH, NaOH	Mg, CaO, Na/NaOH/ Al_2O_3	Candida, Penicillium, Pseudomonas

En el caso de la transesterificación cuando se utiliza un catalizador ácido, se requiere una temperatura más elevada y tiempos de reacción largos en comparación con catalizadores básicos, cuando se utilizan enzimas como catalizadores el control biológico de temperatura y de pH son muy rigurosos, lo cual hace de esta vía una forma muy delicada de obtener biodiesel. Darnoko y Munir en el año 2000 produjeron metil ésteres por la transesterificación del aceite de palma con metanol en presencia de KOH, utilizando una temperatura de 60 °C y concentración de catalizador de 1 % obteniendo conversiones mayores al 90 %¹³.

6.5. Reacción de transesterificación de triglicéridos catalizada por una base

Los aceites vegetales y las grasas animales son triglicéridos formados por tres cadenas de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerina. En la reacción de transesterificación (ver figura 2) se convierten los esteres triglicéridos en esteres alcalinos (biodiesel) mediante la acción de un catalizador básico (X) y un alcohol de cadena corta (en este ejemplo metanol). La transesterificación catalizada por base es un ejemplo clásico de una sustitución nucleofílica de acilo S_N2 mediante un mecanismo de adición-eliminación. El ion alcóxido es suficientemente nucleofílico para atacar el carbono del grupo carbonilo del éster. La expulsión del ion alcóxido que originalmente se encontraba en el éster proporciona el producto de transesterificación¹⁴.

Fig. 2. Mecanismo de reacción de transesterificación catalizada por una base¹⁵



En el paso (a) de la figura 2, el alcohol metílico reacciona con el catalizador básico. En el paso (b) el radical cargado negativamente (CH_3O^-) reacciona con el doble enlace del grupo carbonilo del triglicérido. R_1 es el grupo alquilo que forma parte de la cadena del ácido graso del triglicérido. En el paso (c) se forma una molécula del ester alquílico (R_1COOCH_3) en este caso específico se trata del metilester. En el paso (d) se regenera el catalizador formándose un diglicérido. Los pasos del (a) al (d) se repiten hasta la desaparición del triglicérido con la

formación del monoalquil éster y glicerina como productos finales. Cantidades grandes de catalizador permiten mejores conversiones, pero provocan la formación de jabones y la emulsificaciones de la mezcla. Se recomienda que la proporción del catalizador este entre 1.0 % y 1.5 % (m/m) respecto al aceite¹⁵.

Saifuddin y Chua (2004), emplearon etanol para la producción de etil ésteres usando aceite de freír como materia prima; se determinó que las condiciones optimas de reacción fueron utilizando un porcentaje de catalizador (NaOH disuelto en etanol) del 0.5 % con respecto a la masa del aceite, y una relación molar de 1 a 6 para aceite y etanol respectivamente¹⁶.

6.6. Transesterificación in situ

Este término se refiere al proceso en el cual el aceite o la grasa contenidos en las semillas o en los frutos de plantas oleaginosas, o en el tejido adiposo de los animales se extrae y se transesterifica en un solo paso, lo que implica que el alcohol utilizado en el proceso sirve a su vez como agente extractor del material lipídico y como reactivo en la transesterificación. El alcohol, por sí mismo, tiene baja capacidad de solubilizar los triglicéridos; pero cuando el contacto se da en un medio ácido o básico, aun a temperaturas cercanas a la del ambiente, se favorece la destrucción de los compartimientos intracelulares que contienen el material lipídico. Una vez se empieza a formar los alquilesteres, estos actúan como solventes, coadyuvando al proceso de extracción¹⁷.

6.7. Biodiesel en Colombia

En Colombia los aceites y grasas son extraídos principalmente de cuatro productos vegetales: palma africana, soya, semilla de algodón y ajonjolí. El más importante en términos de área, producción y rendimiento es la palma africana. En la actualidad de este cultivo se obtiene aproximadamente el 87% de la producción nacional de aceites y grasas¹⁸. Por esta misma razón, los estudios sobre biodiesel se limitan a los obtenidos a partir de productos agrícolas, en especial al aceite de palma¹⁸. Colombia es el primer productor americano y quinto productor mundial de aceite de palma, por lo cual es el principal cultivo destinado a producción de biocombustibles. En 2001, se expidió la ley 693, con lo que se abrió el camino a la producción de biocombustibles. Por otro lado la ley 939 de 2004 estimula la

producción y comercialización de biodiesel de origen vegetal o animal en motores diesel¹⁹.

Debido al gran impulso que le ha brindado el gobierno a la consolidación del biodiesel como fuente de energía alternativa; como resultado colateral se ha desencadenado una intensa búsqueda de lucro y poder en base a la explotación del aceite de palma por parte de los grandes industriales nacionales y extranjeros, generando conflictos político-sociales y ambientales. Los residuos agroindustriales surgen como parte de la solución del problema energético no solo para un manejo industrializado sino también para medianos y pequeños agricultores.

6.8. Norma de calidad colombiana del biodiesel para mezcla en motores diesel

El Gobierno Nacional creó en 2003 la "Mesa Nacional de Biocombustibles", en la cual delegó a ICONTEC la función de desarrollar las Normas Técnicas Colombianas concernientes a los biocombustibles⁸. En el año 2005 mediante la resolución número 1289 por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, se establecen los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla B5 con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión. A partir del 1 de enero de 2008 se estableció la normatividad por parte del gobierno nacional colombiano; para la comercialización del biodiesel en la mayoría del territorio colombiano, consolidando normas estadounidenses (ASTM e ISO) y europeas adaptadas a una sola norma colombiana (NTC 5444) para calidad del biodiesel en motores diesel; la cual está resumida en la tabla 3⁸.

Tabla 3. Normas de calidad para biodiesel para mezclar con los combustibles diesel⁸

Parámetro	Unidad	Rango establecido	Metodología
Densidad a 15°C	Kg/m ³	860-900	ASTM D4052 - ASTM D1298- ASTM D287 - ISO 3675 - ISO 12185
Número de cetano	cetanos	47 mínimo	ASTM D 613 - ISO 5165
Índice de cetano	cetanos	49 mínimo	ISO 4264
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	1,9-6,0	ASTM D445 - ISO 3104
Agua y sedimentos	% en volumen	0.05 máximo	ASTM D 1796 - ASTM D 2709
Contenido de agua	mg/Kg	500 máximo	ASTM E203 - ISO 12937
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D93 - ISO 2719
Corrosión en lamina de cobre	unidad	Clase 1	ASTM D130 - ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	(mg/100 mL) Horas	6 mínimo	EN 14112
Cenizas sulfatadas	% en masa	0.02 máximo	ASTM D 874 - ISO 3987
Contenido de azufre	mg/kg	10 máximo	ASTM D 5453 - ISO 4260- ISO 8754
Contenido de fósforo	% en masa	0.001 máximo	ASTM D 4951 - ISO 14107
Rango de destilación	°C	máx. 360	ASTM D 86- ASTM D 1160
Número ácido	mg de KOH/g	0.8 máximo	ASTM D 974 - ASTM D 664
Punto de fluidez	°C	Reportar	ASTM D 2500 - ISO 3015
Carbón residual	°C	3	ASTM D 97 - ASTM D 5949
Contenido de metales Na y K	mg/kg	5 máximo	EN 14108 - EN 14109
Glicerina libre y total	% en masa	0.02/0.25	ASTM D 6584 - ISO 14105
Poder calorífico bruto y neto	MJ/kg	Reportar	ASTM D 240
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0.02 máximo	ASTM D 4815 - ISO 14110
Contenido de ester	%(m/m)	96.5 mínimo	EN 14103
Índice de yodo	G Iodo/100g	120 máximo	EN 14111

6.9. Residuos obtenidos en el procesamiento industrial de café

El proceso industrial para la elaboración de la bebida de café implica un beneficio húmedo o seco (ver anexo C). En la tabla 4 se presentan los porcentajes en peso de los subproducto o residuo obtenidos en el procesamiento industrial de café en un beneficio húmedo.

Tabla 4. Cantidad de subproducto obtenido en el procesamiento industrial de café³

Proceso	Residuo obtenido	Porcentaje subproducto (%)
Despulpado	pulpa fresca	39.4
Desmucilado	mucilago	21.6
trilla	pergamino	3.5
Secado	Agua	17.1
Torrefacción	volátiles	2.2
Preparación de bebida	Borra	10.4
Total		94.2

Tan solo se aprovecha el 5.8 % en peso del fruto fresco en la bebida, el 94.2 % restante queda en forma de residuo sólido y acuoso². Las cifras oficiales del año 2010 presentan una producción de 498.000 toneladas de café en Colombia. Tan solo el despulpado genera aproximadamente 2 millones de toneladas de residuos. Se presume que la borra de café representa más de 500.000 toneladas.

Por otra parte las diferentes calidades de café se determinan por las características de los granos; supremo, excelso, extra, consumo y pasilla son los cinco grados de café colombiano ordenados de mayor a menor calidad. Los granos pasilla no se usan en el mercado internacional y son los de más baja calidad, en general los granos de café pasilla son descartados del mercado internacional por diferentes defectos (grano negro o parcialmente negro, grano mordido o cortado, grano picado por insectos, grano partido, grano malformado o deformado, grano aplastado, grano flojo y grano ripio). Aunque el café pasilla se usa en el mercado local, este tiene un costo mucho menor en comparación a las otras calidades de café, el porcentaje de café pasilla en una cosecha depende de las características de cultivo y las condiciones climáticas, pero en promedio una cosecha tiene un porcentaje del 5 a 10 % en número de sacos de café (60 Kg).

6.10. Obtención de biodiesel a partir de residuos sólidos de café

Investigaciones en la universidad de Nevada han revelado la posibilidad de la obtención de biodiesel a partir de la borra de café, el proceso en general implica una extracción del aceite utilizando solventes orgánicos y posteriormente se realiza la transesterificación en medio básico, con un porcentaje de reacción mayor de 90%²⁰. En la tabla 5 se presenta el porcentaje de lípidos de dos especies diferentes de café (arábigo y robusta) en diferentes etapas del proceso (verde y tostado).

Tabla 5. Cantidad de lípidos en base seca del café verde y café tostado variedad arábigo y robusta⁴

Cantidad de lípidos	Unidad	Arábigo		Robusta	
		verde	Tostado	verde	Tostado
Porcentaje (%)	g lipido/100 g muestra	12.0 - 18.0	14.5 - 20.0	9.0 - 13.8	11.0 - 16.0

La principal clase de compuestos presentes en los aceites del café verde son los triglicéridos (75.2 %), en una menor proporción están los esteres de alcoholes dipertenicos (18.3 %)⁴, esteres de esteroides y ácidos grasos (3.2 %), todos estos son materia básica para la obtención de biodiesel por transesterificación (ver tabla 6).

Tabla 6. Composición química promedio de lípidos en el aceite de café verde⁴

Componente	Contenido (%)
Triglicéridos	75.2
Esteres de alcoholes dipertenicos y ácidos grasos	18.3
Alcoholes dipertenicos	0.4
Esteres de esteroides y ácidos grasos	3.2
Esteroides	2.1
Tocoferoles	0.05
Fosfatidos	0.05
Derivados de la triptamina	0.7

En la tabla 7 se observan algunas de las propiedades fisicoquímicas del aceite de café tostado.

Tabla 7. Propiedades físicas y químicas del aceite de café tostado⁴

Parámetro	Unidad	Rango regular
Índice ácidos	mgKOH/gmuestra	3.0-5.0
Índice saponificación	mgKOH/gmuestra	170-200
Índice peróxido	mequiO ₂ /gmuestra	0.5-1.0
Índice refracción	c/v ₀	1.468-1.470
Densidad específica	g/mL	0.9401-0.9350

En 2008 se publicó una investigación liderada por la Universidad Federal de Minas Gerais (UFMG) de Brasil acerca del potencial de los residuos de café como materia prima para producción de biodiesel. Se utilizó el aceite extraído de granos de café defectuosos, las reacciones de transesterificación se realizaron a una temperatura de 55 °C cuando se utilizaba metanol y 60 °C con etanol, se utilizó hidróxido de sodio como catalizador alcalino a una concentración de 1 % (m/m) basado en la masa de aceite. El metanol y el etanol se empleó en una relación molar de 6:1 de alcohol con aceite. Después de la terminación de la reacción, se realizó la separación de los ésteres y el glicerol. La capa superior (ésteres) se recogió y se envió a una evaporación rotativa a 70 °C, bajo vacío moderado, para la eliminación del alcohol. Los componentes más importantes encontrados en el biodiesel fueron ésteres derivados de ácido linoleico y palmítico (44 % y 34 %, respectivamente), seguido por oleico (9 %) y esteárico (7 %). Los rendimientos promedios de los ésteres de las reacciones llevadas a cabo con el aceite de granos defectuosos fueron de 63.1 % con etanol y 70.5 % con metanol²¹.

En 2010 se realizó la investigación: Producción de biodiesel a partir de residuos de café, liderada por investigadores de la Universidad Rey Juan Carlos de España, se extrajo los aceites de los residuos sólido de café con dietileter, posteriormente se realizó la reacción de transesterificación entre el aceite de café extraído, a una temperatura de 163 °C, se utilizó un porcentaje de catalizador respecto del aceite del 8.34 % y una relación molar alcohol - aceite de 28.4 durante dos horas, se escogió para este estudio un catalizador heterogéneo con estructura tipo SBA-15 funcionalizado con grupos arilsulfónicos, las propiedades más importantes de dicho catalizador son las siguientes: tamaño medio de poro 80 Å; superficie específica 720 m²/g; volumen de poros 1.03 cm³/g; concentración de centros ácidos 1.24 meq H⁺/g. Se obtuvo un rendimiento de 28 % de conversión real (en

masa)²²; a pesar de la facilidad de recuperar el catalizador luego de la reacción, el porcentaje de rendimiento hallado fue desfavorable comparado con catalizadores homogéneos los cuales presenta rendimientos por encima del 80 %.

7. METODOLOGÍA Y PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Muestreo de residuos de café colombiano

Se realizó la toma de 2 muestras representativas de subproductos de café colombiano, el muestreo del café pasilla verde se realizó con base a la norma técnica colombiana NTC 2323²³. Mientras que el muestreo de la borra de café se realizó de forma aleatoria en la finca El Caucho de la vereda El Salado del departamento del Cauca con residuos producidos por la elaboración de la bebida durante un periodo de una semana; tomando muestras de residuos de una marca comercial de café colombiano, hasta formar una muestra compuesta de 2500 g^a.

7.1.1. Muestreo de café pasilla

Se realizó el muestreo de un lote de café pasilla del departamento del Cauca compuesto por un total de 10 sacos con un peso aproximado de 40 Kg cada uno, siguiendo la guía de la norma técnica colombiana NTC 2323, se utilizó un muestreador manual de punta fina (ver anexo E). El muestreador tiene forma de chuzo hecho en acero inoxidable con las características descritas en la norma ISO 6666.

