

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros  
Agrónomos**

**Nekazaritzako Ingeniarien Goi Mailako  
Eskola Teknikoa**



**Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa**



---

**TITULACIÓN:**

**INGENIERO AGRÓNOMO**

**Trabajo Fin de Carrera:**

**MÉTODOS DE MONITORIZACIÓN DE LA REACCIÓN DE  
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE GIRASOL PARA LA  
OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

**Alumno: Javier Villares Asiaín**

**Directores: M<sup>a</sup> Cruz Arzamendi Manterola  
Luis M<sup>a</sup> Gandía Pascual**

**Pamplona 22 de marzo de 2010**

## RESUMEN

El biodiesel consiste en una mezcla de los ésteres metílicos de los ácidos grasos contenidos en los triglicéridos que constituyen la base de los aceites vegetales o las grasas de origen animal. En España, el producto debe cumplir las especificaciones de la norma UNE-EN 14214, que establece los rangos de valores para una serie de propiedades físicas y químicas del biodiesel con el fin de que resulte apto para su empleo como combustible de automoción [25]. La producción industrial de biodiesel se basa en la esterificación de ácidos grasos y, especialmente, en la transesterificación de triglicéridos, empleando metanol como alcohol y como catalizadores, ácidos minerales en el primer caso, y NaOH, KOH o metóxido sódico en el segundo; más del 60% de las plantas emplean metóxido sódico [19,20]. La optimización de las variables de operación así como la capacidad de monitorización de la reacción permitirá el ahorro de tiempo e inversión en el proceso de síntesis de biodiesel. Los sistemas de monitorización en continuo permiten la obtención de un número de datos de reacción muy alto incluso al inicio del proceso en el cual la velocidad de reacción es muy alta y es difícil la toma de muestras de forma controlada. Por ello, con el desarrollo de sistemas de monitorización se busca también contribuir al conocimiento del comportamiento global del sistema de reacción.

El principal objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de sistemas de monitorización de la reacción de síntesis de biodiesel utilizando catalizadores homogéneos.

Para ello, se ha llevado a cabo reacciones de transesterificación de aceite de girasol en distintas condiciones de reacción: Relación metanol/aceite, temperatura y contenido de catalizador

Se ha realizado un seguimiento de la reacción en continuo por medio de un detector basado en ultrasonidos a la vez que se han recogido muestras a distintos tiempos que se han analizado por cromatografía de exclusión de tamaños (GPC) y por refractometría.

Se ha puesto a punto un método de seguimiento de la reacción basado en medidas de índice de refracción de la fase alcohólica y la fase lipídica.

[17] European Environment Agency, *Energy and environment report 2008*, EEA Report No 6/2008, Copenhagen, 2008.

[18] B.E. Dale, *Biofuels Bioprod. Bioref.* 1 (2007) 14-17.

[19] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.

[20] G. Knothe, J. Krahl, J. Van Gerpen (Eds.), *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign (IL), 2005.

[21] EurObserv'ER, *The state of renewable energies in Europe, 8th EurObserv'ER Report*, 2008.

[22] Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte (DO L 123 de 17.5.2003, p. 42).

**Luis M<sup>a</sup> Gandía Pascual** y **M<sup>a</sup> Cruz Arzamendi Manterola** profesores del Departamento de Química Aplicada de la Universidad Pública de Navarra

### **Autorizan**

La presentación del Trabajo Fin de Carrera presentado por el alumno Javier Villares Asiain, titulado **“Métodos de monitorización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol para la obtención de biodiésel”** para ser defendido en la convocatoria de mayo de 2010.

Pamplona, 6 de mayo de 2010

Javier Villares Asiain  
Alumno

V<sup>o</sup> B<sup>o</sup> Luis M<sup>a</sup> Gandía  
Director del TFC

V<sup>o</sup> B<sup>o</sup> M<sup>a</sup> Cruz Arzamendi  
Directora del TFC

# ÍNDICE

## Página

1. Introducción	1
1.1. El biodiesel	2
1.2. La producción de biodiesel	5
1.3. El proceso de transesterificación	7
1.4. Objetivos del trabajo	13
2. Procedimiento experimental	14
2.1. Método analítico empleado	19
2.2. Cromatografía de exclusión por tamaños (SEC)	19
2.3. Comprobación calibrado de la técnica SEC	31
2.4. Calibrado GPC	32
3. Monitorización de índice de refracción	39
5.1. Técnica de índice de refracción	40
5.2. Tipos de refractómetro	42
5.3. Métodos de análisis	47
5.4. Calibrado del refractómetro	49
5.5. Relación índice de refracción-conversión	50
5.6. Resultado de las reacciones	57
4. Técnica de ultrasonidos	60
5.1. Método de análisis	64
5.2. Calibrado de la técnica de ultrasonidos	67
5.3. Influencia de la agitación en ultrasonidos	68
5.4. Estimación de la ecuación de velocidad de sonido-conversión	75
5. Conclusiones	85
5.1. GPC (método de exclusión por tamaños)	87
5.2. Índice de refracción	88
5.3. Técnica de velocidad del sonido	89
6. Bibliografía	91

# CAPITULO 1

## Introducción

## 1. Introducción

---

En la actualidad la utilización de combustibles derivados del petróleo, está suscitando controversia en la situación internacional, debido a que la utilización de estos derivados del petróleo, producen una contaminación muy elevada, que a su vez favorece el efecto invernadero y el calentamiento global, unos temas con mucha repercusión en estos días.

Cuando tiene lugar la combustión, el elemento combustible (gasolina, gasoil) se combina con otro comburente (generalmente oxígeno en forma aire), desprendiendo energía. Las impurezas del combustible, así como una incorrecta relación entre el aire y el combustible, o las temperaturas de combustión demasiado elevadas o bajas son la causa de la formación de productos secundarios, tales como el monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre(SO<sub>x</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), partículas, hidrocarburos no quemados (H<sub>x</sub>C<sub>y</sub>), y otros. Estas son las emisiones más importantes producidas por los motores de los automóviles. Los contaminantes nombrados anteriormente pueden causar diferentes problemas que afectan tanto a nuestra salud como al medio donde vivimos:

- **Dióxido de carbono:** Es el principal responsable de el efecto invernadero que tiene como consecuencia el aumento de la temperatura del globo terrestre.
- **Monóxido de carbono:** Es un gas venenoso, incoloro, inodoro e insípido que al ser inhalado obstaculiza la capacidad de la sangre para absorber oxígeno. Se obtiene por una combustión incompleta.
- **Hidrocarburos no quemados:** Son una gran cantidad de compuestos diferentes, entre los cuales hay benceno que es un agente cancerígeno causante de tumores. Se producen por una combustión incompleta, evaporación y problemas de encendido.
- **Partículas:** Pueden ser sólidas o líquidas. Son las causantes de enfermedades respiratorias y cáncer de pulmón. Se obtienen por la combustión de combustibles contaminantes o por deficiencia de oxígeno.
- **Ozono:** Irrita las mucosas del sistema respiratorio y puede empeorar las enfermedades crónicas del corazón y de los pulmones.

Debido a los efectos nocivos de la contaminación de la combustión de hidrocarburos y a la actual escasez de petróleo, en la actualidad se están buscando diversas alternativas, sobretodo energías renovables como la solar, eólica y térmica, a su vez se están buscando nuevos medios para poner en funcionamiento todas las máquinas que utilizan estos derivados del petróleo, entre ellos destacan el hidrógeno y los biocombustibles. Entre estos últimos se encuentra el biodiesel.

## 1.1 El biodiésel

---

Se denomina biodiesel al biocombustible de origen lipídico con características similares al diesel derivado del petróleo. El biodiesel está constituido por los ésteres de los ácidos grasos de las materias primas de origen, estas pueden ser aceites vegetales o grasas animales. Es un producto con un índice de cetano del mismo orden que el petróleo, con la ventaja adicional de no ser un combustible fósil, ya que proviene de fuentes renovables.

Las propiedades físico-químicas del biodiesel dependen en su mayoría de la composición de los ácidos grasos de la materia prima. Para la regulación de estos biocombustibles como un producto de calidad para su utilización en la automoción existen diversas normas, la ASTM D 6751 en los Estados Unidos y la concerniente a la Unión Europea; UNE EN 14214. Existen diversas diferencias en los límites entre las diferentes normas, pero estas diferencias son prácticamente inapreciables. En la tabla 1, se presentan las propiedades del biodiesel para la normativa Europea.

El rendimiento del producto final en condiciones de frío puede controlarse mediante la optimización de la composición en ácidos grasos de la materia prima (hay que tener especial interés en el punto de fusión y la viscosidad cinemática). Esto es debido a que las grasas saturadas tienen más viscosidad que las grasas insaturadas, por lo que pueden provocar problemas al solidificarse a ciertas temperaturas.

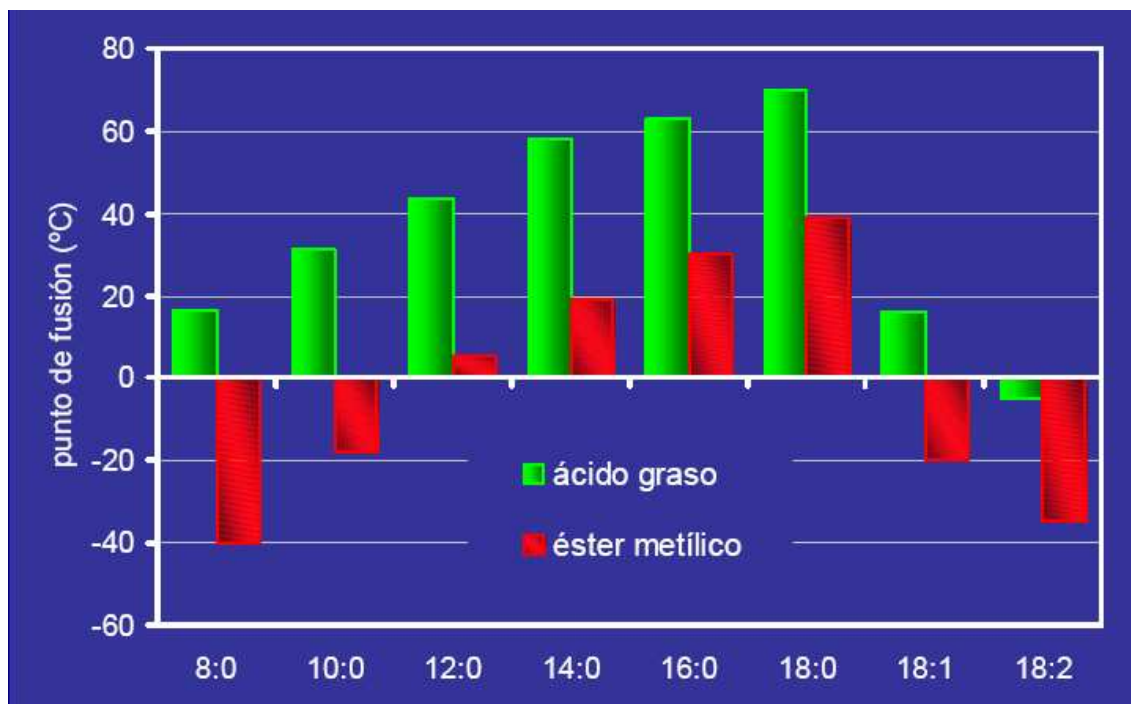


Figura 1.- Gráfico de barras en el que se muestran los diferentes puntos de fusión de los diferentes ácidos grasos y de sus ésteres metílicos.

Como se puede apreciar en la Figura 1, como nos encontramos en Navarra, una zona que varía térmicamente entre  $-5^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ , los ésteres metílicos de los ácidos grasos que nos importan (Palmítico, Esteárico, Oleíco y Linoleíco), no van a sufrir solidificación que puedan obstruir y producir daños.

La intención de utilizar el biodiesel como sustituto del diesel derivado del petróleo, viene aconsejado porque la combustión de este reduce considerablemente la mayoría de los contaminantes gaseosos que genera la combustión de carburantes de origen fósil, con una pequeña excepción, ya que los  $\text{NO}_x$ , sufren un ligero incremento.

Se considera al biodiesel como un producto renovable ya que, aunque es inevitable que durante una combustión de productos hidrocarbonados se libere  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, que contribuye al efecto invernadero y al calentamiento global, este se compensa con el  $\text{CO}_2$  que ha sido fijado anteriormente por los vegetales utilizados para su fabricación.



Tabla 1.-Propiedades del biodiesel. Requisitos generales para combustibles de automoción para motores diesel.

<i>Propiedad</i>	<i>Unidad</i>	<i>Límites</i>		<i>Método de ensayo</i>
		<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	
Contenido en éster <sup>a</sup>	% (m/m)	96,5 <sup>b</sup>		EN 14103
Densidad a 15°C <sup>c</sup>	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C <sup>d</sup>	mm <sup>2</sup> /g	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	prEN ISO 3679 <sup>e</sup>
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Residuo de carbón (en 10% de residuo destilado) <sup>f</sup>	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano <sup>g</sup>		51,0		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total <sup>h</sup>	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	Clasificación		Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	6,0	-	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Ésteres de metilo poli-insaturados <sup>1</sup> (> = a 4 dobles enlaces)	% (m/m)		1	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéidos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Contenido en diglicéidos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Contenido en triglicéidos <sup>l</sup>	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol libre <sup>j</sup>	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K) <sup>k</sup>	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg) <sup>l</sup>	mg/kg		5,0	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0	EN 14107

Debido a la situación actual mundial anteriormente mencionada y el interés mostrado por las instituciones, la Unión Europea modificó su normativa con la Directiva 2003/30/CE, del 8 de Mayo de 2003, por la cual se fomentaba el uso de biocarburantes y otros combustibles renovables en el transporte. Dentro de esta directiva se fijaba una tasa de penetración de los biocarburantes de un 5,75% en el conjunto de los combustibles en automoción para 2010.

En la actualidad no se han actualizado los datos de 2010 al respecto, pero el EuroObservÉR de 2009, es la sección de biocombustibles menciona que Alemania y Francia no tienen ningún problema en alcanzar sus metas, e incluso las superaran y a su vez recalca en que el sector Español, debido a sus actuaciones es muy probable que lo consiga, en este caso sería una cuota de 5,83%, debido a las actuaciones realizadas por el gobierno.

En la actualidad esta norma ha sido sustituida por otra más reciente, la Directiva 2009/28/CE, del 23 de Abril de 2009, en la que se fomenta el uso de energía proveniente de fuentes renovables, y fija unos nuevos objetivos para el año 2020:

- Una cuota del 20% de la energía consumida por toda la Unión Europea, debe provenir de fuentes renovables.
- Una cuota del 10% en biocombustibles en el conjunto de los combustibles utilizados en el sector de la automoción en todos los países miembros.

## 1.2 La producción de biodiesel

---

El biodiesel es el producto final de la transesterificación de los triglicéridos con un mono alcohol como metanol, etanol o butanol. Dentro de los tres alcoholes anteriormente mencionados, el más utilizado es el metanol, aunque también es posible el empleo de etanol proveniente de fuentes renovables. Como resultado de esta reacción química se generan los correspondientes ésteres alquílicos de los ácidos grasos y glicerol.

Triglicérido + alcohol → Éster + glicerol

Tradicionalmente se han ido utilizando aceites vegetales refinados como los de soja, palma o girasol, pero en la actualidad se están buscando nuevas fuentes para la producción de biodiesel más baratas y que no supongan variaciones en el sector agroalimentario.

En esta búsqueda se está estudiando la optimización de especies oleaginosas de bajo coste no comestibles, cuyos aceites tienen un gran potencial para la fabricación de biodiesel. Son especies como *Jatropha curcas* o *Brassica carinata*. Además también se están buscando otras fuentes de lípidos vegetales susceptibles de ser convertidos en biodiesel como, las microalgas, levaduras y hongos.

A su vez, para hacer este proceso más ecológico y renovable, también se está estudiando el rendimiento de producción de biocombustibles con residuos como, el aceite de frituras, los residuos del refinamiento de aceites vegetales y grasas animales procedentes de las industrias cárnicas.

La reacción de transesterificación será expuesta más adelante, pero es importante saber que en esta reacción al finalizar, se obtienen dos fases diferentes, en las que existen compuestos diferentes. Existe una fase alcohólica y una fase lipídica.

Los ésteres metílicos y el glicerol se localizan en diferentes fases al final de la reacción y pueden ser separados mediante decantación o centrifugación. La valorización o utilización del glicerol obtenido de esta separación sería un handicap en la producción de biocarburantes, ya que es un subproducto de la síntesis muy utilizado en la industria farmacéutica, cosmética, pinturas y otros productos, una vez que se ha purificado.

Para que la reacción de transesterificación se produzca a mayor velocidad se emplean catalizadores, existen diversos tipos de catalizadores, que serán tratados más adelante en este capítulo.

Hay que tener cuidado cuando se emplean materias primas residuales, ya que contienen una proporción de agua y ácidos grasos libres elevada y esto reduce el rendimiento del proceso convencional de obtención del biodiesel con catalizadores homogéneos, ya que se produce la saponificación del álcali, perdiendo su capacidad catalizadora. En estos casos se suelen pretratar los ácidos grasos libres con ácidos minerales inorgánicos para convertirlos en ésteres y que pueda llevarse a cabo la transesterificación de estos nuevos triglicéridos con los de la materia prima.

### 1.3 El proceso de transesterificación

El proceso de transesterificación suele ser normalmente discontinuo, exceptuando algún catalizador heterogéneo que puede ser utilizado en procesos continuos.

La transesterificación de triglicéridos, se puede obtener además de mediante catalizadores, mediante la síntesis en condiciones supercríticas. Ofrece la ventaja de no necesitar catalizador, por lo que se simplifica al máximo la purificación de los productos de la reacción y no se generan efluentes contaminantes. Por el contrario supone un alto gasto en consumos energéticos para obtener las condiciones necesarias de temperatura y presión adecuadas. A continuación se va a presentar la reacción de transesterificación en más profundidad.

La síntesis de biodiesel puede ser realizada por esterificación de ácidos grasos, pero existe otro proceso para su producción, este es la transesterificación, en este caso se utilizan los triglicéridos de la materia prima además de los triglicéridos obtenidos de la esterificación de los ácidos grasos presentes, ya que sino formarían jabones que dificultarían la reacción. La transesterificación consiste básicamente en sustituir el glicerol por un mono alcohol como el metanol. Como resultado de esta reacción se obtienen ésteres metílicos (biodiesel) y glicerina.

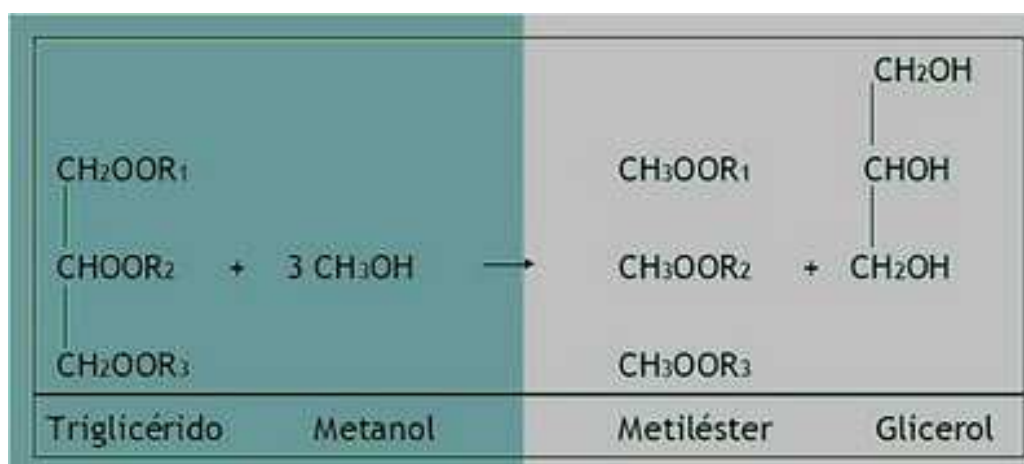


Figura 2.- Reacción global de transesterificación de triglicéridos.

La transesterificación consta de tres reacciones consecutivas y reversibles:

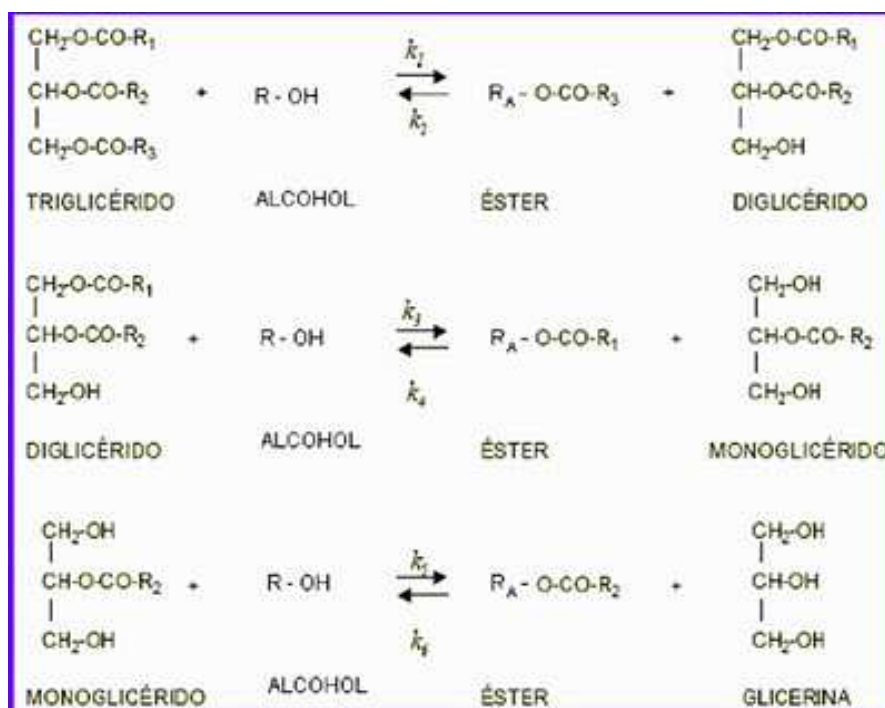


Figura 3.- Reacciones de la transesterificación.

Para que la reacción se efectúe se requiere la presencia de un catalizador, generalmente NaOH o KOH (los catalizadores serán analizados más adelante) y temperaturas del orden de 30 - 60 grados centígrados.

En este trabajo se ha empleado como mono alcohol, el metanol por lo que la reacción se denomina también metanolisis. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, por cada molécula de triglicérido que se convierte se requieren tres moléculas de alcohol dando lugar a tres moléculas de éster alquílico y una molécula de glicerol, en el caso más favorable. Pero la reacción no ocurre de forma directa, sino que se desarrolla en tres etapas reversibles sucesivas, lo que da lugar a la formación de diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios.

- La primera etapa es la transesterificación de uno de los tres grupos éster presentes en la molécula de triglicérido (TG), dando lugar a un diglicérido (DG) y una molécula del alquil éster del ácido graso correspondiente, en el caso de que el mono alcohol utilizado sea el metanol, de éster metílico (ME).

- La segunda etapa consiste en la transesterificación de uno de los dos grupos éster presentes en la molécula de diglicérido para dar lugar a un monoglicérido (MG) y una nueva molécula del metil éster.
- Finalmente tiene lugar la transesterificación del grupo éster del monoglicérido produciendo glicerol y otra molécula de éster metílico. Estos tres pasos se pueden observar en la figura 3, anteriormente presentada.

Con el fin de aumentar la conversión y reducir la producción de compuestos intermedios, se utiliza un exceso de metanol. Los acilgliceroles a medida que sufren los procesos de transesterificación van reduciendo su peso molecular pasando de triglicéridos a glicerina. Los triglicéridos presentan un peso molecular de 854-884 g/mol, los diglicéridos de 592-623 g/mol, los monoglicéridos de 330-358 g/mol y la molécula de glicerol de 92 g/mol. La molécula de éster metílico presenta un peso molecular de 270-298 g/mol.

En la transesterificación se suelen utilizar catalizadores para producir un mayor rendimiento en un menor periodo de tiempo, estos catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos. Normalmente se utilizan catalizadores homogéneos (solubles en parte, o en todo el medio de reacción).

A su vez estos catalizadores pueden ser básicos o ácidos, existen catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, pero sus rendimientos son más bajos. Normalmente se suelen utilizar catalizadores de tipo básico ya que son más activos y a su vez, se pueden utilizar a mejores rangos de temperatura y presión. No obstante, cuando la materia prima utilizada tiene un contenido de ácidos grasos libres superior al 1%, los catalizadores básicos se consumen parcialmente en la formación de jabones, siendo precisos pretratamientos adecuados antes de poder emplear un catalizador básico. El mecanismo de reacción en presencia de catalizadores básicos homogéneos se basa en un ataque nucleófilo del anión metóxido sobre el átomo de carbono carbonílico del grupo éster (ver figura 4).

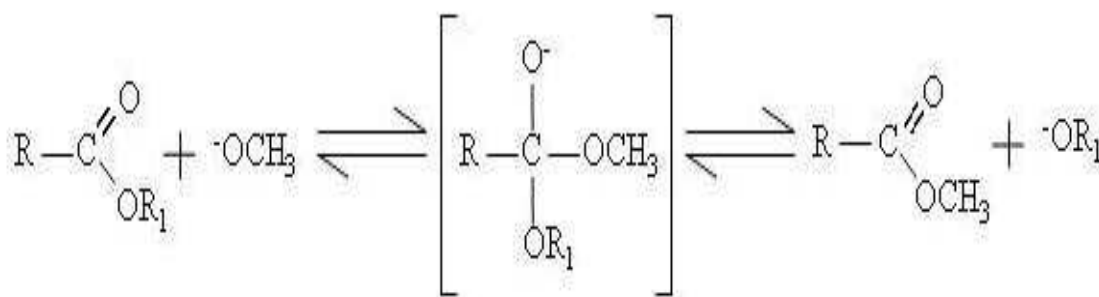


Figura 4. - Mecanismo de catálisis básica

ca en la transesterificación de triglicéridos.

Los catalizadores básicos más comúnmente utilizados, tanto en industria como en investigación, son los hidróxidos de sodio (NaOH) y potasio (KOH), debido a su relativo bajo coste, disponibilidad y alta actividad. Se consideran catalizadores homogéneos porque son solubles en metanol. Hay que tener en cuenta que el aceite y el metanol son inmiscibles de modo que la reacción es heterogénea debido a la presencia de dos fases líquidas: una rica en aceite (fase lipídica) y la otra rica en alcohol (fase alcohólica).

Los catalizadores básicos homogéneos ofrecen altos rendimientos en cortos periodos de tiempo, pero a su vez presentan diversos inconvenientes. Por ejemplo, el producto final debe ser lavado con grandes cantidades de agua y a su vez la glicerina es muy difícil de purificar. Por eso la tendencia actual es la búsqueda de catalizadores heterogéneos, cuya separación de la reacción sea menos complicada. Dentro de este último grupo, se encuadran los catalizadores sólidos o soportados, las enzimas inmovilizadas y los catalizadores estructurados tipo hidrotalcita o zeolita.

Existen numerosas variables que afectan a la reacción de síntesis de biodiesel, la naturaleza y la concentración del catalizador, la temperatura, la agitación y la relación molar metanol/aceite son las que más relevantes. Además hay que tener en cuenta la presencia de agua y el contenido de ácidos grasos libres.

