



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y
BIOCIENCIAS**

***NEKAZARITZAKO INGENIARITZAKO ETA BIOZIENTZIETAKO GOI
MAILAKO ESKOLA TEKNIKOA***

*VALORIZACIÓN DE ACEITES VEGETALES COMO RESIDUOS AGROALIMENTARIOS PARA LA
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.*

presentado por

PAULA ESQUÍROZ HERREROS

**GRADO EN INNOVACIÓN DE PROCESOS Y PRODUCTOS ALIMENTARIOS
*GRADUA ELIKAGAI PROZESU ETA PRODUKTUEN BERRIKUNTZAN***

Septiembre, 2021

RESUMEN

La síntesis convencional del biodiésel se realiza por transesterificación con alcohol (por lo general, metanol) de los triglicéridos que constituyen los aceites vegetales en presencia de catalizadores básicos. Es un proceso que se desarrolla en un medio heterogéneo constituido por una fase lipídica y otra alcohólica. La lipídica se constituye mayoritariamente por triglicéridos, ésteres metílicos (biodiésel) y diglicéridos y monoglicéridos (productos intermedios de la reacción), mientras que la alcohólica está compuesta fundamentalmente por el alcohol (metanol) y el glicerol formado como subproducto. La temperatura, la cantidad de catalizador y la relación molar metanol-aceite determinan la velocidad de transesterificación. A una temperatura dada, la velocidad inicial de la reacción está controlada por la concentración del catalizador en la fase alcohólica, que es donde éste se encuentra disuelto. Por lo general, la evolución del contenido de diglicéridos y monoglicéridos viene determinada por la temperatura y la relación molar metanol/aceite. En este trabajo se estudia el proceso de síntesis del biocombustible a partir de aceite residual de cocina con metanol en presencia de NaOH como catalizador. Se han estudiado las implicaciones que suponen: i) la variación del ratio de alcohol; ii) cambio de la concentración del catalizador empleado; iii) modificación de la temperatura de reacción. Se han encontrado algunas diferencias significativas en la conversión a biodiésel para las diferentes condiciones de reacción estudiadas. Cuando se trabaja para una misma temperatura y concentración de NaOH, el aumento de la relación molar metanol-aceite supone un mayor porcentaje de conversión de aceite, así como un mayor rendimiento a biodiésel, lo que se traduce en unos resultados de rendimiento menores para los monoglicéridos y diglicéridos cuanto mayor cantidad de alcohol se emplea. Por otro lado, los resultados catalíticos varían en función del ratio de alcohol con el que se trabaja. La diferencia en la evolución de la conversión es más o menos significativa según el exceso de metanol empleado. Se han puesto a punto dos técnicas instrumentales de análisis para la monitorización de la reacción de transesterificación: cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) e índice de refracción (n_D). Se ha formulado un modelo que relaciona ambas técnicas permitiendo estimar la evolución de la conversión de aceite en un intervalo de condiciones de reacción, a partir de la medida del índice de refracción de la fase alcohólica. Los resultados de este trabajo han logrado establecer un método para la monitorización de la reacción sencillo, rápido y fiable.

Palabras clave: aceite residual, transesterificación, biodiésel, índice de refracción, GPC.

ABSTRACT

Conventional biofuel synthesis is carried out by the vegetable oils' triglycerides transesterification with alcohol (methanol, generally) with basic catalysts. This process takes place in a heterogeneous system formed by a lipidic and alcoholic phase. While the lipidic phase is constituted mainly by triglycerides, methyl esters (biofuel), and diglycerides and monoglycerides (intermediate products), the alcoholic one is composed mainly by alcohol (methanol) and glycerol, as the reaction by-product. The reaction temperature, the quantity of catalyst and the molar ratio oil: methanol determine the rate at which the transesterification proceeds. At a given temperature, the initial reaction rate is controlled by the catalyst concentration in the alcoholic phase where it is dissolved. As a general rule, the evolution of the diglycerides and monoglycerides content are determined by reaction temperature and the oil/methanol molar ratio. In this work, the synthesis of biofuel from residual cooking oil with methanol in the presence of NaOH as catalyst is studied. It has been looked over the implications of: i) the alcohol molar ratio; ii) the catalyst concentration range; iii) the reaction temperature. Some significant differences in the oil conversion depending on the selected reaction conditions have been found. Working at the same temperature and NaOH concentration, the increase in the methanol-oil molar ratio gives as a result a greater oil conversion, as well as a higher biodiesel yield, which translates into lower yields of monoglycerides and diglycerides, the higher is the amount of alcohol used. On the other hand, catalytic results vary depending on the ratio of alcohol used. Thus, the difference in the oil conversion evolution, when catalyst concentration varies, is more or less significant depending on the excess of

methanol used. Two instrumental analysis techniques have been studied in order to monitorize the transesterification reaction: size exclusion chromatography (SEC) and refractive index (n_D). A mathematic model has been formulated that relates both techniques, allowing the estimation of the oil conversion in a wide range of reaction conditions, from the measurement of the refractive index of the alcoholic phase. The results of this work have allowed to establish a simple, fast and reliable method for monitoring the reaction.

Key words: used oil, transesterification, biofuel, refractive index, GPC.

ÍNDICE

1.- Introducción	Página 1
1.1. Aceite. Residuos agroalimentarios	Página 1
1.2. Biocombustibles	Página 4
1.2.1. Situación actual.....	Página 5
1.2.2. Biodiésel	Página 7
1.3. Reacción de transesterificación	Página 8
1.4. Monitorización de la reacción	Página 11
1.4.1. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC o GPC).....	Página 11
1.4.2. Índice de refracción	Página 13
2.- Objetivos	Página 15
3.- Materiales y métodos	Página 16
3.1. Reactivos	Página 16
3.2. Sistema de reacción	Página 16
3.3. Seguimiento de la reacción.....	Página 18
3.3.1. GPC.....	Página 18
3.3.2. Índice de refracción	Página 20
3.4. Cálculos y expresión de los resultados	Página 21
3.4.1. Conversión y rendimiento.....	Página 21
3.4.2. Relación conversión – índice de refracción	Página 22
4.- Resultados y discusión.....	Página 23
4.1. Puesta a punto del sistema experimental.....	Página 23
4.2. Calibrado GPC	Página 24
4.3. Calibrado índice de refracción	Página 27
4.4. Estudio de las variables de operación	Página 28
4.4.1. Ratio de alcohol	Página 28
4.4.2. Catalizador	Página 32
4.4.3. Temperatura	Página 35
5.- Conclusiones	Página 36
Bibliografía.....	Página 38
Anexo I.....	Página 41
Anexo II.....	Página 43
A. Puesta a punto del sistema experimental.....	Página 43
B. Conversión y rendimiento. Análisis GPC	Página 43
C. Estudio de las variables de operación. Resultados gráficos del índice de refracción (n_D).....	Página 48
D. Correlación n_D -Conversión	Página 50

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los problemas medioambientales existentes en la actualidad son consecuencia, entre otras cosas, del consumo de combustibles fósiles, cuyo uso conlleva altas emisiones de gases de efecto invernadero como CO₂. En el sistema energético actual, surge la necesidad de contribuir con la producción de biocombustibles que pueden ser obtenidos de manera sostenible, por ejemplo, a partir de residuos agroalimentarios como pueden ser los aceites vegetales.

1.1. Aceites. Residuos agroalimentarios

En la industria alimentaria y en el sector hostelero actualmente se generan grandes volúmenes de aceite vegetal residual, debido a que el aceite es un producto básico para el cocinado en la dieta mediterránea. Su uso inadecuado después de haber sido utilizado genera un gran impacto medioambiental. Por ello, en la actualidad se le está otorgando importancia al reciclado y usos posteriores del aceite de cocina usado. Según el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, este residuo se define como grasas de origen animal o vegetal (aceites de oliva, de semillas de girasol y otras) que, utilizadas en el cocinado de alimentos en los ámbitos doméstico, centros e instituciones, hostelería, restauración y análogos, su poseedor desecha o tiene la intención o la obligación de desechar. El manejo de estos es todo un desafío por su difícil eliminación y posibilidad de contaminación tanto de recursos hídricos como terrestres (1).

En España, según el informe anual de consumo del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPAMA), en este último año el consumo total de aceite ha aumentado un 14,2% respecto al año 2019. El consumo per cápita de aceite en el cierre del año 2020 se sitúa en los 13,26 litros/persona/año, una cantidad un 13,9% superior respecto al 2019. Entre los distintos tipos de aceite, el más consumido en los hogares españoles es el de oliva (4,6 litros/persona/año), siendo el segundo el aceite de girasol (3,99 litros/persona/año) (2). La pandemia causada por el SARS-Cov-2 se considera el principal motivo del aumento de consumo de aceite en los hogares durante el año pasado. Esto a su vez se traduce como una mayor cantidad de residuos de aceite de cocina usado. Con el efecto de la pandemia mundial, se redujo el consumo extradoméstico e incrementó el consumo dentro del hogar. Durante el año 2020 cada español ingirió aproximadamente (en promedio) 774,29 kg/L de alimentos y bebidas, una cantidad superior en un 2,1% a la consumida en el año 2019. El 91,7 % de volumen de alimentos y bebidas se consumió en casa, el 8,3% restante fuera de ella (2). A continuación, en el gráfico 1, se representa el consumo per cápita (en los últimos cuatro años) de los distintos tipos de aceite en los hogares del país.

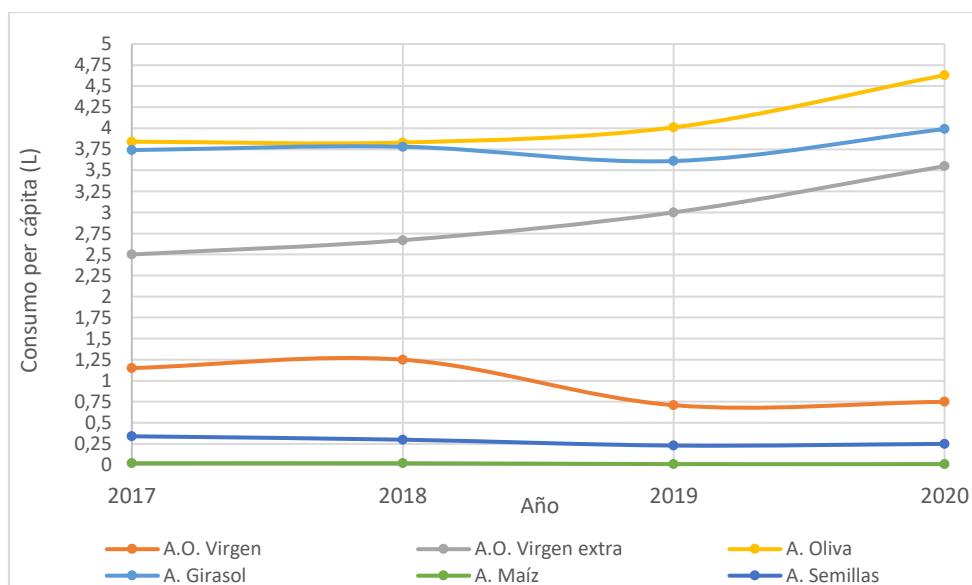


Gráfico 1. Consumo per cápita de los distintos tipos de aceite entre los años 2017 y 2020 (2) (3)

Para los dos principales aceites que consume la población española (aceites de oliva y de girasol), se observa un decrecimiento (aunque no tan pronunciado en el aceite de oliva virgen extra). Sin embargo, se experimenta un aumento en el consumo de los aceites de oliva, oliva virgen extra y girasol en los últimos cuatro años. El incremento más significativo se produce en el tipo de aceite de oliva virgen extra. Anualmente se consumen, aproximadamente, 850.000 Tm de aceite. Según con los actuales hábitos culinarios y de consumo, se estima que pueden generarse 150 millones de litros anuales de aceite vegetal usado, que se deben gestionar adecuadamente. Una vez utilizado el aceite de cocina se debe acopiar en la vivienda y, posteriormente, se debe entregar a los sistemas de recogida habilitados para que se puedan tratar (1).