7.1.2. Ficha de identificación de la muestra

La ficha de identificación de la muestra resume las condiciones de muestreo y transporte, la ficha de identificación del muestreo se realizó para un lote de 10 sacos de café pasilla (ver anexo B).

La ficha de muestreo (ver anexo) es un ítem importante para la identificación sistemática del café a nivel local, la información contenida aquí está estrechamente relacionada con el método de muestreo y los responsables del mismo, además la identificación de la muestra se utiliza la ficha de muestreo SICA implementada por la federación nacional de cafeteros para hacer un control y seguimiento del café según la posición geográfica del cultivo donde proviene la muestra.

^a Supervisado por el ingeniero agrónomo de la Federación de Cafeteros: Yair Cruz

7.2. Preparación de las muestras de café

Las dos muestras utilizadas para la obtención de biodiesel fueron el café pasilla y la borra de café proveniente de una marca comercial de café colombiano. Para practicar los análisis de caracterización fisicoquímica de ambas muestras, estas debían estar secas y lo más homogéneamente posible; por ello fue necesario secar ambas muestras al sol por un día y posteriormente triturar la muestra de café pasilla mediante maceración manual, la cual contenía los granos de café enteros, a diferencia de la borra de café que es el residuo final de la elaboración de la bebida²⁴. El grano de café pasilla molido y la borra de café se pasaron por un tamiz de malla de 500 μm y lo que quedo debajo de esta se empacó debidamente rotulado y el resto se desecho²⁵.

7.3. Caracterización de las muestras de café

La caracterización de las muestras de café preparadas de acuerdo con el procedimiento 7.2 se realizó midiendo un grupo de propiedades fisicoquímicas:

7.3.1. Contenido de humedad

La humedad se determinó por medio de un método gravimétrico estándar, de acuerdo a la norma ICONTEC 254,²⁶ en el cual se considera la diferencia de peso de la muestra de análisis que inicialmente se encuentra húmeda y posteriormente es secada a una temperatura de 105°C por un tiempo de 4 horas en un desecador.

7.3.2. Contenido de cenizas

Se realizó por gravimetría. El método consiste en la incineración directa de una masa conocida de la muestra de análisis, la cual se pesa después de ser sometida hasta 600 °C por un periodo de 6 horas. El resultado se reportó como porcentaje (%) de cenizas, que es semejante al porcentaje de minerales de la muestra²⁷.

7.3.3. Contenido de grasas

El análisis se hizo por el método Soxhlet, de acuerdo a la norma NTC 668, el cual es un sistema de extracción cíclico de los componentes solubles en n-heptano que están presentes en la muestra, la prueba concluye con el pesado del extracto obtenido (gravimétrico). El método de reflujo brinda una extracción intermitente con un exceso de disolvente recién condensado. La eficiencia de este método

depende tanto del pre-tratamiento de la muestra como de la selección del disolvente. El equipo de extracción consiste en tres partes: el refrigerante, el extractor, que posee un sifón que se acciona automáticamente y el recipiente colector, donde se recibe o deposita la grasa²⁸. El resultado de esta prueba se reporta como porcentaje (%) de extracto etéreo que es equivalente al porcentaje de grasa en la muestra.

7.3.4. Análisis elemental (C,H,N) de muestras solidas de café

El análisis elemental se realizó en un equipo FLASHEA 1112 series, Thermo ELECTRON CORPORATION^b. La muestra se introdujo al automuestreador del equipo y se incineró a 1900 °C, lo que produjo gases de Carbono en forma de CO y CO₂, Hidrógeno en forma de vapor de agua y Nitrógeno en forma de NO₂; éste último fue detectado por una celda de conductividad y los gases restantes por un detector infrarrojo, los resultados se reportan como porcentaje de Carbono, Hidrogeno y Nitrógeno en la muestra.

7.4. Técnica de extracción del aceite de café

El método de extracción, de los aceites para ambas muestras de café, se realizó por difusión de solventes, en este caso se utilizó n-heptano, mediante un extractor Soxhlet a una temperatura aproximadamente de 220 °C por un periodo de 5 horas, utilizando una cantidad de solvente proporcional al peso de la muestra (200 mL de solvente por gramo de muestra)²⁸. El aceite extraído fue purificado con 100 mL de tricloruro de metano estabilizado con etanol, este reactivo fue evaporado en una campana de extracción a 80 °C por un periodo de 30 minutos.

7.5. Caracterización del aceite de café obtenido

El aceite extraído y purificado, se caracterizó midiendo sus propiedades fisicoquímicas tales como: contenido de humedad, índice de acidez, índice de saponificación, índice de peróxidos, índice de yodo, contenido de cloruros, contenido de sulfuros, índice de refracción, densidad específica, análisis elemental, análisis de grupos funcionales mediante FT-IR y análisis de composición química mediante CG-EM.

^b Laboratorio IR y RMN del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle

7.5.1. Contenido de humedad

La humedad se determinó siguiendo el procedimiento del literal 7.3.1.

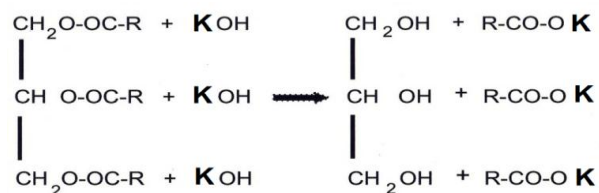
7.5.2. Índice de acidez o ácidos grasos libres

Es la medida del número de miligramos de hidróxido de potasio requerido para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de aceite o grasa. Se tituló una muestra de 10 g de aceite disuelto en 100 mL de etanol caliente, con hidróxido de sodio 0.01 M. El etanol se neutralizó previamente²⁹. Este índice es particularmente importante para el proceso de producción de biodiesel ya que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador de la transesterificación (NaOH o KOH) formando jabones (saponificación), lo cual lleva a un menor rendimiento en la producción de biodiesel. La saponificación no solo consume el catalizador necesario para la transesterificación, sino que además los jabones producidos promueven la formación de emulsiones que dificultan la purificación de biodiesel.

7.5.3. Índice de saponificación

El índice de saponificación es una medida aproximada del peso molecular promedio de los ácidos grasos. No es exacto para apreciar dicho peso molecular, ya que se incluyen los ácidos grasos libres junto con los glicéridos³⁰. El procedimiento radica en saponificar completamente una muestra conocida de grasa utilizando un exceso de solución alcohólica de hidróxido de potasio, y finalmente ese exceso de solución alcalina es valorado. Su determinación se realizó mezclando 1 g de aceite en 14 mL de solución alcohólica de hidróxido de potasio al 0.5 M y dejándolo a reflujo por 4 horas, posteriormente se tituló con ácido clorhídrico 0.1 M. Este procedimiento se realizó según la norma ICONTEC 335. Aprovechando la relación molar 1:3 de los triglicéridos y una base fuerte (ver figura 3), se determina la masa promedio de los esteres libres contenidos en ambas muestras de aceite.

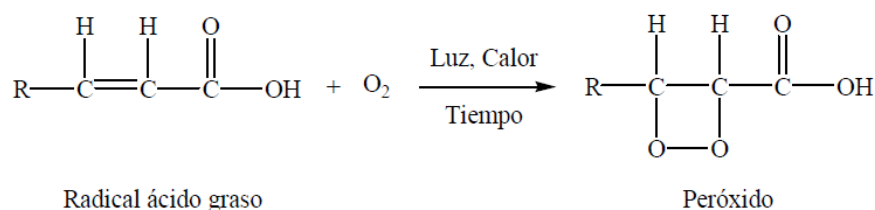
Figura 3. Reacción de saponificación de triglicéridos



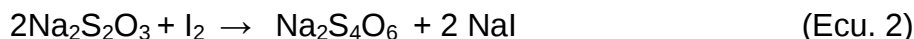
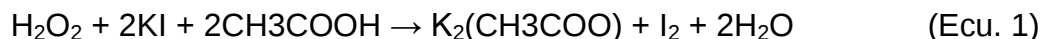
7.5.4. Índice de peróxido

El índice de peróxido mide el estado de oxidación primaria que ha sufrido la grasa o aceite, expresa el número de mili equivalentes de Oxígeno por kilogramo de grasa ³¹. Los peróxidos se forman en los puntos de insaturación de las cadenas de carbonos de los ácidos grasos como se observa en la reacción mostrada en la figura 4.

Figura 4. Reacción de oxidación de un ácido graso



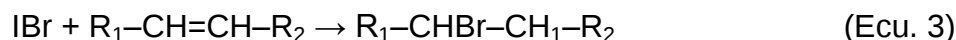
La muestra problema se disolvió en 30 mL de solución de ácido acético cloroformo 3:2 en volumen, se trató con 0.5 mL de solución de yoduro potásico (Ecu 1). El yodo liberado se valoró con solución de tiosulfato sódico 0.1 N (Ecu 2) utilizando 0.5 mL de solución de almidón al 1 % como indicador.



7.5.5. Índice de yodo

La oxidación de las grasas es una de las principales causas de su deterioro, y da lugar a la aparición de olores y sabores desagradables, conocidos como enranciamiento. Este parámetro mide la insaturación total existente en una mezcla de materias grasas, sin tener en cuenta los porcentajes relativos entre los compuestos mono y poliinsaturados. El mismo implica una importante restricción en cuanto a las materias primas que pueden ser utilizadas para la producción de biodiesel. La técnica se basa en un método volumétrico denominado método de Hanus. Se tomó una cantidad conocida de grasa (5 gramos) que fue sometida a la acción del reactivo de Hanus (20 mL solución de monobromuro de yodo en ácido acético); se disolvió 8 g de tricloruro de yodo en 200 mL de ácido acético glacial, se disolvió 9 g de yodo en 300 mL de tetra cloruro de carbono, se mezclaron las

dos soluciones y se diluyo a 1000 mL con ácido acético glacial. Luego de un tiempo determinado (5 minutos) se valoró el exceso de yodo que no reacciono. A continuación se muestran las tres reacciones involucradas:



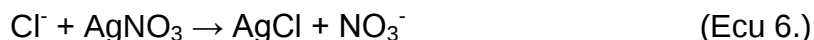
Luego de hacer reaccionar la grasa con el reactivo de Hanus se tituló la solución con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0.1 N en presencia de 15 gotas de indicador de solución de almidón al 1%. El resultado se expresó como gramos de yodo en 100 g de muestra. Esta prueba se realizó de acuerdo a la Norma ICONTEC 283³². Cuanto mayor sea el índice de yodo mayor será el número de dobles enlaces por unidad de grasa, utilizándose por ello para comprobar la pureza y la identidad de las grasas (por ejemplo, el índice de yodo del ácido oleico es 90, del ácido linoleico es 181 y del ácido linoleico 274). A la vez que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados se determinan también las sustancias acompañantes insaturadas, por ejemplo, los esteroides, además indica la tendencia de oxidación porque da idea del grado de insaturación que poseen sus ácidos grasos.

El grado de insaturación del aceite está relacionado con el punto de fusión del mismo. A mayor cantidad de insaturaciones, el punto de fusión del aceite será menor. Sin embargo, como los aceites naturales están compuestos por diversos ácidos grasos (saturados e insaturados) con distintos puntos de fusión, ellos solidifican en realidad en un rango amplio de temperaturas. Dado que las insaturaciones de los ácidos grasos se mantienen luego de la transesterificación, el punto de fusión del biodiesel está relacionado al del aceite de procedencia³³.

7.5.6. Contenido de cloruros por el método de Mohr

El análisis de cloruros se realizó por medio del método de Mohr, esta es una determinación directa y cuantitativa que consiste en una titulación de precipitación³⁴ (ver ecuación 6). Se adicionó 1 mL de cromato de potasio al 5 % (m/v) como indicador y posteriormente se tituló con nitrato de plata al 0.05 M, se

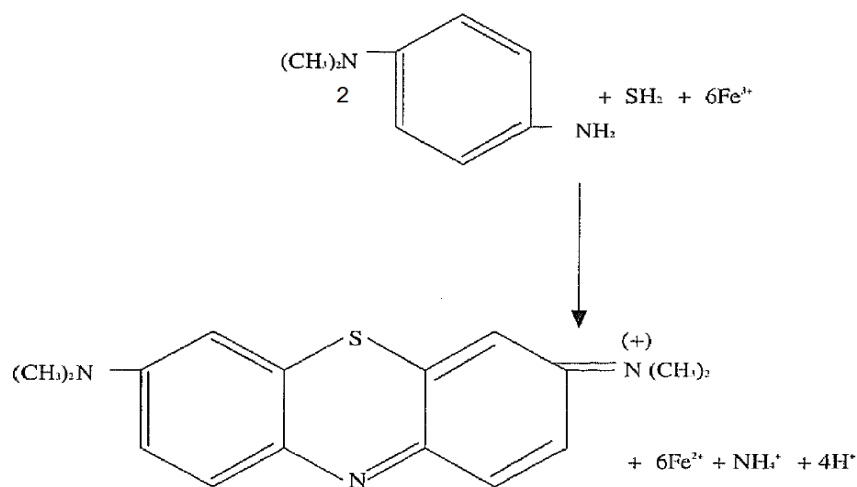
obtuvo cloruro de plata la cual es una sal muy poco soluble (AgNO_3) y por medio del volumen utilizado se calculó la cantidad de cloruros en la muestra.



7.5.7. Contenido de sulfuros

El análisis de sulfuros se realizó por medio de la técnica espectrofotométrica de azul de metileno³⁵. Este procedimiento se basa en la reacción del anión sulfuro (S^{2-}) con cloruro férrico y dimetil p-fenilendiamina para producir azul de metileno (ver figura 5). Una vez desarrollado el color se añade al medio de reacción fosfato amónico para eliminar la interferencia de color debida al cloruro férrico. Este método sirve para determinar concentraciones de hasta 20 mg/L de S^{2-} . El resultado se reporta en miligramos de sulfuro por kilogramo de grasa.

Figura 5. Reacción de formación de azul de metileno



7.5.8. Índice de refracción

El índice de refracción de una sustancia o un medio transparente, es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en la sustancia o el medio transparente. Es una constante característica de cada medio. Como el índice de refracción es sensible a los cambios de temperatura y varía con la

longitud de onda de la luz, deben especificarse ambas variables al expresar el índice de refracción de una sustancia³⁶. Se determinó el índice de refracción con ayuda del refractómetro por medición visual.

7.5.9. Densidad específica

La densidad de los aceites se determinó con la ayuda del picnómetro. El procedimiento consistió en la determinación de masa en gramos por mililitro de la muestra con ayuda la balanza analítica por diferencia de masas³⁷.