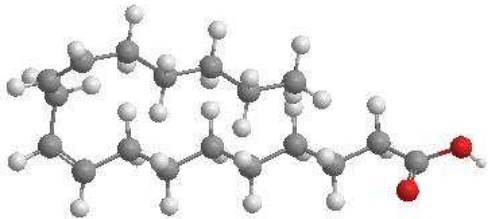
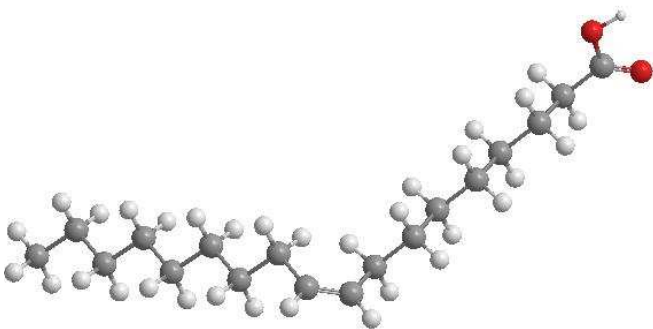
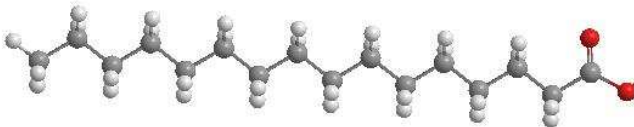
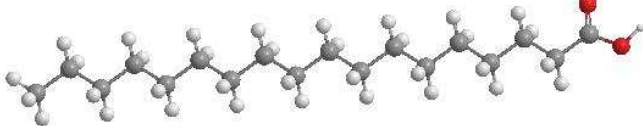


En la mayoría de los casos se utilizan aceites vegetales en la producción de biodiesel, estos aceites vegetales están compuestos por mezclas de lípidos simples de tipo triglicéridos (ésteres complejos de ácidos grasos con glicerina). La composición de los diferentes ácidos grasos es variable, presentando así un diferente peso molecular (número de átomos de carbono) y también un número de insaturaciones variable.

En el caso de este trabajo fin de carrera, se ha utilizado como materia prima para la realización de la transesterificación un aceite de girasol refinado. La composición mayoritaria de este aceite, son triglicéridos derivados de los ácidos linoleico y oleico y en menor medida, derivados de los ácidos palmítico y esteárico. A continuación se presenta la tabla 2, en la que se observan los principales ácidos grasos del aceite de girasol.



Tabla 2. -Principales ácidos grasos del aceite de girasol. Las moléculas se definen como  $C x:y$ , donde  $x$  es el número de átomos de carbono e  $y$  el número de dobles enlaces.

Principales ácidos grasos del aceite de girasol		
Nombre/ nomenclatura	Disposición espacial	Abundancia %
<b>Ácido Linoleico</b> C 18:2		65
<b>Ácido Oleico</b> C 18:1		20
<b>Ácido Palmítico</b> C 16:0		6
<b>Ácido Estearico</b> C 18:0		5

La disposición y el número de los dobles enlaces en la estructura de cada molécula, provoca una diferente disposición espacial de cada molécula. Se trata de moléculas de esqueleto relativamente flexible excepto en los puntos de instauración.

#### 1.4 Objetivos del trabajo

---

Este trabajo fin de carrera se centra en la transesterificación de triglicéridos por el método convencional, empleando como materias primas aceite de girasol refinado y metanol (metanólisis) y se empleará como catalizador homogéneo NaOH.

En el presente trabajo se han realizado diversos estudios para el desarrollo de sistemas y métodos de monitorización en línea y tiempo real de la reacción de síntesis del biodiesel utilizando catalizadores homogéneos, a su vez se han estudiado diversos parámetros de la reacción para observar según nuestro método cuales son los niveles óptimos para conseguir un buen rendimiento.

La metanólisis de triglicéridos es un proceso complejo que se da en un medio heterogéneo (debido a que los reactivos no son miscibles) y cuya composición se complica por la presencia de compuestos intermedios. Por ello es muy difícil su seguimiento en continuo.

# CAPITULO 2

## Procedimiento experimental

## 2. Procedimiento experimental

Este trabajo se ha centrado en la transesterificación de aceite de girasol utilizando como mono alcohol, el metanol en presencia de NaOH como catalizador básico homogéneo. Se han usado como reactivos aceite de girasol refinado de la marca Urzante y metanol de grado HPLC, suministrado por Scharlau. Para el aceite se determinó un índice de acidez de 0,0757 mg KOH/g aceite.

Se han explorado diferentes condiciones de reacción usando como variables de proceso la agitación, la temperatura, la relación metanol/aceite y la cantidad de catalizador, tal como se resume en la Tabla 3.

Tabla 3.- Rangos para las condiciones de reacción ensayadas en este trabajo.

Variable estudiada	Mínimo	Máximo
Velocidad de agitación (rpm)	400	800
Temperatura (°C)	30	60
Relación molar MeOH:oil	6	12
Cantidad de catalizador (% en peso respecto al aceite inicial).	0,05	0,4

Las reacciones de síntesis de biodiésel se han realizado en un reactor discontinuo tipo tanque agitado (RDTA), que se muestra en la fotografía de la Figura 5. Es un reactor cilíndrico de vidrio encamisado de 1,5L de capacidad. La temperatura se ha controlado mediante un baño de silicona con recirculación (PolyScience) y se ha registrado de forma continua con una sonda Pt100 sumergida en el medio de reacción. Se ha trabajado a presión atmosférica en todos los casos.

El montaje del reactor incluye también un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno para realizar las purgas del sistema evitando la presencia de  $O_2$ , humedad y  $CO_2$  que pudieran afectar a la reacción oxidando el aceite o desactivando el catalizador. La mezcla se consigue mediante un agitador mecánico que consta de una turbina de acero inoxidable. La relación entre el diámetro interno del reactor y las dimensiones del agitador mecánico es aproximadamente de 3:2.

El reactor está provisto de un lazo de recirculación para la toma de muestras formado por un tubo de PTFE (teflón), una bomba de diafragma y una válvula de acero inoxidable de tres vías. Como referencia, el caudal proporcionado por la bomba para agua pura a temperatura ambiente es 80 ml/min. El montaje experimental se esquematiza en la Figura 6.

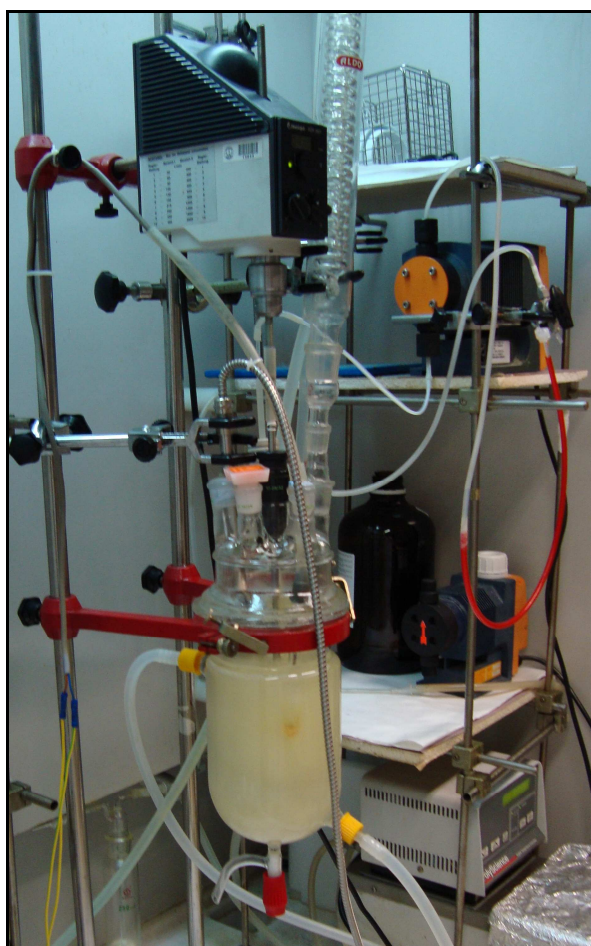


Figura 5.- Fotografía del reactor en funcionamiento

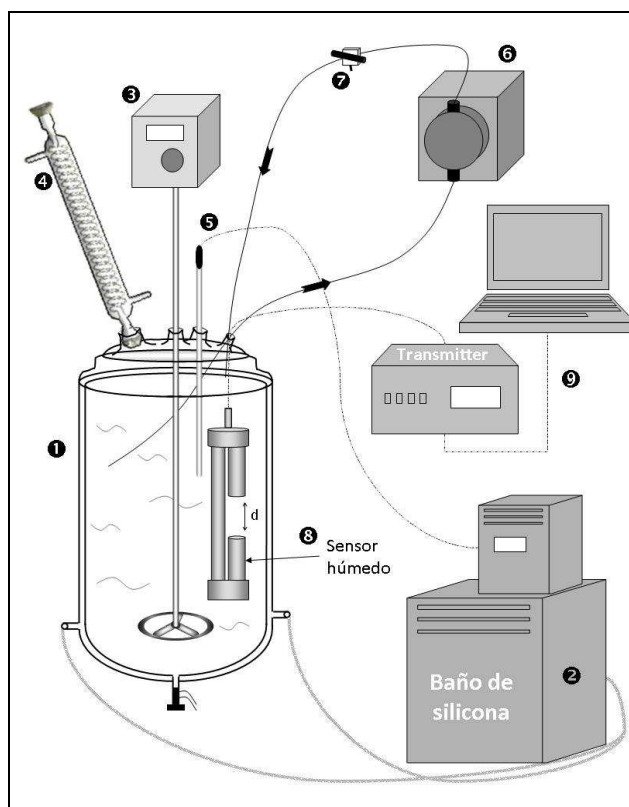


Figura 6.- Esquema del montaje experimental utilizado para llevar a cabo las reacciones de transesterificación. 1: Reactor. 2: Baño de silicona de recirculación. 3: Agitador mecánico. 4: Condensador de reflujo. 5: Termopar. 6: Bomba dosificadora 7: Circuito de toma de muestras en recirculación. 8: Sensor húmedo. 9: Equipo electrónico.

Se ha procurado trabajar con un volumen de reacción constante en torno a 1200 ml. El procedimiento de preparación de la reacción se describe a continuación.

El aceite se carga en el reactor y se calienta a la temperatura de reacción, junto con una parte del metanol correspondiente a cada caso. Por otra parte, las lentejas del hidróxido sódico se muelen rápidamente en un mortero de ágata para después disolverlo en el resto del metanol a temperatura ambiente. La disolución resultante se adiciona sobre la mezcla precalentada para dar comienzo a la reacción.

Una vez que la reacción se ha puesto en marcha, se van tomando muestras a varios intervalos de tiempo. Las muestras para su análisis químico, de aproximadamente 0,5 g, se toman a partir de la válvula de tres vías del circuito de recirculación. En los frascos de toma de muestra se añaden en torno a 0,1 g de disolución de ácido acético glacial (Scharlau, grado HPLC) 0,6 N en tetrahidrofurano (THF, Scharlau, grado HPLC) para neutralizar el catalizador y detener la reacción. Después se disuelven en aproximadamente 10 g de THF para su posterior análisis.

Para realizar el análisis de las muestras se utilizan diferentes equipos que serán descritos a continuación y para observar los resultados de estos análisis se utilizarán una serie de programas informáticos realizados por el personal del equipo de laboratorio mediante los cuales obtenemos los datos de los resultados finales.

## 2.1 Métodos analíticos empleados

---

Para la realización de este trabajo fin de carrera se utilizaron tres métodos diferentes de análisis de las muestras, por una parte se utilizó una técnica cromatográfica, que será descrita en este apartado y que sirvió de herramienta para poder poner a punto las otras dos técnicas utilizadas.

Estas técnicas anteriormente citadas son la medición del índice de refracción y un método de medida de velocidad del sonido mediante ultrasonidos. Ambas técnicas serán descritas en capítulos posteriores.

## 2.2 Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC)

---

La transesterificación es una reacción, compuesta por tres reacciones o procesos reversibles, por lo que no se alcanza una conversión completa y existe presencia de compuestos intermedios. Resulta interesante tanto la cuantificación de triglicéridos y esteres metílicos como del resto de productos intermedios (diglicéridos, monoglicéridos) y finales como el glicerol.

En este trabajo se ha empleado una técnica cromatográfica para hacer el seguimiento de las reacciones de transesterificación. Se utilizaron equipos de cromatografía líquida, por una parte se utilizó un GPC en el cual se realizó la técnica de exclusión por tamaños y el otro equipo es un HPLC el cual se ha utilizado por esta misma técnica, aunque también puede ser utilizado por otras técnicas, modificando el sensor que analiza la muestra (Ejemplo: cambiar el detector de refractometría diferencial por el detector ultravioleta). Los resultados obtenidos han permitido calcular la conversión del aceite así como los rendimientos a los diferentes productos de reacción.

La cromatografía de exclusión de tamaños (SEC, Size Exclusion Chromatography) es una técnica para el análisis de compuestos de diferente peso molecular que se basa en que moléculas de diferente volumen hidrodinámico avanzan a diferente velocidad en una columna compuesta por una fase estacionaria de una porosidad determinada.



La velocidad de migración de un compuesto en la columna depende de su difusión en la fase estacionaria formada por micropartículas porosas y, por consiguiente, de modo indirecto, de su masa molecular. Con SEC es posible el análisis cualitativo de los diferentes compuestos, mediante la identificación de los picos del cromatograma, y también la cuantificación de los mismos.

En el caso que nos ocupa se utiliza una fase móvil de naturaleza orgánica, tetrahidrofurano (THF), por lo que nos podemos referir a la técnica como Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC).



Figura 7.- Fotografía del equipo de cromatografía de exclusión por tamaños.

El equipo de SEC que se ha utilizado en este trabajo está preparado para ser utilizado en dos líneas en paralelo de manera que cada una de ellas tiene los elementos críticos independientes. Este sistema se implantó como medida de prevención para evitar contaminaciones entre la línea que se dedica a la analítica de muestras provenientes de la catálisis homogénea y la que se ha especializado en catálisis heterogénea. Ambas líneas tienen como elementos comunes la bomba (Waters 510 para HPLC), el detector de índice de refracción diferencial y la válvula que dirige el flujo hacia la línea seleccionada.

Por otro lado, cada una de las líneas tiene su propio inyector manual (Rheodyne 7725i) y su sistema de tres columnas SEC colocadas en serie. Las muestras se filtran con filtros de membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  previamente a su inyección.

Como fase móvil se ha empleado THF grado HPLC (Scharlau) con un flujo de 1,0 ml/min. Se ha utilizado una configuración de tres columnas (300 x 7,8 mm) en serie de Styragel® (Waters): una HR 2, una HR 1 y una HR 0,5. Este tipo de columnas están empaquetadas con partículas 5  $\mu\text{m}$  de un polímero (poliestireno-polidivinilbenceno) extremadamente poroso y que proporciona una alta resolución. El rango de peso molecular efectivo (referido a pS) que cubre cada una de las columnas decrece respectivamente, siendo de 500 a 20000 para la HR 2, de 100 a 5000 para la HR 1 y de 0 a 1000 para la HR 0,5. Dichas columnas están protegidas con una precolumna Styragel® 30 x 4,6 mm (Waters). El volumen de inyección de muestra es de 20  $\mu\text{l}$  a temperatura ambiente.

El análisis completo dura 33 minutos. Debe tenerse en cuenta que tras este periodo de tiempo el instrumento cromatográfico está listo para empezar un nuevo análisis sin que ni la temperatura de la columna ni el flujo hayan cambiado.

El detector que se ha empleado para la cuantificación es de tipo refractometría diferencial, que se fundamenta en las diferencias de comportamiento frente a la luz de la fase móvil y el eluyente a la salida de la columna. El equipo hace pasar un haz luminoso a través de una célula con dos compartimientos, cada uno de los cuales contiene uno de los líquidos a comparar.

La diferencia de los índices de refracción entre los dos líquidos se traduce por un desplazamiento angular del haz refractado, que da lugar a la señal (Ver Figura 8).

*célula refractométrica ( $n_1 > n_2$ )*

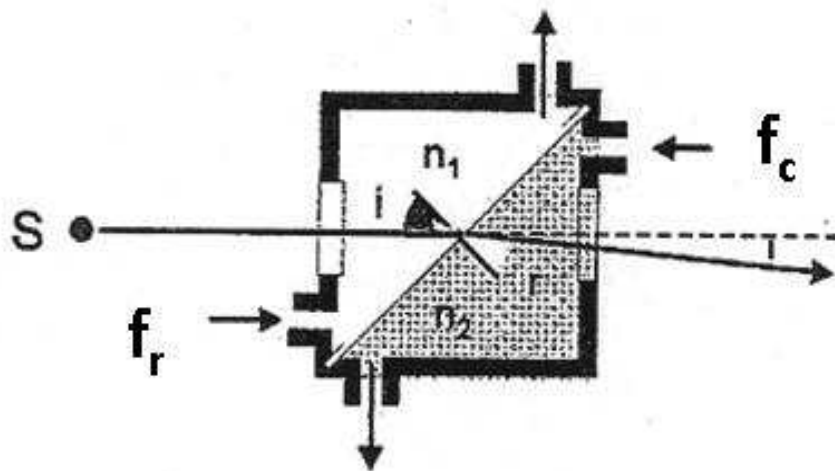


Figura 8.-Esquema de funcionamiento del detector de refractometría diferencial del SEC. La fase móvil procedente de la columna es  $f_c$  y la de referencia es  $f_r$ .

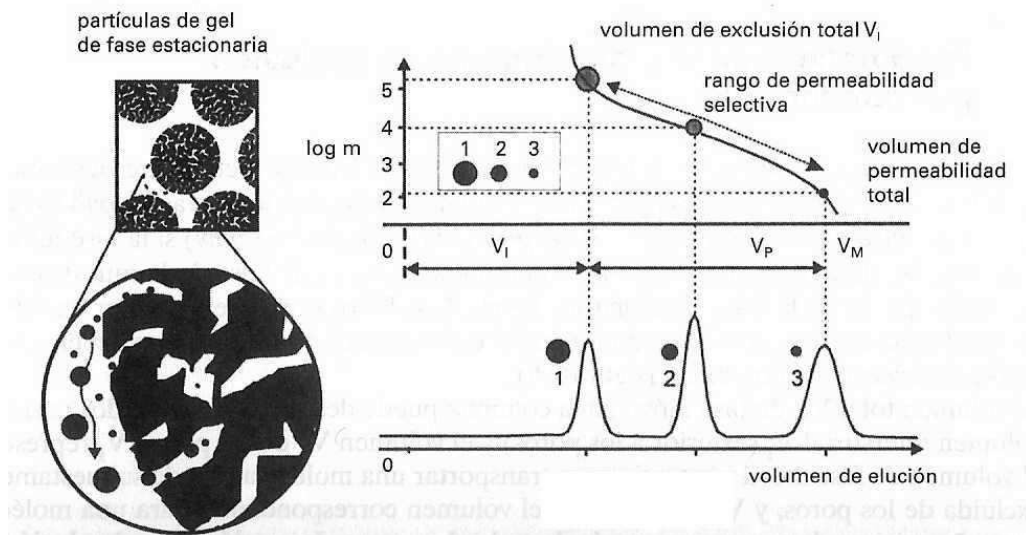


Figura 9. -Representación del mecanismo de funcionamiento de la fase estacionaria en cromatografía de exclusión por tamaños.

El SEC es el método que se usa predominantemente en la separación y caracterización de sustancias de alto peso molecular, aunque la separación de los numerosos compuestos incluidos en cada categoría lipídica no es posible con este método. Se usan columnas empaquetadas con poros y tamaños controlados cuyo grado de retención depende del tamaño y la forma de la molécula sólida solvatada en la fase móvil, que se relaciona con el tamaño y la geometría de los poros. Las moléculas pequeñas traspasan los poros pequeños, las moléculas de tamaño intermedio traspasan sólo parte de los poros y se ven excluidos de otros y las moléculas grandes son excluidas totalmente. Como resultado las moléculas eluyen en orden decreciente a su tamaño hidrodinámico (relacionado con su peso molecular). Dado que las columnas no poseen una distribución de tamaño de poro homogénea, no son capaces de separar especies moleculares con parecido peso molecular, las cuales eluyen con parecidos tiempos de retención, y se detectan como un único pico.

Para la identificación de los picos de los componentes de las muestras y su calibración se han usado los siguientes estándares lipídicos de la Tabla 4.

Tabla 4. - Estándares empleados en la calibración de SEC.

Comp.	Estándar	$t_R$ (min)
TG	Aceite de girasol	19,7'
DG	1,3-Dilinoleína (Larodan Fine Chemicals)	20,4'
MG	Monooleína (Larodan Fine Chemicals)	21,7'
ME	Metil oleato y metil linoleato (Larodan Fine Chemicals)	23,1'
GL	99,5+%, Sigma-aldrich	24,8'
MeOH	grado HPLC (Scharlau)	28,2'

Los estándares disueltos en THF de grado HPLC se prepararon en un rango de concentración tal como se encuentran en las reacciones de transesterificación, y así se obtuvieron las curvas de calibración para cada sustancia (metanol y glicerol libre) o grupo de sustancias (triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y ésteres metílicos de ácidos grasos).

En la Figura 10, se representan los cromatogramas obtenidos en SEC cuando se analiza una muestra típica de la reacción de transesterificación y su réplica. Como se puede observar, la técnica es perfectamente reproducible.

Se obtiene un pico cromatográfico para cada clase de compuestos: triglicéridos (aceite de girasol), diglicéridos, monoglicéridos y metil ésteres (biodiésel). El glicerol y el metanol también pueden ser analizados. En el cromatograma de SEC los ésteres metílicos aparecen juntos bajo un único pico, y sólo en algunas muestras muy diluidas se dibujan picos individuales.

El metanol se detecta como un pico negativo debido a que su índice de refracción es menor que el de la fase móvil (THF) al contrario que el resto de compuestos de la reacción; sin embargo, esto no constituye un problema a la hora de cuantificar su concentración en las muestras. El pequeño pico negativo que precede al del metanol corresponde al agua que resulta de la reacción de los catalizadores básicos con el metanol o los ácidos grasos libres.

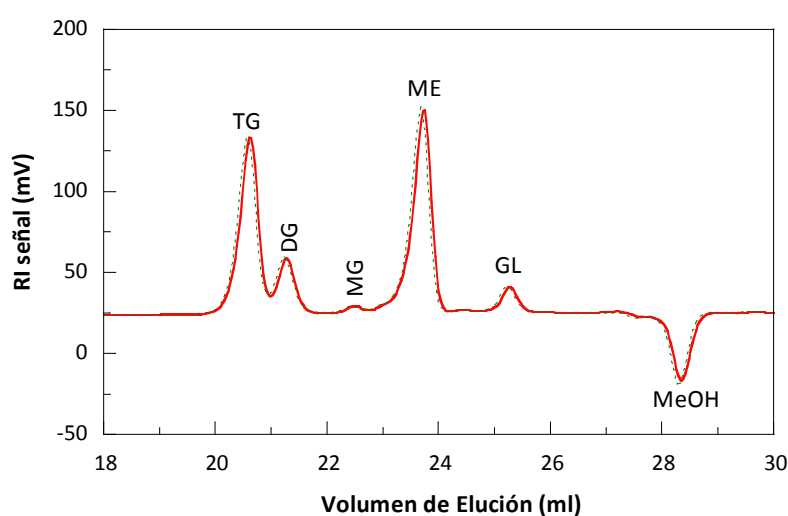


Figura 10. -Cromatograma representativo de SEC, de una muestra típica de reacción de transesterificación; la línea punteada muestra una réplica del análisis.

Con esta técnica se puede hacer el seguimiento de la reacción de transesterificación de triglicéridos, tal como se muestra en la Figura 11 donde los cromatogramas han sido normalizados de manera que el área bajo la curva representa la misma cantidad de muestra.

Cabe destacar la disminución del pico correspondiente a los triglicéridos, ya que se van consumiendo durante la reacción. Por el contrario los picos correspondientes a los ésteres metílicos y el glicerol, que son los productos finales de la metanolisis, aumentan. El comportamiento de diglicéridos y monoglicéridos sigue el patrón de los compuestos intermedios en reacciones sucesivas, con un máximo en determinado momento. La disminución del pico del metanol es menos obvia, ya que la reacción se está llevando a cabo con un exceso de este reactivo. El glicerol y el éster van aumentando a medida que los triglicéridos van disminuyendo, ya que son el producto final de la reacción.

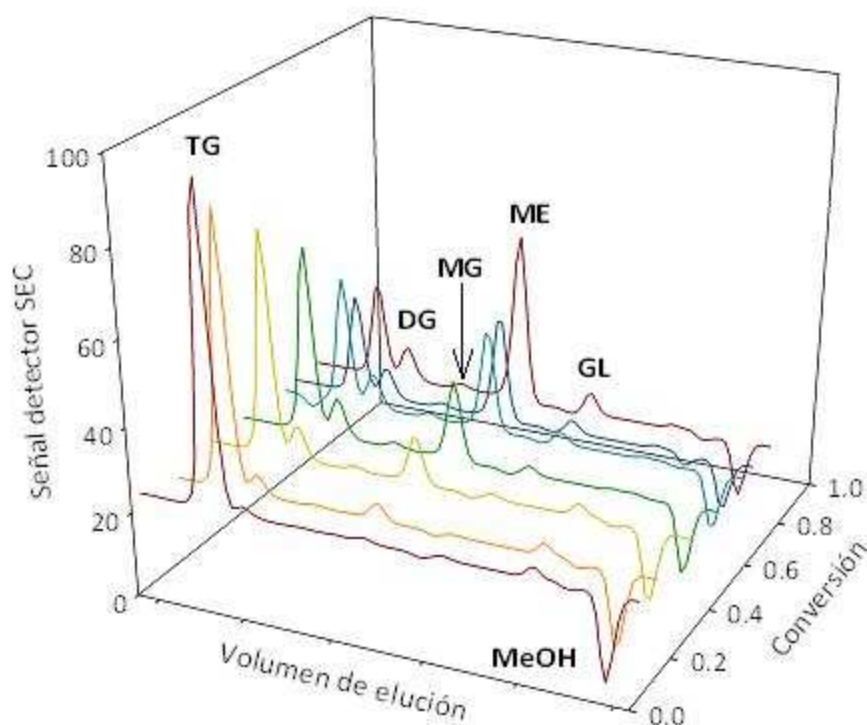


Figura 11.- Cromatogramas de seguimiento de una reacción de transesterificación de aceite de girasol a 20°C con una relación MeOH-aceite de 6:1 catalizada con un 0,2% de NaOH respecto al peso de aceite inicial.

Con la información obtenida en SEC se puede calcular la conversión,  $X_{\text{aceite}}$ , asumiendo que el aceite de girasol está formado exclusivamente por triglicéridos, ya que los cromatogramas de aceite en el SEC muestran un solo pico correspondiente a los triglicéridos:

$$X_{\text{aceite}} = \frac{N_{\text{TG}_0} - N_{\text{TG}}}{N_{\text{TG}_0}} \quad (1)$$

donde  $N_{\text{TG}_0}$  y  $N_{\text{TG}}$  son los moles de aceite cargados inicialmente en el reactor y los que quedan en el instante  $t$ , respectivamente.

La Figura 12 muestra a modo de ejemplo, la evolución de la conversión frente al tiempo para contenidos de catalizador variable (0,05-0,5%). Se observa que un aumento de catalizador conlleva un aumento de la velocidad de reacción. Esto es debido a que los catalizadores aumentan la velocidad del proceso y reduce el tiempo de reacción.