Los aceites de cocina usados recogidos separadamente pueden recibir tratamientos mediante los cuales se preparan para la producción de biocarburantes, jabones y otros usos en la industria química (ceras, barnices, etc...), reduciendo así el uso de recursos procedentes de materias primas e impulsando la actividad económica y empleos más verdes.

En España el 100% del aceite usado que es recogido es valorizado (4). Desde el año 2007, la cantidad de aceite vegetal residual gestionada ha supuesto la producción de 834.033 toneladas de nuevos lubricantes, 6.452 GWh de energía y 535.655 toneladas de combustible alternativo. Con esto se afirma que a este tipo de residuo se le puede otorgar una nueva vida, la cual se consigue mediante la regeneración, valorización energética y reciclado.

Con la regeneración se obtienen aceites base para formular nuevos lubricantes. Con este proceso es posible producir dos terceras partes del residuo en forma de bases regeneradas. No sólo se consigue el ahorro de materias primas, sino también ahorros de energía y emisiones de CO₂ (hasta un 40% inferiores respecto a las que se producirían si el proceso de obtención de bases fuese el refinado del petróleo). Durante el último año (2020) el 73% del aceite usado regenerable fue convirtiéndose en aceite base para fabricar nuevos lubricantes. Se trataron 88.373 toneladas de las que se obtuvieron unas 55.000 toneladas de nuevos lubricantes (4).

La valorización energética de aceites usados permite fabricar un combustible alternativo de uso industrial (sustituto del fuelóleo tradicional). A diferencia de la regeneración, la fabricación de combustible ofrece un rendimiento muy cercano al 100% respecto al volumen de residuo utilizado. En el país, las 31.617 toneladas de aceites usados valorizadas energéticamente a través de SIGAUS (en 2020) generaron 343 GWh. Una cantidad equivalente al consumo anual de 98.000 hogares españoles de tipo medio (4).

Como último método, el aceite que se recicla se puede utilizar en la fabricación de pinturas, barnices, tintes o fertilizantes. También se pueden obtener otros materiales como betún asfáltico (4). En el gráfico 2 se resume la cantidad de aceite gestionado por SIGAUS en España en los últimos 5 años y en el gráfico 3, el tratamiento del aceite usado recogido en España en 2020.

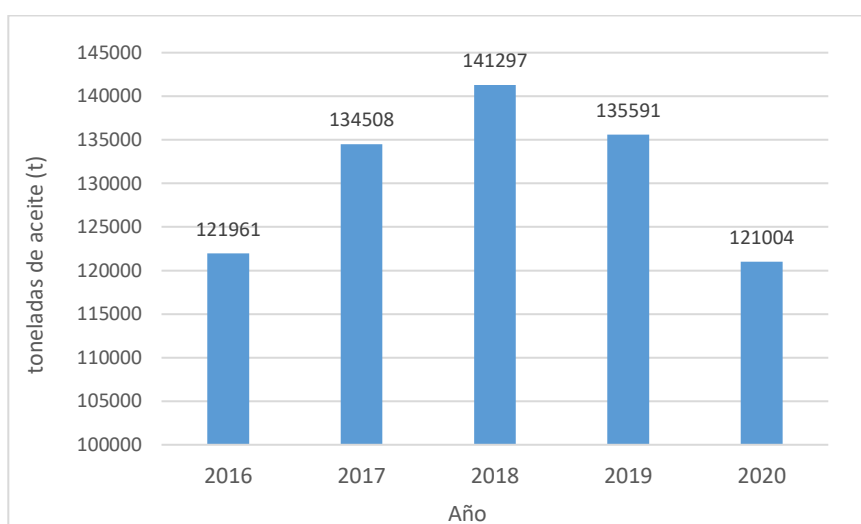


Gráfico 2. Aceite usado gestionado a través de SIGAUS (2016-2020) (5)

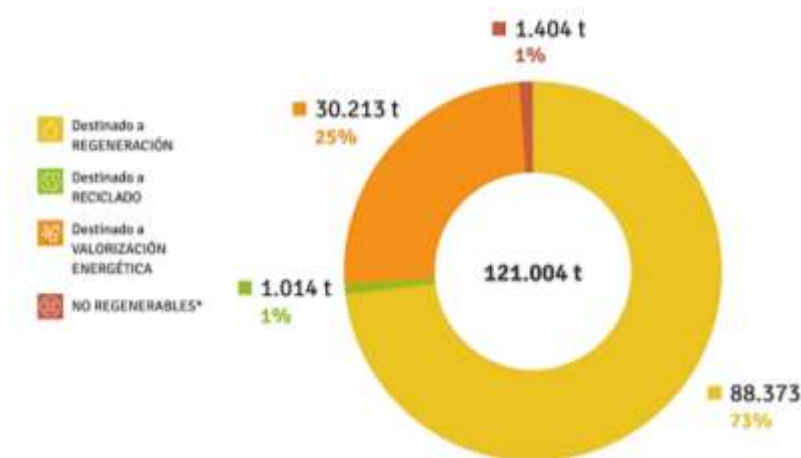


Gráfico 3. Tratamiento del aceite usado recogido en España (2020) (5)

Se observa un aumento del tratamiento de aceites residuales hasta el año 2018 y, a partir de entonces, un decrecimiento de hasta 20.000 toneladas (gráfico 2). De las 121.004 toneladas gestionadas en 2020, el 25% fue destinado a la valorización energética, es decir, obtención de carburantes (gráfico 3) (5). Con el fin de cumplir los requisitos técnicos exigidos a los combustibles, así como para garantizar la protección a la salud humana y al medioambiente, los aceites usados tendrán que someterse a tres tipos de tratamientos (6):

- Tratamientos destinados a reducir el contenido de agua (centrifugación, deshidratación, evaporación...)
- Tratamientos para reducir el contenido de sedimentos (decantación, sedimentación, filtración...)
- Tratamientos térmicos destinados a separar la fracción de aceite combustible de las fracciones menos deseables que contienen metales, cenizas... (destilación o desintegración térmica).

Para la producción de biocombustibles, en principio, cualquier fuente renovable de triglicéridos es materia prima apta. Sin embargo, las más adecuadas y que se emplean por lo general, son los aceites vegetales convencionales (palma, colza, soja o girasol). Pero su alto coste y ser considerados como alimentos, es un obstáculo. La producción de biodiésel a partir de aceites usados de cocina supone un ahorro de energía fósil del 21% en relación al uso de aceites crudos y un ahorro del 96% de energía fósil respecto a la producción del diésel. Cada kilogramo de aceite recogido se puede transformar en 0,92-0,97 kilogramos de biodiésel (1). Todo ello es el motivo de la tendencia del empleo de estos aceites residuales para conseguir una producción de biocombustibles más sostenible.

No obstante, un inconveniente del uso de aceites residuales como materia prima para la producción de biodiésel es que presentan propiedades diferentes a los refinados o crudos, porque durante el proceso de cocinado ocurren reacciones oxidativas e hidrolíticas y, como consecuencia, el aceite se degrada. Las propiedades de los aceites vegetales residuales dependen del tipo de tratamiento al que son sometidos: el tipo de aceite, duración y temperatura de cocinado, la exposición al aire, periodo de almacenamiento y el tipo de alimento cocinado. Todo ello determina la presencia de contaminantes primarios y secundarios, que le otorgan al aceite residual sus características finales (7). Los aceites de cocina usados presentan un contenido considerado de ácidos grasos libres, agua y otras impurezas sólidas. Además, si ese mismo aceite se ha utilizado varias veces, se producen cambios tanto físicos como químicos. Los más notables son el aumento de viscosidad, de calor específico, cambio en la tensión superficial y el cambio de color (8).

Un estudio de la Universidad de Bogotá sobre la obtención de biodiésel por transesterificación de aceite de cocina usado (9), se centró en la caracterización del aceite de cocina usado procedente de las cocinas del club de suboficiales de las Fuerzas Militares de Bogotá y la obtención de biodiésel a partir del mismo. En el ensayo se demostró que este tipo de aceite presenta propiedades fisicoquímicas

adecuadas para la producción del biocarburante, a excepción de la viscosidad (que era el doble respecto a lo especificado en la normativa colombiana). Así como que es posible generar biodiésel a partir de ese aceite con rendimiento del 98%, bajo determinadas condiciones de operación (relación molar alcohol aceite 12:1 y catalizador (NaOH) al 1%). También, en la misma ciudad se desarrolló otro ensayo de obtención de biodiésel a partir de aceites utilizados en fritura provenientes de una cadena hotelera de Bogotá (8). El rendimiento a biodiésel también fue elevado, 96,52%. En otro estudio más reciente (10), a partir de aceite residual de los comedores universitarios de Tailandia, se consiguió producir biocombustible con validación de motor. El rendimiento a biodiésel más alto se consiguió con relaciones molares: alcohol-aceite 30:1 y catalizador (NaOH)-aceite 0,015:1.

1.2. Biocombustibles

De acuerdo con la definición recogida en el artículo 2 de la Directiva 2009/28/CE, de 23 de abril de 2009 (11), los biocombustibles o biocarburantes son combustibles líquidos o gaseosos utilizados para el transporte producidos a partir de la biomasa. Se entiende por biomasa, según se indica en la citada directiva, la fracción biodegradable de los productos, desechos y residuos procedentes de la agricultura (incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal), de la silvicultura y de las industrias conexas, así como la fracción biodegradable de los residuos industriales y municipales.

Actualmente, los principales biocombustibles son el bioetanol, biodiésel e hidro biodiésel. Estos se utilizan principalmente en el transporte por carretera, aunque también, destaca su creciente uso en el sector de la aviación, en cuyo caso se denomina bioqueroseno. El uso de este tipo de biocarburantes, en lugar de los de origen fósil, supone una reducción de las emisiones de efecto invernadero, aunque esta reducción depende directamente del proceso de producción del biocombustible en cuestión (12).

Los biocombustibles se dividen en cuatro categorías o generaciones dependiendo de su origen y de las tecnologías empleadas en su producción: primera, segunda, tercera y cuarta generación:

Los de primera generación provienen de fuentes como el almidón, azúcares y grasas animales o aceites vegetales. Estos se producen a partir de fermentaciones, esterificaciones y digestiones. Un ejemplo de biocombustible de primera generación es el biodiésel o el biogás. Pese a sus ventajas de las bajas o nulas emisiones de gases efecto invernadero, poseen como principal desventaja el desvío de recursos alimenticios a la producción de recursos energéticos, además, de afectar directamente a la seguridad alimentaria.

Los biocombustibles de segunda generación son los que aprovechan la biomasa que no se usa para la producción de alimentos, principalmente, celulosa. Como ejemplo están el etanol, metanol y el biodiésel. Este último se considera biocombustible de esta generación cuando es de origen reciclado (13), es decir, se produce a partir de aceites vegetales usados (14). Los procesos de producción son algo más complejos que los de la generación anterior, destacando especialmente la sacarificación-fermentación.

Los de tercera generación son aquellos producidos por algas y microalgas. Algunas son capaces de producir mayor cantidad de biocombustibles que algunas plantas superiores. Sin embargo, producir biomasa de microalgas es más costoso. Dentro de los biocombustibles que se pueden obtener a partir de algas destacan el biodiésel, butanol, gasolina, metanol, etanol o queroseno.