7.5.10. Viscosidad cinemática

La viscosidad de un líquido se define como la resistencia que ofrece este a fluir. La viscosidad se mide en poises (dina-seg/cm²). A medida que el peso molecular es mayor la macromolécula ocupará mayor volumen y su viscosidad será mayor. Si un líquido se encuentra entre dos placas paralelas la inferior fija y la superior se mueve a cierta velocidad en dirección paralela, se produce un flujo del líquido que llamaremos viscoso. La fuerza por unidad de área (s) aplicada produce un desplazamiento de cada capa de líquido a una distancia x de su posición original respecto a la placa fija así:

$$s = \eta \frac{dv}{dx} \quad (\text{Ecu.7})$$

Donde η es la viscosidad y la derivada el gradiente de velocidad. Cuando el esfuerzo (s) es directamente proporcional al gradiente el líquido tiene un comportamiento newtoniano. El método que se empleó para determinar este parámetro fue por medio del uso del viscosímetro de Ostwald.

El viscosímetro Ostwald viene calibrado y las constantes de fábrica dependen del recorrido que realice el fluido por los bulbos o ampollas. Está formado por un capilar unido por su parte inferior a una serie de ampollas, por donde se hace fluir el líquido³⁸.

7.5.11. Análisis elemental (C,H,N) de aceite de café

Se realizó de la misma forma que la metodología planteada en el análisis de las muestras del aceite de café descrito en el literal 7.3.4.

7.5.12. Análisis de grupos funcionales del aceite de café extraído por IR-TF

Los espectros infrarrojos, fueron tomados en un equipo FTIR SHIMADZU IR-Affinity 1^c por el método de pasilla de KBr.

7.5.13. Determinación de composición química de aceite de café por CG-EM

La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. Se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, por lo que son muy compatibles. En este proceso, el espectrómetro de masas, además de proporcionar los espectros, actúa como detector cromatográfico al registrar la corriente iónica total generada en la fuente iónica, cuya representación gráfica constituye el cromatograma o “TIC” (total ion current). En efecto, la corriente iónica generada por todos los iones da lugar a un pico gaussiano de área proporcional a la concentración del compuesto detectado³⁹.

El análisis cromatográfico de aceite de café se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas marca Shimadzu GC-MS QP-2010. Inyección Split-splitless, modo de impacto electrónico (EI), se utilizó un sistema de inserción directa controlado por el software GCMS solution. Con una columna de 30 m de largo, 0,25 mm DI, 0,25 µm de partícula Rtx-CL Pesticides Restek. La base de datos de espectros de masas utilizada fue Wiley, 7^o edición, 2003. Se realizó un scan (análisis total de iones) por impacto electrónico (IE) y analizador de cuádruplo^d.

En la tabla 8 se presentan las condiciones utilizadas en la de inyección de muestra líquida cruda y la configuración de la columna utilizada para el análisis de la composición química.

^c Laboratorio IR y RMN del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle

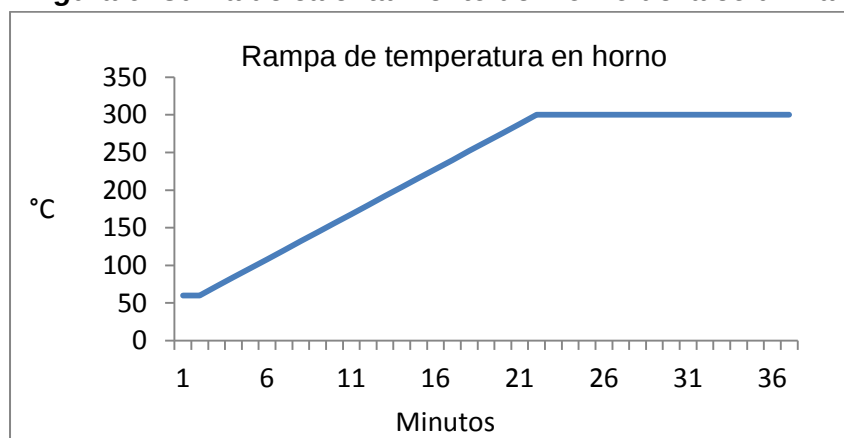
^d Laboratorio de análisis CG del Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Caldas

Tabla 8. Condiciones de Sistema de inyección de muestra y configuración de la columna del equipo

Scan	
Temperatura del inyector	280 °C
Modo de inyección	Split
Volumen de inyección	0.5 µL
Razón de Split	150.0
Presión	56.7 kPa
Flujo total	152.6 mL/min
Flujo en la columna	0.99 mL/min
Velocidad lineal del gas	36.3 cm/sec

En la figura 6 se presentan la rampa de temperatura utilizada en el horno de la columna para el análisis CG-EM, inicialmente se mantiene constante la temperatura a 60 °C por un periodo de 2 minutos, posteriormente se utiliza una razón de calentamiento de 12 °C/min por un periodo de 15 minutos, finalmente se mantiene constante la temperatura del horno a 300 °C por un periodo de 5 minutos más, para un total de 22 minutos.

Figura 6. Curva de calentamiento del horno de la columna



En la tabla 9 se observan las condiciones de funcionamiento del detector que en este caso fue un detector termoiónico de llama (FTD), el detector termoiónico es un detector selectivo de los compuestos orgánicos que contienen Fósforo y Nitrógeno.

Tabla 9. Condiciones del detector

Temperatura de la fuente de iones	240.00 °C
Temperatura de la interfase	280.00 °C
Ganancia del detector	Relative
Tiempo de corte del solvente	2.50 min
Para el espectrómetro de masas	
Tiempo de inicio	3.00 min
Tiempo final	23.00 min
Modo ACQ	Scan
Velocidad del scan	0.50 seg.
z/m Inicial	35.00
z/m Final	700.00

7.6. Proceso de conversión directa de residuos de café a biodiesel (transesterificación in situ)

La transesterificación in situ se realizó directamente en ambas muestras de café secas, en esta metodología se requiere una cantidad mucho mayor a la recomendada por estudios anteriores de la relación molar alcohol-aceite 6:1²¹, debido a que se requiere un exceso de alcohol que actúa como solvente extrayendo los aceites y a la vez como reactivo formando los etilésteres, en este caso se empleó un balón de fondo plano de 1 L acoplado a un condensador de espiral usando agua como refrigerante, al balón se le adiciono la muestra de café (pasilla o borra) pesada, posteriormente se adiciono el etóxido preparado previamente, la concentración catalizador (KOH): 1% en masa de aceite y la relación alcohol - residuo de café fue 10:1 (m/m).

La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 65 °C controlada por un termostato con agitación magnética por 1 hora⁴⁰. Terminada la reacción se retiraron los residuos sólidos de café por filtración, posteriormente en la fase líquida se separaron los etilésteres obtenidos por decantación para su limpieza y purificación. El lavado se realizó en un embudo de separación de 500 mL con agua destilada empleando una relación biodiesel - solvente de 1:2, este procedimiento se realizó por triplicado. En cada separación se dejó reposar 2 horas.

7.6.1. Purificación de biodiesel

La purificación del biodiesel se realizó por medio de un adsorbente, empleando por cada mililitro de biodiesel 0.370 g de carbonato de calcio (CaCO_3). Posteriormente se dejó reposar por 24 horas y se filtró al vacío para la separación y secado del biodiesel. El biodiesel recuperado se limpió con heptano y etanol. El secado se realizó en estufa a una temperatura mayor a 90 °C por un tiempo de 4 horas⁴⁰.

7.7. Caracterización fisicoquímica de biodiesel obtenido a partir de café

Se caracterizó el biodiesel midiendo las siguientes propiedades fisicoquímicas; densidad específica, índice de refracción, viscosidad cinemática, punto de inflamación, poder calorífico, intensidad de color y apariencia, índice de yodo, contenido de humedad, corrosión en lámina de cobre, análisis elemental, análisis de grupos funcionales por IR-TF y análisis de composición química por CG-EM:

7.7.1. Densidad específica

La densidad del biodiesel se determinó con la ayuda del picnómetro. El procedimiento está descrito en la norma ASTM D4052, los resultados se expresaron en Kilogramos por metro cúbico⁴¹.

7.7.2. Índice de refracción

El índice de refracción fue medido utilizando el mismo método que para los aceites de café, descrito en el literal 7.5.8.

7.7.3. Viscosidad cinemática

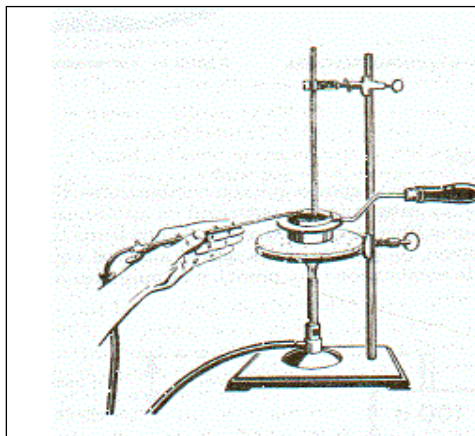
La viscosidad se determinó del mismo modo que para los aceites de café de acuerdo al literal 7.5.10.

7.7.4. Punto de inflamación

El punto de inflamación o de ignición de un combustible es la temperatura mínima a la cual los vapores del combustible se hacen inflamables. Este parámetro generalmente se determina para satisfacer temas legales de seguridad. También es útil para conocer si existe una cantidad excesiva de alcohol no reaccionado en el proceso de obtención en el caso del biodiesel⁴².

Esta propiedad es llevada a cabo por el método del vaso abierto Cleveland (ver figura 7). Este instrumento consiste en un recipiente de bronce tipo copa, tarado a medida normalizada, una fuente de calor eléctrica (con regulador), termómetros, soportes y un aplicador de llama que produce la inflamación ⁴³.

Figura 7. Punto de inflamación en vaso abierto Cleveland⁴³



Esta temperatura es hallada en °C según la normatividad ASTM D92. En esta norma el valor mínimo permitido es 120 °C⁴³.

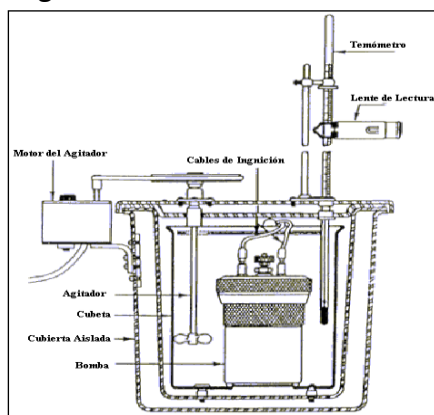
7.7.5. Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de energía que la unidad de masa de materia puede desprender al producirse una reacción química de oxidación. El poder calorífico expresa la energía máxima que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente; es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible, menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias (generalmente gases) formada en la combustión ⁴⁴.

La prueba se realizó con la ayuda de la bomba calorimétrica. Este equipo se usa para determinar el poder calorífico de un combustible cuando se quema a volumen constante. El combustible se colocó en un crisol para combustible dentro de la bomba calorimétrica. Se agregó el oxígeno necesario para la combustión. La bomba calorimétrica se rodeó de una camisa de agua que absorbe el calor liberado por el combustible. Todo esto se realizó dentro de una camisa adiabática

para evitar fuga de calor que afecte el proceso. Sin embargo, el calor que absorbe el agua no es el poder calorífico del combustible, debido a diversos factores, entre los cuales pueden nombrarse: absorción de calor por la propia bomba, liberación de calor del alambre que provoca el encendido del combustible, liberación de calor por la formación de ácido nítrico y sulfúrico, entre otros.

Figura 8. Bomba Calorimétrica



Esta prueba fue efectuada por el método de la norma ASTM D5865^e, el resultado se determinó en KJ/Kg. Esta norma establece como requisito que el poder calorífico se encuentre alrededor de 39500 KJ/Kg.

7.7.6. Intensidad de color y apariencia

Es importante evaluar la apariencia de un combustible y su intensidad de color, ya que al apreciar la apariencia se visualiza el agua dispersa en el biodiesel, esta se encuentra en cantidades ínfimas, y es la responsable de que el biodiesel no sea transparente a pesar de estar en un frasco de vidrio transparente, por lo cual aparece turbio y de color naranja.

El análisis se trata de una prueba cualitativa, ya que se realiza por medio de observación visual de la muestra. La apariencia consiste en chequear visualmente la evidencia de agua o contaminación de partículas, esto según el procedimiento 1 de la norma ASTM D4176⁴⁵. La determinación del color incluye la comparación de

^e Laboratorio de combustión de combustibles de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle (Anexo M).

la muestra de combustible con una guía de referencia de colores. La prueba de color se procedió de acuerdo a la norma americana ASTM D1500, el resultado es según el grado de color más semejante a la escala de colores según dicha norma⁴⁶.

7.7.7. Índice de yodo

Este análisis fue desarrollado con el mismo procedimiento del análisis de grasas señalado en el literal 7.5.5, es decir a mayor grado de instauración (mayor índice de yodo) se obtendrá un biodiesel con menor índice de cetano, propiedad importante para la calidad de la combustión en el motor. Valores altos de índice de yodo favorecen los procesos de solidificación del combustible por empaquetamiento de las moléculas orgánicas⁴⁷, en este caso esteres derivados de trigliceridos.

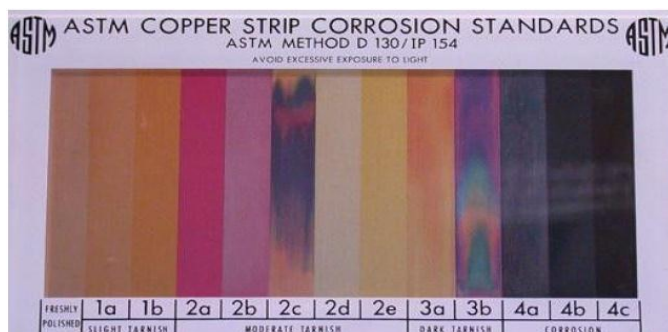
7.7.8. Contenido de humedad

La humedad del biodiesel se realizó de manera semejante al análisis de la grasa (literal 7.3.1) .La norma ISO 12937 presenta como requisito que la humedad sea como máximo 0.05 %⁴⁸.

7.7.9. Corrosión de la lámina de cobre

Este ensayo permite determinar la probabilidad que tiene el combustible de causar corrosión en las partes de motor construidas en cobre, bronce o zinc⁴⁹. Esta prueba realizó según el procedimiento enmarcado dentro de la norma ASTM D130. Este consta en sumergir una lámina pulida de cobre en la muestra a ensayar durante tres horas a 100 °C. La lamina luego se extrajo y se comparó en forma visual contra una serie de laminas patrones (ver figura 9) y de esta manera se clasificó con los números 1, 2, 3 y 4 más las letras a, b, c, d, e. El nivel máximo permitido es hasta el número 3⁴⁹.

Figura 9. Laminas patrón para determinar grado de corrosión según norma ASTM D130 ⁴⁹



7.7.10. Análisis elemental (C,H,N) de biodiesel de borra de café

Este parámetro se determinó de igual forma a la metodología descrita en el literal 7.3.4.