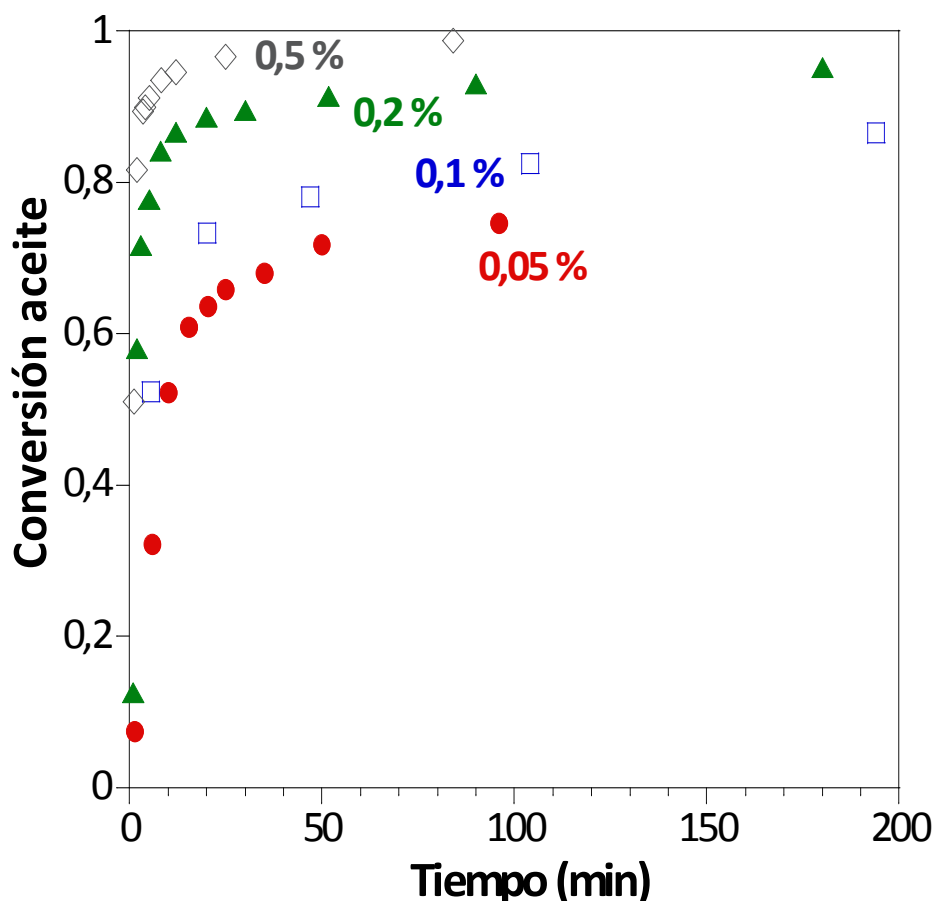


Figura 12.- Evolución de la conversión para reacciones 6:1 a 50°C en función de NaOH( % en peso).

A mitad del proceso de experimentación sufrimos un percance por el cual tuvimos que sustituir este equipo de Waters por otro de Agilent. Se ha utilizado un equipo LC Agilent 1100 (Figura 13) que se compone de: Bomba cuaternaria (modelo G1311A ), Desgasificador (modelo G1379A), Inyector automático (ALS G1313A), Horno termostatzado (modelo TCC G1316A), y un Detector de índice de refracción (RID G1362A). Se ha utilizado el software Agilent ChemStation para la adquisición de los datos y su posterior análisis.



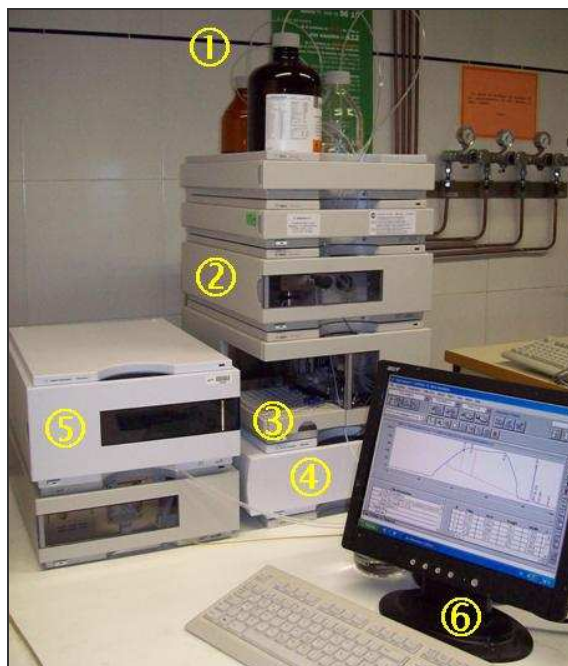


Figura 13.- Equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC): frascos con los disolventes para la fase móvil (1), bomba cuaternaria con desgasificador (2), inyector automático de muestras (3), horno que contiene las columnas (4), detector RID (5), ordenador que maneja el equipo, con el software Agilent ChemStation (6)

En este equipo, nos encontramos en el número 1 con el soporte para los frascos de la fase móvil, en nuestro caso, se utilizará únicamente tetrahidrofurano (THF), se mantendrá en continua retroalimentación para que las columnas no se sequen y se dañen, en el momento que se vaya a realizar un análisis, se dispondrá de un colector de residuos, para que no se contamine el disolvente de la fase móvil.

El tetrahidrofurano es captado por la bomba cuaternaria desgasificadora que es la encargada de enviarlo a través de las columnas. Las muestras se colocan en la parrilla del inyector automático de muestras en unos viales específicos de la marca Agilent, y con el programa ChemStation se dispone el orden en el que van a ser inyectadas las muestras y a su vez cual va a ser el volumen inyectado, 20  $\mu$ l.

Las muestras van siendo inyectadas por el brazo automático y se van cabalgando de dos muestras en dos muestras. Esto se realiza para acortar el periodo de análisis y conseguir una eficacia mayor en el análisis de muestras.

Antes de realizar la inyección de las muestras, así como entre cada seis muestras y al final del proceso, se van realizando lavados de la aguja de inyección, mediante 15 inyecciones de THF de 100  $\mu$ l y 5 inyecciones de EtOH (Etanol) de 100  $\mu$ l. Esto se realiza, porque conforme se van analizando las muestras, se va produciendo una contaminación de glicerol en los cromatogramas que es eliminado con estos lavados. Una vez que las muestras son inyectadas recorren las tres columnas (300 x 7,8 mm) en serie de Styragel® (Waters): una HR 2, una HR 1 y una HR 0,5. Este tipo de columnas están empaquetadas con partículas 5  $\mu$ m de un polímero (poliestireno-polidivinilbenceno) extremadamente poroso y que proporciona una alta resolución. El rango de peso molecular efectivo (referido a pS) que cubre cada una de las columnas decrece respectivamente, siendo de 500 a 20000 para la HR 2, de 100 a 5000 para la HR 1 y de 0 a 1000 para la HR 0,5. Dichas columnas están protegidas con una precolumna Styragel® 30 x 4,6 mm (Waters). En este caso las columnas se encuentran situadas en el exterior del equipo a temperatura ambiente, lo que difiere del caso del anterior equipo en el cual las columnas se encontraban dentro de un horno a una temperatura superior. Se ha comprobado sin embargo que esta diferencia no afecta en los resultados del análisis.



Figura 14. -Detector de índice de refracción utilizado en el GPC

En este caso vamos a utilizar el detector de índice de refracción (Figura 14) para analizar las muestras, la muestra pasa por las columnas y se van separando según el tamaño de los diferentes compuestos, como resultado del análisis de refractometría de los diferentes compuestos van apareciendo en la pantalla del ordenador diferentes cromatogramas (como los mostrados en la figura 10), en los que van apareciendo los triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, metilesteres, glicerina y metanol respectivamente como en el caso del GPC.

Debido a que la inyección de las diferentes muestras es automática como se ha mencionado antes, se revisó el programa informático para conseguir cabalgar dos muestras y obtener cada 30 minutos los cromatogramas de dos muestras diferentes en un mismo archivo. Debido a que nos encontrábamos con dos cromatogramas se tomaron los tiempos de cada uno de los picos de cada molécula, tomando como referencia el pico de los triglicéridos. En la tabla 5 se muestra el resultado.

Tabla 5.-Tiempos de aparición de las diferentes moléculas respecto a los triglicéridos

Compuesto	Tiempos de retención	
	Cromatograma 1	Cromatograma 2
Triglicéridos	T=0	T=0
Diglicéridos	0,85	0,9
Monoglicéridos	2,25	2,2
Metilester	3,65	3,5
glicerol	5,55	5,7
Metanol	8,75	8,9

Como se puede observar en la tabla 5, los tiempos de aparición de una misma molécula en ambos cromatogramas, con respecto a los triglicéridos, son casi coincidentes. Se puede afirmar que el proceso de cabalgamiento no produce ninguna modificación en la técnica y mediante este análisis podemos normalizar estos tiempos. Así se podrán diferenciar rápidamente los picos de cada una de las moléculas solamente con el tiempo.

### 2.3 Comprobación calibrado de la técnica de exclusión por tamaños (SEC)

Al llegar al laboratorio el equipo ya se encontraba calibrado anteriormente por lo que yo solamente tuve que realizar una comprobación, para observar si el uso continuado del equipo provocaba un descalibrado que afectará a los resultados.

Para realizar esta comprobación tenía que tener en cuenta el rango de concentraciones en el que se inyectan las muestras. Se suelen diluir 0,5 gr. de muestra con 10 gr. de THF. Así, tras una disolución las concentraciones normales son, triglicérido (0,1-4 % en masa), diglicéridos (0,04-0,6%), monoglicéridos (0,01-0,2%), Ester (0,06-4%), Glicerol (0,004-0,3%) y MeOH (0,4-1,5%).

Para la comprobación del calibrado se prepararon 4 muestras. Para la realización de estas cuatro muestras se utilizó aceite de girasol de la marca Urzante, metanol de grado HPLC suministrado por Scharlau, Tetrahidrofurano (THF) y glicerina. La glicerina utilizada provenía de unos estándares comprados anteriormente. Estos estándares deben ser guardados en el frigorífico para que se mantengan utilizables.

Tabla 6.-Composición de las muestras utilizadas para la comprobación del calibrado

Muestra	MASA (g)			
	Aceite	GL	MeOH	THF
1 (%)	0,051	0,08	0,136	21,74
2(%)	0,28	0,081	0,136	12,93
3(%)	0,037	0,086	0,06	20,047
1bis(%)	0,051	0,08	0,136	21,74

Una vez preparadas las muestras se inyectan en el GPC, para que nos de cómo resultado sus correspondientes cromatogramas y se puedan analizar los resultados. Una vez obtenidas las diferentes áreas de cada una de las moléculas, se compararan con las de un calibrado o comprobación anterior, para observar el nivel de error adquirido con respecto a la comprobación anterior.

Para calcular este error se realiza una regla de tres, se puede saber el error obtenido, ya que, la concentración en mg/ml que utilizamos para realizar la muestra tiene que ser igual al área que nos da como resultado del análisis del cromatograma del GPC entre la constante obtenida del análisis anterior. Así se obtiene la variación en porcentaje que ha sufrido cada uno de los componentes, respecto a su control anterior.

Una vez analizados los errores, para ver las posibles desviaciones del calibrado, observamos que esos errores son menores de un 2%, por lo que asumimos que el el calibrado responde bien a las muestras y por consiguiente no es necesario realizar un nuevo calibrado.

## 2.4 Calibrado GPC

---

Durante la realización de este trabajo fin de carrera, hubo un problema con el GPC que utilizaba la cromatografía por exclusión de tamaños como medio para analizar las diferentes muestras de las reacciones. Debido a un incidente eléctrico, el detector del equipo se estropeo y hubo que buscar soluciones.

Se utilizó el HPLC, al que se incorporaron las columnas de exclusión, para poder realizar el mismo análisis en este equipo. Este equipo poseía además la ventaja de no necesitar estar presente para realizar la inyección de las muestras. Una vez que se instalaron las tres columnas, se hacía necesario un calibrado del equipo, para que el detector RID (refractometría diferencial), funcionase correctamente.

Para la realización de este calibrado también se tuvo en cuenta las concentraciones comunes de cada compuesto tras su dilución en THF, como en la comprobación anterior. Estas concentraciones han sido mencionadas en la página 30.

En un primer lugar se realizó un calibrado de los dos principales componentes de la reacción de transesterificación, como son el aceite y el metanol todos ellos disueltos en THF como si se tratara de una muestra normal, para que las concentraciones fuesen las deseadas. Para la elaboración de las muestras se utilizaron los productos que solemos utilizar en las reacciones, aceite de girasol Urtzane y metanol de grado GPC, suministrado por Scharlau.

Se realizaron 5 muestras que fueron inyectadas en el GPC, para proceder a su análisis. De los respectivos cromatogramas obtuvimos las áreas de cada producto y mediante unos cálculos en Excel, se obtuvieron las rectas de calibrado.

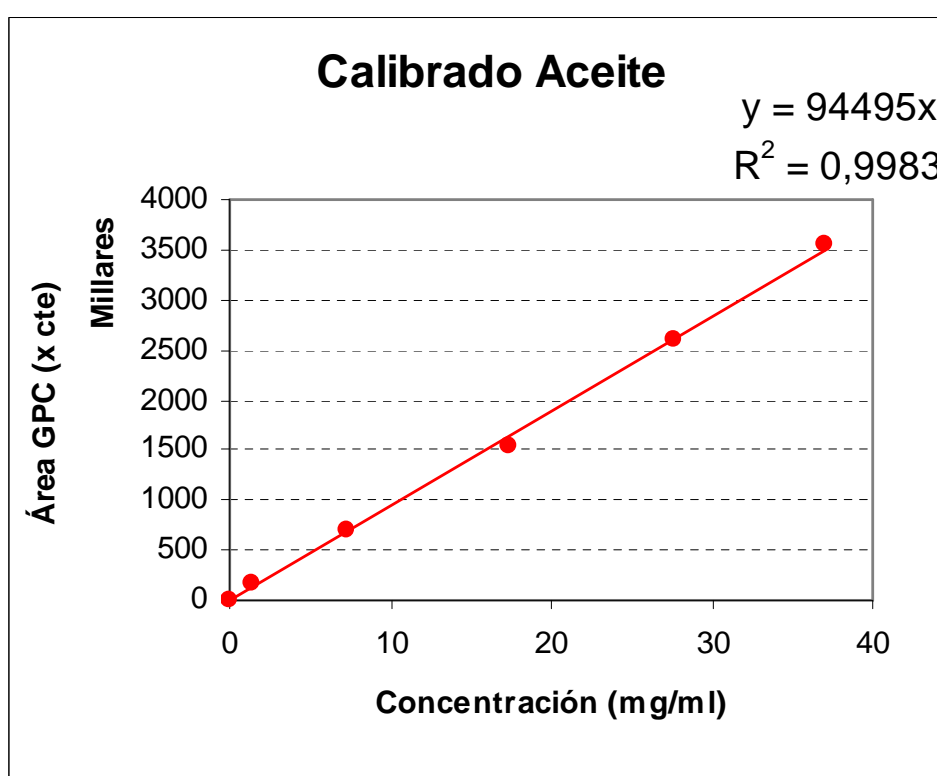


Figura 15,- Recta de calibrado del aceite.

El calibrado de aceite es correcto, se ha comprobado con muestras analizadas con IR.

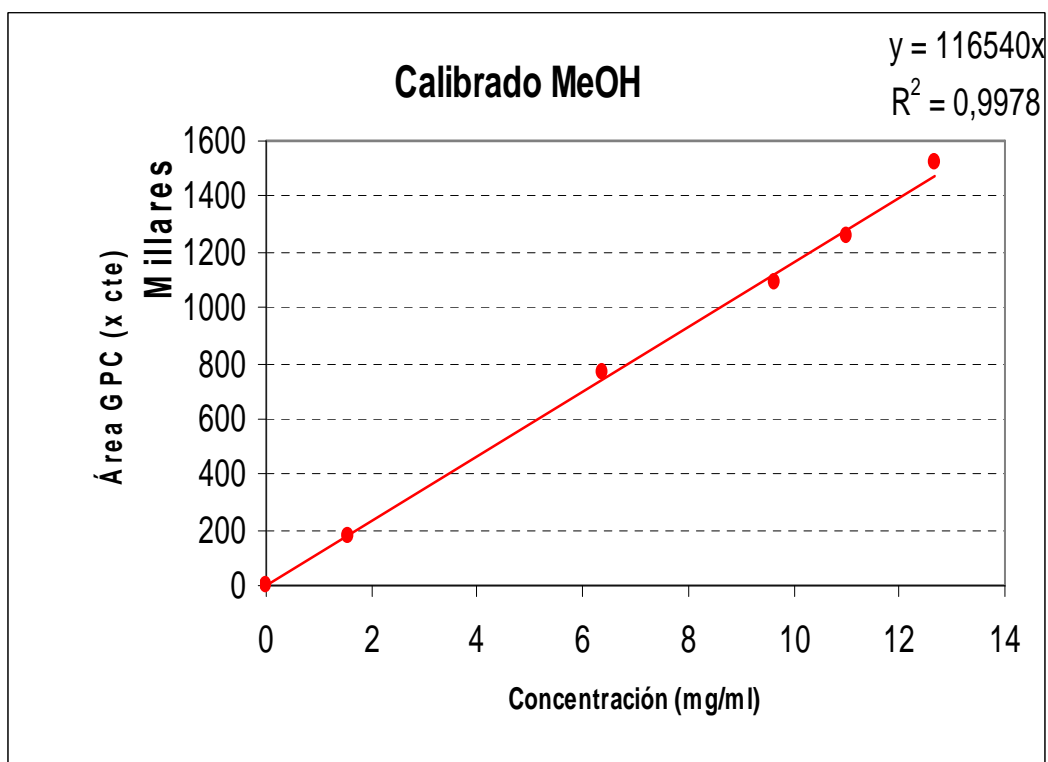


Figura 16,- calibrado del metanol.

A continuación se realizó el calibrado del biodiesel, con un biodiesel obtenido de una reacción de transesterificación realizada anteriormente en el laboratorio.

Este biodiesel, sufrió un proceso de lavado continuado hasta conseguir la pureza necesaria, para ello se le añadía agua destilada-desionizada, hasta completar un tercio del volumen y se deja decantar durante 24 horas y cuando se observa que están separadas ambas fases, el biodiesel limpio queda encima y el agua con los jabones disueltos se puede sacar por una válvula en el fondo del recipiente. Se pueden realizar entre 2 o 3 lavados para eliminar todos los jabones. A la hora de aceptar que el biodiesel es puro, debemos medir el pH y tendrá que rondar el pH neutro (7).

Las muestras sufrieron el mismo proceso que el mencionado anteriormente, hasta obtener la recta de calibrado.

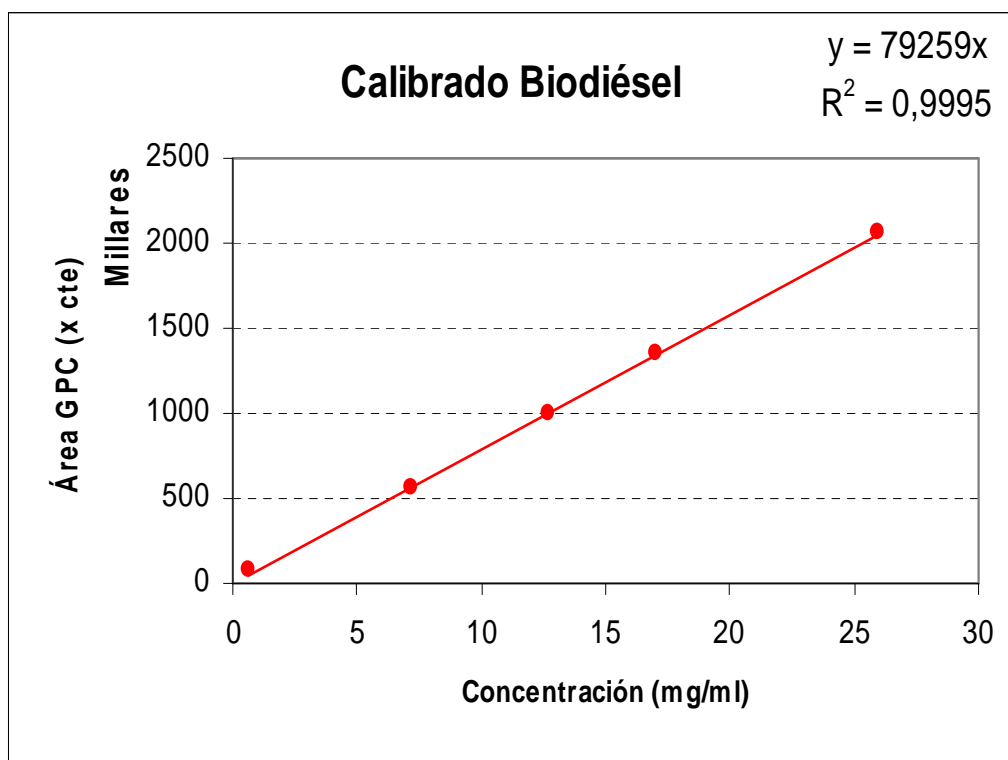


Figura 17.- recta calibrado biodiesel.

Por último se va a realizar un calibrado de los compuestos secundarios e intermedios de la reacción, se realizarán 5 o 6 muestras de cada uno de los componentes como en los calibrados anteriores. En este caso se utilizarán estándares de monoglicéridos, diglicéridos y glicerina.

Para la realización de las muestras debemos acudir a un peso de precisión, ya que las cantidades necesarias para la realización de las muestras son muy pequeñas. Al tomar los viales de estándares, se observa que es una sustancia líquida, y al sacarlo del vial, se observa que se solidifica, ya que se evapora el cloroformo (diglicéridos). Los estándares se vuelven a guardar en el frigorífico las muestras se pasan por los ultrasonidos para mejorar la disolución.



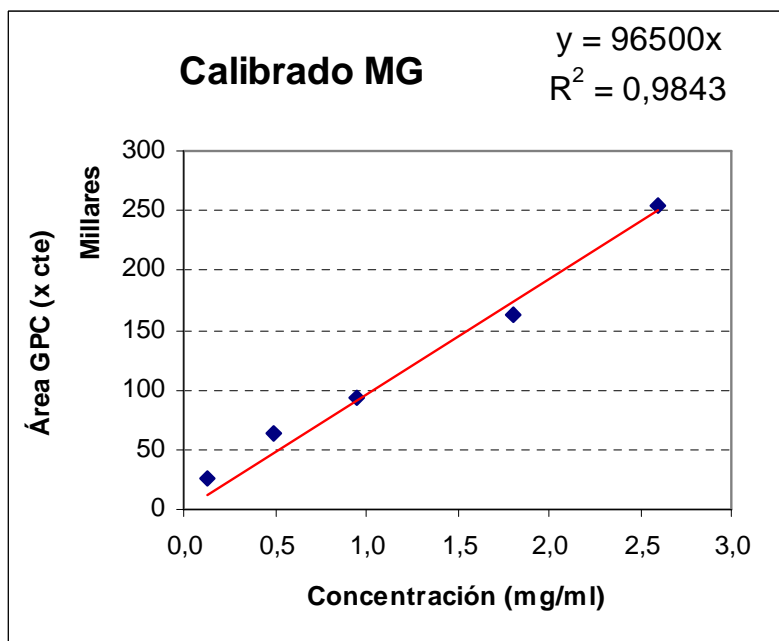


Figura 18.- Recta calibrado monoglicéridos

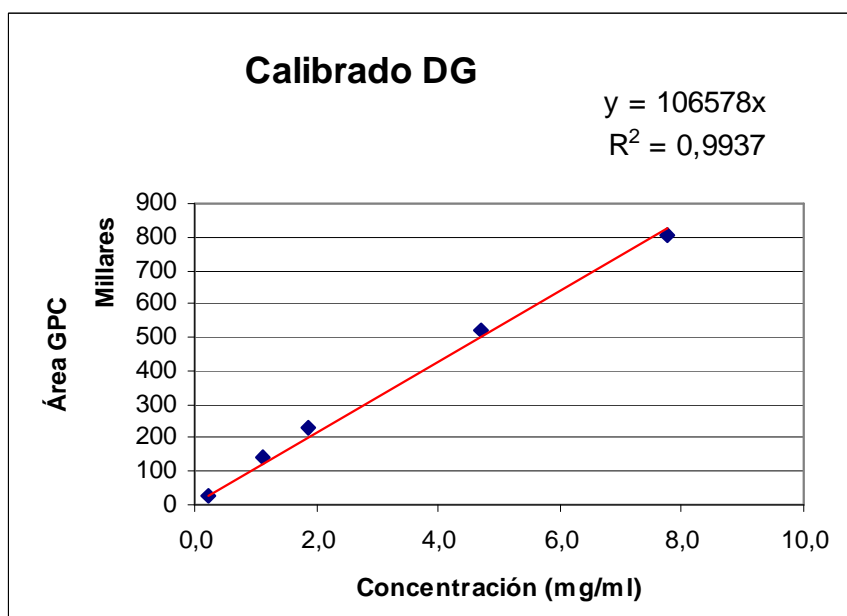


Tabla 19.- Recta calibrado diglicéridos.

Los cromatogramas de GPC, de diglicéridos se repitieron, ya que los primeros estaban “sucios”. Al tomar las áreas, se apreciaba el pico del cloroformo detrás del pico que nos interesaba.

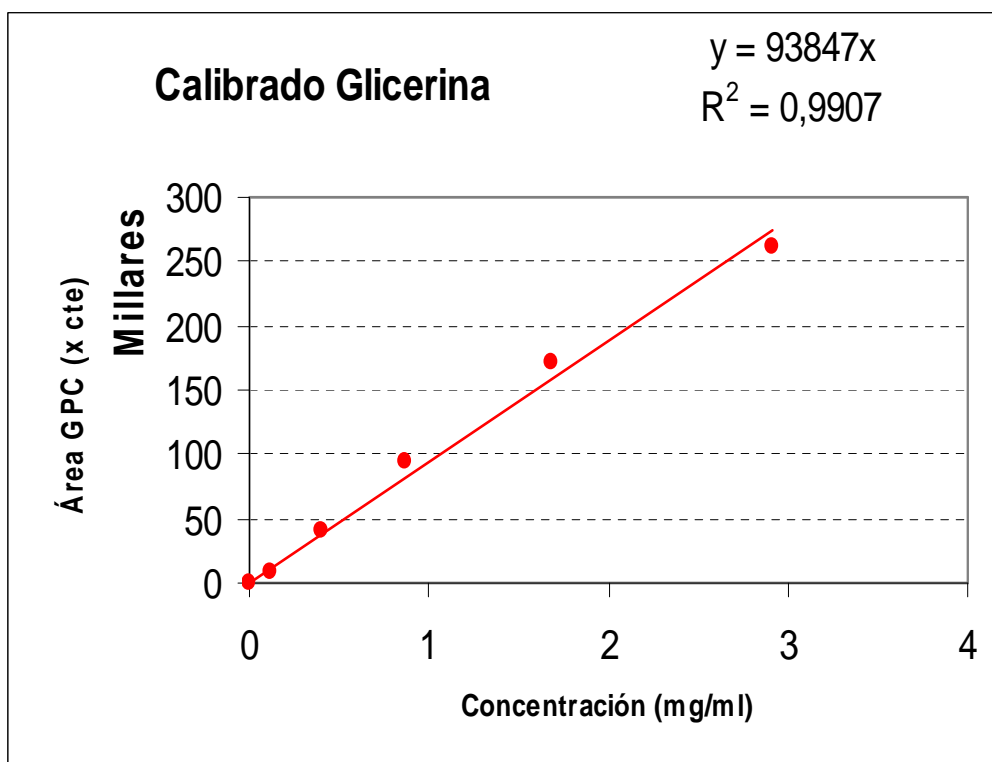


Figura 20.- Recta de calibrado de la glicerina.