De la última generación, la cuarta, se considera a los biocombustibles producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, las cuáles emplean anhídrido carbónico u otra fuente de carbono (15). Los biocombustibles de cuarta generación están basados en materias primas renovables, baratas y ampliamente disponibles (14). A diferencia de los biocombustibles de las generaciones anteriores, en las que se pueden emplear bacterias y organismos modificados como insumo o para realizar alguna parte de los procesos, en la cuarta generación, la bacteria es la que efectúa la totalidad del proceso de producción de los biocombustibles. No obstante, en la actualidad, esta generación está en fase teórica. Solo se conoce la posible ruta de síntesis del etanol a partir de anhídrido carbónico, aunque depende de la información genética de la bacteria artificial y puede tener limitaciones termodinámicas (15).

1.2.1. Situación actual

Según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía (IDEA), el transporte es el sector que más energía consume en España, alcanzando un 40% del total nacional (16). En el año 2019, el consumo de biocombustible en la Unión Europea (de 28 Estados miembros) utilizado para el transporte fue de 17,8 de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep). 1,1 Mtep más que en 2018, cuando el consumo fue de 16,7 Mept, es decir, el consumo total aumentó en un 6,8% entre dichos años. Este crecimiento es menor que el experimentado entre 2017 y 2018, cuando el consumo aumentó en 1,8 Mtep (12,3%). El Reino Unido se retiró de la Unión Europea en enero de 2020, por lo tanto, hay que tener en cuenta también, el consumo de biocarburantes con un Estado miembro menos (27 en lugar de 28). En ese caso, excluyendo al Reino Unido, en 2019 el umbral alcanzado de consumo de biocombustible alcanzó los 16 Mtep y, en 2018, 15,4 Mtep. Lo que significa un crecimiento del 4,2% (17). Todo ello queda representado en el gráfico 4, en el que se observa la evolución del consumo de biocombustible desde el año 2004.

De acuerdo con los datos recogidos del último año (2019), la mayor parte del aumento de biocombustible procede del biodiésel. Incluyendo en la UE a Reino Unido, el consumo de biodiésel fue del 80,5% mientras que el de bioetanol y biogás fue del 18% y 1,5% respectivamente (17). En cambio, si no se tiene en cuenta a este país, el consumo de biodiésel es aún mayor, de un 81,2%. (gráfico 5)

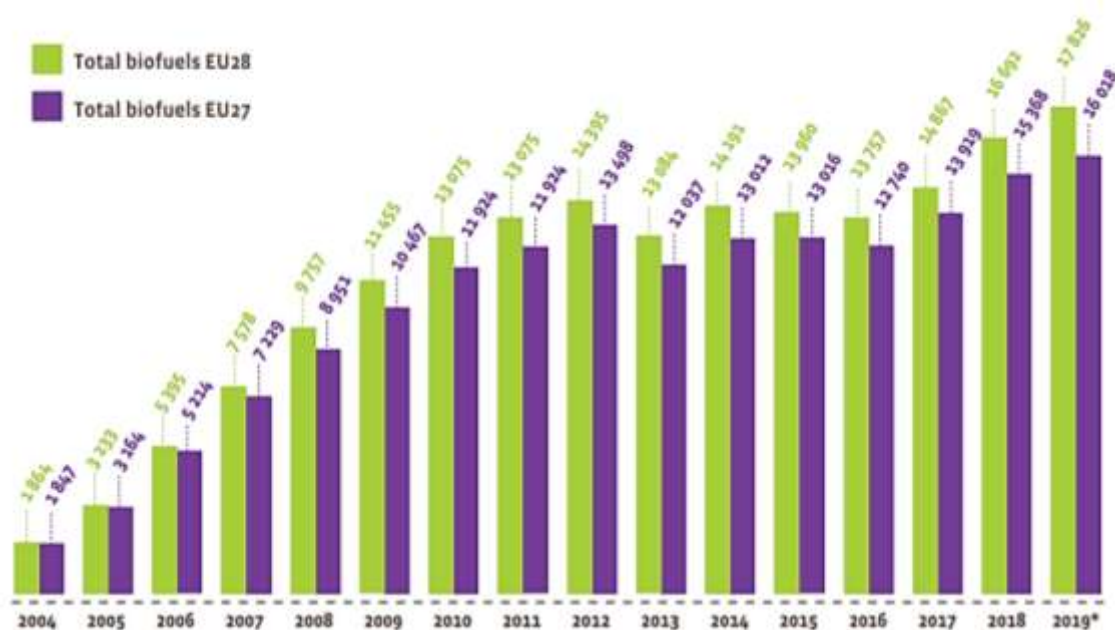


Gráfico 4. Consumo total de biocombustible en la Unión Europea (2004-2019) (17)

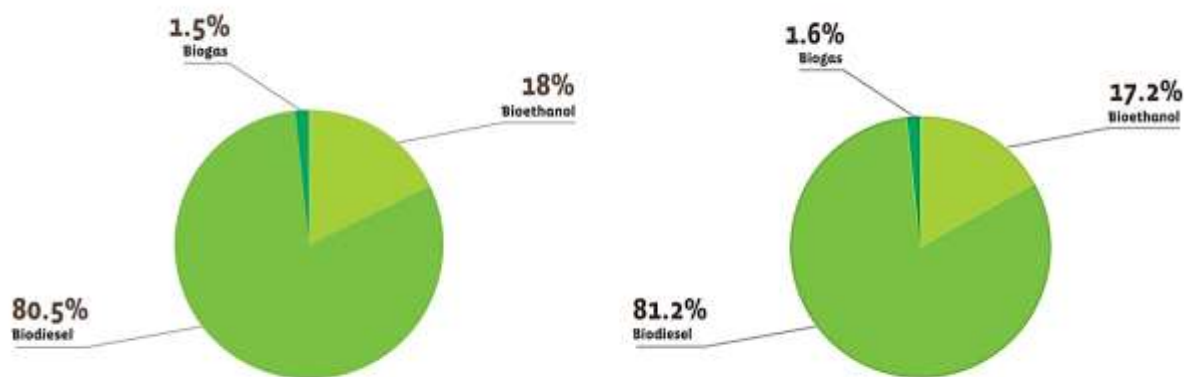


Gráfico 5. Desglose del consumo total en 2019 de biocombustibles en la Unión Europea de 28 estados miembros (izquierda) y 27 estados miembros (derecha). (17)

El incremento del consumo de los biocarburantes en el transporte se debe al aumento de la cuota de mercado de vehículos diésel, así como a la menor emisión de gases de efecto invernadero. La Directiva relativa al fomento de uso de energía procedente de fuentes renovables (2018/2001/UE) (18) establece objetivos renovables para cada uno de los estados miembros de la UE para el año 2030. En el caso de España, los objetivos coinciden con los del conjunto de la Unión, tratando de que las fuentes renovables representen en el transporte al menos el 14%. Además, se fijan objetivos específicos de biocarburantes avanzados para los años 2022 (0,2%), 2025 (1%) y 2030 (3,5%). También la directiva ha implantado un límite para el aporte de biocombustibles o biogás producido a partir de aceites usados o grasas animales, con un máximo del 1,7% para el 2030. Según los datos recopilados en julio de 2020 para el estudio (17), el consumo de biocombustibles producidos a partir de aceite de fritura usado o grasa animal es de 3,5 Mtep en 2019 y de 3,1 Mtep en 2018.

España ha duplicado la aportación de los aceites residuales destinados para la producción de biodiésel. Se ha pasado del 5,5% de 2019 al 10,7% en 2020. Sin embargo, en comparación con otros países, sigue manteniendo un déficit de recogida de aceites de cocina usado (sobre todo en los hogares) para la producción de biodiésel. En 2019, sólo se aprovechó un 10% del aceite generado en domicilios, aunque con motivo de la pandemia a causa del COVID-19, el año pasado hubo un crecimiento del suministro de aceite doméstico usado para la recogida de residuos, ya que la actividad hostelera experimentó una caída pronunciada (19). También, por motivo de la pandemia, se produjo una reducción de la movilidad, lo que conllevó a un menor consumo de combustibles en el transporte y, con ello, de menos biocarburantes. Asimismo, este descenso se experimentó en 2019, cuando los biocarburantes no cumplieron con el objetivo de incorporación en el transporte. El objetivo estaba fijado en un 7% pero se alcanzó un 6,75% (20). A pesar de ello, el consumo de biocarburantes en ese año redujo las emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero en el transporte un 64% con respecto a los combustibles fósiles sustituidos y evitaron la emisión de casi 3,9 millones de toneladas equivalentes de CO₂.

La UE demanda a cada Estado miembro la elaboración de un Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC). En España, el objetivo establecido a largo plazo en el PINEC 2021-2030 (21) es convertir el país en una región neutra en carbono en 2050 (cero emisiones netas de gases de efecto invernadero). El objetivo del plan a medio plazo es lograr una disminución, al menos, del 20% respecto a 1990 en el año 2030. En el sector del transporte, los principales ejes de descarbonización son el cambio modal, el despliegue de la movilidad eléctrica y el impulso a la fabricación y uso de biocarburantes. Estos últimos constituyen la tecnología renovable más ampliamente disponible y utilizada en la actualidad en el transporte. Según la previsión realizada por el Plan, un ejemplo de las medidas contempladas que permitirán alcanzar un nivel de reducción de las emisiones del 23% (para 2030), es el desarrollo de biocarburantes avanzados de manera sostenible a partir de materias primas renovables, como lo son los aceites de cocina usados.

Con respecto a las plantas de producción de biocombustibles, de acuerdo con el estudio (22) de la asociación de empresas de energías renovables (APPA), en España en 2019 tras el cierre de una de las plantas de biodiésel, su número en el país quedó en diecinueve. En ese año produjeron 1.614.646 Tm, lo que supuso un descenso del 8,6% con respecto al año anterior. Por otro lado, la producción de las cuatro plantas de bioetanol existentes en España alcanzó una cifra récord en ese mismo año (2019), 433.136 Tm, gracias al crecimiento de las exportaciones, que aumentaron un 22,3% con respecto al año 2018.

1.2.2. Biodiésel

El biodiésel se define como una mezcla de ésteres que se obtiene por la reacción entre un alcohol, metílico o etílico, con los ácidos grasos procedentes de la hidrólisis de los triglicéridos, de aceites vegetales o de grasas animales, y en presencia de un catalizador (12). Tiene unas propiedades como combustible muy parecidas al diésel convencional y se puede emplear en los motores diésel convencionales sin necesidad de modificar su reglaje en forma de mezcla (que contenga el 20% o 50% de biodiésel) o directamente, conteniendo el 100% de biodiésel (23).

Se caracteriza por sus notables propiedades como combustible, tales como la buena lubricidad y el alto número de cetano. Además, no contiene azufre, lo que le hace todavía más ventajoso (24). El manejo del biodiésel, desde el punto de vista medioambiental, reduce los efectos contaminantes, reduce las emisiones de CO₂ y la producción de hollín entre un 40 a 60%, con respecto al diésel de petróleo (25). Además, permite disminuir hasta un 50% las emisiones de partículas y monóxido de carbono (CO) y hasta un 70% las de hidrocarburos sin quemar, en función de la proporción de biodiésel presente en el carburante, así como reducir las emisiones de compuestos aromáticos y poliaromáticos (22). La biodegradabilidad del biodiésel es una ventaja en caso de derrames en el medio ambiente, no obstante, esto también significa que la biomasa bacteriana puede crecer durante el almacenamiento y formar depósitos que obstruyan los motores y las líneas de combustible.