7.7.11. Análisis de grupos funcionales de biodiesel de borra de café por IR-TF

Este análisis se lleva acabo siguiendo la metodología empleada en el literal 7.5.12

7.7.12. Determinación de la composición química del biodiesel de la borra de café por CG-EM

El equipo y método empleado para el análisis de composición química en biodiesel se realizó mediante CG-EM es el descrito en el literal 7.5.13.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. Caracterización de las muestras de residuos sólidos de café colombiano

8.1.1. Análisis fisicoquímico

En la caracterización de residuos sólidos de café colombiano se realizó el análisis de humedad, grasas y cenizas en base seca, los cuales se hicieron por triplicado, los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados del análisis fisicoquímico (en base seca) de las muestras de café pasilla triturada y borra de café

Característica	Cantidad (%)	
	Pasilla	Borra
Humedad	8.2 ± 0.8	32.9 ± 0.4
Grasas totales	8.9 ± 0.6	10.4 ± 0.4
Cenizas	3.7 ± 0.3	1.3 ± 0.5

Los resultados muestran una alta humedad (en base seca) en la muestra de la borra de café (32.9 %), este es un factor a tener en cuenta para el proceso de obtención de biodiesel, ya que la presencia de agua afecta el rendimiento de la reacción de transesterificación, llevado a cabo la saponificación como reacción alterna. El resultado del análisis de cantidad de cenizas muestra 3.7 % para el café pasilla, este valor es acorde con la literatura, la cual registra un porcentaje de 3.0 % a 4.2 % para café verde arábigo⁴, sin embargo el valor encontrado para la borra de café (1.3 %) fue menor al reportado en la literatura (3.5 % a 4.5 %)⁴ para el café tostado arábigo, se atribuye esta disminución de la cantidad de cenizas minerales por el proceso preparación de la bebida donde se presume una disolución de gran parte de los minerales solubles (Potasio, Magnesio, Calcio, Sodio, Hierro). El contenido de cenizas encontrado es bajo, y este es equivalente a un bajo contenido de minerales. Un valor alto de este parámetro indicaría problemas del aumento del residuo carbonoso y formación de jabones que colmatan los filtros de los motores de combustión interna⁵⁰

8.1.2. Análisis elemental (C,H,N) de muestras solidas de café

Los análisis elementales se realizaron por triplicado.

Tabla 11. Resultados del análisis elemental para las muestras de café pasilla y borra triturada

Característica	Contenido (%)	
	Pasilla	Borra
Hidrogeno	5.08 ± 0.53	7.25 ± 0.14
Carbono	47.12 ± 0.13	47.01 ± 0.25
Nitrógeno	2.09 ± 0.24	2.10 ± 0.30
Azufre y oxígeno por diferencia	45.71	43.37
Relación molar H/C	1.28	1.83
Formula empírica	C ₃₄₂ H ₄₃₉ N ₁₃ (S,O) ₈₃	C ₅₂ H ₉₆ N ₂ (S,O) ₁₂

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 11 y utilizando un factor de proteína de 6.25 para el Nitrógeno se obtiene un porcentaje proteico del 13.06 % y 13.12 % para el café pasilla y la borra de café respectivamente lo cual es satisfactorio ya que son valores que se encuentran dentro del rango reportado en la literatura (11 % a 15 %) para muestras de café verde y tostado para la especie arábica⁴. La relación atómica hallada para la borra de café fue de 1.83, este valor está muy cerca a la relación atómica de la celulosa (1.66), por otro lado una mayor relación H/C indica una menor emisión de gas CO₂ en el proceso de combustión en comparación con el valor hallado para el café pasilla, esto indica que en términos ambientales utilizando estos residuos sólidos como fuente combustible, la borra de café ofrece una combustión mucho más limpia que café pasilla.

8.2. Extracción de aceites de las muestras de los residuos de café

Las condiciones de extracción de los aceites para la borra de café y el café pasilla se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de extracción de aceite por equipo Soxhlet, para dos muestras de residuos cafeteros

Variables del proceso	Café pasilla	Borra de café
Masa de muestra(g)	12.37 ± 0.58	11.01 ± 0.25
Nombre de solvente	n-Heptano	n-Heptano
Volumen solvente (mL)	600 ± 2	600 ± 2
Temperatura de extracción (°C)	220 ± 8	220 ± 11
Tiempo de extracción (hrs)	5.0 ± 0.2	5.0 ± 0.2
Cantidad de aceite extraído (g)	1.40 ± 0.10	1.07 ± 0.09
Rendimiento (%)	8.9 ± 0.6	10.4 ± 0.4

De acuerdo a la tabla 12, se observa un porcentaje de rendimiento del café pasilla (8.9 %) más bajo que la borra de café (10.4 %). Estos resultados se atribuyen principalmente a que el café pasilla son granos verdes con alto contenido de material carbonoso que aún no han sido procesados para el consumo, por lo cual su contenido de aceites es mucho menor, además la borra es un desecho proveniente netamente de las semillas, siendo estas las contenedoras de los aceites del café. El porcentaje de rendimiento de las dos muestras es aceptable comparado con el porcentaje de aceite encontrado en la literatura (ver tabla 5).

8.3. Caracterización fisicoquímica de aceite de café extraído

8.3.1. Propiedades fisicoquímicas

Se caracterizaron ambas muestras de aceite extraído bajo las condiciones de la tabla 12. Los resultados del índice de acidez, saponificación, peróxido, refracción, densidad específica, índice de yodo, viscosidad, cloruros y sulfuros se encuentran en la tabla 13. Se realizó la comparación con los rangos regulares encontrados en la literatura para el aceite de café tostado molido⁴.

Tabla 13. Resultados de análisis fisicoquímico de las muestras de aceite extraído de café pasilla y borra de café

Parámetro	Unidad	Borra de café	Café pasilla	Rango regular
Índice acides	mg KOH / g muestra	3.11 ± 0.03	2.98 ± 0.05	3.0 - 5.0
Índice saponificación	mg KOH / g muestra	206.1 ± 0.5	199.2 ± 0.4	170 - 200
Índice peróxido	meq O ₂ / Kg muestra	0.56 ± 0.08	0.77 ± 0.02	0.5 -1.0
Índice refracción	C / v ₀	1.4630 ± 0.0009	1.4801 ± 0.0005	1.468 -1.470
Densidad específica	g / mL	0.9268 ± 0.0012	0.9359 ± 0.0098	0.9401-0.9350
Índice de Iodo	g I ₂ / 100 g muestra	115.6 ± 0.1	99.9 ± 0.6	95 – 100
Viscosidad	mm ² / s	98.5 ± 0.8	64.3 ± 0.7	No reportado
Cloruros	mg Cl ⁻ / Kg muestra	60.6 ± 0.2	70.5 ± 0.1	Max 10
Sulfuros	mg S ⁻² / Kg muestra	7.52 ± 0.08	6.21 ± 0.19	Max 20

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 13, se observa un índice de acides bastante alto, 3.11 mg KOH / g muestra de aceite de borra de café y 2.98

mg KOH / g muestra de aceite de café pasilla, lo cual implica un gasto mayor de catalizador, es indispensable tener en cuenta para la reacción de transesterificación, ya que el rendimiento de esta reacción depende directamente de la eficiencia del catalizador, sin embargo el valor hallado es acorde al rango que se registra en la literatura¹¹. En la transesterificación con catalizador alcalino, se recomienda usar un porcentaje catalizador de 0.5 % a 1.0 % en peso de aceite⁹, debido al alto índice de acidez presentado para ambas muestras de aceite de café se debe hacer una previa neutralización de ácidos grasos libre o un aumento en la concentración del catalizador para garantizar un rendimiento mayor del 80% en la reacción.

El índice de saponificación para el café pasilla y la borra de café fue de 206.1 y 199.2 mg KOH / g muestra respectivamente, el rango regular se encuentra entre 170 - 200, aunque el café pasilla no se encuentra demasiado alejado de este rango se atribuye este valor por encima del rango normal debido a la cantidad de ácidos grasos libres, los cuales son proporcionales al índice de acidez presente en la muestra.

De acuerdo a los resultados del índice de saponificación se determinó un peso molecular promedio de triglicéridos de 816 y 844 g/mol para las muestras de aceite de borra de café y aceite de café pasilla respectivamente, asumiendo un alto contenido de triglicéridos en ambos aceites de café (ver tabla 14). Este resultado es favorable para la reacción de transesterificación la cual utiliza como materia prima triglicéridos.

Tabla 14. Pesos moleculares de triglicéridos

Triglicérido	Peso molecular (g/mol)
Palmítico	811.10
Oleico, linoleico o esteárico	887.09
promedio aceite borra café	816
promedio aceite café pasilla	844

De acuerdo a la tabla 14 se observa un resultado promedio de peso molecular dentro del rango de los pesos moleculares de los triglicéridos de palmítico y oleico, linoleico o esteárico, los cuales son resultados esperados y concuerda con lo

reportado en la literatura; siendo estos los componentes mayoritarios de los triglicéridos en el aceite de café (ver anexo D).

El índice de peróxido presentó un valor de 0.56 y 0.77 meq O_2 / Kg de muestra para el aceite de café pasilla y la borra de café, ambas muestras se encuentran dentro del rango regular del aceite de café, este valor tan bajo de índice de peróxido explica su alta estabilidad a la oxidación y el enranciamiento.

Los índices de refracción de ambas muestras de café estuvieron levemente por encima del rango regular del aceite de café tostado, sin embargo se asigna esta desviación a la sensibilidad que tiene el índice de refracción a la temperatura de medición, la cual fue temperatura ambiente (27 °C).

Las densidades halladas para el aceite de café pasilla y la borra de café (ver tabla 13) experimentalmente se encuentran dentro de los rangos regulares del aceite de café tostado⁴.

El índice de yodo encontrado en la muestra de café pasilla y la borra de café fueron de 98.2 y 115.6 g I_2 / 100 g de grasa respectivamente, pese a que la muestra de borra de café tuvo un valor más alto del rango normal, ambos resultados son aceptables en la obtención de biodiesel, ya que entre los requerimientos como materia prima para la producción del biocombustible, se encuentra que el índice de yodo tiene como máximo 160 g I_2 / 100 g de grasa⁵⁰. Por otro lado el índice de yodo es una característica cualitativa del tipo de aceite o de los componentes mayoritarios del mismo, se encuentra un índice de yodo de 90 y 181 para el ácido oleico (18 átomos de carbonos en la cadena y un enlace insaturado) y ácido linoleico (18 átomos de carbono en la cadena y dos enlaces insaturados). Los resultados encontrados en ambas muestras de aceite de café presentan valores correspondientes a los resultados hallados en la determinación de pesos moleculares mediante índice de saponificación.

La cantidad de cloruros hallada en los aceites de la borra de café y el café pasilla fueron 60.6 y 70.5 mg de Cl^- / Kg aceite, estos valores se encuentran fuera del rango de acuerdo a la norma europea (10 mg Cl^- / Kg) para utilización de aceites en la obtención de biocombustibles. El alto porcentaje de cloruros favorece la

corrosión del motor diesel⁵¹. Se recomienda hacer un pretratamiento en la disminución del contenido de cloruros en la borra de café y café pasilla para las futuras investigaciones.

La cantidad de sulfuros encontrada en el aceite de la borra de café y café pasilla fueron de 7.52 y 6.21 mg S⁻²/kg de aceite respectivamente. La presencia de sulfuros mayor a los límites establecidos (20 mg S⁻²/kg de muestra) genera oxidación de algunas partes del motor cuando esta materia prima se utiliza como combustible en motores diesel⁵².

8.3.2. Análisis elemental (C,H,N) de aceites de café

La determinación de los porcentajes de Hidrogeno, Nitrógeno, Carbono y Azufre más Oxígeno para las dos muestras de aceite de café, se hizo por triplicado según la metodología descrita en el literal 7.3.4., los resultados se presentan en la tabla 15. Se utilizaron 2.918 y 3.659 mg de muestra de aceite de café pasilla y borra de café respectivamente.

Tabla 15. Análisis elemental de los aceites del café pasilla y la borra de café

Característica	Contenido (%)	
	Aceite de pasilla	Aceite de borra
Hidrogeno	11.36	10.801
Carbono	71.65	72.883
Nitrógeno	1.05	0.294
Azufre y oxígeno por diferencia	17.94	16.022
Relación molar H/C	1.88	1.76
Formula empírica	C ₁₆₀ H ₅₀ N ₂ (S,O) ₁₀	C ₅₇₈ H ₁₀₂₁ N ₂ (S,O) ₃₂

En la tabla 15 se presenta la relación molar del Hidrógeno respecto al Carbono (H/C), se observa un valor más pequeño para el aceite de la borra de café (1.76), dicho resultado indica un grado de instauración menor en comparación con el aceite del café pasilla (1.88), lo cual concuerda con el resultado hallado en el índice de yodo, donde se encontró experimentalmente un mayor índice en el aceite de la borra de café con respecto al hallado en el aceite del café pasilla, indicando igualmente un menor grado de instauración.

8.3.3. Análisis de grupos funcionales de aceites de café por IR-TF

Se realizó el análisis de grupos funcionales por espectroscopia IR-TF para ambas muestras de aceite de café (pasilla y borra) utilizando pastilla de KBr, a continuación se presentan las principales bandas de los espectros IR-TF para el aceite de café pasilla y el aceite de la borra de café respectivamente (ver tabla 16).