En el caso de la glicerina, aunque se realice un calibrado, debemos de tener en cuenta que es más exacto, utilizar los picos de los demás glicéridos para calcular la cantidad de glicerina. Para ello, en nuestro programa de análisis se realiza una pequeña cuenta por la que la glicerina es igual a:

$$\text{Glicerina} = \text{TG iniciales} - \text{TG muestra} - \text{DG muestra} - \text{MG muestra}$$

A continuación se van a mostrar los resultados conjuntamente del calibrado del GPC, del 25/11/2009.

Tabla 7.-Resultado final del calibrado del equipo de exclusión por tamaños

Comp.	Cte. Calibrado		rango lineal aplicable	
	Antiguo (Calibrado 57)	Actual (Calibrado 58) * 10 <sup>5</sup>	mín	máx
TG	0,8321	0,945	0,1510	0,4100
DG	0,8249	1,067	0,0250	0,8700
MG	0,8528	0,958	0,015	0,3000
ME	0,6474	0,796	0,07	2,8
GL	0,7545	0,938	0,013	0,3
MeOH	1,029	1,165	0,17	1,4

Como se puede apreciar, las constantes de calibrado del calibrado 57, correspondiente al equipo antiguo GPC, son ampliamente inferiores a las constantes de calibrado del nuevo equipo, un HPLC, pero que trabajará también con la técnica SEC. Esto es debido a que en el caso del equipo de cromatografía líquida de alta resolución, se tiene una mayor sensibilidad a los compuestos obteniendo áreas mucho más grandes que en el caso del antiguo equipo, ya que está acostumbrado a trabajar con muestras con concentraciones mucho más pequeñas.

Tabla 8.- Constantes finales con las que se va a trabajar.

Comp.	Calibrado 58	
	Constante calibrado	R <sup>2</sup>
TG	0,945	0,9983
DG	1,067	0,9937
MG	0,958	0,9908
ME	0,796	0,9995
GL	0,938	0,9907
MeOH	1,165	0,9978

En la tabla 8, se presentan las constantes finales y su nivel de aceptación, como podemos observar, todas las constantes tienen una R<sup>2</sup> superior a 0,99 lo cual nos indica que son fiables.

# CAPITULO 3

## Monitorización por

## Índice de refracción

### 3. Monitorización por índice de refracción ( $n_D$ )

En este capítulo se va a presentar la técnica de índice de refracción. Se pretende, mediante la utilización de los datos obtenidos por los análisis de cromatografía de exclusión y los análisis de índices de refracción, mejorar esta técnica, para poder obtener la conversión de la reacción de transesterificación directamente del dato de la medida de índice de refracción, mediante una simple ecuación.

#### 3.1 Técnica de índice de refracción

El índice de refracción es una propiedad óptica característica de las sustancias. Su medida se ha convertido en una herramienta ampliamente utilizada en diferentes aplicaciones dentro la industria del petróleo, aceites y grasas, pinturas, farmacéutica, alimentaria, cosmética, química y azucarera. El índice de refracción de un líquido ( $n_D$ ) se define como el cociente entre la velocidad  $c$  de la luz en el vacío y la velocidad  $v$  de la luz en el medio ( $n_D=c/v$ ).

Cuando un haz de luz que se propaga por un medio ingresa a otro distinto, una parte del haz se refleja mientras que la otra sufre una refracción, que consiste en el cambio de dirección del haz. Para esto se utiliza el llamado índice de refracción del material, que nos servirá para calcular la diferencia entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción del haz (antes y después de ingresar al nuevo material), a esta ley se le denomina ley de Snell. (Representada en la figura 21)

Ley de refracción (Ley de Snell)

$$n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2$$

$\theta_1$  es el ángulo entre el haz incidente y la normal (perpendicular) a la superficie

$\theta_2$  es el ángulo entre el haz refractado y la normal a la superficie



Figura 21.- Representación de la Ley de Snell

En general, para todos los materiales la velocidad de la luz que los atraviesa es menor que la velocidad de la luz en el vacío, por lo que sus índices de refracción son superiores o iguales a la unidad. La luz tiene una velocidad dada por el producto entre la longitud de onda y su frecuencia, por lo cual un medio tendrá diferentes índices de refracción para las diferentes longitudes de onda de la luz que lo atraviesa. Este fenómeno se conoce como dispersión de los índices de refracción.

A continuación se presentan diferentes índices de refracción de diferentes sustancias. Tabla 9.

Tabla 9.- Valores de índice de refracción de algunas sustancias.

Disolvente	$n_D$	Disolvente	$n_D$
Fluoroalcanos	1,25	Ac. Acético	1,372
Metanol	1,329	Metiletilcetona	1,381
Agua	1,33	Tetrahidrofurano (THF)	1,408
Etil ester	1,353	Etilen Glicol	1,427
Etanol	1,361	Tolueno	1,496

### 3.2 Tipos de refractómetros

Los aparatos utilizados para medir el índice de refracción se denominan refractómetros. Existen una amplia gama de refractómetros en el mercado actual, se pueden clasificar de acuerdo a su diseño óptico y aplicación, se pueden dividir en refractómetros de ángulo límite (Abbé e inmersión) y de desplazamiento de imagen:

- # Refractómetros Tipo ABBE;
- # Refractómetros por inmersión;
- # Refractómetros de desplazamiento de imagen.

#### Refractómetros de ángulo límite

En estos aparatos se observa el campo del ocular dividido en una zona oscura y otra clara. La separación entre ambas corresponde al rayo límite. El rayo límite se puede visualizar en el esquema siguiente (Figura.-22). La luz pasa a través de una capa delgada de muestra (0,1 mm) y entra en el prisma de difracción P2. El prisma P1 es de difusión de manera que muestra una superficie rugosa y actúa como fuente de un número infinito de rayos que entran en la muestra en todas direcciones. La radiación que únicamente roza la superficie del prisma P2 penetra en él formando un ángulo  $\theta_c$  llamado ángulo límite o crítico y su valor depende de la longitud de onda y de los índices de refracción de la muestra y del prisma. Ningún rayo puede formar un ángulo superior al límite ya que la fuente de tales rayos no penetra en el prisma y todos los demás rayos que penetran en el prisma se refractan según ángulos menores (a la derecha), que el ángulo límite, e iluminarán la parte derecha del ocular. La zona de la izquierda permanece oscura ya que no se refractan rayos a ángulos superiores al límite. La medida de este ángulo permite medir el índice de refracción de la muestra. En un aparato de Abbé, lo que se mide es  $\delta$  que es el complementario de  $\theta_c$ , y es el ángulo con el que emergen los rayos del prisma P2. La mayoría de los refractómetros utilizan este principio y los más importantes son los de Abbé, Pulfrich y los de inmersión.

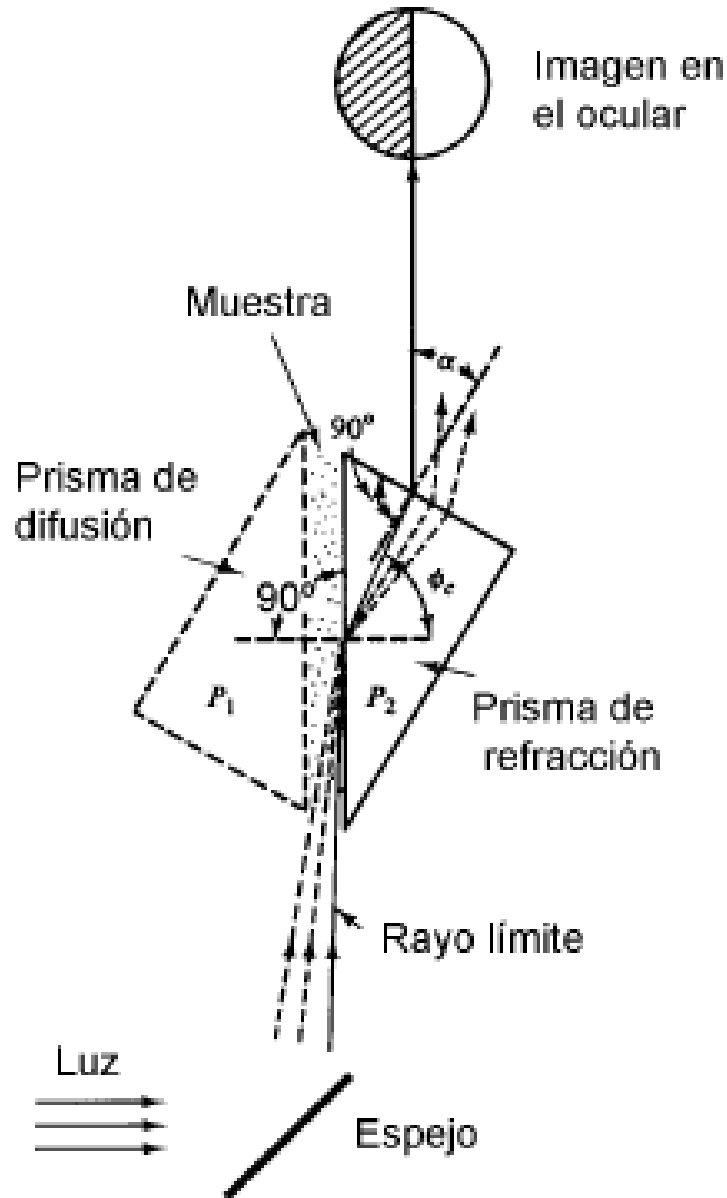


Figura 22.- Esquema que explica la técnica de refractometría por rayo límite.

- Refractómetro de Abbé

Aparece un esquema que muestra dos prismas articulados entre los cuales se coloca la muestra. Por el centro de los prismas pasa un eje que permite mover el prisma de refracción P2 y así medir  $n$  en una escala graduada que es proyectada en el ocular y que se gradúa en unidades de  $n_D$  hasta 0,001. El amplificador permite determinar la siguiente cifra, 0,0001. (Figura 24).



Se miden índices entre 1,3 y 1,7. Los denominados compensadores están formados por unos prismas (prismas de Amici), y permiten utilizar luz blanca como fuente. Estos prismas de vidrio permiten dispersar todas las longitudes de onda excepto el color amarillo en los alrededores de la línea D del sodio, que es la única que atraviesa el prisma. Es decir, actúa como un monocromador, pero la resolución no es perfecta.



Figura 23. -Refractómetro tipo Abbé

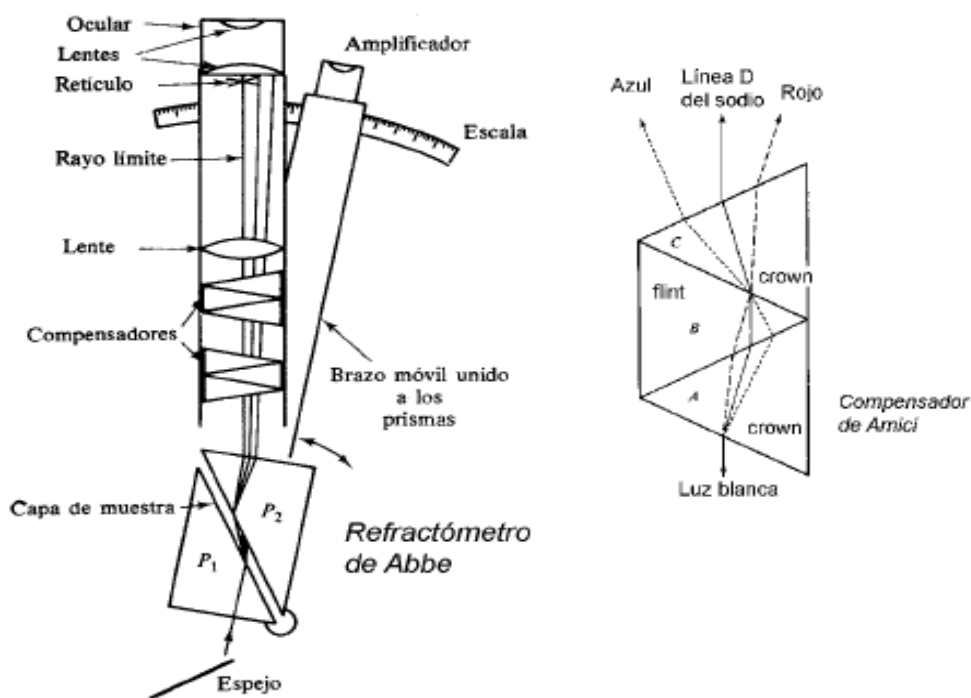


Figura 24.- Esquema de la técnica de refractometría que utilizan los refractómetros Abbe.

- Refractómetro de inmersión

Es el más simple de todos. Requiere sólo 10-15 ml de muestra. En prisma simple va montado en un telescopio que contiene el compensador y el ocular. La escala se sitúa debajo del ocular dentro del tubo. La superficie inferior del prisma se sumerge en un pequeño vaso que contiene a la muestra, con un espejo debajo para reflejar la luz hacia arriba a través del líquido.

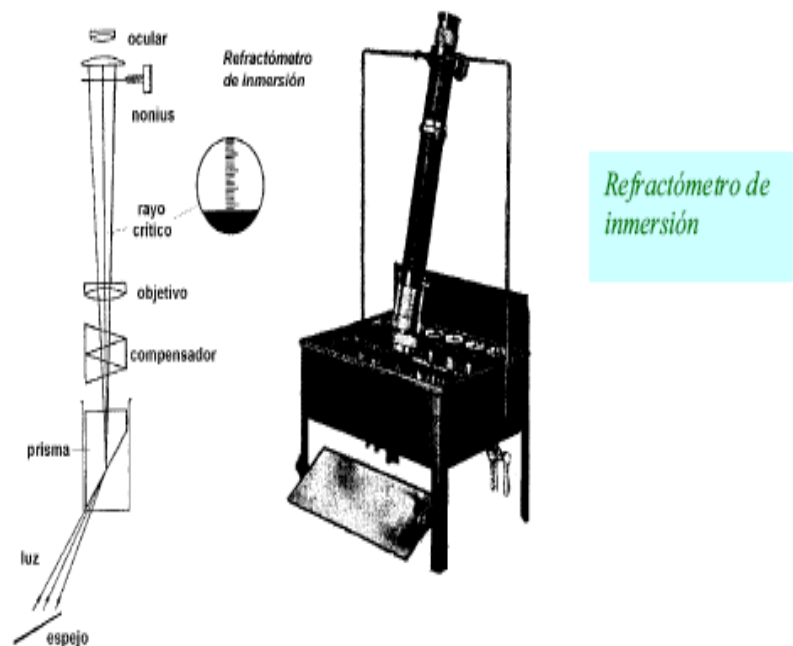


Figura 25.- Refractómetro de inmersión.

- Refractómetros de desplazamiento de imagen

En estos aparatos se mide el desplazamiento del rayo refractado en relación al rayo incidente, en vez de medir el desplazamiento de la línea de separación entre la zona clara y oscura debido al ángulo límite. Se construye un prisma con la muestra y el índice se calcula en base al desplazamiento angular de la luz al pasar por la muestra. Si la muestra es líquida se coloca en un recipiente en forma de prisma. La precisión es unas dos veces superior a la obtenida con el refractómetro de Abbé.

No hay límite en la determinación de índices de refracción y se puede trabajar en un mayor número de longitudes de onda, incluso zonas del ultravioleta o infrarrojo cercano, si se usan prismas de cuarzo. Entre estos aparatos están los refractómetros diferenciales.

En nuestro caso utilizamos un refractómetro digital y en ocasiones un refractómetro de ángulo crítico o límite de tipo ABBE.

Este refractómetro digital, mide el índice de refracción de otra manera, según un sistema de reflexión:

En este método se mide el ángulo reflejado en la posición de ángulo de refracción límite. El ángulo de reflexión delimita la zona de luz y de sombra, lo cual es detectado mediante un sensor y se convierte a valores del índice de refracción. El refractómetro digital que hemos empleado en este trabajo realiza la medición por detección de la imagen óptica mediante fotocélulas integradas en una cámara CCD, con la correspondiente técnica digital de procesamiento de imagen.

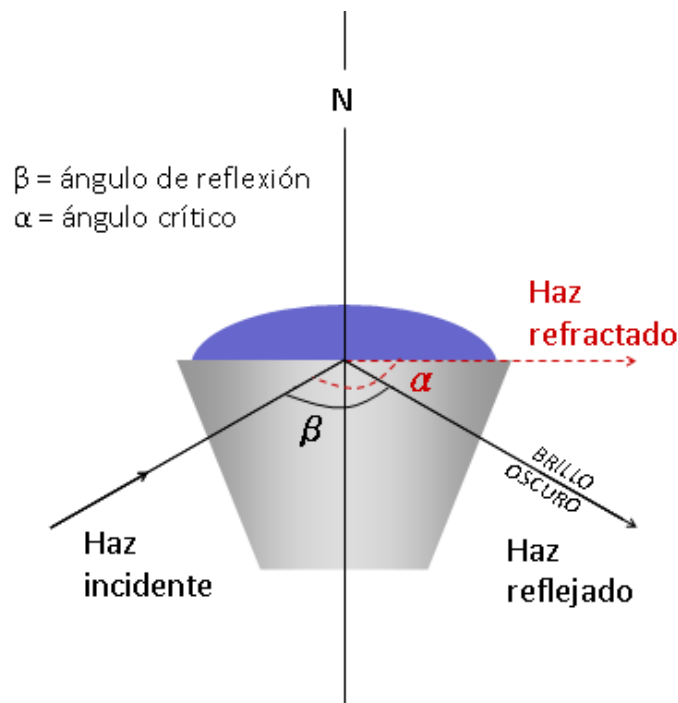


Figura 26. -Sistema de reflexión del refractómetro digital.

### 3.3 Método de análisis

En diversas reacciones, no se han tomado muestras para visualizar la composición química de la muestra, sino que simplemente, se ha utilizado el índice de refracción como valor para conocer el nivel de conversión de la reacción de transesterificación.

Para realizar este proceso se han utilizado dos equipos, en primer lugar una centrifugadora VWR Galaxy MiniStar y un refractómetro digital móvil NR-151 (representado en la figura 27).



Figura 27. -Centrifugadora VWR Galaxy MiniStar

El refractómetro digital NR-151, realiza la medición de la imagen óptica por fotocélulas integradas en cámara CCD y tiene una técnica digital de procesamiento de imagen. Posee a su vez una cubeta prismática de acero inoxidable anticorrosivo y con tapa que protege de posibles contaminaciones exteriores, impide volatilizaciones y permite una correcta medida. Dispone de una compensación automática de temperatura a 20°C, siempre y cuando la temperatura de la muestra se encuentre entre 5-40°C.

Este aparato debe calibrarse diariamente, pero la ventaja es que se puede calibrar mediante agua destilada a 20°C.

Tabla 10.-Especificaciones del refractómetro NR-151

Modelo	Tipo	Rango	Resolución	Precisión
NR151	BRIX	0-95%	0,10%	(+ -)0,1%
	nD	1,3330-1,5318	0,0001	(+ -)0,0002

Tanto el aceite como el biodiésel son mezclas, en el primer caso de acilgliceroles y en el segundo de ésteres metílicos de ácidos grasos, cuyo índice de refracción depende del número de átomos de carbono de la molécula así como del número de dobles enlaces presentes. Se ha determinado el valor del  $n_D$  del aceite de girasol Urzante, utilizado en este trabajo como reactivo, obteniendo un valor a 20°C ( $n_D^{20}$ ) de 1,475<sup>20</sup>. Para el biodiésel sintetizado a partir de este aceite y tras un proceso de purificación se ha obtenido un valor de 1,456<sup>20</sup>, lo cual se encuentra de acuerdo con los valores que Gouw y Vlughter obtuvieron para el linoleato de metilo y el oleato de metilo 1,46150<sup>20</sup> y 1,45214<sup>20</sup>, respectivamente.

Por otra parte, los compuestos más abundantes en la fase alcohólica son el metanol y el glicerol, resultando valores de  $n_D^{20}$  de 1,329<sup>20</sup> y 1,474<sup>20</sup>, respectivamente.

Durante la reacción, tanto la fase lipídica como la alcohólica sufren cambios en su composición, y por lo tanto, también en los valores del índice de refracción. Inicialmente, la fase lipídica está formada por aceite y una pequeña cantidad de metanol disuelto; sin embargo, al final del proceso, cuando la conversión es alta, está constituida principalmente por biodiésel. Se espera que el índice de refracción de esta fase evolucione disminuyendo desde el correspondiente al aceite (1,475<sup>20</sup>) hasta el del biodiésel (1,456<sup>20</sup>). La fase alcohólica, sin embargo, inicialmente está constituida por metanol (1,329<sup>20</sup>), al que se va incorporando el glicerol producido (1,474<sup>20</sup>), por lo que el  $n_D$  irá aumentando.

El índice de refracción de la fase alcohólica irá aumentando conforme la conversión sea mayor, es importante que el proceso sea rápido para que no se produzcan pérdidas de metanol, lo que modificaría y falsearía la medición del índice de refracción.

### 3.4 Calibrado del refractómetro

Es necesaria una calibración adecuada del refractómetro para obtener una medida adecuada del índice de refracción. Antes de calibrar el instrumento, asegurarse de que el refractómetro, el agua y la muestra del fluido están a temperatura ambiente, ya que una calibración adecuada depende de la temperatura.

Este aparato portátil es fácilmente calibrable con agua destilada, colocamos de 1 a 3 ml de agua destilada entre la tapa de plástico y el prisma. A continuación se observa la medida que nos da y utilizamos esa medida como nuestro 0. El agua destilada utilizada, debe de encontrarse a 20°C, y a poder ser que la habitación también se encuentre cerca de esta temperatura.



Figura 28. -Refractómetro digital NR-151

También existen líquidos patrones para calibrar refractómetros más complejos o por ejemplo equipos de índice de refracción como los del GPC o el HPLC. En el mercado existen diversas marcas que comercializan estos productos certificados por entidades como ECA, DKD, DFM, ILAC o trazables al NIST o PTB. Los valores de índice de refracción que normalmente se dispone es de 1.300 a 2.11  $n_D$ , certificadas a varias temperaturas de ensayo. Estos líquidos también pueden ser utilizados para la medición de °Brix porque existen tablas de relación del índice de refracción, con los °Brix de una sustancia. Los °Brix, son el porcentaje de sacarosa existente en un líquido. Por ejemplo 25 °Brix, quiere decir que hay 25 g de sacarosa y 75 g de agua en 100 g de disolución.

### 3.5 Relación índice de refracción con conversión

En este caso no es tanto calibrar el propio aparato de medición, como calibrar o deducir una ecuación que ampare el cambio de índice de refracción a nivel de conversión. En este caso se necesita encontrar la ecuación de conversión para reacciones con relación metanol – aceite 9:1.

Para conseguir esta ecuación, se parte de la base de que se trata de una ecuación

$$A + Bx = 0$$

Para conocer los parámetros A y B, se realizan diversas reacciones 9:1 y se van tomando muestras para cromatografía líquida, LC, como para refractometría. Las muestras para cromatografía líquida se toman en unos recipientes donde se toman 0,4-0,5 gr de muestra y se neutraliza el catalizador con 0,1 gr de ácido acético 0,6 N, y a continuación se disuelve en unos 10 gr de THF. Las muestras para refractometría se recogen en unos pequeños viales eppendorf de 0,5 gr de muestra y se centrifugan durante 8 minutos para separar las fases, una vez separadas, se deja para que alcance la temperatura ambiente. A la hora de medir el  $n_D$  se debe medir de la fase alcohólica de la reacción. La fase alcohólica es la de menor volumen, inicialmente se encuentra ocupando la fase superior de la muestra, pero al avanzar la reacción pasa a ser la fase inferior, por lo que se debe tener más cuidado a la hora de recoger la muestra para analizar el índice de refracción  $n_D$ , ya que puede mezclarse con la fase lipídica.

Se recogen los datos obtenidos por refractometría y los datos obtenidos de las áreas de las muestras de cromatografía líquida. Mediante estas áreas y un programa realizado en fortran por parte de un miembro del equipo del laboratorio, obtenemos un archivo de salida que nos indica el nivel de conversión que se ha obtenido en cada muestra. Este nivel de conversión se halla mediante la diferencia de áreas de los picos de cada muestra, ya que según la reacción de transesterificación, los triglicéridos y el metanol tienden a disminuir, mientras que los metilesteres y el glicerol tienden a aumentar.

Una vez que hemos obtenido la conversión de cada muestra mediante el programa informático, se asocia al índice de refracción de la muestra en cuestión. En este caso, para la obtención de la ecuación de conversión de las reacciones a relación metanol-aceite de 9:1, se han utilizado 66 muestras de 6 reacciones diferentes.

Mediante todos estos datos se ha realizado un gráfico en el que se representan las conversiones frente a los índices de refracción.

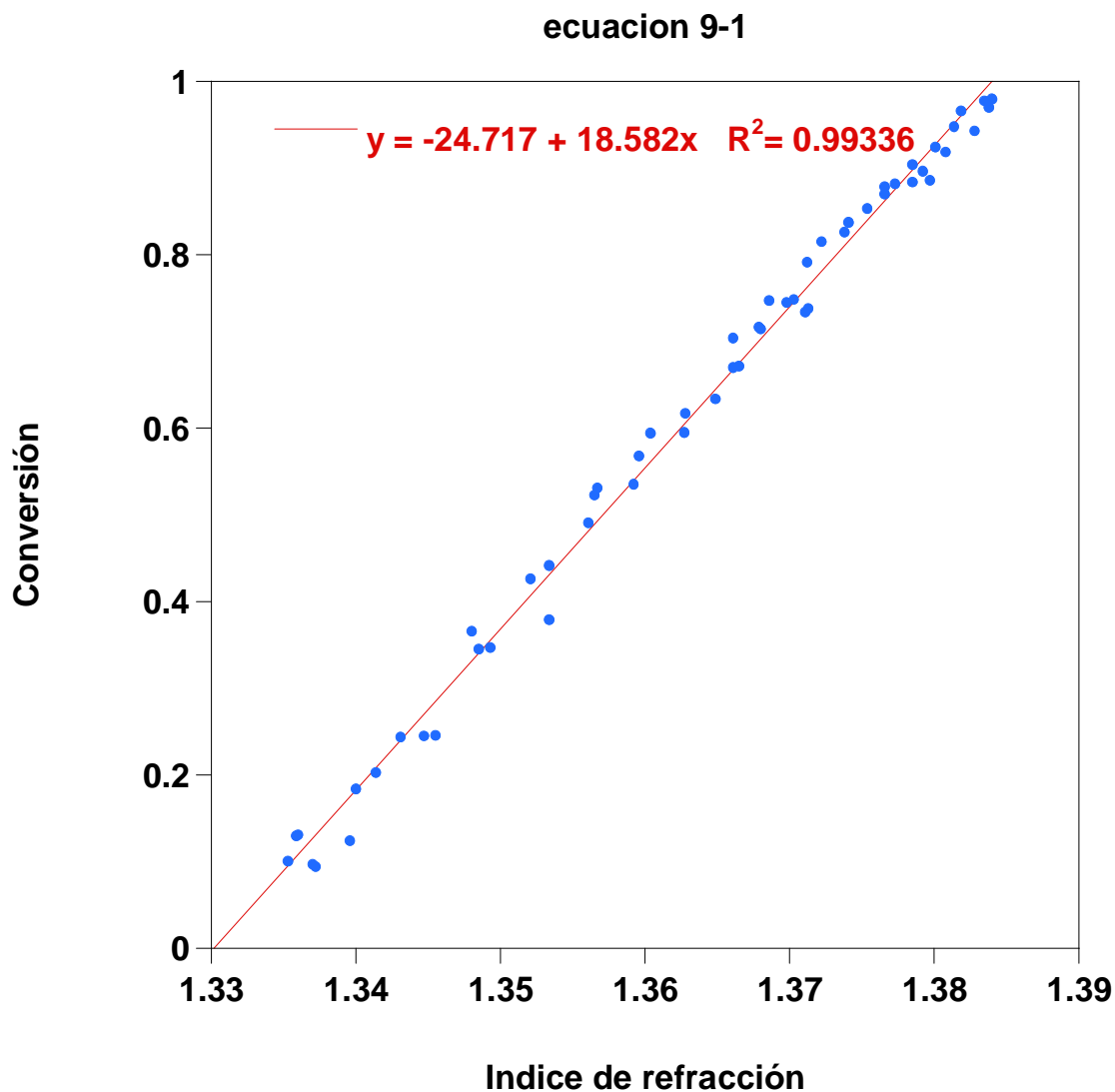


Figura 29.- Dispersión de puntos experimentales que representa los datos utilizados para el cálculo de la ecuación para reacciones con una relación metanol – aceite de 9:1.