Su composición depende de la materia prima a partir de la que se obtiene. La composición de ácidos grasos es muy variable e influye fuertemente en las propiedades del producto final: viscosidad cinemática, índice de cetano y otras propiedades relacionadas con la combustión (estabilidad oxidativa y densidad) (26). Para la regulación del biodiésel como un producto de calidad para su uso en la automoción existen unas normas: ASTM D 6751 en Estados Unidos (27) y para Europa la UNE EN 14214 (28). Esta norma europea especifica los requisitos y los métodos de ensayo de los ésteres metílicos de ácidos grasos, comercializados y suministrados para emplearse como combustible para motores diésel y para equipos de calefacción.

Naturalmente, para que el biodiésel pueda ser comercializado, sus características fisicoquímicas deben ajustarse a los determinados intervalos de valores que vienen dados por las regulaciones mencionadas (tabla 1, Anexo I, requisitos del biodiésel para ser empleado como combustible de automoción en Europa). Actualmente, aproximadamente el 77% del biodiésel producido a nivel mundial se basa en aceites vegetales (30% de aceite de soja, 25% de aceite de palma, 18% de aceite de colza) y aceites de cocina usados (22%) (29). Para estos últimos, hay que tener en cuenta la alta temperatura del aceite durante su utilización, ya que acelera la hidrólisis de los triglicéridos, lo que aumenta el contenido de ácidos grasos libres en el aceite. Esto, en combinación con el agua transferida de los alimentos, tiene efectos negativos considerables sobre la reacción de transesterificación e interfiere en la separación de biodiésel y glicerol (30).

1.3. Reacción de transesterificación

Como se viene mencionando, el biodiésel se produce principalmente a partir de aceite de plantas oleaginosas, aunque se pueden emplear también los aceites de cocina usados o grasas animales. Los aceites y grasas se transforman mediante la transesterificación de los triglicéridos que contienen en ésteres alquílicos, en presencia de catalizadores homogéneos o heterogéneos. Convencionalmente, en la producción de este biocombustible se viene empleando metanol, aunque también es común el uso del etanol (24). Otros alcoholes que se pueden emplear son: propanol, isopropanol, butanol y pentanol, sin embargo, estos son mucho más sensibles a la contaminación con agua, la cual puede inhibir la reacción. El metanol es el alcohol más utilizado debido a su alta reactividad y bajo coste, y además, los ésteres de metilo presentan mejores propiedades (menor viscosidad, temperatura de enturbiamiento más baja...) de acuerdo con las necesidades de los motores, en comparación con los ésteres producidos con alcoholes superiores (31).

La transesterificación de los triglicéridos es una reacción múltiple que se desarrolla mediante tres etapas reversibles y consecutivas, en las que se obtienen diglicéridos y monoglicéridos como productos intermedios y glicerol y ésteres alquílicos (biodiésel) como productos finales. El esquema de la reacción para el metanol (también llamada metanolisis) se presenta en la figura 1. El primer paso es la conversión de triglicéridos en diglicéridos, seguido de la conversión de diglicéridos en monoglicéridos, y finalmente, de los monoglicéridos en glicerol produciendo una molécula de éster de cada glicérido en cada paso.

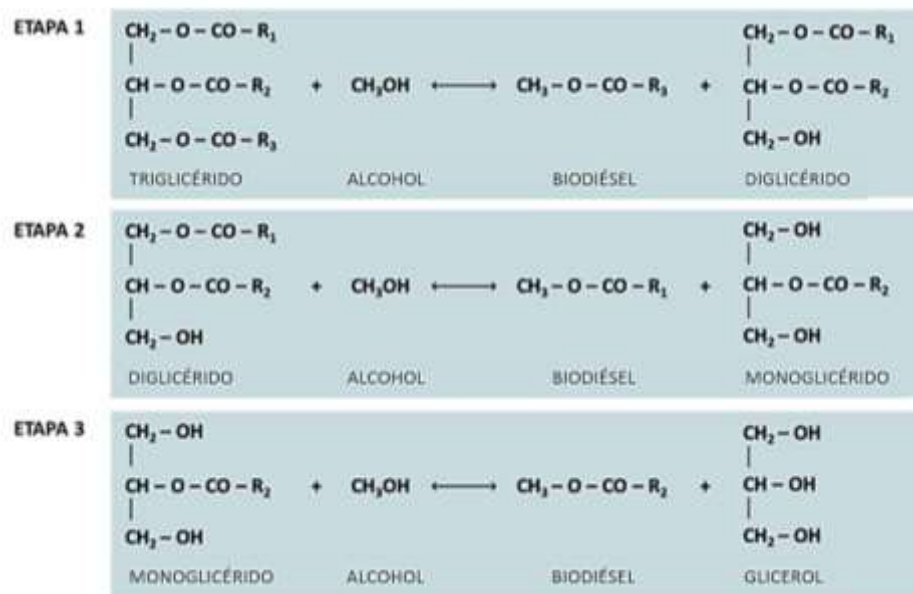


Figura 1. Etapas de la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol (24).

Esta es una reacción heterogénea en la que coexisten dos fases líquidas: una lipídica y otra alcohólica. La fase lipídica está constituida inicialmente por el aceite que va transformándose en ésteres metílicos (biodiésel). También contiene los compuestos intermedios de reacción (monoglicéridos y diglicéridos). Por otro lado, la fase alcohólica está compuesta por el metanol y, además, por el glicerol que se va formando. Si el catalizador empleado es homogéneo (NaOH, KOH, H₂SO₄, HCl, entre otros), éste también se encontrará en esta fase.

Como la reacción es reversible, se suele utilizar un exceso de alcohol respecto a la cantidad estequiométrica necesaria para forzar el equilibrio hacia el lado del producto, es decir, favorecer la formación del biodiésel. La estequiometría de esta reacción muestra que 3 moles de alcohol reaccionan con 1 mol de triglicérido para dar 3 moles de éster alquílico y 1 mol de glicerol (figura 2). En la mayoría de los procesos industriales de síntesis de biodiésel se utiliza la relación molar de metanol a

aceite de 6:1 (32). Sin embargo, hay que tener en cuenta sus efectos, que se pueden manifestar tanto de manera positiva como negativa en función del resto de variables de operación: la concentración de catalizador y la temperatura, ya que éstas no son completamente independientes. En principio, a mayores relaciones molares de alcohol a aceite, hay mayor conversión de aceite. Además, el aumento de la cantidad de alcohol en reacción aumenta el rendimiento y la pureza del biodiésel. Las relaciones molares universalmente aceptadas van de 6:1 a 30:1 (33).

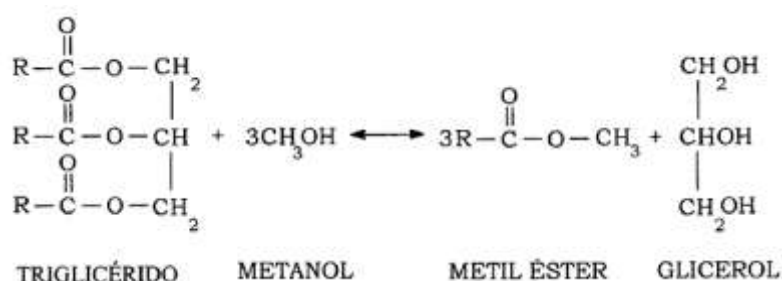


Figura 2. Esquema simplificado de la reacción de transesterificación, estequiometría. (Fuente: Google imágenes).

Asimismo, hay que considerar que el exceso de alcohol influye en las etapas de separación entre las fase lipídica y alcohólica (24) y, también, supondrá una mayor dificultad en el proceso de refinación del biodiésel (33). Pero el proceso de transesterificación no sólo depende del tipo y concentración de alcohol, sino también de otros factores como temperatura, presión (que generalmente es atmosférica a excepción del empleo de metanol supercrítico), tiempo de reacción, velocidad de agitación, tipo y concentración de catalizador, contenido de agua y ácidos grasos libres procedentes del aceite, etc. Los valores óptimos de los parámetros mencionados para lograr la mayor conversión posible dependen, en gran medida, de las propiedades fisicoquímicas de la materia prima, el aceite (34).

La velocidad de la reacción de transesterificación y el rendimiento a ésteres de metilo están fuertemente influenciados por la temperatura. La relación temperatura-velocidad es directa, a mayor temperatura, mayor velocidad de transesterificación y, por lo tanto, el tiempo de reacción se reduce. Sin embargo, si la temperatura experimentada supera la del punto de ebullición del alcohol, en este caso metanol, el alcohol se evapora y puede generar sobrepresiones, así que el rango de temperatura óptima está entre 50 y 60 °C cuando se trabaja con metanol (35). Se ha mencionado que esta variable tiene relación con el tiempo de reacción, que es otro parámetro importante en la producción del biodiésel. Si no se le da suficiente tiempo a la reacción, el rendimiento a los ésteres de metilo disminuye. El tiempo óptimo oscila entre los 60-90 minutos (35). Además, para que se pueda dar la reacción, la agitación es necesaria y la velocidad de la misma es de vital importancia en la formación del producto final. Hasta el momento, no existen parámetros establecidos referentes a la velocidad de agitación. Pese a ello, se conoce que si la velocidad es demasiado alta se pueden favorecer la formación de jabones (31).

La transesterificación de triglicéridos requiere la presencia de catalizadores, a excepción del empleo de metanol supercrítico, con el que no es necesario ningún catalizador. La selección del catalizador depende, en gran parte, del tipo de materia prima y, si no se usa el adecuado y la concentración es muy alta, pueden surgir problemas en la formación del producto final (biodiésel) (36). Generalmente los que se utilizan en la reacción de transesterificación son: catalizadores homogéneos (ácidos o básicos), heterogéneos (ácidos o básicos), catalizadores enzimáticos y nanocatalizadores.

Los catalizadores homogéneos básicos se investigan ampliamente, son los menos costosos y fácilmente disponibles. Se han utilizado varios para la síntesis de biodiésel (KOH, NaOH, CH₃ONa y CH₃OK), pero los más comunes son NaOH y KOH. Estos dos presentan una gran actividad catalítica, mínimo tiempo de reacción y alto rendimiento a biodiésel, sin embargo, pueden reaccionar con la

humedad ambiente y desactivarse (37). Un catalizador alcalino no es el más adecuado para la transesterificación de aceites vegetales con alto contenido de ácidos grasos libres y agua. Esto podría conllevar la formación de jabones e interferir con la producción del producto final y su calidad. No obstante, los catalizadores de base homogénea son ventajosos, puesto que suponen una menor corrosión en las partes del motor y pueden someterse a una reacción de transesterificación a baja temperatura y presión atmosférica. Además, la conversión es más rápida en un periodo corto de tiempo, este tipo de catalizador es 4000 veces más rápido que los ácidos (35).

Aunque se prefiera emplear catalizadores básicos por su coste y ser más reactivos, los catalizadores ácidos son capaces de esterificar los ácidos grasos libres y formar también biodiésel. Toleran mejor el procesamiento de aceites ya usados, con alto contenido en ácidos grasos libres. En procesos de transesterificación de dos pasos, se prefiere el ácido como primer catalizador y seguido el álcali para obtener mejores resultados (35). Algunos ejemplos de ácidos homogéneos que se han empleado en la reacción son: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 y ácidos sulfonados. Los catalizadores ácidos son capaces de realizar procesos de esterificación y transesterificación de forma simultánea, sin embargo, la producción de biodiésel catalizado por ácidos tiene algunas limitaciones importantes: velocidad de reacción lenta, se requiere una relación molar alcohol-aceite alta, mayor carga de catalizador, temperatura alta y tiempo de reacción prolongado (37).