Tabla 16. Análisis de grupos funcionales del espectro IR-TF del aceite de café pasilla y el aceite de la borra de café

Nº	Frecuencia (cm ⁻¹)		Enlace	Vibración
	Café pasilla	Borra de café		
1	3008.53	3008.76	Csp ³ -H	Estiramiento
2	2960.30	2960.25	Csp ³ -H	Estiramiento
3	2853.84	2853.98	Csp ³ -H	Estiramiento
4	1745.28	1745.18	=C=O	Estiramiento
5	1671.47	-----	=C=O	Estiramiento secundario
6	1462.50	1462.39	C-CH ₂ con -CH ₂ - o -CH ₃	Tijera CH ₂ y CH ₃
7	1377.59	1377.29	C-CH ₃	Balanceo de CH ₃
8	1165.55	1164.81	C-O	Tensión
9	1115.95	1115.55	C-O	Tensión
10	720.73	721.24	-C-(CH ₂) _n -C con n mayor o igual a 4	Balanceo de cadena de al menos 4 grupos CH ₂

Las bandas de absorción presentes en el espectro IR-TF del aceite de la borra de café (ver anexo J) no difiere mucho del espectro IR-TF del aceite de café pasilla (ver anexo I), la única diferencia apreciable es la ausencia de la banda numero 5 cerca de los 1670 cm⁻¹ para el espectro IR-TF del aceite de la borra de café la cual se atribuye a un estiramiento secundario del enlace carbonilo; vibración débil de fácil acoplamiento en la banda de estiramiento del grupo carbonilo (1745 cm⁻¹), debido a la energía de vibración similar y enlace atómico en común. En la tabla 16 se observan las longitudes de onda presentes en los espectros IR-TF del aceite del café pasilla y el aceite de la borra de café; las longitudes de onda número 1, 2 y 3 se asignan a vibraciones características de alargamiento o estiramiento del enlace C-H con hibridación del carbono sp₃, estas bandas son típicas de cadenas carbonadas insaturadas. Las bandas de las longitudes de onda número 4 son correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo, estas frecuencias son características de esteres debido a un corrimiento hacia longitudes levemente mayores a 1725 cm⁻¹, estas absorciones a frecuencias más altas también se

encuentran en cetonas cíclicas tensionadas (en un anillo de 5 miembros o más pequeño), la tensión angular del grupo carbonilo hace que haya más densidad electrónica en el doble enlace C=O lo que da lugar a que el enlace sea más fuerte y rígido, la banda numero 5 corresponde a un estiramiento secundario del enlace C=O. La bandas numero 6 ratifican la presencia de cadenas alifáticas, ya que a esta frecuencia se observan vibraciones de tijera de los grupos metil y metileno correspondientes a enlaces C-CH₂- con -CH₂- o -CH₃, por otro lado la bandas numero 7 son características del balanceo del grupo metil perteneciente al enlace C-CH₃. Por consiguiente las bandas 8 y 9 son asignadas a vibraciones de tensión correspondientes a enlaces C-O de esteres. Finalmente la vibración presente en las bandas número 10 se asigna al balanceo de cadena de al menos 4 grupos CH₂, propia de enlaces -C-(CH₂)_n-C con un número mayor o igual a 4. Con ayuda del análisis de grupos funcionales utilizando IR-TF se determinó cualitativamente la presencia de esteres con cadenas alifáticas de más de 4 carbonos para ambas muestras de aceites de café, lo cual concuerda con estudios anteriores de la composición química del aceite de café (ver tabla 6).

8.3.4. Determinación de la composición química del aceite de café por CG-EM

Se determinó la composición de compuestos químicos en el aceite de la borra de café extraído mediante el método de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) descrita en el literal 7.5.13. El cromatograma se presenta en el anexo K. Los resultados del TCI se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Informe de picos del cromatograma iónico total (TCI)

Numero de Pico	Área %	Nombre del compuesto
1	16.31	ácido pentadecanoico
2	5.83	ácido cis-13,16-docasadienoico
3	2.54	ácido octadecanoico
4	0.74	ácido hexadecanoico
8	3.01	pentametilbenzasulfonamida
9	10.74	biciclo[4.2.0]octa-1-eno
10	1.98	di(2-etilhexil)tereftalato
11	8.28	desoxicorticosterona
12	36.05	androstano-3-etil-3-hidroxi-(5.alfa.)-6-etil-3-il-2-etilhexil ftálato

Los principales compuestos encontrados experimentalmente en el aceite de la borra de café mediante CG-EM se presentan en la tabla 17, los más destacados de acuerdo a su porcentaje de área son la androstan3-etil-3-hidroxi-(5.alfa.)-6-etil-oct-3-il-2-etilhexil ftálato, el ácido pentadecanoico, el biciclo[4.2.0]octa-1-eno, la desoxicorticosterona, el ácido cis-13,16-docasadienoico, la pentametilbenzasulfonamida, y el ácido octadecanoico, estos compuestos corresponden a los pesos moleculares promedios hallados con ayuda del índice de saponificación (ver tabla 14). Se concluye que los ácidos presentes en el aceite de borra de café se encuentran en forma estructural como triglicérido y no como ácidos grasos libres. El alto porcentaje de estos compuestos es un buen indicador para la utilización del aceite de borra como materia prima para la obtención de biodiesel por transesterificación.

El TCI presenta un porcentaje total de triglicéridos derivados de ácidos grasos del 25.42% con respecto al porcentaje de área de todos los compuestos identificados. Aunque este porcentaje es bajo comparado con el de la literatura, el cual corresponde a un 75.2%⁴, el método de extracción Soxhlet, no es el más eficiente para la extracción completa de todos los compuestos presentes en las muestras de residuos sólidos de café, lo cual sería la explicación para este bajo rendimiento, como métodos alternativos para la extracción de aceites se tienen; extracción con fluidos supercríticos, extracción con ultrasonido, extracción asistida con microondas y extracción enzimática. Sin embargo mediante la extracción con equipo Soxhlet se obtuvo una buena aproximación de la composición química de los residuos de café, en la cual se identificaron triglicéridos derivados de ácidos carboxílicos de más de 16 carbonos como los que se mencionaron anteriormente.

8.4. Obtención de biodiesel por transesterificación alcalina in situ a partir de residuos sólidos de café

Se realizó la reacción de transesterificación alcalina para las muestras de café pasilla y borra de café implementando el método descrito en literal 6.6. El catalizador utilizado fue KOH, debido a que este hidróxido se disuelve mejor en el etanol (alcohol utilizado) que el NaOH¹¹. La concentración del KOH en los residuos de café fue del 0.10 %, debido a que la reacción se lleva a cabo directamente en los residuos de café, se asume un porcentaje de aceites de 10 %

en promedio, por tanto se utiliza el 0.10 % en masa del residuo de café, para tener un porcentaje de catalizador del 1 % con respecto a masa de aceite, ya que estudios anteriores encontraron que con esta concentración se logra conversión del aceite en metilésteres sin formación excesiva de jabones⁵³.

La relación molar recomendada en estudios anteriores es 6:1⁵³ de alcohol triglicérido, con el fin de favorecer el equilibrio a la formación de metilésteres. Sin embargo como la reacción que se utilizó fue la transesterificación in situ, se debe tener un exceso de etanol que actuó como solvente y reactivo a la vez, por lo tanto se utilizó una relación etanol – residuo de café 10:1 (masa/masa), siendo estas cantidades las de mejor rendimiento de acuerdo a ensayos preliminares.

Tabla 18. Condiciones de reacción de la transesterificación in situ para el café pasilla y la borra de café

Condiciones y reactivos	Borra de café	Café pasilla
Masa de muestra (g)	20.5930	21.2689
Cantidad de KOH (g)	0.02	0.02
Volumen etanol (mL)	261	270
Temperatura de reacción (°C)	65	65
Tiempo de reacción (horas)	2	2
Cantidad de biodiesel obtenido (g)	2.01	---
Rendimiento respecto a muestra sólida (%)	9.8	---
Rendimiento respecto a contenido de aceites (%)	94	---

En la tabla 18 se presentan las condiciones y las cantidades de reactivos utilizadas para la reacción de transesterificación in situ en medio alcalino, el producto obtenido luego de la reacción de transesterificación a partir de la muestra del café pasilla fue una pasta gelatinosa de color café claro; esta sustancia no se pudo separar por medio de solventes polares (n-hexano, n-heptano y tolueno) ni apolares (etanol, metanol y agua) y se atribuye la formación de esta mezcla a la presencia de ácidos grasos libres, los cuales interfieren en la reacción de transesterificación facilitando la formación de jabones. Mientras que a partir de la muestra de la borra de café se obtuvo un porcentaje de rendimiento del combustible del 9.8 % con respecto a la masa total de la muestra del residuo sólido, este valor es alto comparado con el porcentaje de aceites presentes en la borra de café (10.4 %) lo cual revela un rendimiento de biodiesel con respecto a aceites de la borra de café del 94 % másico.

8.5. Caracterización de biodiesel obtenido a partir de la borra de café

8.5.1. Caracterización fisicoquímica

A continuación se presenta el análisis fisicoquímico del biodiesel, donde se analizaron los siguientes parámetros; densidad específica, índice de refracción, viscosidad cinemática a 40 °C, contenido de agua, punto de inflamación, poder calorífico, corrosión en lamina de cobre, índice de yodo, color y apariencia (ver tabla 19), se compararon los 9 primeros parámetros antes mencionados con los de la norma colombiana para calidad del biodiesel⁸. Como estudios complementarios se realizaron; análisis elemental, análisis de grupos funcionales por IR-TF y determinación de la composición química por CG-EM,.

Tabla 19. Comparación de las características fisicoquímicas del biodiesel de la borra de café con la norma exigida por el gobierno colombiano

Parámetro	Unidad	Borra	Rango exigido*
Densidad a 15 °C	Kg / m ³	892.5 ± 0.0	860 - 900
Índice de refracción	C / v ₀	1.4710 ± 0.0001	-----
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² / s	6.1 ± 0.5	1.9 - 6.0
Contenido de agua	mg / Kg	320 ± 5	500 máximo
Punto de inflamación	°C	155.6	120 mínimo
Poder calorífico	MJ / Kg	37.94	Reportar
Corrosión en lamina de cobre	Unidad	1b	Clase 1
Índice de yodo	g I ₂ / 100 g de muestra	85 ± 2	120 máximo

*Según resolución número 1289⁸

La densidad a 15 °C presentada en la borra de café fue 892.5 Kg / m³, este valor se encuentra dentro de las especificaciones de las normas ASTM D4052 e ISO 3676. La densidad es un parámetro importante para la caracterización del biodiesel ya que a mayores densidades indican mayor energía térmica (cadenas carbonadas más largas) lo que implica un mayor aprovechamiento energético, por otro lado una alta densidad del biodiesel puede causar problemas en los actuales sistemas de inyección de los motores a bajas temperaturas se observan problemas de solidificación y congelación.

El índice de refracción encontrado experimentalmente en el biodiesel de la borra de café fue de 1.4710, este valor es cercano al hallado en la muestra del aceite de la borra de café el cual fue de 1.4630.

La viscosidad hallada experimentalmente estuvo levemente por encima de las especificaciones (ver tabla 19).

El contenido de agua y sustancias volátiles fue de 320 mg / Kg de muestra, este valor se encuentra dentro del rango permitido por las especificaciones de la norma de calidad para el biodiesel⁸, el cual tiene un valor máximo de 500 mg / Kg (ver tabla 19).

El punto de inflamación hallado experimentalmente fue de 155.6 °C, este valor estuvo por encima en 25.6 °C del rango mínimo que exige la norma⁸, cumpliendo favorablemente con el límite exigido, este parámetro es importante para definir el riesgo de manipulación o transporte del combustible.

El poder calorífico se determinó mediante el método descrito en el literal 7.7.5. Se reportó en 16313 BTU / lb (ver anexo M), lo que es equivalente a 37.94 MJ / Kg de muestra, este valor es muy cercano al reportado en estudios anteriores de biodiesel a partir de soya; 37.5 MJ / kg⁵⁴. Lo cual demuestra que para este parámetro el biodiesel a partir de la borra de café se encuentra dentro del promedio de los biocombustibles más estudiados.

La corrosión en lamina de cobre fue de grado 1b de acuerdo a la norma ASTM D130, este valor es el máximo recomendado; es decir que el biodiesel a partir de borra de café cumple con este requerimiento. Este parámetro mide la capacidad de corrosión de un combustible en el cobre a determinado tiempo, lo cual es un factor importante a tener en cuenta ya que la mayoría de las partes mecánicas de un motor de combustión interna se encuentran fabricadas a base de cobre y aleaciones que contienen este metal.

El índice de yodo hallado experimentalmente en la muestra de biodiesel a partir de borra de café fue de 85 g I₂ /100 g muestra, este valor fue menor que el presentado por el aceite de la borra de café (115.6 g I₂/100 g muestra), la disminución en el índice de yodo se atribuye a la reacción de transesterificación, con la ruptura y formación enlaces (ver figura 2) los etil esterres obtenidos tienen una menor tendencia a oxidarse, disminuyendo el índice de yodo.

8.5.2. Color y apariencia

Este análisis visual es una prueba preliminar para la determinación de posibles contaminaciones y tipo de calidad aparente del biodiesel luego de la purificación, según el procedimiento descrito en el literal 7.7.6 el color percibido se asigna al tipo L3 ASTM color, este resultado clasifica el biodiesel entre el patrón 2 y 3. Se encontró una apariencia del combustible en una sola fase líquida clara y transparente, por tanto la característica se reporta como “limpio y brillante” lo cual es un resultado satisfactorio para este parámetro, de acuerdo a las normas ASTM D1500.

8.5.3. Análisis elemental (C,H,N) de biodiesel de café

Se determinó el contenido de Hidrogeno, Nitrógeno, Carbono y Azufre más Oxígeno para el biodiesel obtenido a partir de la borra de café según la metodología descrita en el literal 7.7.10. Los resultados se presentan en la tabla 20, se utilizaron 5.458 mg de muestra de biodiesel de borra de café.

Tabla 20. Análisis elemental del biodiesel de la borra de café

Característica	Contenido (%)
	Borra
Hidrogeno	13.66
Carbono	70.83
Nitrógeno	0.090
Azufre y oxígeno por diferencia	15.42
Relación molar H/C	2.29
Formula empírica	$C_{917}H_{2109}N(S,O)_{50}$

La relación molar de Hidrogeno y Carbono (H/C) calculada mediante los resultados de los porcentajes del análisis elemental del biodiesel a partir de la borra de café fue 2.29 (ver tabla 20), este resultado revela un alto grado de insaturación respecto a la muestra de aceite de borra de café, la cual fue de 1.76, este resultado se atribuye a la conversión de aceites los cuales tienen un relación promedio H/C 1.7 a biodiesel el cual presenta una relación aproximada 2.0. El valor calculado del biodiesel de la borra de café estuvo por encima del valor promedio, la posible causa de este aumento en el porcentaje de hidrogeno son algunas trazas agua y/o alcohol que no fueron detectadas en el CG-EM.

8.5.4. Análisis de grupos funcionales de biodiesel de café por IR-TF

Se realizó el análisis de grupos funcionales por espectroscopia IR para el biodiesel obtenido a partir de la borra de café mediante transesterificación alcalina in situ a 65 °C y ACPM comercial (ver tabla 21).