Se realiza una correlación lineal, para obtener la ecuación de la recta.

La ecuación obtenida es

$$\text{Conversión} = 18.582 * n_D - 24.717$$

Mediante esta ecuación y sustituyendo en cada caso el valor del índice de refracción en ( $n_D$ ), nos dará un valor de conversión para cada muestra.

A continuación se presenta la tabla 24, representando las ecuaciones de los tres diferentes ratios, dividida cada una en sus factores.



Tabla 11.- Correlación  $n_D$  con la conversión experimental en las diferentes relaciones metanol-aceite y ecuaciones obtenidas.

Relación molar metanol/aceite	Recta de calibrado $X_{TG} = a \cdot IR + b$		$R^2$
	<i>a</i>	<i>b</i>	
6:1	24,041	-31,998	0,983
9:1	18,582	-24,717	0,993
12:1	13,561	-18,116	0,989

Teniendo en cuenta estos datos, se observa que la ecuación de la recta 9:1 se encuentra entre las rectas de 6:1 y 12:1, además con una relación bastante visible a simple vista, por lo cual se decidió realizar un gráfico en el cual se pusieran por separado los términos independientes de las tres ecuaciones y por otro las pendientes y como resultado se obtiene el gráfico de la Figura 30.

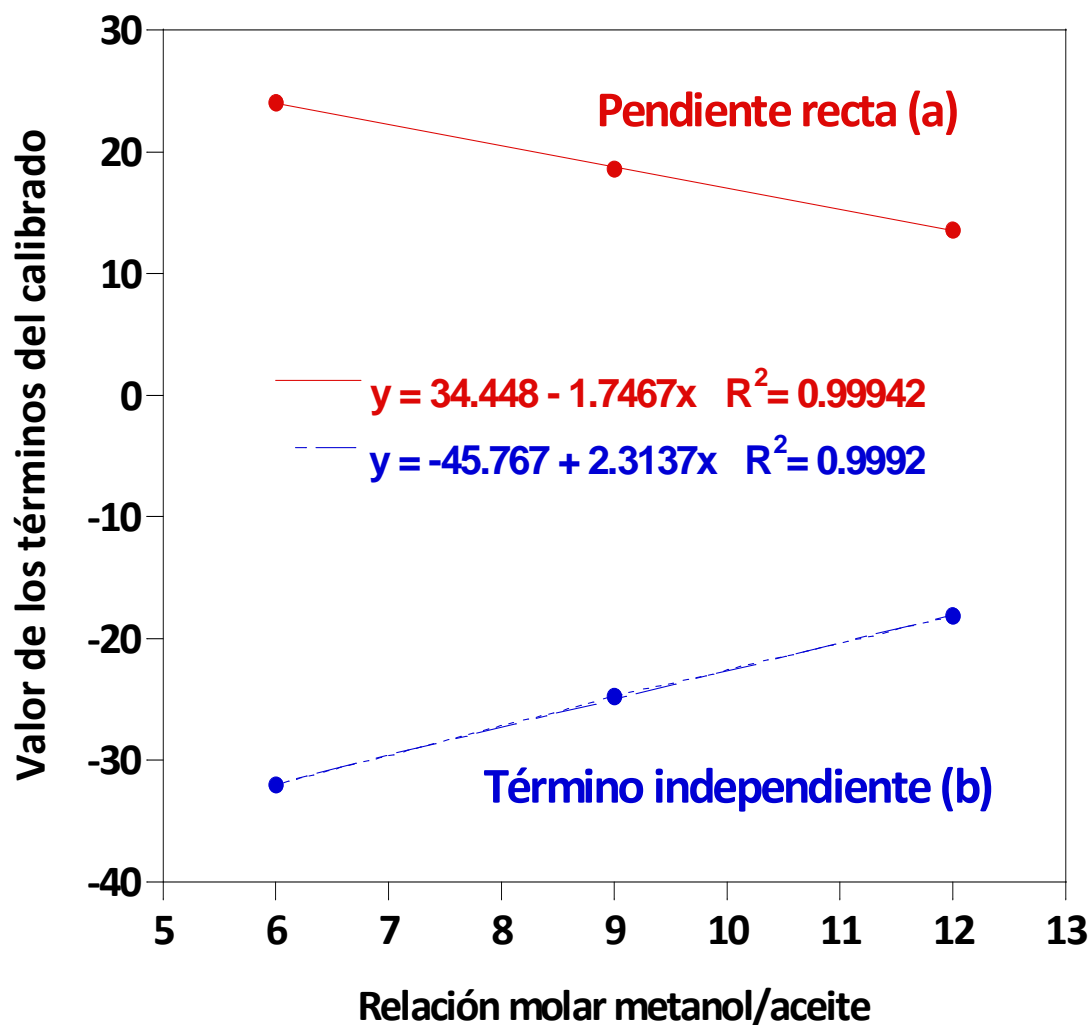


Figura 30.- Efecto de la relación molar metanol/aceite sobre los términos de las ecuaciones de la correlación.

Como se puede observar los términos de las tres ecuaciones nos dan dos rectas de regresión lineal mediante las cuales se pueden obtener los términos de cualquier ecuación necesaria para los ratios comprendidos entre 6:1 y 12:1. Así podríamos obtener sus ecuaciones de trabajo sin tener que realizar una labor experimental previa.

Para la comprobación de que las rectas de los ratios 6:1, 9:1 y 12:1 eran correctas, se realizaron unos gráficos en los que se enfrentaban las conversiones obtenidas en el análisis de las muestras de cromatografía líquida y en el otro eje las conversiones obtenidas mediante las ecuaciones obtenidas en la técnica de índice de refracción.

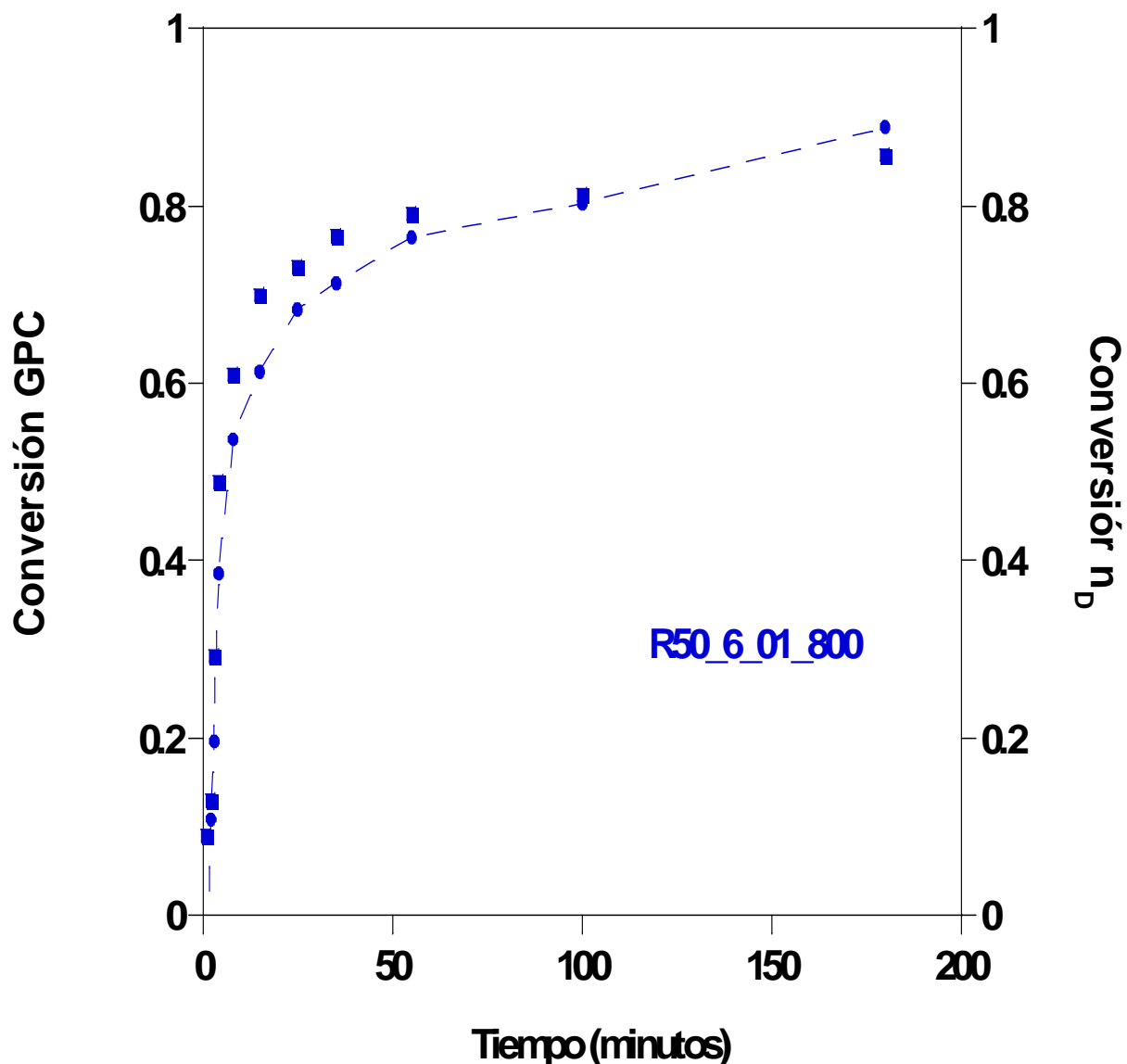


Figura 31.- Comparación de la evolución de la conversión a partir de del análisis por cromatografía líquida y por índice de refracción.

En el gráfico se observa que al principio las dos conversiones van a la misma velocidad, hasta un punto en el que la conversión medida mediante cromatografía líquida obtiene valores más altos. Al final de la reacción se vuelven a juntar, obteniéndose conversiones finales muy parecidas.

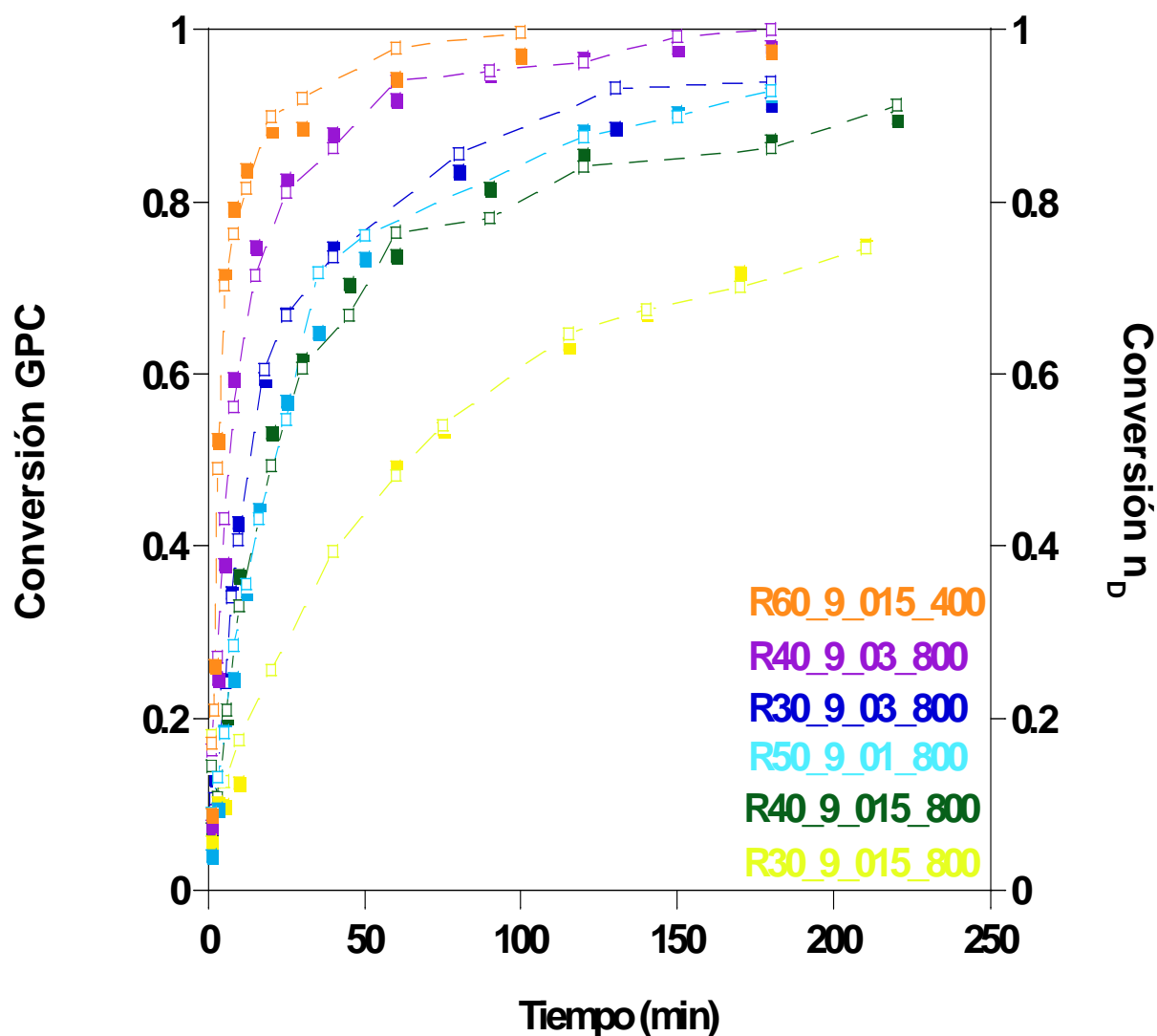


Figura 32. -Comparación de la evolución de la conversión a partir de del análisis por cromatografía líquida y por índice de refracción en reacciones con relación metanol-aceite 9:1 y diferentes temperaturas y cantidad de catalizador.

En la Figura 32, se presentan una serie de reacciones con la misma relación metanol-aceite y diferentes temperaturas, agitaciones y relaciones catalizador-aceite. Dentro de los mismos colores, las conversiones con línea de unión y con puntos huecos son las conversiones por índice de refracción.

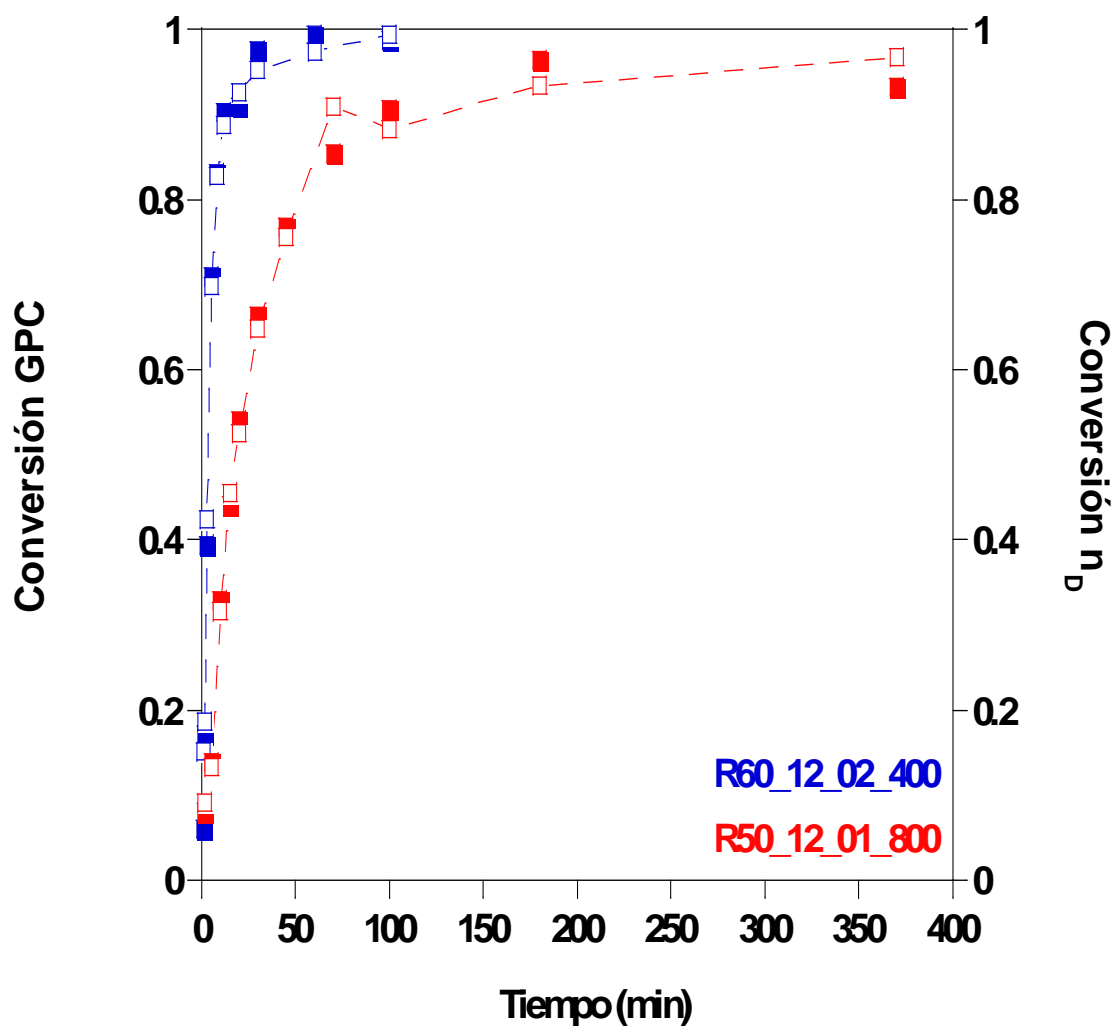


Figura 33.- Comparación de la evolución de la conversión a partir de del análisis por cromatografía líquida y por índice de refracción en reacciones con relación metanol-aceite 12:1 y diferentes temperaturas y cantidad de catalizador.

Como se puede comprobar en los gráficos anteriores de las figuras 31,32 y 33, se observa que las ecuaciones obtenidas son correctas y nos ofrecen unos datos de conversión muy fiables. Mediante estas ecuaciones podemos obtener este dato de manera muy sencilla y barata.

### 3.6 Resultados de las reacciones

En el presente apartado se van a analizar los resultados obtenidos mediante la técnica de índice de refracción, para ello vamos a ir comparando diferentes relaciones de las reacciones.

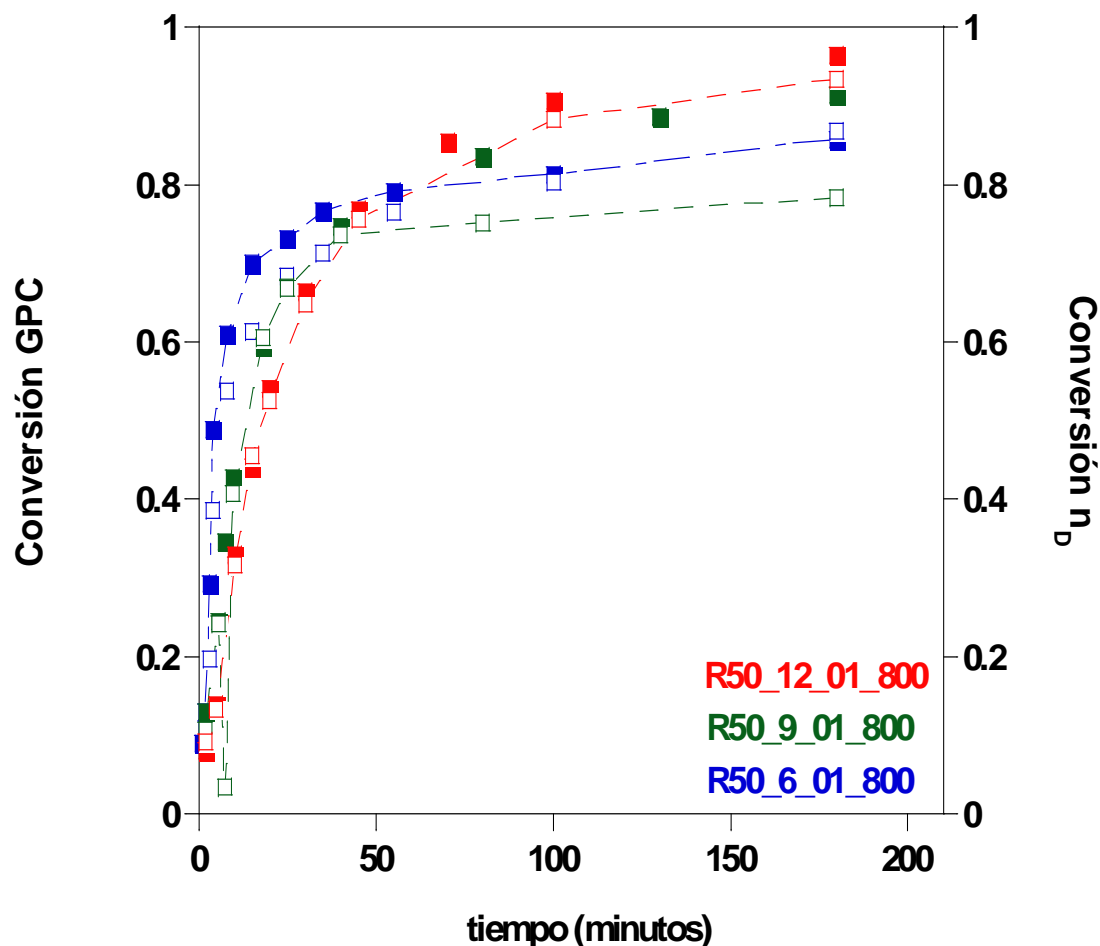


Figura 34.- Comparación de la evolución de la conversión a partir de del análisis por cromatografía líquida y por índice de refracción en reacciones con diferente relación metanol-aceite, a misma temperatura y misma relación catalizador-aceite.

Como se puede comprobar en la figura 34, las conversiones obtenidas mediante la técnica de índice de refracción (RI), coinciden con los niveles de conversión obtenidos mediante el análisis de los cromatogramas de la técnica de exclusión por tamaños (SEC). Estas reacciones se realizaron a 50°C y con una relación de catalizador-aceite de 0,1. La conversión obtenida mediante la técnica SEC, difiere de la obtenida mediante RI en las fases finales de la reacción con relación metanol-aceite 9:1.

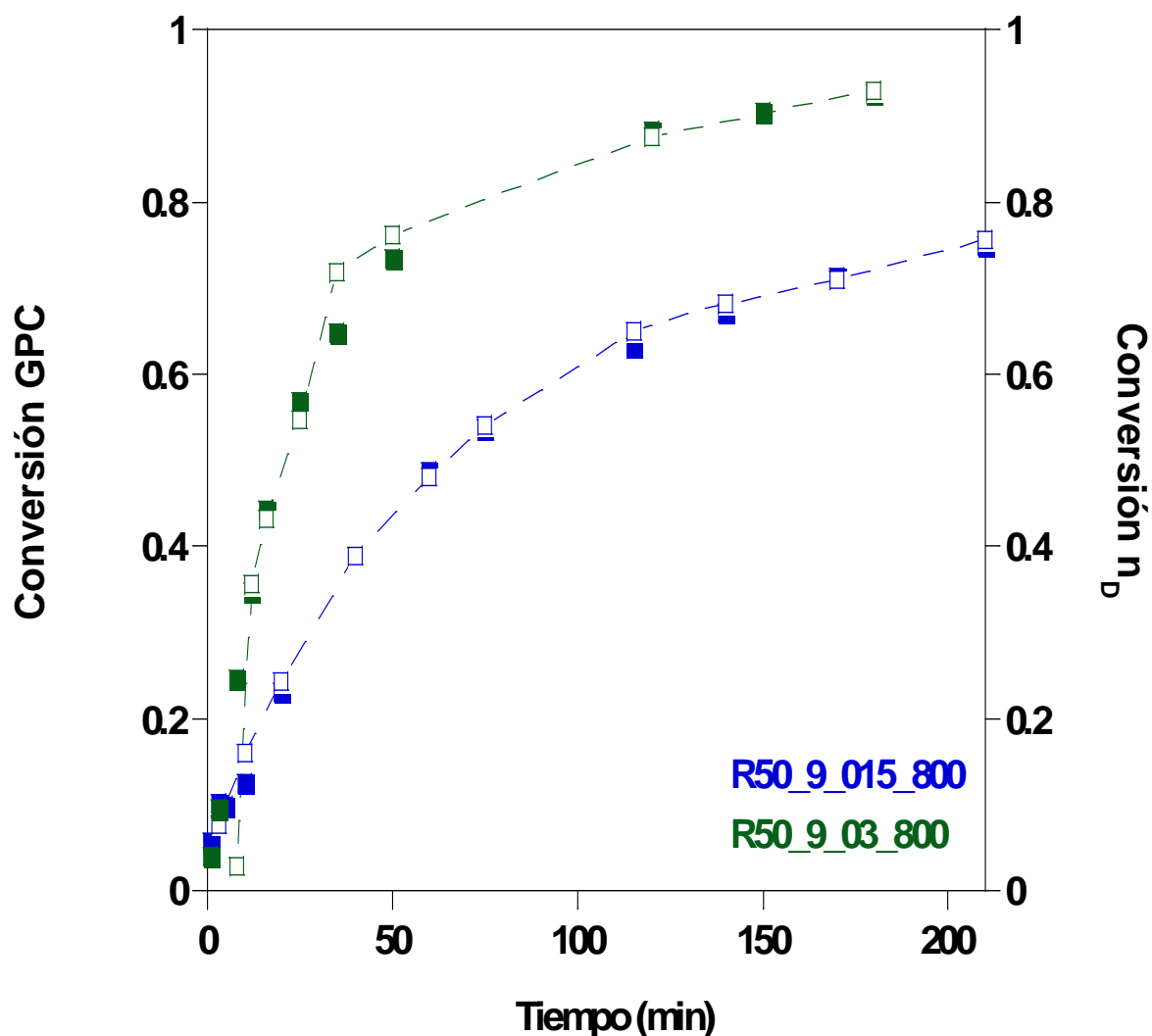


Figura 35.- Comparación de la evolución de la conversión a partir de del análisis por cromatografía líquida y por índice de refracción en reacciones a 30°C con diferente relación catalizador-aceite.

Como se puede apreciar en la figura 35, las conversiones obtenidas en ambas reacciones mediante ambas técnicas coinciden casi a la perfección, se observa que a mayor concentración de catalizador, se obtienen mayores conversiones al final de la reacción.