El catalizador homogéneo tiene sus ventajas, pero también presenta algunos inconvenientes, por ejemplo, el catalizador no se puede regenerar y el glicerol producido es de baja calidad y difícil de purificar. Por lo contrario, el catalizador heterogéneo se puede recuperar y reutilizar en varios ciclos de reacción catalítica. Estos aparecen en forma sólida y se utilizan, principalmente, en la síntesis de biodiésel a partir de materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres que no han sido sometidas a un pretratamiento para reducirlos (37). Los catalizadores heterogéneos básicos dan como resultado un menor rendimiento a biodiésel. Se han empleado con mayor frecuencia óxidos de metales alcalinotérreos (CaO , SrO , BaO), óxidos de metales de transición (Zn , Ti , Zr), óxidos de metales mixtos (CaO-CeO_2 , $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, SrO/SiO_2), hidrotalcitas (Mg-Al HT , Mg/Al-CO_3 , Zn-Al HT), zeolitas y catalizadores basados en biomasa (CaO obtenido de cáscara de huevo, de mejillón o vieira) (37). El catalizador heterogéneo ácido es más costoso, y como ya se ha explicado, las condiciones de reacción son más rigurosas. Como ejemplos están: WO_3/ZrO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, SnSO_4 y $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ (36).

La catálisis por álcalis o ácidos es una variable importante que condiciona tanto la velocidad de reacción como el nivel de conversión final. Para la transesterificación catalizada por álcali, Rashid *et al.* (39), observaron que las condiciones de reacción más favorables para la metanolisis de aceite de girasol fueron $60\text{ }^\circ\text{C}$, concentración de catalizador de NaOH de 1% (p/p) y relación molar de metanol a aceite de girasol, 6:1. Obtuvieron un rendimiento óptimo a biodiésel del 97,1%. Por otro lado, en la catálisis por ácidos para alcanzar conversiones de aceite elevadas, Miao *et al.* (40), informaron que los parámetros de reacción óptimos de la transesterificación de aceite de soja para la producción de biodiésel mediante un catalizador ácido ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$) eran: $120\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura y relación molar metanol-aceite 20:1.

Los nanocatalizadores y los catalizadores enzimáticos se han examinado también en la producción de bicomcombustibles. Con respecto a los primeros, cabe destacar la fácil recuperación del catalizador, que es reutilizable. No obstante, para obtener un rendimiento óptimo a biodiésel se requiere un tiempo de reacción prolongado y un exceso de alcohol elevado. Algunos ejemplos son: ZnO , CaO , MgO y TiO_2 , todos empleados como nanocatalizadores (35). El proceso de transesterificación empleando catalizadores enzimáticos da como resultado biodiésel de alta calidad, además, tienen capacidad de trabajar en gran variedad de materias primas y las condiciones de reacción son generalmente suaves (37). En comparación con los catalizadores homogéneos y heterogéneos, los catalizadores enzimáticos se estudian menos; por tanto, hay poca bibliografía disponible en comparación con los informes sobre los catalizadores mencionados anteriormente. Jayaraman *et al.* (38) estudiaron la transesterificación del aceite de cocina mediada por la enzima lipasa, y reportaron un rendimiento a biodiésel del 88%.

En la tabla 2 del Anexo I se recoge información más detallada acerca de las diferentes condiciones de operación a las que se ha obtenido una alta conversión de aceite, empleando determinados catalizadores.

El aceite de cocina usado es una alternativa en la producción de biodiésel por ser una materia prima más barata y reducir costes de eliminación de residuos y, además, disminuye la necesidad de utilizar la tierra destinada para cultivos agroalimentarios para los cultivos productores de biodiésel. No obstante, presenta propiedades distintas a las de los aceites vegetales refinados crudos, donde el contenido de ácidos grasos libres es menor. Este parámetro, al igual que el contenido de agua, tiene un efecto considerable en la reacción de transesterificación. A continuación, en la figura 3, se representa el esquema del proceso completo de la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado.

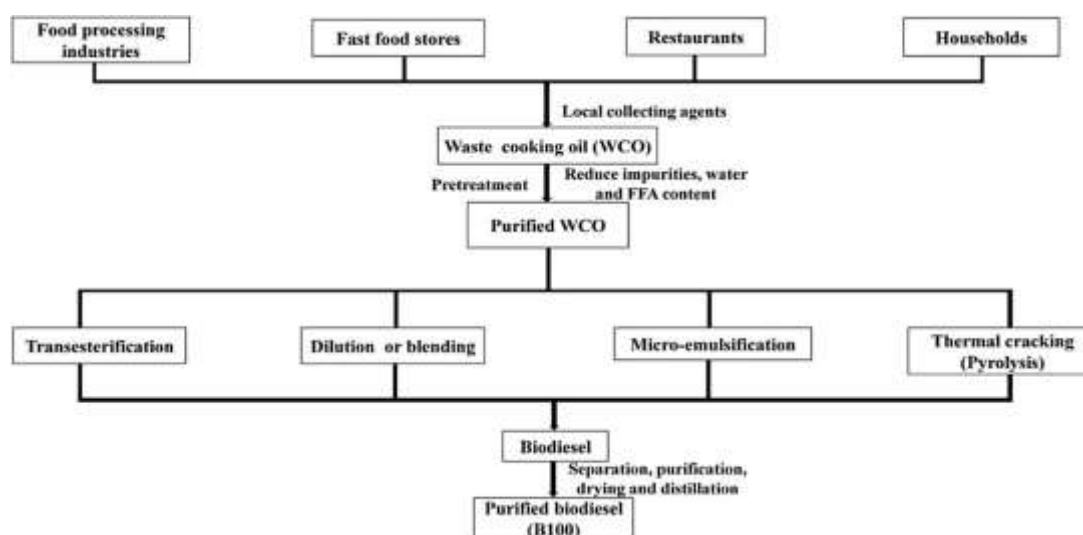


Figura 3. Procesos para la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado (36).

Después del pretratamiento de la materia prima, la producción del biocarburante se realiza de la misma forma que el biodiésel a partir de aceites vegetales. Además de la transesterificación existen otros métodos para producir biodiésel: dilución o mezcla, microemulsificación y craqueo térmico (pirólisis) (36), pero de los cuatro mencionados, la alcoholisis catalizada por bases (transesterificación) se considera la mejor tecnología económica, debido a sus condiciones de baja presión y temperatura y al rendimiento máximo del producto (35).

1.4. Monitorización de la reacción de transesterificación

Tiene interés la monitorización de la reacción, entre otras cosas, para que se desarrolle en el sentido deseado, que todas las variables estén dentro de los límites que se requieren y comprobar los controles de calidad que se han mencionado. Por lo que surge la necesidad e interés de disponer de métodos, sencillos y fiables para la monitorización de las reacciones de síntesis de biodiésel. Los métodos habituales para la monitorización son: cromatografía líquida y gaseosa, espectrometría de infrarrojo, medida del índice de refracción, medidas de densidad, etc.

1.4.1. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC o GPC).

Las técnicas cromatográficas permiten la cuantificación de triglicéridos y ésteres metílicos, así como de los productos intermedios (diglicéridos y monoglicéridos) a lo largo del proceso. Se obtienen resultados que permiten calcular la conversión del aceite, así como el rendimiento a los diferentes productos de reacción.

La cromatografía de exclusión de tamaños (size exclusion chromatography, SEC) es un tipo de cromatografía líquida en la que la fase estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida. Esta técnica es adecuada para el análisis de compuestos de diferente peso molecular. La separación de los compuestos se basa en el diferente volumen hidrodinámico de los analitos que permean a través de los poros de la fase estacionaria. Dicho volumen está directamente relacionado con las masas moleculares. Se emplean columnas empaquetadas con poros y tamaños controlados, cuyo grado de retención depende del tamaño y la forma de la molécula 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 solo parte de los poros y se ven excluidos de otros y las moléculas grandes son excluidas totalmente. Es decir, las moléculas eluyen conforme a su volumen hidrodinámico, por lo que, en primer lugar, se detectan las moléculas de mayor tamaño, en este caso los triglicéridos, mientras que en último lugar se detecta el alcohol, que tiene el menor volumen hidrodinámico de entre los compuestos presentes (figura 4) (24).

Las columnas no son capaces de separar especies moleculares con parecido peso molecular, las cuales eluyen con tiempos de retención próximos, y se recogen bajo un pico común. Por eso, en las muestras de transesterificación, la separación de los numerosos compuestos incluidos en cada categoría lipídica no es posible con este método. Así, por ejemplo, no es posible distinguir entre los ésteres metílicos de los ácidos esteárico, oleico y linoleico (41).

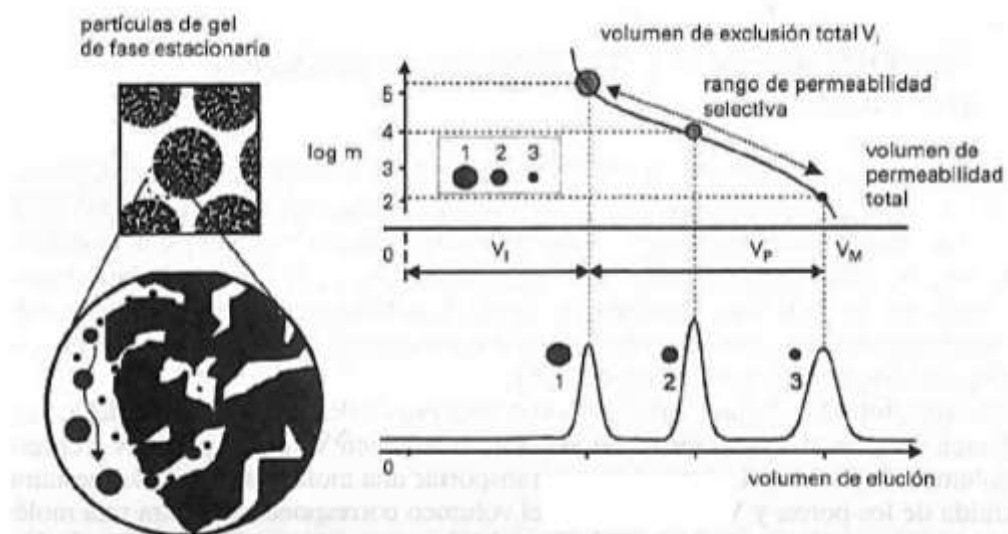


Figura 4. Representación del mecanismo de funcionamiento de la fase estacionaria en la cromatografía de exclusión por tamaños (42).

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. Cuando se utiliza una fase móvil de naturaleza orgánica, TFH, nos podemos referir a la técnica como cromatografía de permeabilidad en gel (gel permeation chromatography, GPC). Los métodos de exclusión por tamaños se subdividen en la cromatografía de filtración en gel y la de gel permeable recién mencionada. En el primer tipo se utilizan disolventes acuosos y rellenos hidrofílicos y, en el segundo, los métodos se basan en disolventes no polares y en rellenos hidrofóbicos. Los métodos son complementarios en el sentido de que, en un caso se aplican a muestras solubles en agua, y en el otro a sustancias solubles en disolventes orgánicos poco polares (43).

Las ventajas más importantes del procedimiento de exclusión por tamaños son: tiempos de separación cortos y bien definidos, buena sensibilidad, no hay pérdida de muestra (porque los solutos no interactúan con la fase estacionaria) y no se desactiva la columna por interacción del soluto con el relleno. Sin embargo, como la escala de tiempos en el cromatograma es corta, sólo se pueden acomodar un número limitado de bandas y no es una técnica aplicable a muestras de componentes

semejantes, como las mezclas de isómeros. Para una resolución aceptable se necesita que la diferencia de pesos moleculares sea al menos de un 10% (43).