Tabla 21. Análisis de grupos funcionales del espectro IR de ACPM y biodiesel de borra de café obtenido mediante transesterificación in situ

Nº	Frecuencia (cm ⁻¹)		Enlace	Vibración
	Biodiesel	ACPM		
1	3008.76	3018.57	Csp ³ -H	Estiramiento
2	2925.22	2957.8	Csp ³ -H	Estiramiento
3	2853.97	2925.74	Csp ³ -H	Estiramiento
4	-----	2869.49	Csp ³ -H	Estiramiento
6	1745.53	-----	=C=O	Estiramiento
7	-----	1608.34	=C-H Ar-H	Vibración de estiramiento simétrico de carbonos aromáticos.
8	1462.43	1491.99	C-CH ₂ con CH ₂ o CH ₃	Tijera CH ₂ y CH ₃
9	1376.83	1378.20	C-CH ₃	Balanceo de CH ₃
10	1165.03	-----	C-O	Tensión
11	721.75	-----	-C-(CH ₂) _n -C con n mayor o igual a 4	Balanceo de cadena de al menos 4 grupos CH ₂

Los espectros IR de los aceites de café pasilla y borra de café (anexo I y J respectivamente) no difieren mucho del espectro IR del biodiesel obtenido a partir de la borra de café por transesterificación in situ (anexo N), las bandas de absorción más representativas de este último espectro son la número 1, 2 y 3 pertenecientes al estiramiento del enlace Csp₃-H y la banda de absorción número 6 característica del estiramiento del grupo =C=O, finalmente la banda de absorción número 11 cerca de los 721.75 cm⁻¹ tiene una menor intensidad que en los aceites, se atribuye esta diferencia principalmente en una disminución de grupos CH₂, debido a la sustitución del grupo alcoxi de cadenas de más de cuatro carbonos por un nuevo grupo alcoxi en este caso el etoxido de tan solo dos carbonos^{55,56}. Al igual que los aceites de café, se concluye con el análisis de grupos funcionales para el biodiesel de borra de café la presencia mayoritaria de esteres. Por otra parte el espectro IR del ACPM (anexo O) presento una similitud en las bandas 1, 2, 3, 8 y 9 con el espectro del biodiesel. La diferencia más significativa fue la ausencia de la banda de absorción número 6 en el espectro de ACPM la cual es característica del grupo carbonilo en esteres, también se observa

que la banda de absorción número 7 presente en el ACPM no se encuentra presente para el biodiesel de borra de café, a esta frecuencia se le asignan tensiones de vibración de estiramiento simétrico de carbonos aromáticos, lo cual revela trazas de compuestos aromáticos en el combustible derivado del petróleo, lo cual no se puede afirmar para el biodiesel por este método.

8.5.5. Determinación de la composición química del biodiesel de café por CG-EM
Se determinó la composición de compuestos químicos del biodiesel obtenido a partir de la borra de café mediante el método de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) descrita en el literal 7.7.12 el cromatograma se presenta en el anexo L. Los resultados del TCI se presentan en la tabla 22.

Tabla 22. Informe de picos del cromatograma iónico total (TCI)

#Pico	Área%	Nombre del compuesto
1	1.15	1,3,5-cicloheptatrieno
2	0.71	o-xileno
3	1.31	cafeína
4	13.98	pentadecanoato de etilo
5	3.77	hexadecanoato de etilo
6	7.32	ácido 9,12-octadecadienoico
7	7.29	9,12-octadecadienoato de etilo
8	0.73	(r)-(-)-14-metil-8-hexadecin-1-ol
9	3.19	pentametilbencensulfonamida
10	12.69	1,2-diisooctil bencenedicarboxilato
11	8.44	5-pregnen-3.β-ol-20-one, trifluoroacetato
12	25.89	androstan-17-one, 3-etil-3-hidroxi-(5.α.)
13	1.00	di(2-etilhexil)tereftalato
14	0.86	desoxicorticosterona
15	0.67	6-etiloct-3-il-2-etilhexil ftálato

Los compuestos hallados en la muestra del combustible confirmaron la conversión parcial de triglicéridos de ácidos grasos en ésteres; los más representativos en orden de mayor porcentaje de concentración en base al porcentaje de área (Área %) (ver tabla 22) fueron el pentadecanoato de etilo y el hexadecanoato de etilo, por otro lado se encontraron derivados de ácidos grasos parcialmente transesterificados; di(2-etilhexil)tereftalato y 6-etiloct-3-il-2-etilhexil ftálato, finalmente para el compuesto 9,12-octadecadienoato de etilo se observa un porcentaje sin transesterificar que se presenta en su forma ácida como ácido 9,12-

octadecadienoico, que a diferencia de los dos compuestos mencionados anteriormente los cuales están parcialmente transesterificados, para el ocatadecadienoato de etilo hay un porcentaje de este en forma de ácido carboxílico sin transesterificar.

Se observa la presencia de cafeína en el cromatograma del biodiesel de la borra de café en el pico número 3 (ver tabla 22), este compuesto no se encuentra presente antes de hacer la transesterificación, es decir no se observó en el aceite de la borra de café. Este resultado se atribuye a dos probables causas; la extracción incompleta de todos los componentes de la borra de café mediante el método Soxhlet y el método de inyección en el análisis de CG-EM en el cual se utilizó inyección de bajo volumen y split grande para la muestra del aceite de borra de café, debido a que la muestra contenía muchas partículas en suspensión, por tanto el cromatograma presento un mayor ruido posibilitando la perdida de la señal de algunos compuestos tales como la cafeína. En comparación con el aceite de la borra de café se observa la transesterificación parcial de los triglicéridos presentes en el residuo agrícola con base a los porcentajes en áreas de los análisis por CG-EM, un punto a tener en cuenta es que a pesar del alto del grado de conversión, el porcentaje de triglicéridos presentes en el aceite de la borra de café que se encontró experimentalmente fue tan solo del 25.42 %, este bajo valor podría mejorarse en estudios posteriores optimizando las condiciones de extracción del aceite.

El biodiesel obtenido a partir de la borra de café cumplió con 8 de 9 parámetros según la norma colombiana NTC 5444⁸ para utilización en motores diesel en mezcla al 5% de biodiesel con ACPM, lo que es un buen inicio para futuras investigaciones en este campo. Los resultados obtenidos mostraron la posibilidad de utilizar residuos de café colombiano para obtener biodiesel, sin embargo en este estudio solo fue posible dicha obtención a partir de la borra de café, mientras que para el café pasilla no se logro llevar a cabo con éxito la reacción de transesterificación in situ.

La obtención de energía química a partir de residuos sólidos de café mediante la transesterificación in situ ofrece una metodología sencilla que brinda la posibilidad a los caficultores y sitios de elaboración de bebidas el aprovechamiento de los

residuos obtenidos del café para elaboración de biocombustibles, inclusive se plantea una la recolección del residuo en las viviendas para su aprovechamiento en conversión a energía química renovable, contribuyendo a mitigar los efectos nocivos de la utilización de combustibles fósiles.

9. CONCLUSIONES

Los residuos de café colombiano son materia orgánica con gran potencial para la obtención de energía renovable mediante transformación fisicoquímica, debido a su contenido de lípidos, alta producción y bajo costo comercial.

La obtención de biodiesel a partir de aceites de café solo fue posible a partir de la muestra de borra de café, para la otra muestra (café pasilla) no fue posible la separación del combustible por disolventes de diferentes polaridades.

La conversión directa de residuos de café a biodiesel o transesterificación in situ es un proceso que tiene la posibilidad de obtener el biocombustible en el lugar donde se generan los residuos de café; ahorrando costos de transporte, valor añadido para la producción del caficultor y ahorro de tiempo del proceso.

Con ayuda de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-EM) se determinó la transesterificación parcial de triglicéridos contenidos en la muestra de borra de café mediante transesterificación in situ a 65 °C. Los compuestos más representativos hallados en la muestra del combustible fueron el pentadecanoato de etilo y el hexadecanoato de etilo.

Los parámetros físicos y químicos del biodiesel de la borra de café hallados experimentalmente cumplieron con la 8 de los 9 requerimientos analizados según la norma colombiana para calidad de biodiesel, los resultados encontrados fueron los siguientes: el índice de yodo (85 g I₂/100 g muestra), el punto de inflamación (155.6 °C) es altamente superior al valor mínimo descrito en la norma por lo cual le confiere mayor seguridad para su manejo y transporte, el poder calorífico 37.94 MJ/Kg fue evaluado como aceptable al estar alrededor al valor descrito en la norma, la corrosión de la lámina de cobre (1b) fue válida, los resultados de la apariencia y el color estuvieron de acuerdo con lo esperado; limpio y brillante respectivamente. El contenido de agua fue de 320 mg/Kg de combustible, este resultado estuvo por debajo de lo exigido por la norma colombiana, lo cual es un resultado favorable ya que altas concentraciones de agua intensifican la tendencia corrosiva del combustible.

El espectro IR del biodiesel revela unas diferencias apreciables con respecto al espectro IR del ACPM, confirmando las ventajas ambientales del biodiesel como combustible oxigenado y ausencia de compuestos aromáticos.

10. RECOMENDACIONES

El alto contenido de humedad de la muestra de la borra de café implica un pretratamiento para la transesterificación la cual es una reacción que se ve desfavorecida por la presencia de agua, generando una reacción de saponificación donde los productos son sales orgánicas (jabón), estos compuestos facilitan la formación de pastas gelatinosas provocando el taponamiento en los inyectores del motor.

La reacción de transesterificación in situ se realiza a condiciones de temperatura relativamente suaves (60°C), por tanto no hay descomposición completa de proteínas e hidratos de carbono, el cual sería un punto de partida para investigaciones de tratamiento de este residuo sólido en la conversión a combustible líquido y gaseoso mediante descomposición pirolítica en atmosfera inerte.

Es importante tener en cuenta que el porcentaje de rendimiento de aceites en la borra de café no esta tan alejado del café pasilla, por lo cual se sugiere disminuir al máximo la humedad de la borra de café antes de realizar la reacción de transesterificación in situ, para aumentar el porcentaje de rendimiento de los aceites.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Escorihuela, J. El hombre: una amenaza para la tierra. El petróleo se acaba. Revista Esfinge, No 31. España, 2003
2. Comisión Europea. Guía de la estrategia Europea del Desarrollo sostenible, Secretaría General de Bruselas, Bélgica. 2007, pág. 69:72.
3. Rodríguez, N. Composición Química de algunos residuos generados en la zona cafetera. Informe anual de actividades 1997-1998. Disciplina Química Industrial. Centro Nacional de Investigaciones de Café. Chinchiná. Colombia, 1998, pág. 39.
4. Clifford, M. N. The composition of green and roasted coffee beans. Proc. Biochem. 1975, pág. 13:16, 19
5. Carlstein R, El biodiesel como combustible alternativo, Central Biodiesel HTP S.S., septiembre 2005, pág. 2
6. Ma, F. Hanna, M. A. Biores. Tech. 1999, pág. 70.
7. Bernar, F. El programa de biodiesel en Colombia, un verdadero programa con visión del futuro, Federación Nacional de Cultivadores de Palma de aceite. Bogotá, 2007 pág. 4:7
8. Suarez, S. Resolución número 1289, por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, en el sentido de regular los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión, 2005, pág. 5,6
9. American Society for Testing and Materials (ASTM), Biodiesel, 2009.
10. Allegan, T. McCormick R. Analysis of coconut-derived biodiesel and conventional diesel fuel samples from Philippines. Milestone Report NREL/MP-540-38643. National Renewable Energy Laboratory U.S. Department of Energy, Washintong, DC. EEUU 2006, pág. 45

11. Recinos, G.; Rodriguez; A; Hernandez, A y Yeomans, J. Metodología para la fabricación de biodiesel a partir del aceite de palma africana (*Elais guineensis*) y aceite de soya usado. *Tierra Tropical*. 2005, pág. 51:59.
12. Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* 2001 pág. 92: 405,416.
13. Damoko, D. Cheryan, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *J. Am. Oil Chem . Soc.* Vol. 77, 2000 pág. 12:1263, 1267
14. A. S. Windrove y R. L. Caret. *Química Orgánica*. Harper & Row Latinoamericana. México, 1984.
15. Schuchardt, U. Sercheli, R. Vargas, R. Transesterification of Vegetable Oils . *J. Braz. Chem Soc.* Vol. 9, 1998, pág. 15
16. Saifuddin, N. Chua, K. Production of ethyl ester from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. *Malaysian Journal of Chemistry*. Vol. 6, 2004, pág. 1:77 - 82.
17. Benjumea, P. Agudelo, J. Ríos, L. Biodiesel: Producción, Calidad y caracterización. Universidad de Antioquia, Medellín Colombia 2009, pág. 53,54.
18. Agudelo, J. Benjumea, P. Cano, G. Estudio experimental de las variables que afectan la reaccion de transesterificacion del aceite crudo de palma para la produccion de biodiesel. *Scientia et Technica*, 2004, pág. 54
19. Martínez, H. Modificación de la Resolucion 18 2142 de 2007: en relación con el programa de mezcla de biocombustibles para uso en motores diesel. 2009, pág. 7:14
20. Kondamudi, N. Mohapatra, S. Misra, K. M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, pág. 58
21. Bernal, I. Análisis de alimentos. Santafe de Bogota D.C: Editora Guadalupe LTDA. 1ª edición, 1993, pág. 313

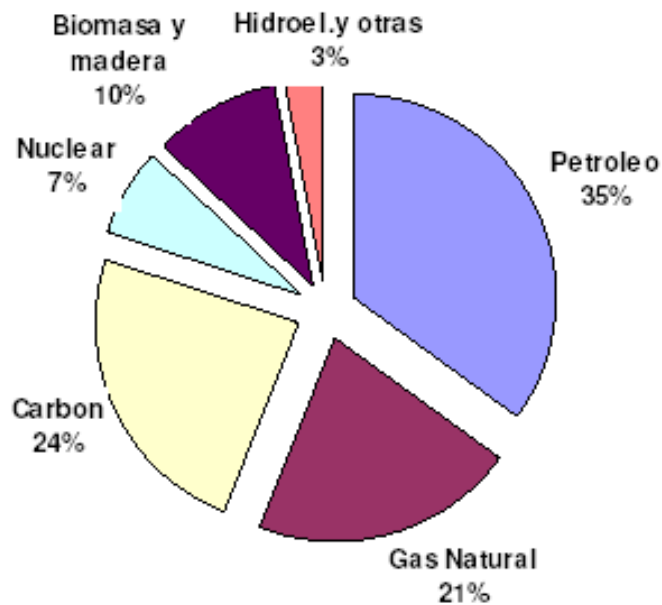
22. Oliveira, L. Franca, A. Camargos, R. Ferraz, V. Aceite de café como materia prima potencial para producción de biodiesel. Bioresource Technology. 2008, pág. 3:6
23. Manzano, C. Producción de biodiesel a partir de residuos de café. 2010, pág. 36:37.
24. Norma ISO 4072 Café Verde – Muestreo. Organización Internacional de Normalización. 1ª edición. 15 de diciembre de 1982.
25. Castañeda, D. M. Rodríguez N. Preparación de medios de cultivo en polvo a base de subproductos de café. Cenicafé. Disciplina de química industrial. Chinchiná, Colombia, 1995, pág. 31
26. Norma ISO 6668:1991 Cor.1:2000 Café – Preparación de Muestras. Organización Internacional de Normalización. 1ª Edición. 1991.
27. Hart, F. L. Análisis moderno de los alimentos; Acribia. Zaragoza España, 1991
28. Bernal, I. Análisis de alimentos. 1ª edición. Santafé de Bogotá D.C: Editora Guadalupe LTDA., 1993, pág. 313.
29. Matissek, R. Schnepel, F. M. Steiner G. Análisis de los alimentos: Fundamentos Métodos Aplicaciones. España: Editorial Acribia S.A., 1992, pág. 101
30. Lees R. Análisis de los alimentos. Métodos analíticos y control de calidad. 2ª edición, Editorial Acribia Zaragoza. Capítulo Ácidos grasos libres, 1999, pág. 169.
31. Instituto Colombiano De Normas Técnicas y Certificación. Grasas y aceites. Método de determinación del índice de peróxido. Santa Fe de Bogotá Colombia, 1969. NTC 236
32. Instituto Colombiano De Normas Técnicas y Certificación. Grasas y aceites, Método de determinación del índice de yodo. Santa Fe de Bogotá, Colombia, 1969. NTC 283

33. Castro, P. Coello, J. Castillo L. Opciones para la producción uso de biodiesel en el Perú. 1ª edición. Lima, Perú, 2007, pág. 173
34. Kirk, R. Sawyer, R. Egan, H. Composición y análisis de alimentos de Pearson
35. Sanz, J. Cabredo, S. De Marcos, S. y Galban, J. Determinación de sulfuros en aguas mineromedicinales de la Rioja. Zubia, 1992, pág. 161-168.
36. Daniels, F. Alberty, R. A. Curso de fisicoquímica experimenta, McGraw-Hill, México, 1972, pág. 333.
37. Brown, G. Salle, E. Química cuantitativa. España: Editorial Reverte S.A. 1997.
38. Skoog, A. Holler, F. y Timothy, A. Principios de análisis instrumental. 5ª edición. Madrid Espana: Mc Graw Hill/ Interamericana de España, S.A.U., 2003, pág. 1028.
39. Gutierrez, M.C. Droguet, M. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de los compuestos causantes de mal olor. Identificación de compuestos volátiles por CG-SM. Universidad politecnica de Catalunya.
40. Meher, L.C. Naik, S.N. Vidya, D. Technical aspects of biodiesel roduction by transesterification a review. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, pág. 248:268.
41. American Society Of Testing Materials. Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter (ASTMD4052-96). United States, 1996
42. American Society Of Testing Materials. Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester (ASTM D92). United States, 2005.
43. Smith, J. Van Ness, H. Abbott, M. Introducción a la termodinámica en ingeniería química. 4a edición. México: McGRAW-HILL/ Interamericana editores, S.A. de C.V., 1997.
44. American Society Of Testing Materials. Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (ASTM D240). United States. 1998.