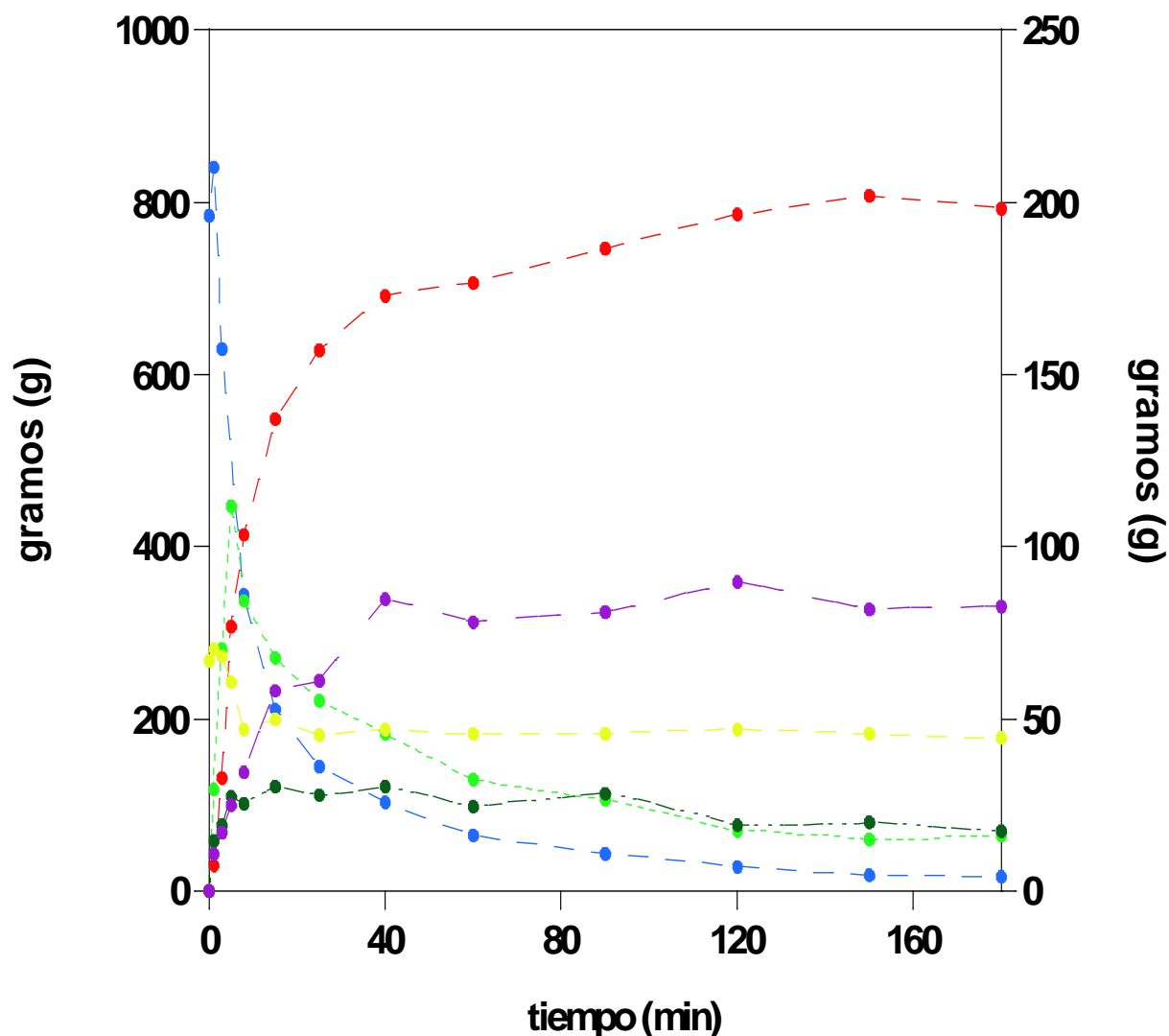


Figura 36.- Representación de la evolución de los compuestos que intervienen en la reacción de transesterificación a lo largo del tiempo.

La leyenda de este gráfico es:

<b>Triglicéridos</b>	<b>Ester</b>
<b>Diglicéridos</b>	<b>Glicerol</b>
<b>Monoglicéridos</b>	<b>Metanol</b>

En este caso, se trata de una reacción a 40°C, con una relación metanol-aceite de 9:1 y una relación catalizador-aceite de 0,15. Como se puede observar en la figura 36, conforme descende la cantidad de triglicéridos (representados con tono azul), van aumentando los gramos de biodiesel y glicerina (colores rojo y morado respectivamente). Se observa que tanto diglicéridos, como monoglicéridos, van sufriendo un aumento hasta que se llega a un máximo, a partir del cual se mantiene constante.



# CAPITULO 4

# Técnica de ultrasonidos

#### 4. Técnica de ultrasonidos.

---

Los ultrasonidos son ondas similares a las del sonido, pero tienen frecuencias tan altas que no son detectables por el oído humano ( $> 16$  kHz). Cuando se somete un material a un campo de ondas de ultrasonido, los átomos constituyentes de sus moléculas vibran con respecto a su posición de equilibrio a una frecuencia igual que las ondas ultrasónicas. Cuando la perturbación desaparece, el material vuelve a su posición de equilibrio, por lo que no hay movimiento neto salvo para muy altas intensidades.

Las aplicaciones prácticas de los ultrasonidos pueden dividirse en dos categorías, dependiendo de si son de baja o alta intensidad. Los ultrasonidos de baja intensidad corresponden a niveles de energía menores que  $1 \text{ W/cm}^2$ , de manera que la onda ultrasónica no provoca alteraciones físicas o químicas en las propiedades del material que atraviesan, son de tipo no-destructivo. Las aplicaciones más comunes de este tipo de ultrasonidos se centran en técnicas analíticas para caracterizar ciertas propiedades físico-químicas de las sustancias, como su composición, estructura, estado físico e incluso la medida de caudales de circulación de fluidos. Por contra, la potencia de los ultrasonidos de alta intensidad ( $10\text{-}1000 \text{ W/cm}^2$ ) es tan alta que provocan alteraciones físicas en el material sobre el que se aplican o incluso pueden estimular algunas reacciones químicas, como por ejemplo la oxidación. Los ultrasonidos de alta intensidad se vienen utilizando en laboratorios de investigación desde hace muchos años para generar emulsiones, romper células, dispersar material agregado, limpieza y, más recientemente, para controlar procesos de cristalización, desactivación de enzimas o la mejora de operaciones de secado y filtrado. Incluso se han ensayado para aumentar el rendimiento de la transesterificación de triglicéridos con éxito.

En lo que al presente trabajo se refiere, se han empleado ultrasonidos de baja intensidad ( $0,78 \text{ W/cm}^2$ ) con una frecuencia de 2 MHz. Los parámetros que suelen medirse más frecuentemente con este tipo de equipos son la velocidad de propagación del sonido ( $c_{us}$ ) y el coeficiente de atenuación o la impedancia acústica. El analizador de ultrasonidos PIOX® S 6725 empleado en este trabajo permite hacer medidas instantáneas en continuo de la velocidad de propagación del sonido en un medio líquido.

La velocidad del sonido en un líquido se puede expresar en función de la compresibilidad ( $\beta$ ) y densidad ( $\rho$ ) del medio conforme a la siguiente expresión:

$$c_{us} = \frac{1}{\sqrt{\beta \cdot \rho}} \quad (1)$$

Puesto que el módulo y densidad de un material depende de su estructura, composición y estado de agregación, la medida de la velocidad de ondas ultrasónicas puede dar información acerca de las propiedades del material. La compresibilidad describe en qué grado varía el volumen ante cambios de presión. Un material con baja compresibilidad se caracteriza por una fuerte interacción entre las moléculas que lo componen; a medida que aumenta la fortaleza de los enlaces, mayor es la velocidad del sonido a través del material. Por el contrario, si la compresibilidad aumenta, la velocidad del sonido disminuye.

El comportamiento de las ondas ultrasónicas en sistemas heterogéneos como emulsiones o dispersiones presenta peculiaridades. Se pueden distinguir dos efectos principales, el viscoelástico y el térmico. Bajo la influencia de una onda ultrasónica se ejerce una fuerza inercial sobre los elementos del medio disperso que provoca una oscilación con respecto al dispersante que es en parte amortiguada por el efecto viscoso del medio. La magnitud del efecto viscoelástico depende de la diferencia de densidades entre los componentes de cada fase.

El efecto térmico adquiere relevancia cuando las propiedades térmicas de los componentes de las fases difieren significativamente, lo que genera fluctuaciones de temperatura en el sistema.

Ambos efectos, viscoelástico y térmico, pueden afectar a la velocidad y atenuación de los ultrasonidos en emulsiones y suspensiones.

Uno de los inconvenientes de esta técnica es que la presencia de burbujas de aire en la muestra puede atenuar la onda ultrasónica en gran medida. A este problema hay que añadir la escasez de información sobre las propiedades termofísicas (compresibilidad, capacidad calorífica y conductividad térmica) de ciertos materiales, lo que dificulta la realización de predicciones teóricas.

El equipo empleado para realizar las medidas de la velocidad del sonido en línea consta de dos transductores ultrasónicos separados por una distancia ( $d$ ) (ver Figura ) que registran el tiempo que invierte la onda en recorrer ese espacio. Para este trabajo se ha empleado un sensor que está en contacto directo con el fluido a analizar, pero también es posible utilizar transductores que se localizan en el exterior de, por ejemplo, un tubo por el que fluye el medio, de manera que la medida se hace sin que el equipo entre en contacto con la muestra.

Los transductores funcionan tanto como transmisores como receptores. A partir de un pulso de voltaje el transmisor genera una señal de ultrasonidos, que se transmite a través del material y tras un tiempo determinado alcanza el receptor. A partir de ese tiempo que transcurre entre la emisión y la recepción de la onda de ultrasonidos se determina la velocidad del sonido.

#### 4.1 Método de análisis

Los ensayos se llevaron a cabo en el reactor discontinuo tanque agitado de 1,5 l de capacidad (ver Figura 37) empleando agitación mecánica con una turbina de 6 cm de diámetro a 400 rpm y 800 rpm. Se emplea un baño termostático de silicona HUBER (UNISTAT 340 W) que controla la temperatura con un termopar en el interior del reactor.

El sensor húmedo se encuentra sumergido en el medio de reacción y se ha utilizado el transmisor como interfaz, registrando el valor de  $c_{us}$  y la temperatura cada 2 s. Al mismo tiempo, se tomaron muestras desde el bucle de recirculación para ser analizadas por SEC.

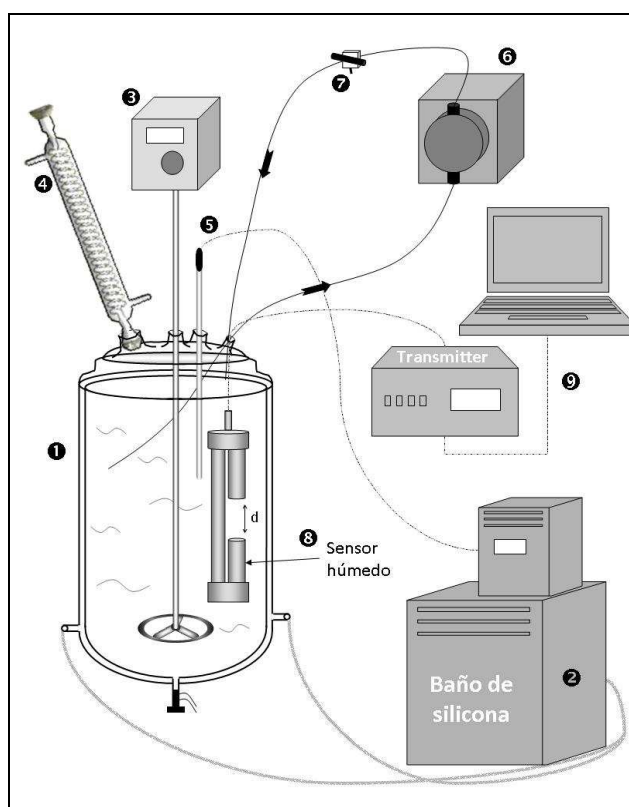


Figura 37.- Esquema de la instalación experimental utilizada para la monitorización mediante la medida de la velocidad del sonido. El sistema de reacción (1-5) y el bucle de recirculación (6-7) se han descrito anteriormente. El sensor (8) envía la señal al transmisor y éste al ordenador (9).

En un principio se estudiaron las medidas de la velocidad del sonido de los componentes de la reacción de transesterificación por separado, a continuación se presentan los resultados.

Tabla 12. -Valores de la velocidad del sonido para compuestos del sistema de reacción.

	$c_s$ (m/s) [23]		$c_s$ (m/s) [este trabajo]	$c_s$ (m/s) [24]
Metil linoleato	1.347,9 <sup>40</sup>	Aceite	1.464,3 <sup>20</sup> , 1.395,3 <sup>40</sup>	
Metil oleato	1.333,4 <sup>40</sup>	Biodiésel	1.406,3 <sup>20</sup> , 1.328,1 <sup>40</sup>	1.410,4 <sup>20</sup>
Metil estearato	1.337,9 <sup>40</sup>	Glicerol	1.921,3 <sup>20</sup> , 1.874 <sup>40</sup>	
Metil palmitato	1.318,0 <sup>40</sup>	Metanol	1.200 <sup>20</sup> , 1.180,1 <sup>40</sup>	

Como se puede observar la velocidad del sonido, aumenta en el mismo sentido en que lo hace su densidad siendo máxima para el glicerol y mínima para el metanol; no obstante, no hay que olvidar que la velocidad del sonido también depende de la compresibilidad del medio.

En este caso el aparato que utilizamos para medir la velocidad del sonido fue el PIOX S (Ultrasonic Flow Meter), modelo ADM 6725. En la siguiente Figura 38, se observa la sonda que está introducida en la reacción y el aparato Fluxus ADM que se conecta al ordenador.



Figura 38.- Aparato de medición de velocidad del sonido FLUXUS ADM 6725

El aparato va recogiendo las medidas de velocidad de sonido y a continuación las transfiere mediante un programa informático a un archivo readme (.TXT), desde el cual se puede trabajar, tanto en Excel, como en otros programas como Kaleida.

A partir de las medidas de velocidad del sonido se está trabajando en una ecuación matemática que nos permita saber la conversión que existe en cada momento.

## 4.2 Calibrado de la técnica de ultrasonidos (velocidad del sonido)

En este caso, El FLUXUS® ADM 6725 es un caudalímetro ultrasónico portátil que, gracias a la técnica Clamp-On y a su alimentación eléctrica independiente de la red, es ideal para usarlo en trabajos de mantenimiento y servicio.

Todo par de sensores adjunto al instrumento se entrega calibrado. Los datos de calibración, con identificador y parámetros de sensores, se guardan en la memoria interna no volátil y se transmiten automáticamente al convertidor al conectar el dispositivo. El manejo resulta así más sencillo y no es necesario un ajuste del punto cero. Por este motivo en vez de calibrarlo, se van a tomar medidas de referencia.

En un estudio preliminar, se llevaron a cabo medidas de la velocidad de propagación del sonido a través de los principales compuestos presentes en la reacción de transesterificación. Se hicieron ensayos de medición por ultrasonidos con diferentes intensidades de agitación, resultando que para medios homogéneos esta variable no influye en los resultados. En la Tabla 13, se recogen los valores obtenidos para el aceite de girasol refinado, biodiésel procedente de este aceite, glicerol y metanol. Se puede observar que para esta familia de compuestos la velocidad del sonido aumenta en el mismo sentido en que lo hace su densidad, siendo máxima para el glicerol y mínima para el metanol; no obstante, no hay que olvidar que la velocidad del sonido también depende de la compresibilidad del medio.

Tabla 13. -Valores de la velocidad del sonido para compuestos del sistema de reacción.

	$c_s$ (m/s)		$c_s$ (m/s)	$c_s$ (m/s)
	[23]		[este trabajo]	[24]
Metil linoleato	1.347,9 <sup>40</sup>	Aceite	1.464,3 <sup>20</sup> , 1.395,3 <sup>40</sup>	
Metil oleato	1.333,4 <sup>40</sup>	Biodiésel	1.406,3 <sup>20</sup> , 1.328,1 <sup>40</sup>	1.410,4 <sup>20</sup>
Metil estearato	1.337,9 <sup>40</sup>	Glicerol	1.921,3 <sup>20</sup> , 1.874 <sup>40</sup>	
Metil palmitato	1.318,0 <sup>40</sup>	Metanol	1.200 <sup>20</sup> , 1.180,1 <sup>40</sup>	



### 4.3 Influencia de la agitación en la técnica de ultrasonidos

En el presente documento se va a presentar un estudio, en el cual se va a analizar el efecto que tiene la velocidad de agitación en el desarrollo de la propia reacción.

Para la realización de este estudio se ha elegido la reacción **R50\_12\_01**, lo cual significa, que es una reacción que se lleva a cabo en un reactor (**R**), el anteriormente descrito en el capítulo 2, a una temperatura de 50°C, conseguido mediante un baño de silicona. El número (**12**), se refiere a la relación que existe entre la cantidad de metanol (MeOH) y el aceite. En este caso es una relación 12:1, lo cual favorece que se produzca la conversión de aceite en biodiesel, esto es debido a que la reacción de conversión es una reacción reversible, un exceso de metanol (MeOH), favorece que se produzca una mayor cantidad de biodiesel. El número (**01**), se refiere al % de peso de NaOH respecto al aceite inicial.

Para la realización del estudio se han tenido en cuenta las presentes velocidades de agitación: 400 r.p.m, 600 r.p.m., 700 r.p.m, y 800 r.p.m, se han elegido estas velocidades de agitación debido a que en la realización de un estudio previo se ha observado que una buena captación de datos, y un registro de velocidades aceptable se encontrarían entre un rango de 400-800 revoluciones por minuto (r.p.m.).

Para la realización de este estudio, se han realizado los cálculos de los gramos necesarios, a volumen constante, de cada reactivo para llevar a cabo la reacción que deseamos. Los resultados son: 734,16 gr de aceite, 319,63 gr de MeOH y 0,73 gr de catalizador NaOH.

Para comenzar vamos a analizar la cantidad de datos obtenidos del medidor de la velocidad de sonido. A continuación se va a representar la cantidad de errores que se han cometido en cada reacción.

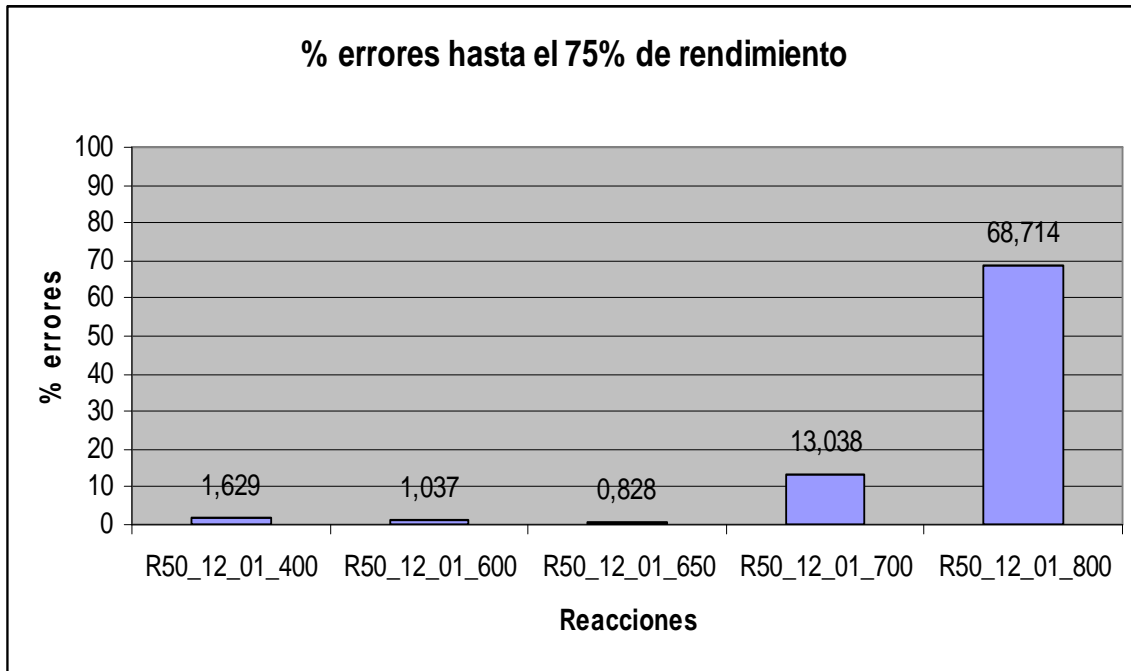


Figura 39. -% errores hasta el 75 % de conversión en las diferentes reacciones.

En el gráfico anterior se representan la cantidad de errores obtenidos en la lectura de los datos de cada reacción hasta el 75 % de conversión del aceite en biodiesel. Como se puede observar, las reacciones realizadas a menor velocidad de agitación disponen en principio de una mayor cantidad de datos, lo que proporciona un mayor seguimiento de la reacción.

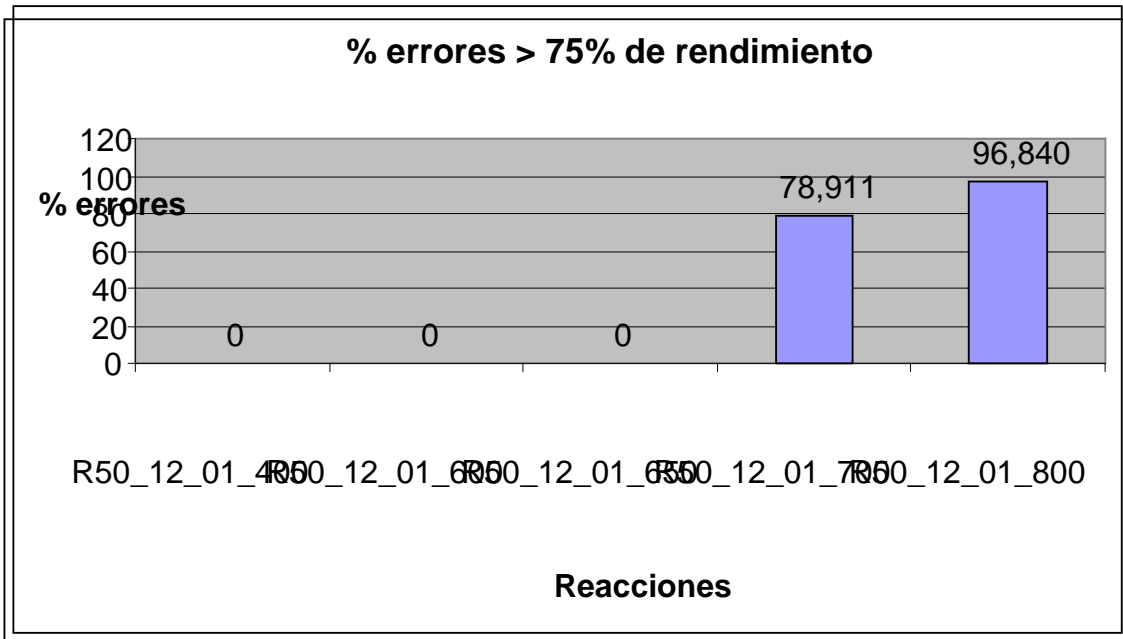


Figura 40.- % de errores por encima del 75 % de conversión de biodiesel en las diferentes reacciones.

En el gráfico se observa que cuanto mayor es la agitación, el número de errores se dispara en velocidades de agitación de 700 r.p.m. o superiores, produciendo demasiados fallos a la hora de analizar los resultados de la reacción.

En cambio las reacciones a velocidades de agitación bajas, no dan errores y son perfectas para finales de reacción y mejores en los principios de reacción.

Para continuar, vamos a analizar los niveles de conversión de las diferentes reacciones a las distintas velocidades:

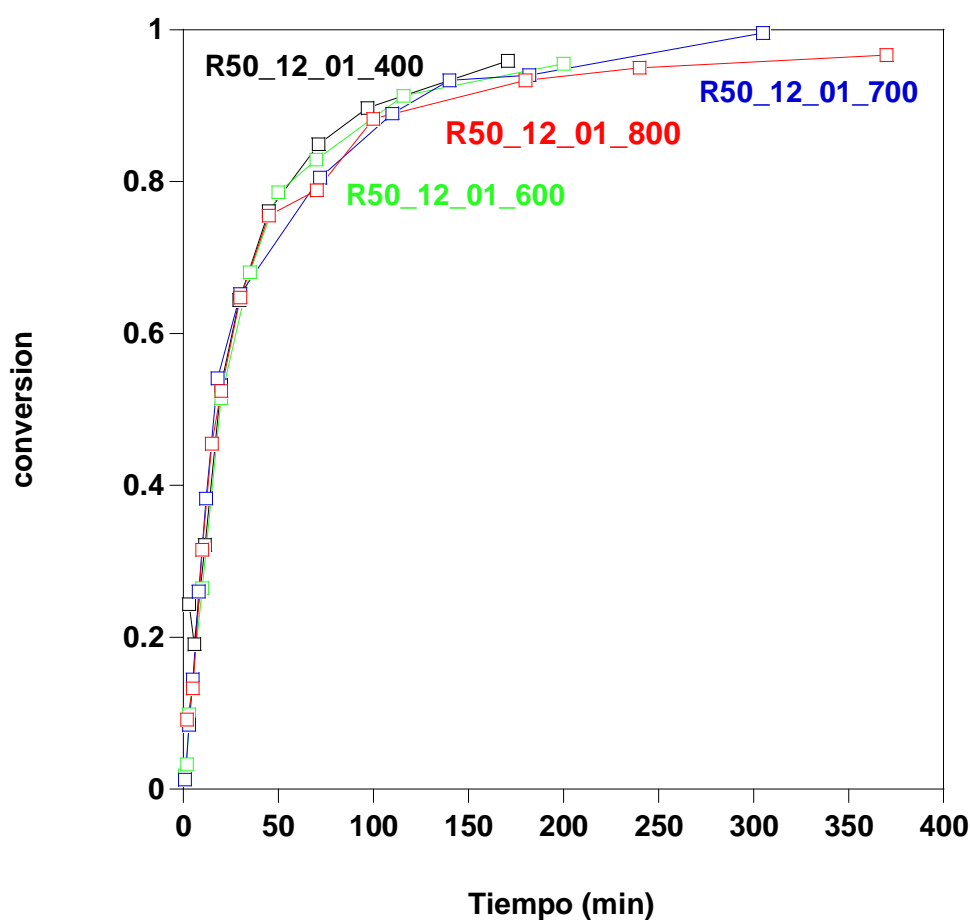


Figura 41.- Grado de conversión de las diferentes reacciones a lo largo del tiempo que dura la reacción de esterificación.

Como se puede apreciar disponemos de diferentes cantidades de datos según la velocidad de agitación a la que ha sido realizada la reacción. Se aprecia que obtenemos buenos resultados de rendimiento en las reacciones, como por ejemplo, un 82,5 % de conversión en 700 y 800 r.p.m. y una gran conversión en el caso de 400 y 600 r.p.m. con unos resultados de 88 % y 86 % de conversión respectivamente. Se observa que en todos los casos la conversión de triglicéridos es similar, no existen grandes variaciones dependiendo de la diferencia de agitación.

Observando las curvas de conversión se puede ver que al tratarse de la misma reacción el comienzo de la conversión es igual en todos los casos de agitación hasta alcanzar una conversión del 65 %. A partir de aquí, observamos que en todos los casos, las curvas van tomando su propio camino, todas paralelas e incluso muy juntas, pero cada una acabando a un diferente grado de conversión.