En lo que respecta a los detectores, en cromatografía líquida, son de dos tipos. El primer tipo son los basados en una propiedad de la disolución, que responden a una propiedad de la fase móvil, por ejemplo, índice de refracción, constante dieléctrica o la densidad. Por contraste, el segundo tipo, son los detectores basados en una propiedad del soluto (que responden a alguna propiedad del soluto), por ejemplo, la absorbancia UV, fluorescencia o intensidad de difusión (43).

Hay un predominio del uso del detector de índice de refracción, ya que la mayor parte de polímeros presentan variación de este parámetro en función de su peso molecular. Estos detectores tienen la ventaja que responden a casi todos los solutos, además, son fiables y no dependen del caudal. No obstante, son sensibles a los cambios de temperatura y se han de mantener a una temperatura constante (43). Los detectores para la cuantificación de tipo refractometría diferencial, se fundamentan en las diferencias del 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 tiene 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. En la figura 5 se muestra el esquema del funcionamiento de detector del equipo SEC (42).

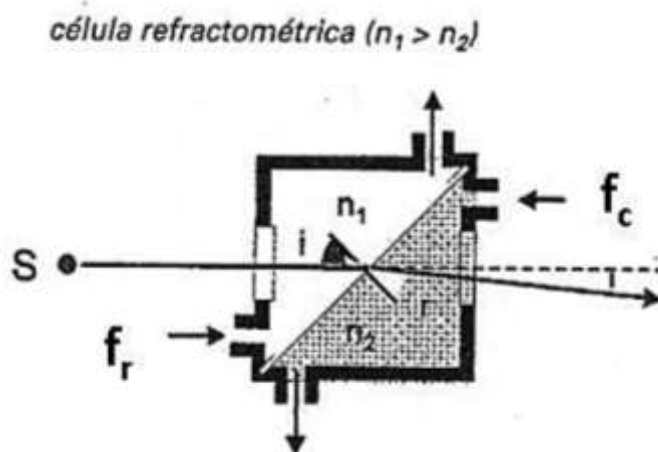


Figura 5. Esquema de funcionamiento del detector de refractometría diferencial del SEC. La fase móvil procedente de la columna es f_c y la de referencia es f_r (42).

1.4.2. Índice de refracción

La luz viaja a diferentes velocidades a través de distintos medios y, cuando un rayo de luz cruza la interfaz entre dos sustancias, cambia de dirección. El rayo emergente se conoce como rayo refractado y el fenómeno se denomina refracción. El índice de refracción de una sustancia, al que regularmente se le asigna el símbolo n_D , es una medida de la velocidad de la luz a través de la sustancia. Se define como la razón entre la velocidad de la luz en la sustancia y la velocidad de la luz en el vacío (44). Esta propiedad óptica característica de las sustancias es una herramienta ampliamente utilizada en diferentes aplicaciones dentro de la industria del petróleo, aceites y grasas, pintura, alimentaria y cosmética, entre otras varias (42).

El índice de refracción varía en función de la temperatura. Un aumento de temperatura conlleva a la disminución de la densidad, la luz viaja más rápido cuando en el medio la densidad es más baja y, por lo tanto, el n_D tiende a disminuir con el calor. También, este parámetro se modifica cuando cambia la composición de una sustancia. Es decir, la medida del índice de refracción puede aportar información sobre la composición de una sustancia. Por ejemplo, cuando una sustancia se disuelve en un líquido, el índice de refracción aumenta. Para medir el n_D de las sustancias, generalmente líquidos,

se usa un refractómetro (44). Aunque como ya se ha explicado, esta técnica se puede emplear también en detectores para cromatografía.

Existe una amplia gama de equipos, que se clasifican de acuerdo a su diseño óptico y aplicación y se dividen en: refractómetros de ángulo límite (refractómetro Abbe y refractómetro por inmersión) y refractómetros de desplazamiento de imagen (44).

Los refractómetros de ángulo límite son instrumentos ópticos en los que el campo del ocular está dividido en dos zonas: una de ellas iluminada (clara) y la otra oscura, de forma que el límite entre las dos se corresponde con el rayo límite. El dispositivo Abbe es un instrumento óptico para la medida del índice de refracción de líquidos. Este equipo mide el ángulo de salida de la luz que atraviesa un sistema de dos prismas ópticos (ambos con el mismo índice) entre los que se coloca una película de líquido de índice desconocido. La luz que alcanza el líquido con incidencia en ángulo límite entra en el prisma con incidencia rasante (90°) y se refracta con ángulo crítico o límite (figura 6). Para ello, el índice de refracción del prisma debe ser mayor que el del líquido, y para cada índice del líquido, el campo iluminado final es diferente. El rango de medida del refractómetro está limitado, puesto que no puede medir índices de refracción de líquidos que sean mayores que el índice del prisma interno que forma parte del mismo. Estos instrumentos tienen versiones modernas con su propia fuente de luz y una lectura automática. Son los llamados refractómetros digitales (45).

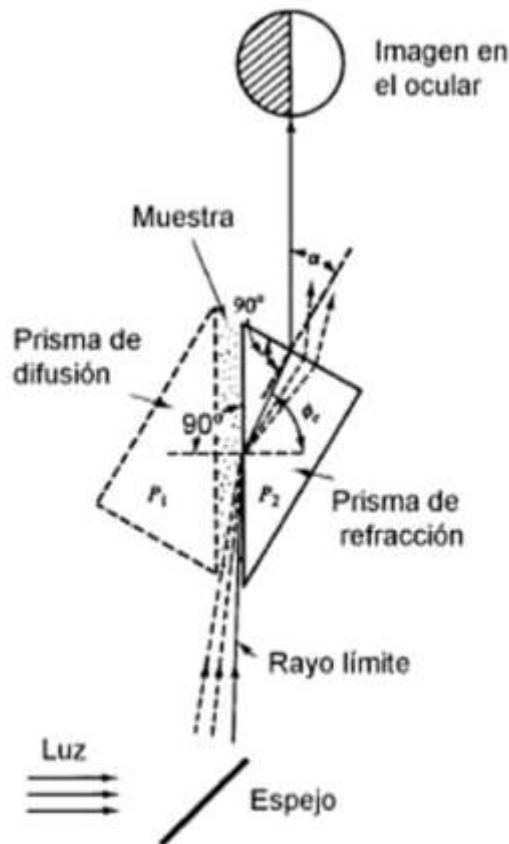


Figura 6. Esquema de la técnica de refractometría por ángulo límite (45).

Los refractómetros de desplazamiento de imagen se basan en la medida del desplazamiento del haz refractado respecto del incidente, en vez de medir el desplazamiento de la línea de separación entre la zona clara y oscura debido al ángulo límite (42). En los refractómetros de desplazamiento de imagen la muestra se talla en forma de prisma (si se trata de un líquido, este se vierte en un recipiente con esta forma), de modo que el índice de la muestra se determina a partir de la desviación que sufre el haz de luz al atravesar dicho prisma. Este tipo de refractómetros presentan las ventajas de que no tienen límites al valor del índice que pueden medir y, además, el rango de longitudes de onda para la medida del índice es mayor (45).

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo fin de grado se centra en el estudio de la síntesis del biodiésel por medio de la transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales como alternativa al diésel de petróleo. Se plantea la obtención del biocombustible empleando metanol en presencia de un catalizador básico homogéneo, NaOH. El aceite que se va a emplear es, en concreto, aceite vegetal residual de origen doméstico, permitiendo así, valorizar un residuo difícilmente degradable y facilitar su reciclado.

Se hará especial hincapié en el estudio del sistema de monitorización en tiempo real de la reacción de transesterificación mediante el seguimiento del índice de refracción, con el fin de conseguir un seguimiento rápido, fiable y sencillo de la reacción en estudio.

Puesto que se trata de un sistema de reacción en fase heterogénea, el aceite y el alcohol (metanol) son inmiscibles, el comportamiento de las dos fases dependerá, en gran parte, de la temperatura, la agitación y el tipo y concentración de alcohol. Como objetivo específico, se plantea el estudio de la influencia de las variables de operación (temperatura, concentración de alcohol y concentración de catalizador) en el grado de conversión de aceite y en el rendimiento a biodiésel obtenido.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Como el trabajo se centra en la reacción de transesterificación de aceite residual de origen doméstico, para el desarrollo experimental ha sido necesario emplear determinados reactivos, además de determinados instrumentos y equipos para su transcurso, los cuales se detallan a continuación.

3.1. Reactivos

- Aceite: se trata de aceite residual de origen doméstico procedente de fritura y de composición mayoritaria en aceite de oliva y aceite de girasol.
- Alcoholes
 - Metanol (CH_3OH) técnico suministrado por Acros Organics, Presenta las siguientes características:
 - Masa molar: 32,04 g/mol
 - Densidad: 0,7910 kg/L
 - T^a de ebullición: 64,7 °C
 - Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 96% (v/v) de la marca PanReac-Applichem. ITW Reagents.
 - Su masa molar es de 46,07 g/mol
 - Densidad: 0,7890 kg/L.
 - T^a de ebullición: 78,37 °C
- Tetrahidrofurano (THF) suministrado por Scharlab. Se emplea, principalmente, como disolvente para GPC. Se caracteriza por presentar una densidad de 0,89 kg/L y una masa molar de 72,11 g/mol.
- Catalizador: Pellets (lentejas) de hidróxido de sodio (NaOH) de la marca PanReac-Applichem. ITW Reagents. Su masa molar es de 40 g/mol. El límite máximo de impurezas de este catalizador es:
 - Cloro (Cl): 0,02%
 - Compuestos de nitrógeno: 0,002%
 - Fosfatos (PO_4^{3-}): 0,002%
 - Sulfatos (SO_4^{2-}): 0,02%
 - Na_2CO_3 : 1%
- Glicerol (99%) suministrado por Sigma-Aldrich, cuyas características son:
 - Masa molar: 92,09 g/mol
 - Densidad: 1,25 kg/L

3.2. Sistema de reacción.

Para el desarrollo de la reacción de transesterificación, se han utilizado metanol y NaOH como alcohol y catalizador respectivamente. Además, se han estudiado diferentes condiciones de reacción, empleando como variables del proceso: el ratio de alcohol (relación molar metanol/aceite); la cantidad de catalizador (expresado como porcentaje en peso referido a la masa inicial de aceite) y la temperatura de reacción. A continuación, en la tabla 3, se resumen los valores de las variables de reacción estudiadas.

Tabla 3. Variables de las condiciones de reacción estudiadas.

Ratio molar de alcohol	6:1	12:1	24:1
Concentración de catalizador (NaOH)	0,1%	0,2%	0,3%
Temperatura de reacción (°C)	40	50	60

Las reacciones para la síntesis de biodiésel se han llevado a cabo en el sistema de reacción que se muestra en la figura 7, con agitación de tipo magnética. Se utiliza un vaso de vidrio encamisado conectado a un baño que recircula agua para el control de la temperatura. En este estudio se han empleado, de forma general, condiciones de reacción suaves: presión atmosférica y temperaturas inferiores a la de ebullición del alcohol a la presión de operación.



Figura 7. Sistema de reacción

El volumen de trabajo ha variado en función de la concentración de catalizador (NaOH) y de la relación molar alcohol-aceite con la que se trabajaba (tabla 4). El procedimiento para el desarrollo de las mismas se describe a continuación.

En primer lugar, se pesa el aceite (50 g) y se precalienta. Por otro lado, se pesa la cantidad de catalizador correspondiente (triturando previamente unas lentejas de NaOH), que se disuelve rápidamente en el alcohol ya medido para la reacción en concreto (tabla 4), y se precalienta hasta la temperatura de reacción. Una vez que todo ha alcanzado la temperatura deseada, se mezcla y ese es el que resulta tiempo 0 de la reacción. Durante los distintos tiempos de la reacción (1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40 y 60 minutos) se extraen muestras de la mezcla reaccionante con ayuda de una cánula y una jeringa a través de una válvula de dos vías. Se extraen dos tipos de muestras, por un lado, las que se van a analizar por medio del GPC y, por el otro, aquellas en las que se va a medir el índice de refracción.