45. American Society Of Testing Materials. Standard Test Method for Free Water and Particulate Contamination in Distillate Fuels (ASTM D4176). United States, 2002.
46. American Society Of Testing Materials. Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM D1500). United States, 2002.
47. Oharriz, A. La biosfera V: Las grasas como materia prima. Química Industrial
48. Daza, C. J. Proyecto de Norma Técnica Colombiana. Biodiesel para uso en motores diesel. Especificaciones. Colombia, 2004.
49. American Society Of Testing Materials. Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test (ASTM D130). United States, 2004.
50. Ciria, J. Propiedades y características de combustibles diesel y biodiesel. WEARCHECK IBERICA. España.
51. Genesca, J. Más allá de la herrumbre III. Corrosión y medio ambiente. 1ª edición. México, D.F.: Fondo de Cultura Económica, S. A. de C.V., 1994, pág. 65
52. Torrico D. Aprovechamiento de residuos grasos de matadero y curtiembres. Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos. Ingeniería Química. Universidad Mayor de San Andres. La Paz (Bolivia), 2004.
53. Altun, S. Oner, C. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. En: Applied Energy. 2009, pág. 51
54. Pachauri, N. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities, 2006, pág. 9 - 12
55. Nakanishi K, Solomon P.H. Infrared Absorption Spectroscopy 2ª edit. Holden-Day Inc.1977, pág. 39
56. Wade, Jr., L.G. Química Orgánica. 5ª edit. Editorial Prentice Hall. España. 2004, pág. 490:511

ANEXOS

Anexo A. Producción Mundial de Energía según Combustible



Anexo B. Ficha de identificación de la muestra de café pasilla

Fecha de muestreo	29 de agosto de 2011
Responsable	Mauricio Ocampo CC. 1144040077
Supervisor:	Ing. Agrónomo Yair Cruz, Federación de cafeteros
Vehículo de transporte	Camión de transporte mixto SOTRACAUCA. S.A.
Procedencia de café:	Finca el Caucho, vereda el Salado (municipio del Cauca)
Ficha de muestreo de muestra de café del norte del Cauca:	(Ver anexo F)
Números de sacos del lote:	10 sacos
Peso muestra	2.1 Kg.

Anexo C. Procesamiento de los granos de café cereza

Los granos de café cereza son los frutos cosechados directamente del árbol de café, estos frutos pasan por diferentes procesos para la obtención finalmente del café tostado molido

C.1. Beneficio de café: El beneficio del café es el proceso mediante el cual los frutos de café o café cereza son transformados a café pergamino, el cual se le denomina a la semilla parcialmente seca de café recubierta por una capa que protege la almendra, este beneficio puede realizarse por dos vías:

C.1.1. Beneficio seco del café: En este proceso de postcosecha las cerezas comúnmente se exponen al sol durante varios días hasta alcanzar cierto grado de humedad en rangos que pueden variar. Uno de los efectos que tiene este método es la impregnación de la semilla con los azúcares y otros compuestos presentes en el mucílago del café, lo que conduce a la generación en la bebida final de sabores característicos de los cafés beneficiados por esta vía.

C.1.2. El beneficio húmedo del café: Incluye el despulpado, la fermentación, el lavado y el secado del grano. En el despulpado a las cerezas se les retira la pulpa rápidamente después de la recolección. En caso de que ésta se retrase por más de 6 horas, el grano, y posteriormente la bebida, pueden presentar el defecto en taza denominado fermento. Este defecto también se presenta cuando hay presencia de frutos sin despulpar y de pulpa adherida al pergamino o en la medida que aumenta el porcentaje de grano sobremaduro en el café cosechado.

C.2. Trilla: Una vez se terminan los procesos de beneficio, incluyendo el secado, el café se somete a la trilla, consiste fundamentalmente en someter al grano pergamino a un proceso de descascarado para obtener el café excelso o almendra, llamado también café verde en el mercado internacional.

C.3. La torrefacción: Es la operación en la cual son formados, bajo la acción del calor, los principios aromáticos que no existen previamente, en su mayoría, en la semilla del café. Consiste en calentar los granos por un periodo de 13 a 15 minutos a una temperatura (210-230 °C - zona óptima) que provoque

modificaciones químicas, físicas y físico-químicas que hace que de éstos se pueda obtener una infusión cuyas cualidades sean satisfactorias.

C.4. Molienda: El principal objetivo de la molienda es la reducción del tamaño del grano tostado (6 mm en promedio) a aproximadamente 1.0-0.1 mm dependiendo de las necesidades del consumidor.

Anexo D. Composición química de triglicéridos en aceite de café tostado³

Numero de átomos de carbono	Triglicérido	Porcentaje (%)
8	Caprilico	--
10	Caprico	--
12	Laurico	--
14	Mirístico	2,8
16	Palmitico	28,1
18	Estearico	9,5
18	Oleico	21,2
18	Linoleico	28,1
18	Linolenico	--
20	Araquidico	3,0
No saponificables		7,3

Anexo E. Muestreador manual de café de punta fina



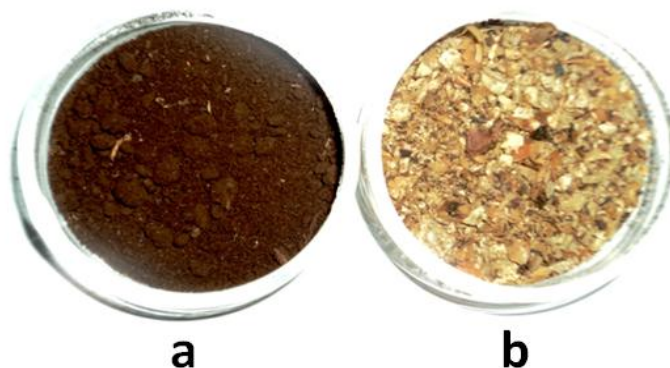
Deposito la cosecha, Piendamó- Cauca

Anexo F. Ficha de muestreo de muestra de café del norte del Cauca

 	
MUESTRA PARA ANÁLISIS DE CALIDAD	
Fecha de Muestreo (dd/mm/aa): _____	
Propietario: _____	
C.C. No.: _____	Celular: _____
Municipio: <u>Paez</u>	
Vereda: <u>El Salado</u>	
Finca: <u>El Caucho</u>	
A.S.N.M. <u>1514</u> Área Finca (ha): <u>1</u> Área Café (ha): <u>0,71</u>	
Tipo Secado: Patio (X) Parabólico () Silo () Carpa ()	
Tipo de Beneficio: Tradicional (X) Becolsub ()	
Variedad: Colombia () Caturra (X) Castillo () Otra ()	
Luminosidad : Lib Exp. (X) Semisomb. () Sombra ()	
Nombre del Extensionista: _____	
Observaciones: <u>Muestra de un cultivo de 6 años de edad</u>	

Federación Nacional de cafeteros de Colombia, sistema de información cafetera (SICA)

Anexo G. Muestras de residuos sólidos de café para obtención de biodiesel



a) Borra de café seca, b) Café pasilla triturado

Anexo H. Análisis estadístico

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado, los resultados se expresaron en promedios (medias) a un intervalo de confianza del 95%

H1. Media para una muestra ($\bar{x}$): También llamado promedio, consiste en la suma de todas las medidas, dividida por el número de medidas. El promedio es una medida de la tendencia central, es decir, la suma de sus desviaciones es cero, y dado que comprende a un numero diferente de observaciones no puede ser un valor absoluto.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

n =numero de mediciones

x_i = i-esima medición de x

H2. Desviación estándar para una muestra(s): La desviación estándar sirve para dar una interpretación precisa de las observaciones dentro de la distribución, ya que su magnitud esta expresada en términos de distancia, la cual representa la dispersión de cada valor de la variable respecto a un valor central. Este valor

consiste en la raíz cuadrada positiva de la media de los cuadrados de las desviaciones de las observaciones con respecto a la media, [108].

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

H3. Intervalo de confianza (μ): Rango dentro del cual uno puede asumir razonablemente que se encuentra el valor real.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$t = 1.96$ para un $P(5.0\%)$

H4. Prueba de Dixon: Se han desarrollado varios tests para dar criterios de rechazo o retención de datos sospechosos. Uno de ellos es el test Q de Dixon, que si bien puede resultar sencillo de aplicar, se debe tener presente quedado que se aplica a muestras que usualmente contienen pocos datos experimentales, se deben usar sólo como un elemento de ayuda al sentido común. Para aplicar el test Q a un dato sospechoso, primero los datos se ordenan de menor a mayor, luego se calcula la diferencia entre el valor cuestionable (x_q) y su vecino más próximo (x_p), y finalmente, se calcula la diferencia entre los valores máximo y mínimo de la serie o rango de datos.

$$Q_{experimental} = \frac{|x_q - x_n|}{rango}$$

x_q =Valor sospechoso

x_p = Valor mas cercano al valor sospechoso

Rango=Valor máximo-valor minino

Tabla de $Q_{critico}$ para prueba de Dixon

Nro. observaciones	$Q_{critico}$		
	90% confianza	95% confianza	99% confianza
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.741
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

El dato sospechoso se rechaza si

$$Q_{exp} > Q_{crit}$$

H5. Coeficiente de correlación: Es la medida de la asociación lineal entre dos variables.

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}}$$
$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$
$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

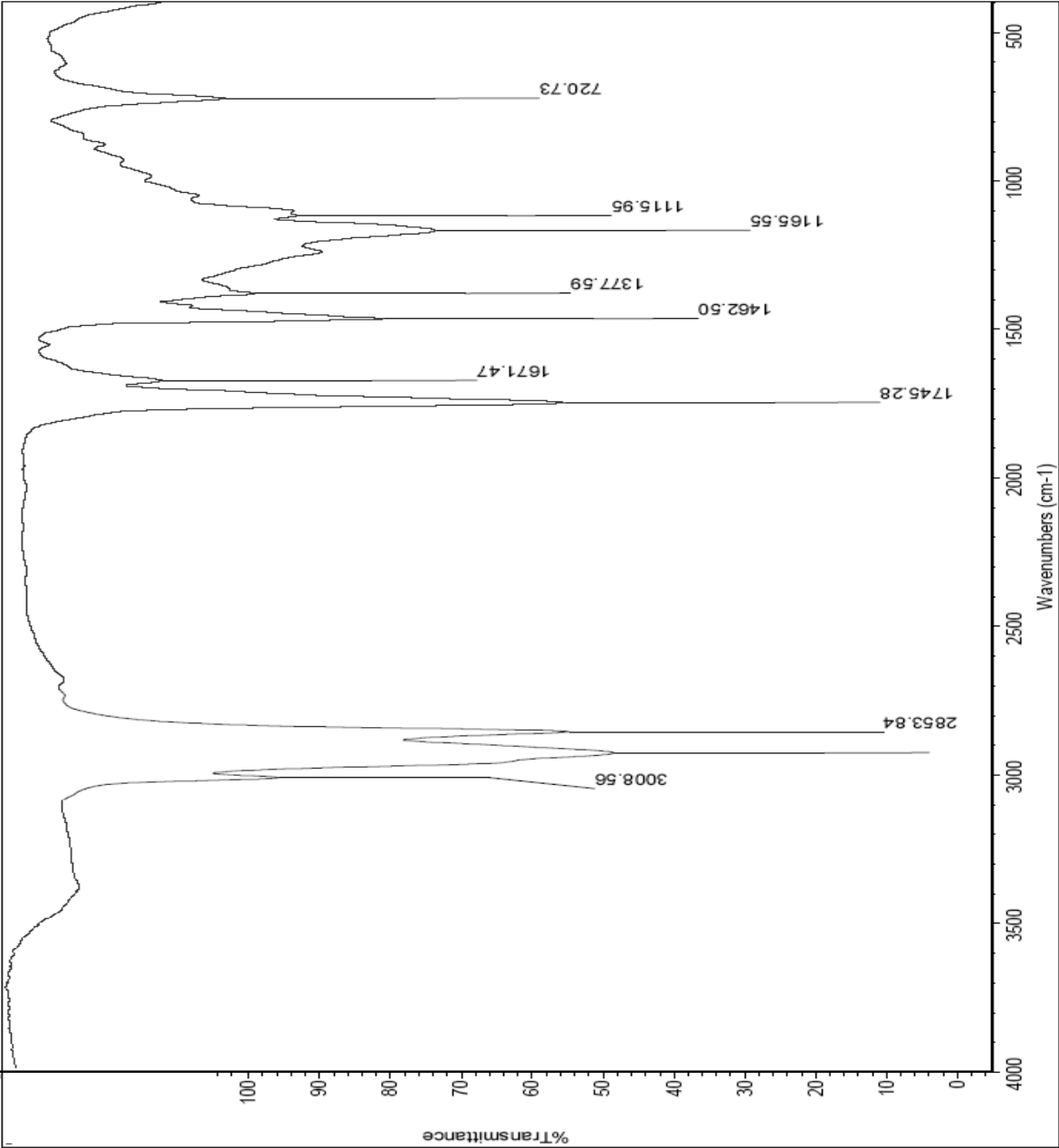
H6. Limite de detección (C_D): Se define como la concentración mínima de analito que produce una señal significativamente diferente del blanco.