Como siguiente paso del análisis, se observara la velocidad de la reacción.

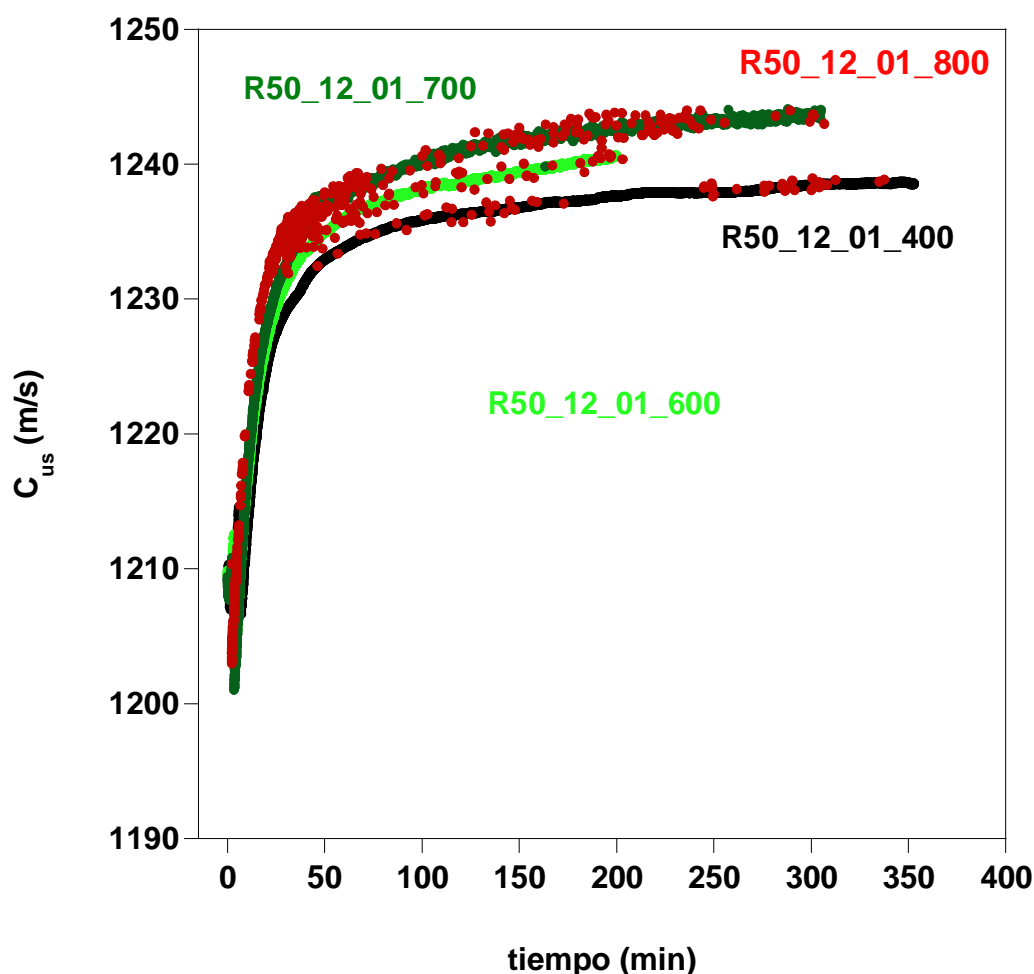


Figura 42.-Velocidad de las reacciones en función del tiempo

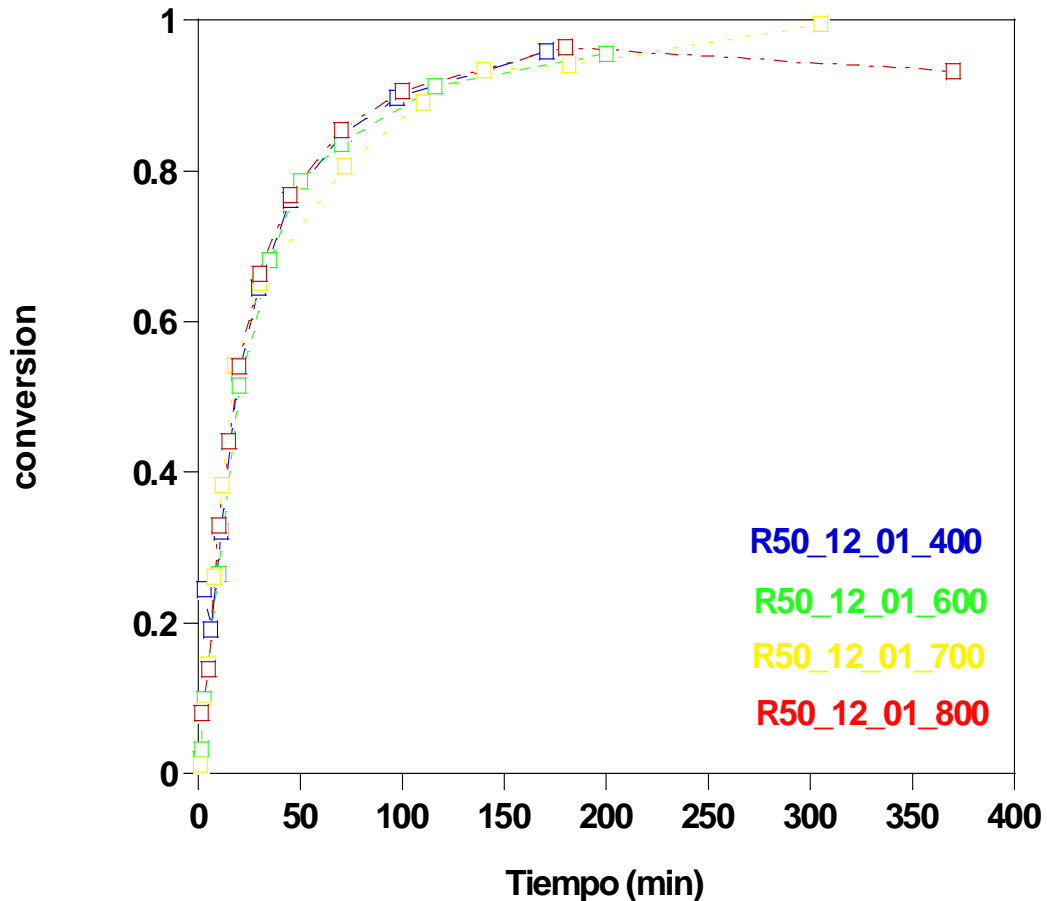


Figura 43.-Representación de la conversión de cada reacción en función del tiempo.

Como se puede observar en el gráfico 42, todas las reacciones, se mantienen en unas velocidades de sonido entre 1230 y 1245 m/s. En el caso de la velocidad de la reacción se observa que cuanto más rápida es la agitación, mayor es la velocidad de sonido alcanzada en el final de reacción.

Se observa que aunque varían las mediciones de velocidad de sonido, las conversiones obtenidas por las reacciones son prácticamente iguales, por lo que se puede asegurar que la velocidad de sonido no afecta a la conversión.

Por último lugar vamos a analizar un problema que se ha observado al comienzo de la reacción, se trata de una variación en el registro de la velocidad  $C_{us}$ , de unos minutos que realizan las reacciones a diferentes tiempos y que provocan un fallo en el análisis de los diferentes datos.

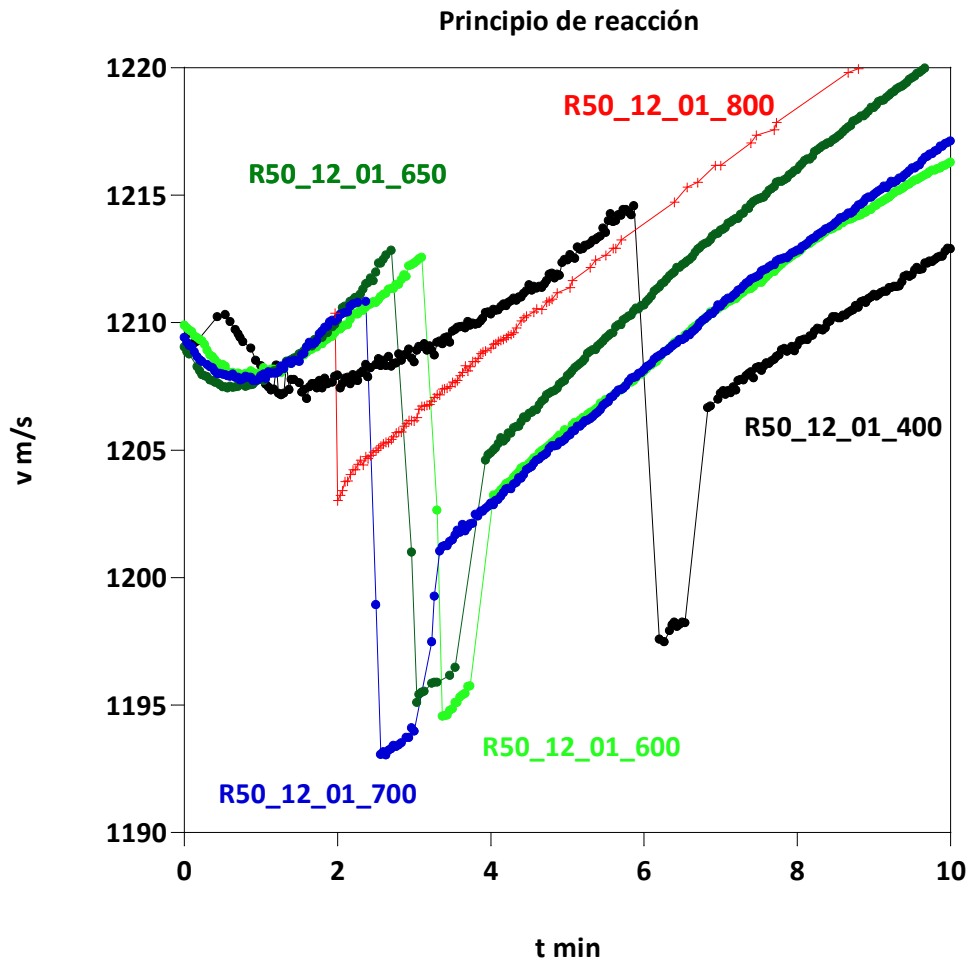


Figura 44. -Salto principio reacción

Como se puede observar en la Figura 44, distinguimos perfectamente, las discontinuidades realizadas por las reacciones en los comienzos de la reacción. Como se puede observar conforme la agitación es mayor el salto se produce antes en el tiempo.

Observando todos las discontinuidades podemos asegurar que la mayoría tendrán aproximadamente la misma duración, por lo cual se elegirá una de las agitaciones superiores 800 o 700 r.p.m, ya que en las reacciones de biodiesel, los primeros minutos es cuando más rápido se produce y por tanto mayor conversión existe, por lo que se prefiere perder los minutos lo antes posible, que tener un salto en el minuto 8 o 10, lo cual no permitiría un correcto análisis.

Como conclusión, a la hora de elegir una de las agitaciones como la elegida para realizar nuestros estudios a partir de ahora, vamos a tomar en consideración los estudios realizados con anterioridad.

En primer lugar, aunque vemos que tienen ventajas a la hora de la recogida de datos, ya que dan menos errores, tenemos que eliminar a la reacción R50\_12\_01\_400 y R50\_12\_01\_600, debido a que realizan un salto en la velocidad del sonido en los minutos 6 y 4 respectivamente, estos saltos provocarían la pérdida de cientos de datos y a su vez empezaríamos el estudio de la reacción desde una conversión demasiado alta.

A la hora de elegir entre las reacciones R50\_12\_01\_700 y R50\_12\_01\_800, nos decantamos por la primera, debido a que la reacción realizada a 800 r.p.m. tiene demasiados fallos en el final de reacción con la pérdida de miles de datos y da menos fiabilidad al estudio.

Teniendo en cuenta que este estudio se realizó al final de la investigación, la mayoría de las reacciones de este estudio se han realizado a 800 rpm en vez de 700 rpm. La diferencia entre las reacciones a 700 y 800 rpm es la cantidad de datos obtenidos, pero podemos asegurar que el error producido de esta toma de datos es infimo, ya que se produce al final de la reacción, en la cual se producen pequeños cambios de conversión, en grandes diferencias de tiempo, por lo que aunque perdamos bastantes datos, obtenemos los suficientes, para poder seguir el proceso de la reacción.

#### 4.4 Estimación de la ecuación velocidad de sonido-conversión

En este trabajo se planteaba como objetivo la puesta a punto de un equipo de medición de la velocidad del sonido en continuo para el seguimiento de la reacción de síntesis de biodiésel.

Los datos de estas estimaciones han sido recogidos en cada una de las reacciones que se iban realizando, mediante una sonda que envía los datos a un medidor de flujo de ultrasonidos (FLUXUS ADM 6725).

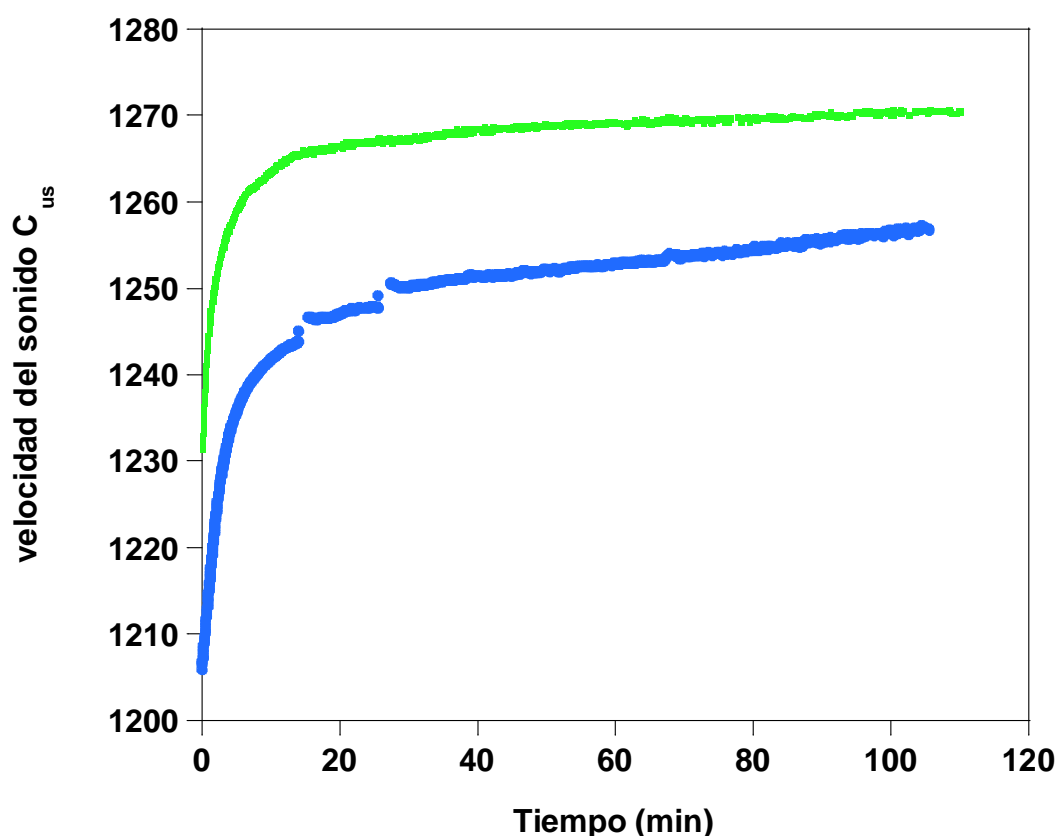


Figura 45.-Comprobación de la velocidad del sonido  $C_{us}$ , en reacciones con diferente relación metanol-aceite



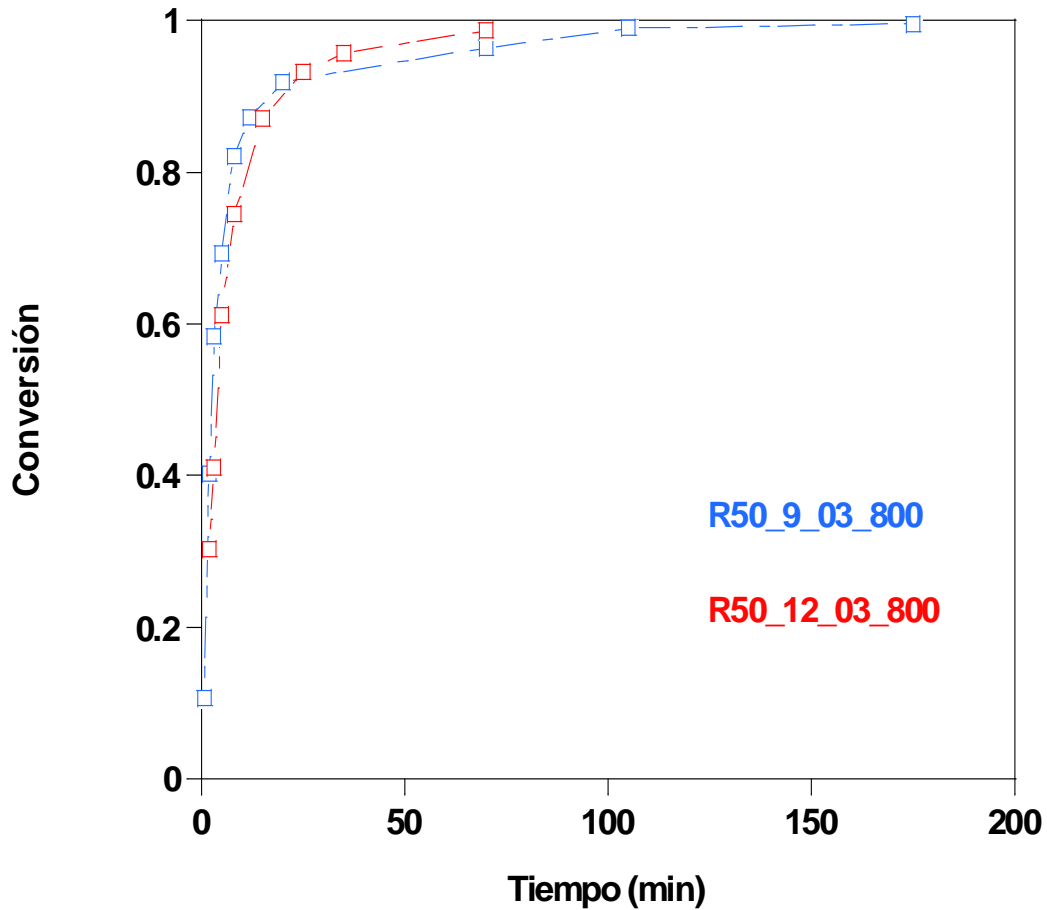


Figura 46.-Conversión de las reacciones de la figura 45 en función del tiempo de reacción.

Se observa que conforme mayor es el ratio metanol-aceite, en una reacción a la misma temperatura y misma proporción NaOH-aceite, la velocidad de sonido obtenida en cada instante de la reacción es menor, también se observa que aunque se produzcan diferentes niveles de velocidad de sonido, esto no afecta a la hora de observar el nivel de conversión, como se observa en la figura 46, el nivel de conversión de ambas reacciones van juntos.

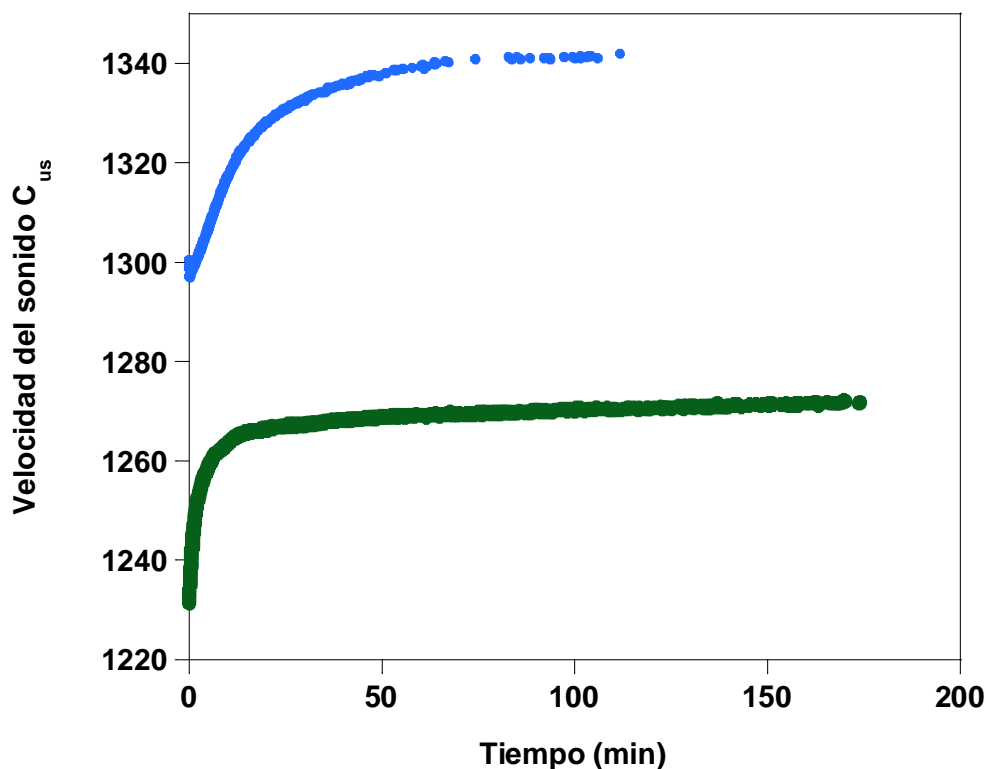


Figura 47. – Comparación de las velocidades del sonido de dos reacciones a diferente temperatura

Se observa que cuando en una reacción la temperatura es mayor, a igual ratio metanol-aceite y a igual ratio NaOH-aceite, se obtienen velocidades de sonido menores.

Para realizar el proceso, mediante las muestras que se iban recogiendo de las diferentes reacciones, se obtienen las diferentes conversiones en cada uno de los instantes estudiados. Se han llevado a cabo una serie de reacciones en las cuales se ha registrado el valor instantáneo de la velocidad del sonido al mismo tiempo que se recogen muestras para su análisis en SEC (mediante el procedimiento descrito en el cap. 2). Se pretende relacionar la conversión de aceite obtenida mediante cromatografía con la velocidad del ultrasonido en el mismo momento.

Existen diversas posibilidades de combinación de esta ecuación, ya que se pueden utilizar además de los parámetros básicos, diversos factores combinados que pueden afectar a las reacciones, por lo que se deben ir realizando estimaciones comprobando como van afectando las modificaciones. A continuación se expone la ecuación básica o simple, en la que se utilizan cuatro constantes que representan a los cuatro factores que más afectan a las reacciones.

$$V = V_0 + CT * (t) + CR * (r) + CX * (X_0) \quad (2)$$

$V_0$  → Constante de la velocidad del sonido  
 $CT$  → Constante de Temperatura  
 $CR$  → Constante del ratio metanol-aceite  
 $CX$  → Constante conversión

Como se puede observar en este caso la velocidad de sonido en cada punto de la reacción es función de la velocidad de sonido 0 (velocidad de sonido base de la que partimos), y de los productos de cada constante (temperatura, ratio metanol/aceite y conversión) por su correspondiente valor en cada instante de la ecuación.

En este caso como existían reacciones a diferentes agitaciones y además se busca una ecuación general, se decidió realizar una estimación conjunta de las reacciones que existían a 400 y 800 rpm. En estudios anteriores se había observado que la agitación afecta al transcurso de la reacción, se decidió introducir un parámetro nuevo para este factor.

$$V = V_0 + CT * (t) + CR * (r) + CX * (X_0) + CRP * (rpm) \quad (3)$$

$CRP$  → Constante de velocidad de agitación

Se introdujo esta variante en la ecuación y se observó que la estimación obtenida tenía ventajas y defectos, como ventajas observamos una mayor cantidad de datos y por lo tanto una mayor sensibilidad a la hora de obtener los valores de las constantes, por otra parte como desventaja nos encontramos con que los datos eran muy diversos y el ajuste no cuadraba igual para todas las reacciones, por lo que se tuvo que introducir constantes combinadas de los factores básicos que se creía afectaban más al proceso de la reacción.

$$X = V_0 + CT * (t) + CR * (r) + CX * (X_0) + CRP * (rpm) + CXR * (X_0) * (r) + CXT * (X_0) * (t) \quad (4)$$

En este caso se han introducido dos constantes combinadas que se veían importantes en el desarrollo de la reacción.

$CXR$  → Constante cruzada conversión ratio  
 $CXT$  → Constante cruzada conversión temperatura

Para realizar la estimación se trabaja en el ordenador con el programa Excel, una vez introducidos los datos de origen de todas las reacciones y sabiendo que ecuación vamos a utilizar, se procede a introducir los datos de cada reacción en la ecuación.

Se realizan dos cálculos, por una parte se calcula una nueva velocidad del sonido con la ecuación anteriormente mencionada (3), y despejando de la ecuación por otra parte, se calcula una nueva conversión a partir de la misma ecuación (4).

$$X = \frac{(Vo - (Sondo + CT * (t) + CR * (r) + CRP * (rpm)))}{(CX + CXR * (r) + CXT * (t))} \quad (5)$$

Se calcula para cada instante de las reacciones la nueva velocidad del sonido y el nuevo nivel de conversión con la ecuación 4. A continuación se calculan los errores existentes entre los resultados de esta ecuación y los datos experimentales de cada reacción. En dos celdas separadas, se calcula por una parte el sumatorio de los errores de velocidad del sonido y por otra parte se calcula el sumatorio del error de conversión. Estos errores se calculan:

$$ErrorX = \frac{(Xcalculada - X)^2}{X^2} \quad (6)$$

Y, se utiliza la misma regla de tres para la velocidad del sonido  $C_{us}$ .

Una vez que tenemos estos errores calculados, se va a utilizar la función solver del programa Excel. En primer lugar asignamos una celda a cada una de las constantes que vamos a utilizar, para que el programa funcione se necesita que estas celdas tengan un valor.

Con el programa solver tenemos la intención de variar las constantes para minimizar uno de los errores, o el de velocidad del sonido o el de conversión. Se ha observado que es mejor minimizar el error de la velocidad del sonido que el error de la conversión.

En nuestro caso hemos minimizado el error de la velocidad y hemos conseguido estos resultados para cada parámetro:

Tabla 16, -valores de los parámetros de la ecuación.

Datos parámetros	
CX	60,167
CR	-9,516
CT	-3,040
sonido0	1476,1
CRP	0,0006
CXR	0,7214
CXT	-0,7188

Mediante estos parámetros y la ecuación 4, conseguimos la conversión recalculada según nuestro modelo velocidad-conversión.

Para comprobar la bondad de la estimación se observa el desarrollo de la prueba y se comprueba si los cálculos son correctos comparando con los datos iniciales.