Tabla 4. Cantidad de catalizador (NaOH) y metanol correspondiente a las condiciones de reacción que se van a estudiar.

Metanol		NaOH	
Ratio de alcohol	Volumen (mL)	Concentración (%)	Peso (g)
6:1	14	0,1	0,05
12:1	28	0,2	0,1
24:1	55	0,3	0,15

Para las primeras muestras, se extrae en torno a 1,5 mL a un eppendorf, donde se tiene unas gotas de ácido acético diluido en THF (0,6 N). El objeto es neutralizar el catalizador y así detener la reacción. Posteriormente, se centrifugan para asegurar que se detenga la reacción y, finalmente, se disuelven en 5 mL de THF para proceder al análisis de GPC. En el caso del segundo tipo de muestras que se extraen en los tiempos mencionados, se extraen unos 1,5 mL del reactor a eppendorf vacíos. Después, se centrifugan para lograr la separación de las dos fases líquidas y se extraen muestras de las ambas fases (alcohólica y lipídica) para medir el índice de refracción en ambas.

La microcentrífuga utilizada es el modelo Pico 17 (figura 8) de las centrífugas de Thermo Fisher Scientific, que se utilizan para el procesamiento de tubos de microcentrífuga (eppendorf). Se caracteriza por su rápida aceleración y deceleración, por lo que es posible centrifugar una muestra en pocos segundos. Además, presenta un sistema ergonómico de cierre y apertura del rotor y tiene la capacidad de procesar 24 eppendorf en una única fila. La velocidad mínima ajustable de la centrifugadora es 300 min^{-1} . La velocidad máxima ajustable depende de la variante del aparato. En este caso las muestras han sido centrifugadas 6 minutos a una velocidad de 13.300 rpm (46) .



Figura 8. Microcentrífuga Pico 17.

Cuando se tienen las muestras preparadas se procede a analizarlas, bien, por GPC o índice de refracción, lo que nos va a permitir llevar a cabo un seguimiento de la reacción.

3.3. Seguimiento de la reacción

El análisis de las muestras para la monitorización de las reacciones se ha llevado a cabo mediante cromatografía líquida de exclusión de tamaño (SEC o GPC) y determinación del índice de refracción de la fase lipídica y alcohólica.

3.3.1. GPC

El equipo de SEC (figura 9) que se ha utilizado en este trabajo dispone de dos líneas de análisis paralelas, aunque en este caso solo se ha utilizado una de ellas. Cabe mencionar, que cada línea tiene su propio inyector manual (Rheodyne 7725i) y su propio sistema de columnas de cromatografía colocadas en serie.



Figura 9. Equipo de cromatografía líquida por exclusión de tamaños (SEC): Bomba de alta presión (1); Inyector manual (2); Columnas cromatográficas (3); Detector de índice de refracción diferencial (4).

El equipo consta de: una bomba de alta presión (Waters 510); un inyector manual (Rheodyne 7725i) con un bucle de 20 μL ; un detector de refractometría diferencial (RID) y un sistema de columnas Styragel® (Waters) colocadas en serie. Las columnas son de porosidad variable, sus dimensiones son 300 x 7,8 mm y están protegidas con una precolumna Styragel® (Waters). En este estudio se ha empleado una configuración de 2 columnas en serie; una de ellas es HR 0,5 y la otra, HR 1. Como líquido portador (fase móvil) se ha empleado tetrahidrofurano (THF) con un caudal constante de 1 mL/min. Este método analítico permite el análisis simultáneo de todos los grupos de compuestos presentes en el medio de reacción, a excepción del catalizador.

Las muestras (diluidas en THF como se ha explicado con anterioridad) se inyectan de forma manual a través de una jeringa de 500 μL . Una vez inyectada la muestra, el software que se ha utilizado para la adquisición de los datos y su posterior análisis es TriSEC® GPC. El análisis completo dura 22 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 empleado en el estudio es un detector de índice de refracción diferencial (RID), que se basa en la diferencia del índice de refracción correspondiente a la fase móvil y el índice de refracción de la fase eluyente a la salida de la columna cromatográfica. Lo que se traduce en un desplazamiento angular del haz refractado, que da lugar a la señal.

Previamente a la inyección y análisis de las muestras en GPC, se ha realizado un calibrado. Las muestras empleadas para ello son de concentraciones variables (tabla 5). Las concentraciones más altas, son las estimadas para la reacción en la que se va a trabajar con mayor concentración de aceite, es decir, aquellas en las que la relación molar alcohol/aceite es 6:1. Para preparar las muestras a partir de las cuales se realiza el calibrado de GPC, se emplea aceite residual de origen doméstico, biodiésel obtenido previamente en el laboratorio y glicerol Sigma-Aldrich.

Tabla 5. Concentración (g/L) de los compuestos de las muestras empleadas para el calibrado de GPC.

	ACEITE (TG)	BIODIÉSEL	GLICEROL
Muestra 1	17,394	16,542	1,668
Muestra 2	37,380	37,156	4,252
Muestra 3	46,725	45,445	5,315
Muestra 4	62,238	61,865	7,080
Muestra 5	86,968	82,711	8,341
Muestra 6	93,450	92,890	10,630
Muestra 7	130,452	124,033	12,511
Muestra 8	173,936	165,421	16,681

Una vez realizado el calibrado correspondiente, éste se empleó en el análisis de las muestras de reacción seleccionadas, en concreto aquellas obtenidas en los ensayos realizados con 0,2% de NaOH, 50 °C y ratios molares de 6, 12 y 24:1.

3.3.2. Índice de refracción

También se ha empleado la medición del índice de refracción (n_D) de las fases presentes en el medio de reacción como método rápido, sencillo y económico de monitorización de la reacción. En este estudio, se pretende obtener datos de conversión de aceite directamente con la medida del índice de refracción de las fases de reacción. Para ello, como se ha explicado, se centrifuga la muestra para separar las fases alcohólica y lipídica. Se determinó el n_D de todas las muestras extraídas del medio de reacción en los distintos tiempos, sin embargo, sólo muestras de unas reacciones en concreto fueron analizadas además por la técnica cromatográfica GPC.

Para conocer el valor del índice de refracción en ambas fases de cada muestra, se ha utilizado un refractómetro digital portátil NR-151 (figura 10). Para realizar la medida, se cubre el espejo con suficiente cantidad de muestra, se mide el n_D y se limpia bien con etanol antes de realizar la siguiente medida. Este equipo realiza la medición por detección de la imagen óptica por fotocélulas integradas en cámara CCD y técnica digital de procesamiento de imagen. Opera en un rango de temperatura de 0 a 40 °C al 90% de humedad relativa y la muestra debe de estar entre los 5 y 40 °C de temperatura (47). En la tabla 6, se resumen las especificaciones del equipo.



Figura 10. Refractómetro digital NR-151 (47).

Tabla 6. Especificaciones del refractómetro NR-151 (47)

	Rango	Resolución	Precisión
Brix	0-95%	0,10 %	± 0,1%
n_D	1,3330 – 1,5318	0,0001	± 0,0002

Antes de su uso es necesario una calibración para obtener una medida adecuada del índice de refracción. Dicha calibración se ha realizado con agua destilada. Se cubre el espejo con 1 mL de agua destilada (20 °C) y se observa que el resultado sea 0. También, es importante recordar que las muestras son centrifugadas antes de colocarlas en el aparato, porque nos interesa determinar el índice de refracción en las dos fases, lipídica y alcohólica de manera independiente, para lo que es necesario que se encuentren correctamente separadas.

3.4. Cálculos y expresión de los resultados

Tras el desarrollo de distintas reacciones de transesterificación en condiciones distintas, interesa conocer cuánto aceite residual de origen doméstico se ha convertido respecto a la cantidad inicial empleada en la reacción, además de cuánto de ese aceite se ha convertido en biodiésel, que es el producto de interés. Esto es posible hallarlo para aquellas reacciones en las que se ha llevado a cabo un seguimiento mediante la técnica cromatográfica GPC.

Además, es necesario encontrar una relación numérica entre los resultados de conversión de aceite obtenidos mediante el análisis cromatográfico y la medida del índice de refracción de las fases reaccionantes. Para esto, se trabajará con las reacciones monitorizadas por los dos sistemas estudiados.

3.4.1.- Conversión y rendimiento

La conversión de aceite se calcula mediante la relación entre los moles de aceite que reaccionan en el ensayo de transesterificación y los moles iniciales de aceite (TG). Para realizar el cálculo correspondiente, se toman los datos obtenidos mediante el análisis por GPC de las muestras tomadas en los distintos tiempos de reacción.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles iniciales TG} - \text{moles finales TG}}{\text{moles iniciales TG}} \times 100 \quad \text{Ec.1}$$

En primer lugar, integrando los picos de los cromatogramas que se obtienen por GPC para cada muestra, se conocen las áreas de estos. Después, dividiendo el valor del área que corresponde a cada compuesto (i) entre su peso molecular y, a su vez, entre la constante de calibrado correspondiente, se conocen los moles de aceite (TG) en cada una de las muestras analizadas, así como los moles de los compuestos intermedios (diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG)), los de biodiésel (BD) y los de glicerol (GL). Finalmente, los moles iniciales de aceite (TG) se calculan sumando a los moles de TG (calculados en el paso anterior) los moles correspondientes a DG, MG y GL.

$$\text{moles } i = \frac{\text{Área } i}{\frac{\text{Peso molar } i}{\text{Constante de calibrado}}} \quad \text{Ec.2}$$

$$\text{moles iniciales TG} = \text{moles TG} + \text{moles DG} + \text{moles MG} + \text{moles GL} \quad \text{Ec.3}$$

Las constantes de calibrado mencionadas, son aquellas resultantes del calibrado previo que se ha realizado en el GPC, y que relacionan el área de la señal en el cromatograma con la concentración del compuesto en la muestra analizada. Cabe destacar que, a los compuestos intermedios MG y DG, se les asigna la misma constante que al aceite (TG) porque son moléculas muy similares, y no se dispone de un patrón comercial para la correspondiente preparación y análisis.

A partir del cálculo de los moles de BD, DG y MG, se calculan los rendimientos correspondientes mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{moles BD ó moles DG ó moles MG}}{\text{moles iniciales TG}} \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

Todos los valores resultantes de los cálculos realizados durante el trabajo se recogen en las tablas 3-14 del Anexo II

3.4.2. Relación conversión – índice de refracción

La conversión de aceite se conoce mediante la ecuación explicada anteriormente y, como bien se ha mencionado, es aplicable en los casos que la reacción haya sido monitorizada por GPC. Para hallar la conversión de aceite en las demás reacciones (llevadas a cabo en distintas condiciones) y en las que se realiza la medida del índice de refracción, es necesario establecer una relación entre la conversión de aceite (calculada mediante el análisis de GPC) y el índice de refracción correspondiente a una de las fases en las muestras de reacción extraídas de los experimentos resumidos en la tabla 7.

Tabla 7. Reacciones de transesterificación monitorizadas por índice de refracción y GPC.

Condiciones de reacción	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3
Relación molar metanol : aceite	24:1	12:1	6:1
Concentración de catalizador (NaOH)	0,2%	0,2%	0,2%
Temperatura (°C)	50	50	50

Combinando todos los datos obtenidos de n_D y conversión de aceite, se plantea la ecuación que los relaciona de manera lineal y se trabaja de manera individual para los datos experimentales de los tres ratios molares de alcohol que se han estudiado. Con estas ecuaciones se puede conocer la conversión de aceite en el resto de las reacciones para las que únicamente se tiene el valor de n_D .