$$C_D = k \frac{S_R}{b}$$
$$b = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

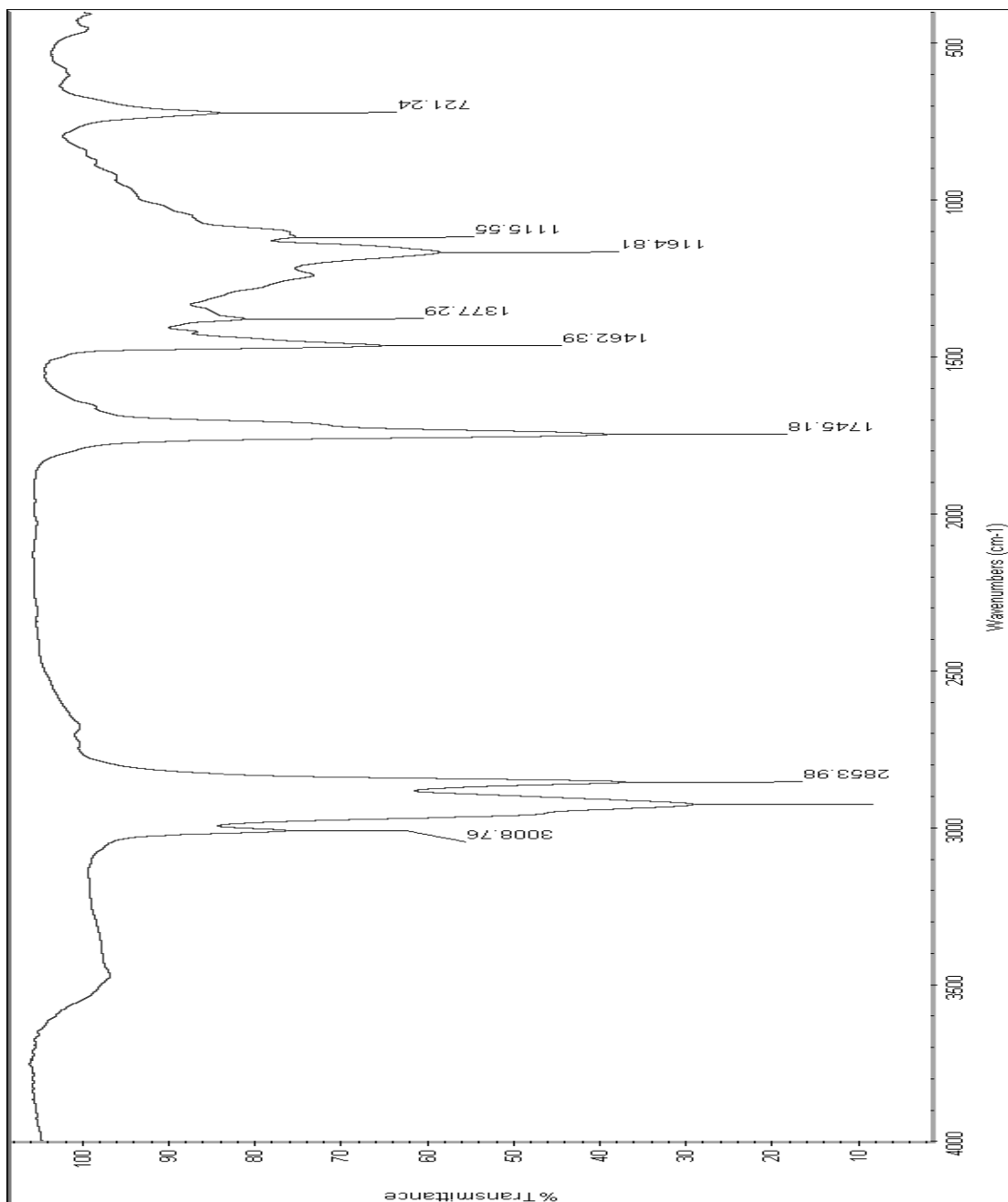
$$S_R = \sqrt{\frac{S_{yy} - b^2 S_{xx}}{n - 2}}$$

$$k = 3 \text{ para un } P(7.0\%)$$

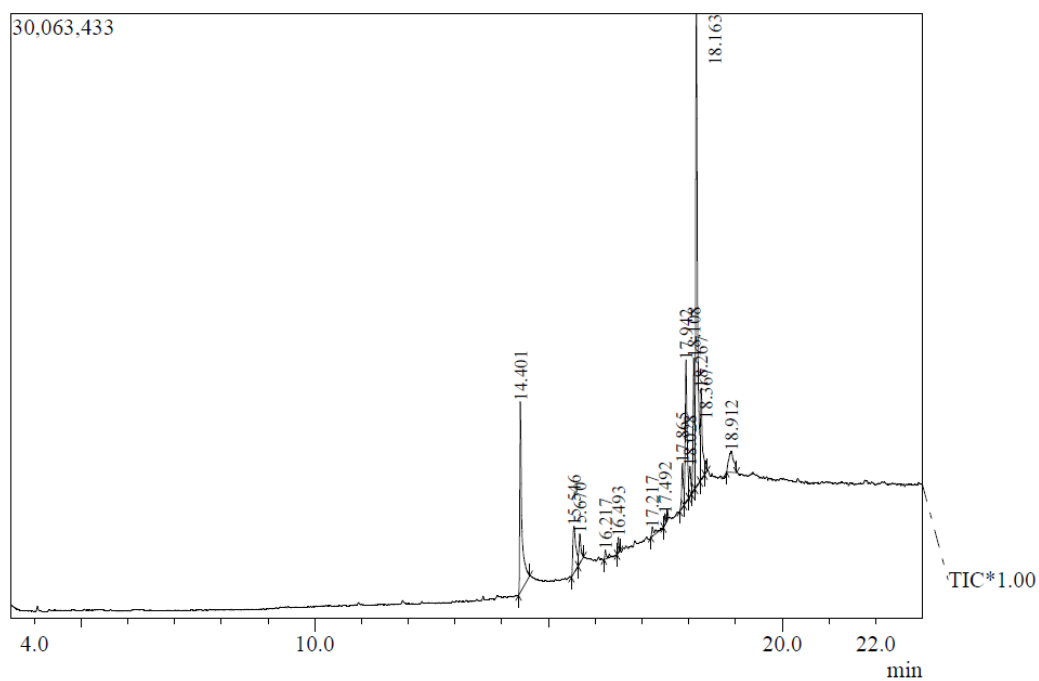
Anexo I. Espectro IR del aceite del de café pasilla en KBr



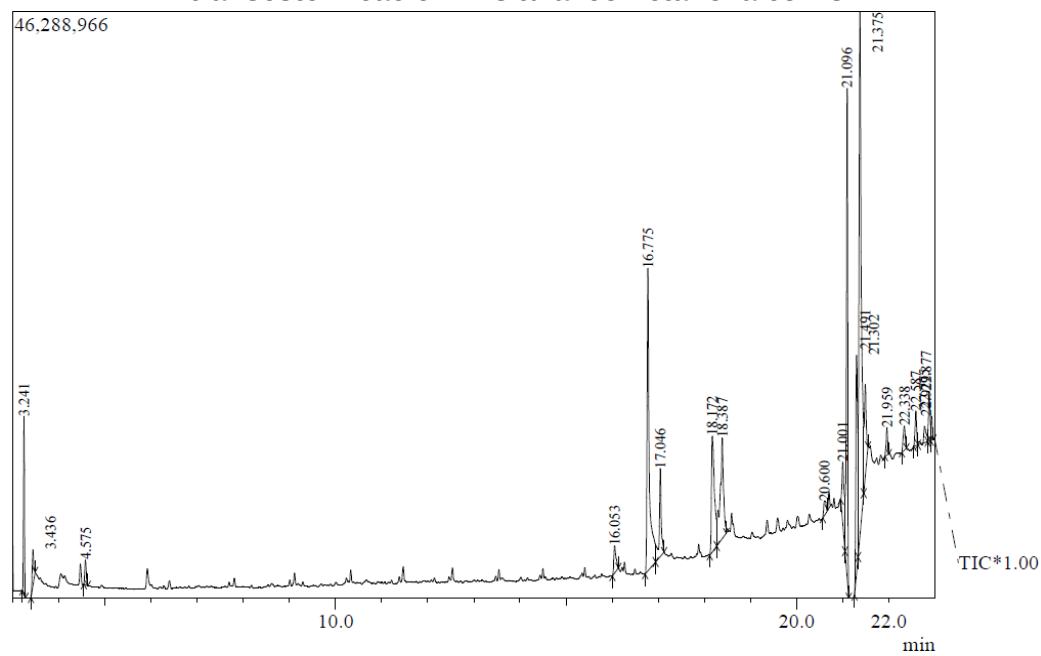
Anexo J. Espectro IR del aceite de borra de café en KBr



Anexo K. Cromatograma de gases de aceite de borra de café.



Anexo L. Cromatograma de gases de biodiesel a partir de borra de café por transesterificación in situ a con etanol a 65 ° C.



Anexo M. Constancia de entrega de resultados de laboratorio de combustibles de la facultad de ingeniería de la Universidad del Valle

Facultad de Ingeniería



FORMATO 14-2 ENTREGA DE RESULTADOS ANÁLISIS COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Informe No : 254-12

Cliente : Natalia Afanasjeva

Fecha (d-m-a): 06-07-2012

Tipo Muestra : Líquida

Identificación : Biodiesel de café

Muestra	Norma	Análisis
Humedad por destilación (%w/v)	ASTM	
Densidad (kg/L) a 25°C	D4006	
Cenizas (% p/p)	D1298	
Sulfatos en cenizas (% p/p)	D482	
Gravedad específica 25 °C	D1757	
Gravedad API 60 °F	D1298	
Viscosidad Cinemática (cSt) a 28 °C	D1298	
Viscosidad Cinemática (cSt) a 50 °C	D88	
Viscosidad Cinemática (cSt) a 80 °C	D88	
Viscosidad Cinemática (cSt) a 100 °C	D88	
Punto de Inflamación copa abierta (°C)	D92	
Poder calorífico (BTU / GL USA a 60 °F)	D5865	
Poder calorífico (BTU / Lb)	D5865	16313
Azufre Total (% p/p)	D1552	

Observaciones: El muestreo fue realizado por el cliente.



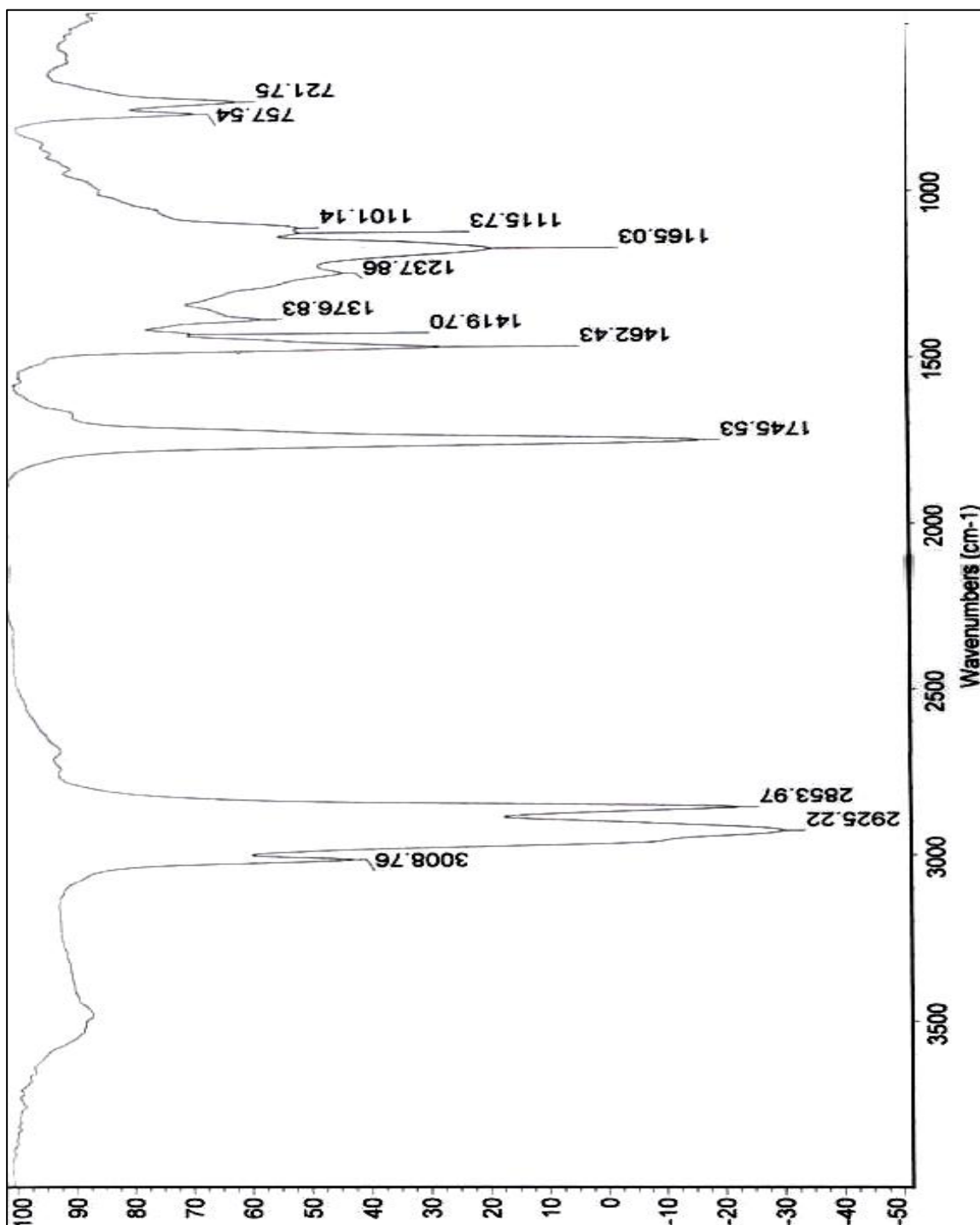
M. Sc. Jaime José Acuña P.
Jefe de Laboratorio

Ing. Francisco J. Velasco S.
Profesional de Laboratorio

El Laboratorio se responsabiliza exclusivamente por los resultados obtenidos, con las muestras sometidas a ensayo.

LABORATORIO DE COMBUSTIÓN COMBUSTIBLES
Universidad del Valle - Ciudad Universitaria Meléndez
Fax: (92) 321 2135 Teléfono: 321 2135
Comutador: 321 2100 - 61 Ext.: 2135
Edificio 340, Espacio 1011
combustibles@univalle.edu.co
Santiago de Cali - Colombia

Anexo N. Espectro IR del biodiesel de de borra de café en KBr



Anexo O. Espectro IR de ACPM en KBr