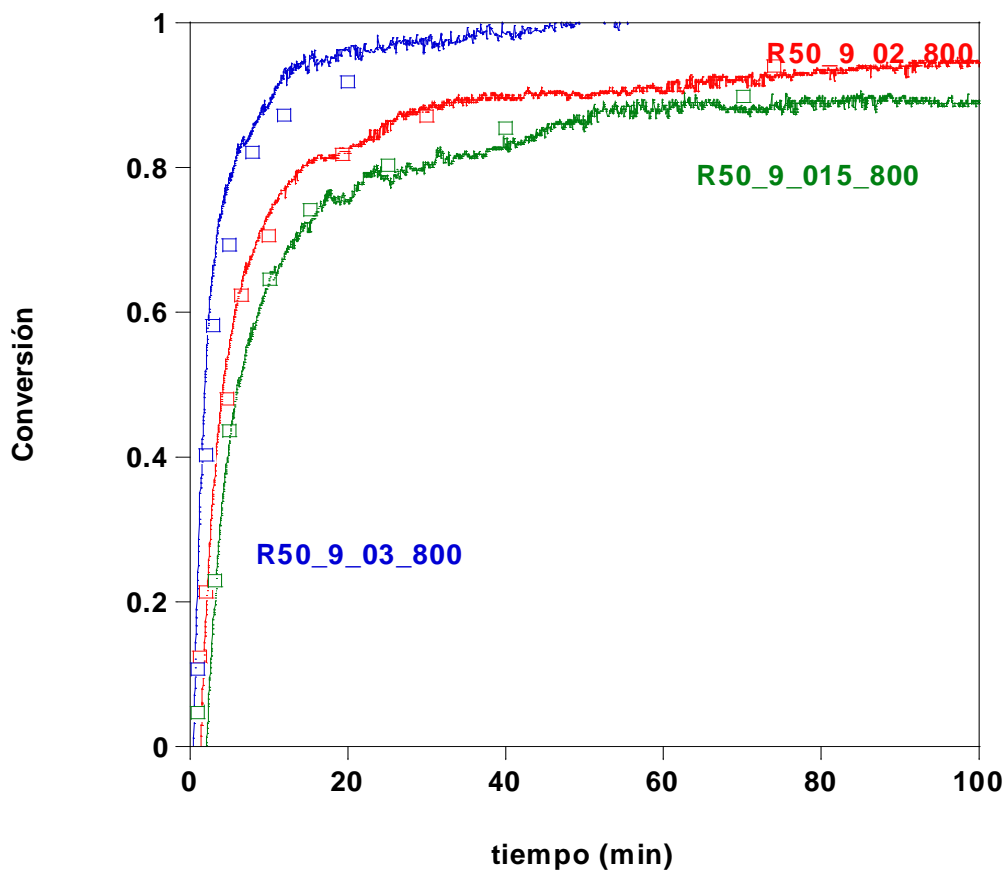


Figura 48.- Conversión de tres reacciones con diferente relación catalizador-aceite, e igual temperatura y relación metanol-aceite.

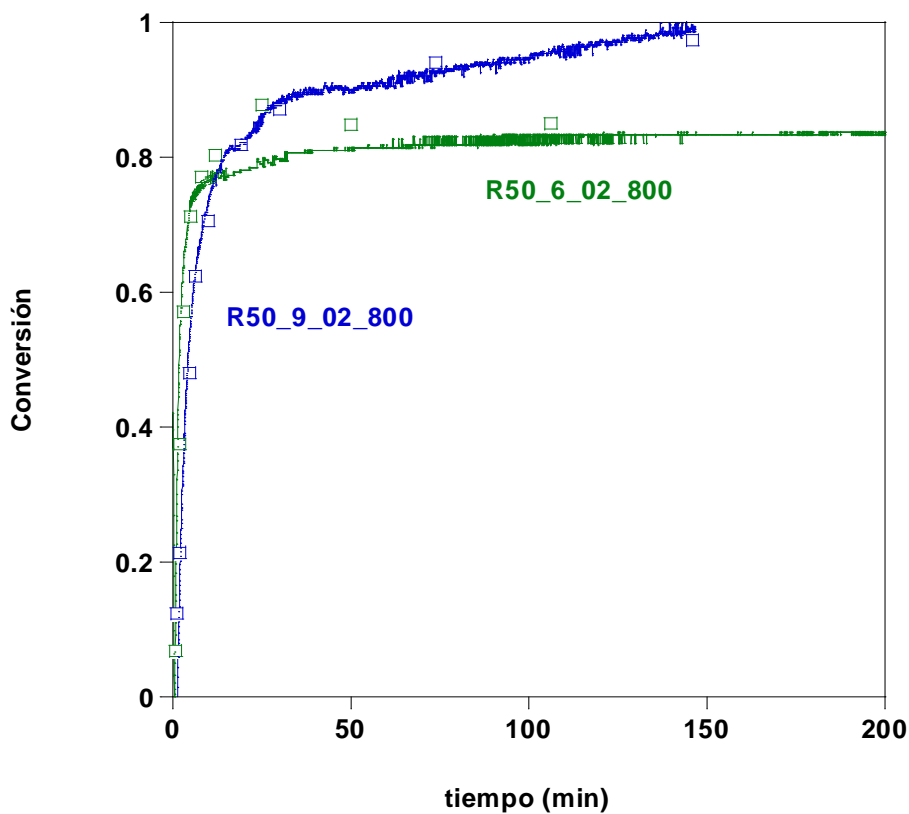


Figura 49.- Representación de la conversión de dos reacciones con diferente relación metanol-aceite, a igual temperatura y relación catalizador-aceite.

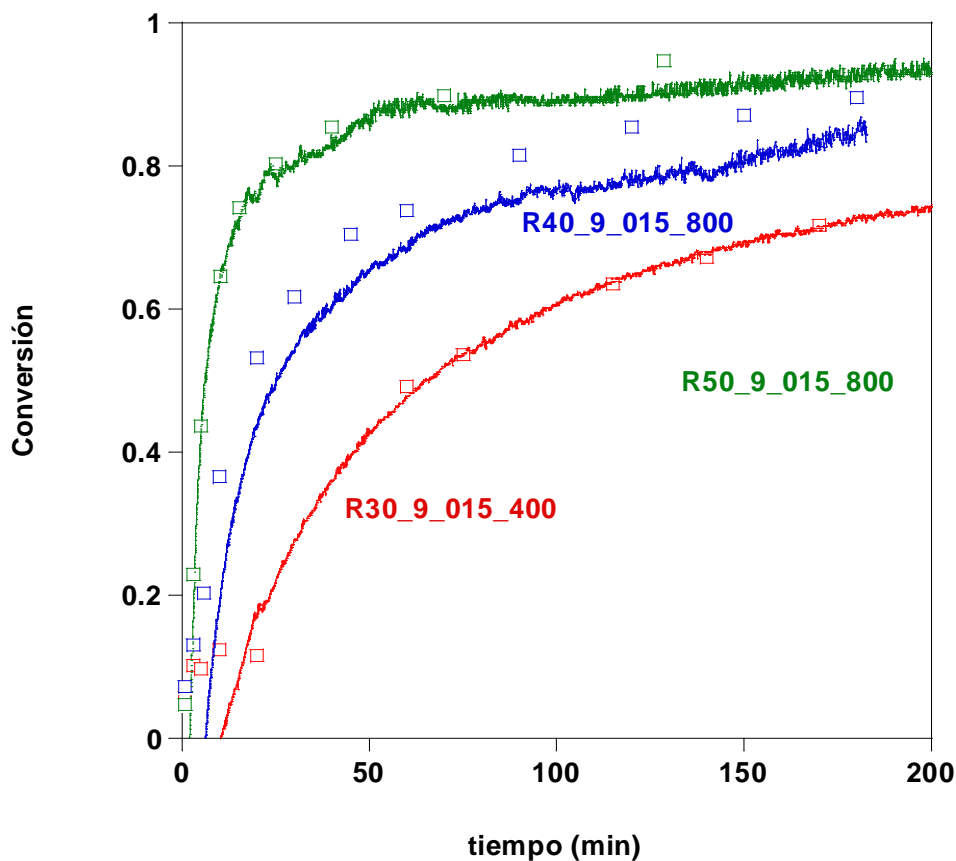


Figura 50.- Representación de la conversión de tres reacciones a tres temperaturas diferentes y a igual relación metanol-aceite y catalizador-aceite.

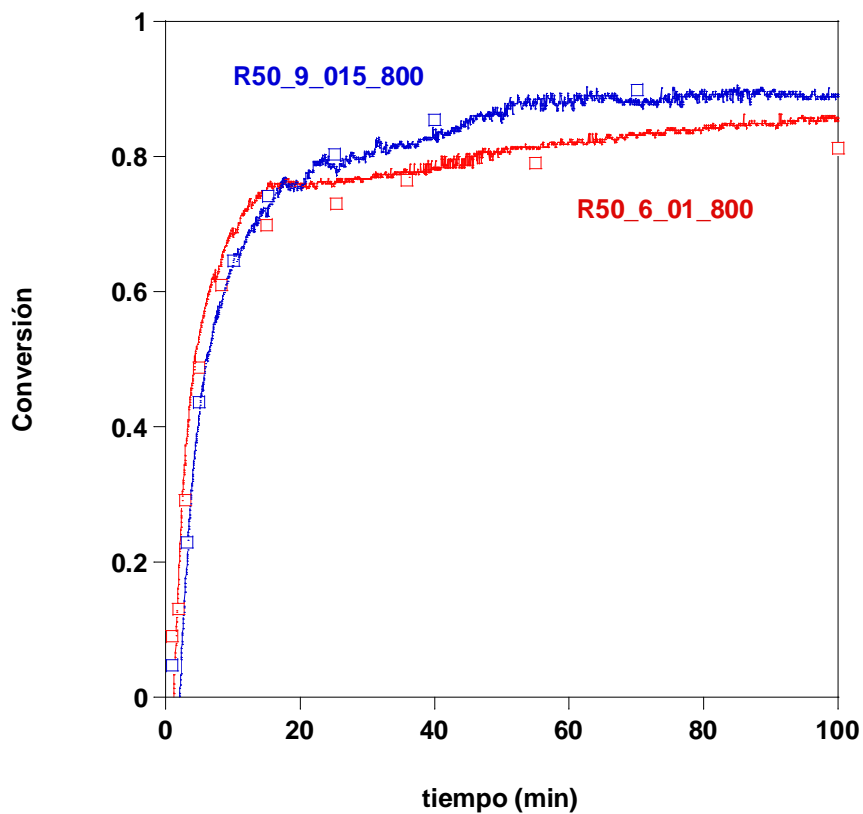


Figura 51.-Conversiones de dos reacciones con igual ratio catalizador-metanol, a una misma temperatura.

En la figura 48, se presentan tres reacciones con diferente cantidad de catalizador cada una. Se puede observar que la pendiente del tramo inicial de la reacción aumenta conforme aumenta la concentración de NaOH en la reacción. Esto es debido a que una mayor concentración de NaOH, provoca una mayor rapidez de conversión en una misma cantidad de aceite. A su vez se ha observado en la parte experimental que aunque la fase inicial difiera según la concentración de NaOH, en la fase final las reacciones suelen acabar en concentraciones muy parecidas, ya que el catalizador no modifica el equilibrio de la reacción, sólo la acelera.

En la siguiente figura 49, correspondiente a ecuaciones con diferente ratio metanol-aceite, a igual temperatura e igual relación catalizador-aceite, se puede observar que un exceso de metanol, provoca que la conversión aumente debido a que la reacción de transesterificación es una reacción reversible y un exceso de metanol provoca que la reacción se desplace hacia un aumento de la conversión. Aunque en los primeros pasos de la reacción tiene un efecto opuesto ya que al utilizar menor cantidad de metanol, existe una mayor concentración del catalizador respecto del metanol, lo que provoca un aumento de la velocidad inicial de conversión.

En la figura 50, en la que se presenta una misma ecuación a diferentes temperaturas de reacción, podemos observar que conforme la temperatura es mayor las primeras etapas de la reacción tienen una pendiente más pronunciada lo que quiere decir una mayor conversión y a su vez se puede ver que en las fases finales, las reacciones con mayor temperatura son las que mayor conversión final ofrecen.

En la última figura 51, de igual ratio catalizador-metanol y a la misma temperatura (50°C), las reacciones en un principio tienen la misma conversión ya que poseen el mismo ratio catalizador-metanol, pero las reacciones con mayor cantidad de metanol, provocan un desplazamiento de la reacción hacia el lado de los productos, lo que provoca una mayor conversión final.

Como se puede comprobar en los gráficos anteriores los datos correspondientes a la simulación (línea continua), son en su mayoría concordantes con los datos experimentales (puntos aislados). Solo en algunos casos estos puntos se nos desvían ligeramente.

Por ello a la hora de la comprobación se enfrentan los datos de conversión de la parte experimental con los datos de conversión de la reacción simulada, si la ecuación obtenida fuese perfecta, esta enfrentación nos daría un conjunto de puntos por encima de la línea diagonal central.



En general en los tres casos los resultados concuerdan bastante bien, solo en el caso del ratio 6:1(metanol-aceite) se desplazan los datos de final de reacción, ya que tiene poco metanol y no llega a las conversiones que debería y en los de ratio 12:1 los de inicio de reacción se van de lo estimado ya que posee demasiado metanol respecto al aceite y la reacción se acelera en las fases iniciales.

En este apartado se ha calculado una ecuación denominada velocidad-conversión, mediante la cual, partiendo del registro de velocidades de una reacción, poder obtener la conversión para cada instante sin necesidad de realizar ningún tipo de análisis químico, conocer en tiempo real la evolución de la reacción y la posibilidad de no tener que utilizar ningún aparato tecnológico tipo GPC.

Se ha observado que los factores más importantes son la conversión, la temperatura y el ratio metanol-aceite. También se tuvo en cuenta una constante de velocidad del sonido para poder obtener un dato de velocidad del sonido de partida, así como un parámetro de revoluciones por minuto, ya que esta ecuación sirve para todas las agitaciones estudiadas (400-800 rpm).

El factor de la conversión afecta positivamente y tiene un mayor peso en la ecuación que los demás ya que aparece en su parámetro individual, pero a su vez forma parte de los dos parámetros combinados. Los factores temperatura y ratio metanol-aceite, afectan de manera negativa a la reacción. Los parámetros negativos indican que el aumento de esa variable disminuye la velocidad de propagación de los ultrasonidos por el medio, y los positivos al revés.

# CAPITULO 5

# Conclusiones

## 5. Conclusiones

Se ha detectado que uno de los problemas en la aplicación industrial del proceso de transesterificación es como determinar el grado de conversión de los triglicéridos a ésteres metílicos de ácidos grasos. La monitorización de la reacción de transesterificación de triglicéridos se puede realizar mediante técnicas cromatográficas como GC, HPLC, SEC o TLC/FID y técnicas espectroscópicas como RMN o espectroscopía de infrarrojo cercano. Estos métodos son favorables para ensayos en laboratorio y proporcionan mucha información de la composición del producto. Por el contrario son técnicas caras y que necesitan de cierto tiempo para la preparación y análisis de muestras. Existe la necesidad de disponer de herramientas para poder monitorizar la evolución de la reacción de síntesis de biodiesel de manera rápida, sencilla, fiable y económica. Desde el punto de vista de las investigaciones cinéticas también sería muy útil poder disponer de una técnica de monitorización en continuo, ya que en un reactor discontinuo la velocidad de reacción es muy elevada al inicio del proceso y resulta complicado disponer de datos experimentales. Un seguimiento continuo de las reacciones puede contribuir a profundizar en el estudio de la naturaleza de los fenómenos implicados.

La velocidad de propagación de ultrasonidos de baja intensidad, es una técnica que se está utilizando en varios sectores, aunque hasta el momento no se encuentran referencias en su utilización en biocombustibles. Presenta numerosas ventajas, ya que se emplean equipos no destructivos y no invasivos que permiten una automatización completa haciendo medidas rápidas y precisas que pueden adaptarse a procesos en continuo incluso con medios muy concentrados.

A continuación se van a desglosar por separado cada una de las técnicas utilizadas en este trabajo fin de carrera.

## 5.1 GPC (Método de exclusión por tamaños)

La utilización de esta técnica es muy completa y fácil de realizar, durante la reacción solo tenemos que ir recogiendo muestras del reactor en cada instante que deseamos analizar el proceso de transesterificación. Aunque a primera vista es una técnica bastante sencilla, el proceso hasta la obtención del cromatograma de resultados es ligeramente engorroso. Esto es así ya que, las muestras obtenidas en la reacción disponen de unas concentraciones de los compuestos bastante superiores a las concentraciones con las que hemos calibrado y con las que normalmente se trabaja, por lo que cada muestra debe ser diluida en una proporción determinada de THF (Tetrahidrofurano).

A su vez esta técnica aunque ofrece buenos resultados es bastante costosa en cuanto al tiempo y a materiales, ya que se utiliza mucho reactivo que es costoso y a su vez se ocupa un equipo especializado, el cual nos ofrece los resultados de cada muestra en unos 30 minutos. Este tiempo es realmente amplio aunque se puedan ir solapando muestras cada 15 minutos.

El calibrado de este equipo no es complicado pero una vez más, es costoso en cuanto a tiempo y dinero. En un principio para el calibrado se debe disponer de las materias primas necesarias, triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, glicerina, biodiesel y metanol, algunos de estos productos pueden ser fáciles de conseguir, pero por ejemplo los productos intermedios como diglicéridos y monoglicéridos, se obtienen en pequeña cantidad por un precio elevado. Así también el calibrado tiene un proceso costoso ya que hay que preparar las muestras que van a ser analizadas con suma precisión para que se mantengan entre los parámetros que hemos estipulado, así debemos utilizar una balanza de precisión para su preparación.

Esta técnica depende mucho de factores externos, ya que hay que preparar las muestras con sumo cuidado, el metanol de la reacción es muy volátil y en la preparación se abre y cierra el bote de la muestra en varias ocasiones por lo que el proceso debe realizarse de forma rápida y eficaz. Estas posibles pérdidas de metanol, nos ofrecen en el cromatograma, unos errores de precisión de la conversión del biodiesel, ya que los programas informáticos utilizados para el análisis de cromatogramas, miden la diferencia entre las áreas de los diferentes compuestos para calcular la conversión.

Debido al método mencionado anteriormente, una mala dilución de la muestra en THF, también afecta a la medida de conversión calculada en las diferentes muestras. A su vez, como la inyección de las muestras en el equipo de análisis es manual, un fallo humano puede provocar un mal análisis de la muestra.

Como ventajas de esta técnica podemos resaltar que el resultado de la muestra es visual, lo que facilita observar si ha ocurrido algún problema con la muestra o con el análisis antes de ver otros resultados. A su vez esta técnica es la que más información nos ofrece, ya que partiendo del cromatograma y mediante dos programas informáticos se pueden obtener todos los datos que necesitamos, desde el nivel de conversión de biodiesel, gramos de cada uno de los compuestos pertenecientes a la reacción, se pueden observar las evoluciones de los diferentes compuestos, observar si se han producido pérdidas de metanol y en que cantidad.

La utilización de la técnica de exclusión por tamaños es una técnica que aunque nos cueste mucho tiempo, a su vez nos ofrece un abanico muy amplio de resultados y posibilidades.

## 5.2 Índice de refracción

---

La técnica de índice de refracción es una técnica muy barata y sencilla. Barata ya que para la recogida de muestras solo se necesitan unos recipientes Eppendorf, los cuales son muy baratos. A su vez se necesita una pequeña centrífuga porque esta reacción tiene dos fases diferentes (alcohólica y lipídica) y nos interesa medir el índice de refracción de una de ellas solamente (alcohólica) y un aparato para la medición del índice de refracción, aquí según gustos y presupuesto, se puede ir desde un aparato manual muy sencillo (Tipo ABBE), hasta un aparato eléctrico.

Esta técnica es bastante rápida en su utilización, solo es necesario dejar las muestras centrifugando durante 8 minutos para que se produzca la separación de fases deseada en el proceso, para poder medir la fase alcohólica de la muestra. La medición es instantánea y nos ofrece el índice de refracción que es rápidamente convertido a conversión por una simple ecuación.

El calibrado de este equipo es otra de sus ventajas, por que se trata de un calibrado rápido y seguro. Aunque se pueden calibrar estos aparatos con líquidos patrones, estos se utilizan para equipos de refracción más complejos, como los del GPC o HPLC. En nuestro caso el aparato de índice de refracción se puede calibrar mediante agua destilada a 20°C. Es una manera barata y rápida de calibración, aunque es necesario realizar el calibrado diariamente.

Este método de medición es a su vez bastante más limpio que la técnica de exclusión por tamaños, ya que en este caso no se utiliza tanta cantidad de botes que deben ser limpiados, en este caso los Eppendorf son desechados a la basura. A su vez se puede limpiar con etanol el lugar donde se pone la muestra para ser analizada o también mediante agua destilada.

Este método depende de varios factores que pueden falsear el resultado, en primer lugar y al igual que en el caso anterior, lo que vamos a analizar es el índice de refracción de la fase alcohólica de la muestra, por lo que se tendrá sumo cuidado en la manipulación de la muestra para no perder metanol mediante volatilización. En otra medida, la temperatura también afecta a la medición ya que, las muestras deben ser analizadas a temperatura ambiente después del centrifugado, pero como el lugar de análisis no está siempre a la misma temperatura se pondera la medición para que se obtenga el dato de índice de refracción a 20°C.

La única desventaja de esta técnica es que no nos ofrece un abanico de resultados, solo nos mide el índice de refracción y mediante este dato y una serie de ecuaciones obtenidas por el estudio del proceso experimental, llegamos a la obtención del nivel de conversión de la muestra, en todo caso, a diferencia que en la técnica de exclusión por tamaños anteriormente analizada en este capítulo, no podemos obtener ningún dato más a partir de este.

### 5.3 Técnica de la velocidad del sonido

---

El método de la velocidad del sonido, es un método más complicado que el resto, ya que además de ser un método que utiliza diversos aparatos y además unidos entre ellos, dispone de muchos más problemas que los anteriores.

En esta técnica se dispone de dos sensores, el aparato de ultrasonidos y un ordenador interconectados para poder llevar a cabo el seguimiento en vivo de la reacción. Su utilización es muy sencilla, ya que solo hay que conectar el aparato y utilizar un programa informático para ir registrando los resultados. El problema viene en la cantidad de errores que pueden ocurrir en la medición, que dependen de diversos factores que afectan al aparato y que serán tratados más adelante en este apartado.

El calibrado del equipo no ofrece ningún problema porque el aparato de ultrasonidos viene con todas las especificaciones desde fábrica y el vendedor te envía el producto con los dos sensores completamente calibrados.

La principal ventaja de esta técnica es que puedes realizar un seguimiento en tiempo real de la reacción, obteniendo en cada instante la velocidad del sonido, la temperatura y el tiempo en que se produce la medición. Estos datos son de gran ayuda, pero existe un problema, mencionado con anterioridad que dificulta el buen funcionamiento del método y este es la facilidad con la que los factores externos afectan a la medición.

Para empezar, la medición de los sensores viene calibrada de fábrica, pero como ya se ha mencionado anteriormente esta reacción se produce con dos fases que deben ser agitadas para producir una emulsión y que se produzca la reacción. En algunos casos si como resultado de esta agitación, aparecen una serie de burbujas en la superficie de los sensores, se interrumpe la recogida de datos, perdiendo el hilo de la reacción. A su vez estas pérdidas de datos pueden venir por otros factores, como son la velocidad de agitación (la cual ha sido tratada en el capítulo 4) y sobretodo se ve afectada por la temperatura. La temperatura provoca variaciones en la medición de velocidad de sonido, así, con pequeñas variaciones de temperatura, se producen grandes variaciones de velocidad del sonido, lo que provoca la aparición de un gráfico totalmente diferente con lo que sería el proceso real de la reacción.

Esta técnica ofrece un seguimiento mucho más minucioso, se obtienen miles de datos que te ofrecen una conversión instantánea mediante la utilización de una ecuación obtenida experimentalmente. Con esta técnica por separado no se pueden conseguir muchos datos, pero si se combina con los datos que se obtienen del GPC, se pueden conseguir unos análisis más amplios.

En general, las tres técnicas nos permiten conocer el nivel de conversión de la reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceite de girasol. La técnica de índice de refracción es la más rápida y sencilla, pero a su vez es la que menos resultados nos ofrece.

La técnica de exclusión por tamaños es la más completa, ya que aunque sea costosa en tiempo y dinero nos ofrece una amplitud de resultados que no obtenemos en ninguna de las demás técnicas, el único problema es que no es una técnica continua.

Esta es la ventaja de la técnica de velocidad del sonido, sería una técnica intermedia, ofrece un seguimiento continuo y en vivo de la reacción, pero necesita ser combinada con la técnica de exclusión de tamaños para poder ofrecernos más resultados que el índice de conversión de la reacción.

# CAPITULO 6

# Bibliografía



## 6. Bibliografía

---

- (1). *Protocolo de Kyoto de la convernción marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. 1998.
- (2). *Decisions and resolutions of the United Nations*. Climate Change Conference in Poznan. 2008.
- (3). Pinzi, S.; Garcia, I.L.; Lopez-Gimenez, F.J.; Luque Castro, M.D.; Dorado, G.; Dorado, M.P. *The ideal vegetable Oil-based biodiesel composition: A review of social, economical and Technical implications*. Energy Fuels 23 (2009) 2325-2341.
- (4). Directiva 2009/28/EC del Parlamento Europeo y Consejo del 23 de Abril de 2009.
- (5). ORDEN ITC/2877/2008, de 9 de Octubre, por el que se establece un fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte. B.O.E. Número 248, de 14 de Octubre de 2008.
- (6). AENOR NORMA UNE EN 14214. *Combustibles de automoción. Ésteres de metilo de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo*. (2003).
- (7). EurObserv´ER. *Solid biomass barometer*.
- (8). EurObserv´ER. *Biofuels barometer*.
- (9). 9<sup>th</sup> EurObserv´ER report. *The state of renewable energies in Europe*.
- (10). Bellingham and Stanley. *Principios de refractometría*. Technical bulletin nº R001E.
- (11). Knothe, G. *Analyzing biodiesel: Standards and other methods*. J. Am. Oil Chem. Soc. 83 (2006) 823-833.
- (12). Schumacher, L. G.; Van Gerpen, J.; Adams, B. *Biodiesel fuels*. Encyclopedia of Energy 1 (2004) 151-162.
- (13). Meher, L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S. N. *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renew. Sust. Energ. Rev 10 (2006) 248-268.

- (14). Suyu Ye, Bernard Lagourette, Jacques Alliez, Henri Saint-Guirons and Pierre Xans. *Speed of sound in binary mixtures as a function of temperature and pressure*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam *Fluid Phase Equilibria*, 14 (1992) 177-202
- (15). Marzena Dzida, Piotr Prusakiewicz. *The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel*. Science direct. Fuel 87 (2008) 1941–1948
- (16). James A. Baker. *Fundamentals of a sustainable U.S. biofuels policy*. Baker institute policy report.
- (17) European Environment Agency, *Energy and environment report 2008*, EEA Report No 6/2008, Copenhagen, 2008.
- (18) B.E. Dale, *Biofuels Bioprod. Bioref.* 1 (2007) 14-17.
- (19) G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.
- (20) G. Knothe, J. Krahl, J. Van Gerpen (Eds.), *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Champaign (IL), 2005.
- (21) EurObserv'ER, *The state of renewable energies in Europe, 8th EurObserv'ER Report*, 2008.
- (22) Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte (DO L 123 de 17.5.2003, p. 42).
- (23). G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, S. Zabala, L.M. Gandía. *Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil*. Science direct. Catalysis today 133-135 (2008) 305-313.
- (24). G. Arzamendi, E. Arguiñarena, I. Campo, L.M. Gandía. *Monitoring of biodiesel production: Simultaneous análisis of the transesterification products using size-exclusion chromatography*. Chemical Engineering Journal 122 (2006) 31-40
- (25). Knothe, G. “Designer” biodiesel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. Energy fuels 22 (2008) 1358-1364
- (26). Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable-oils*. J. Am. Oil Chem. Soc. 61 (1984) 1638-1643.