De esta forma, se busca demostrar que no es imprescindible el sistema de monitorización mediante GPC para calcular conversiones de aceite. Se pretende así agilizar el proceso de seguimiento o monitorización de reacción y conocer la conversión del producto inicial de manera rápida y sencilla.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Puesta a punto del sistema experimental.

Tanto el aceite como el biodiésel son mezclas, en el primer caso de acilgliceroles y, en el segundo, de esteres metílicos de ácidos grasos, cuyo índice de refracción depende del número de átomos de carbono de la molécula, así como del número de enlaces presentes. Se ha determinado el valor n_D de aceite de girasol, oliva y de aceite de cocina usado. El valor de este aceite residual está entre los de los dos tipos de aceite mencionados (tabla 8). Aunque la mayoría de la población emplea aceite de oliva para cocinar, en determinadas circunstancias se emplea también el de girasol, o incluso una mezcla de ambas.

Tabla 8. Índice de refracción a 20 °C de compuestos puros.

	n_D
Aceite de girasol	1,4759
Aceite de oliva	1,4702
Aceite residual	1,4731
Biodiésel	1,4452
Metanol	-
Etanol	1,3618

El valor n_D se determinó para dos alcoholes distintos, en el caso del metanol (alcohol elegido para la transesterificación), el valor era suficientemente bajo, y no entraba dentro del rango de medición del refractómetro. En el gráfico 6, se muestra la evolución del índice de refracción (n_D) medido en ambas fases reaccionantes a lo largo del tiempo (60 minutos) para la reacción repetida 3 veces que ha transcurrido a 50 °C, relación molar metanol-aceite 12:1 y concentración 0,2% del catalizador NaOH.

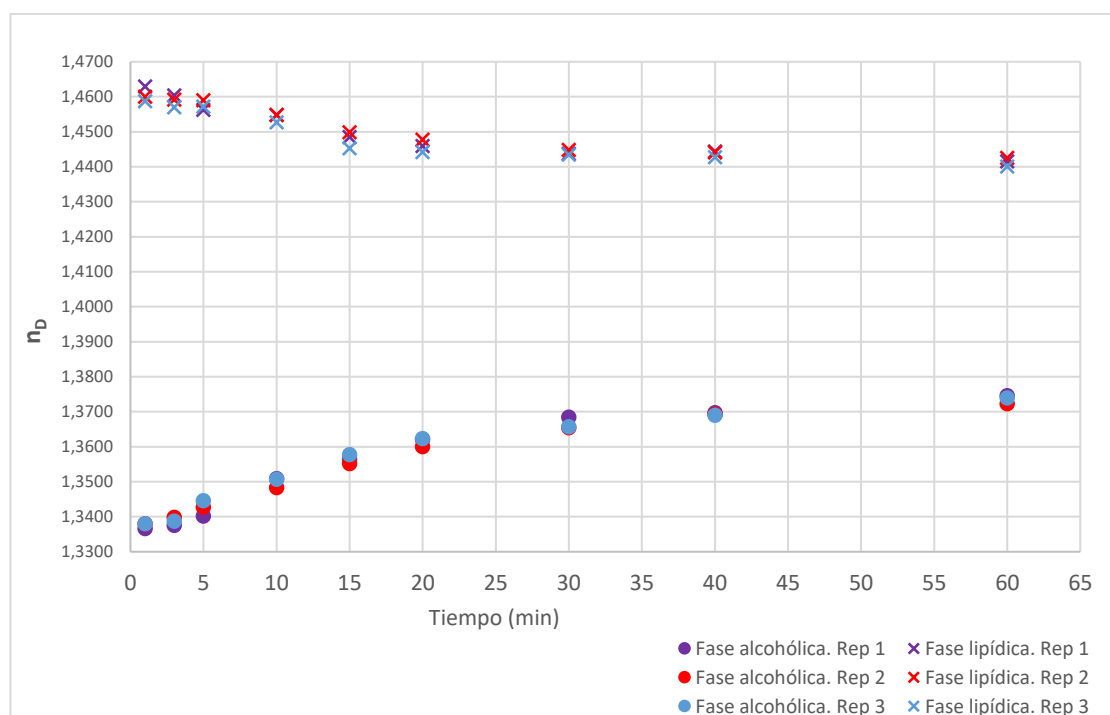


Gráfico 6. Repetibilidad de la reacción (50°C, 12:1 CH₃OH, 0,2% NaOH)

Durante el transcurso de la reacción, tanto la fase lipídica como la alcohólica sufren cambios en su composición, por ello, el índice de refracción conforme avanza el tiempo se modifica. El valor de n_D en la fase lipídica tiene una evolución descendente y en la alcohólica, ascendente. Se registra un descenso de n_D en la fase lipídica debido al consumo de aceite y la formación de biodiésel que tiene

lugar a medida que progresa la reacción, ya que el n_D del aceite es ligeramente mayor al del biodiésel (tabla 8). Por lo que a la fase alcohólica respecta, el aumento en el valor de n_D a lo largo de la reacción se debe al incremento de la concentración de glicerol a medida que aumenta la conversión de aceite. A esto, también, contribuye el descenso de la concentración de metanol al ser consumido en la reacción, aunque en menor medida porque el alcohol se encuentra en exceso con respecto a la concentración marcada por la estequiometría.

Atendiendo al gráfico 6, se concluye que el sistema experimental muestra una repetibilidad buena. Se ha calculado la desviación estándar y porcentaje de error para todos los puntos experimentales (tabla 1, Anexo II) y están en torno a 0,0015 y $2,17 \cdot 10^{-5}$ en la fase lipídica y 0,0013 y $1,71 \cdot 10^{-5}$ en la alcohólica, respectivamente.

Es posible seguir la evolución de la reacción con el tiempo en el índice de refracción con una fase u otra, la lipídica y la alcohólica. No obstante, puesto que se varía bastante la cantidad de alcohol, se observa que hay más sensibilidad en la fase alcohólica. En el caso mostrado, mientras que el índice de refracción de la fase lipídica, aproximadamente, va de 1,46 a 1,44; en la alcohólica va de 1,33 a 1,37. Por ello, aunque se haya trabajado de igual manera en todas las reacciones, el resto de los resultados se van a discutir en función de los valores de n_D obtenidos en las fases alcohólicas. Además, al modificar una de las variables de reacción, en este caso la cantidad de alcohol, se está modificando el punto de partida de la fase alcohólica (no tanto de la lipídica), lo que se traduce en una mayor sensibilidad en el estudio de esta fase.

4.2. Calibrado GPC

Las concentraciones de las muestras empleadas para realizar el calibrado del equipo de GPC se resumen en la tabla 5. A continuación, en los gráficos 7, 8 y 9 se representan las rectas de calibrado obtenidas para el aceite empleado como materia prima (triglicéridos), el biodiésel obtenido en el laboratorio y el glicerol. Se recogen también las barras de error experimental obtenido a partir del análisis por triplicado de cada una de las muestras preparadas.

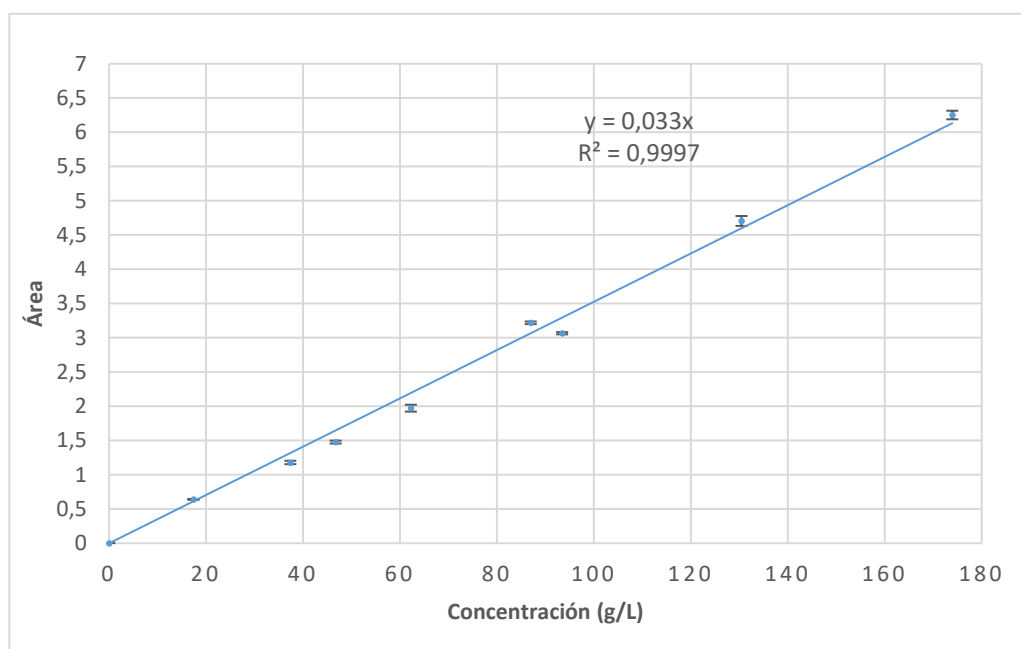


Gráfico 7. Recta de calibrado GPC para el aceite (TG)

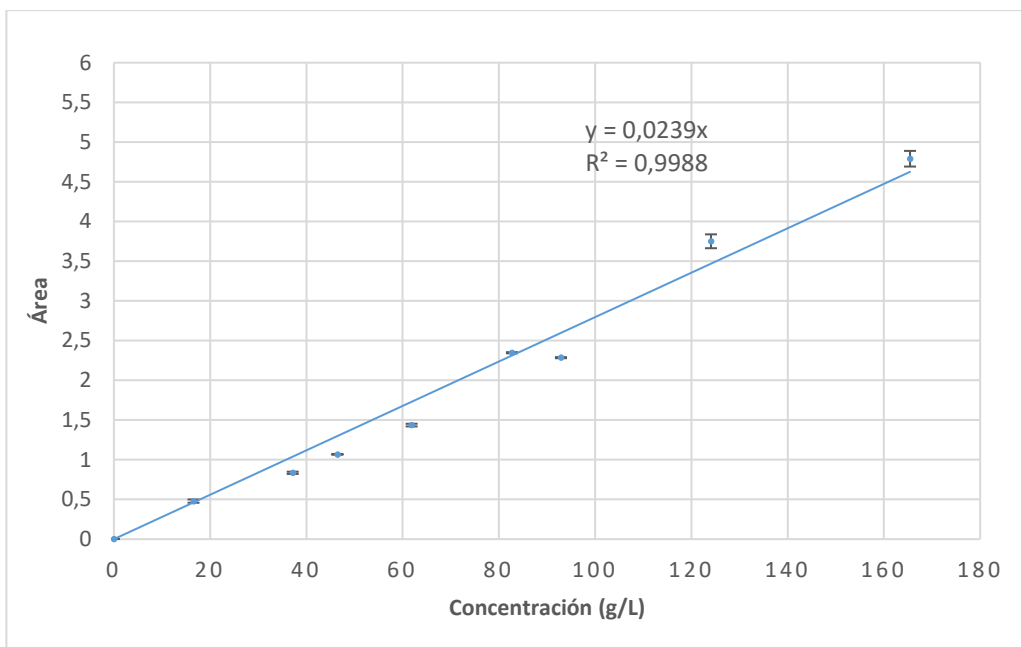


Gráfico 8. Recta de calibrado GPC para el biodiésel (BD)

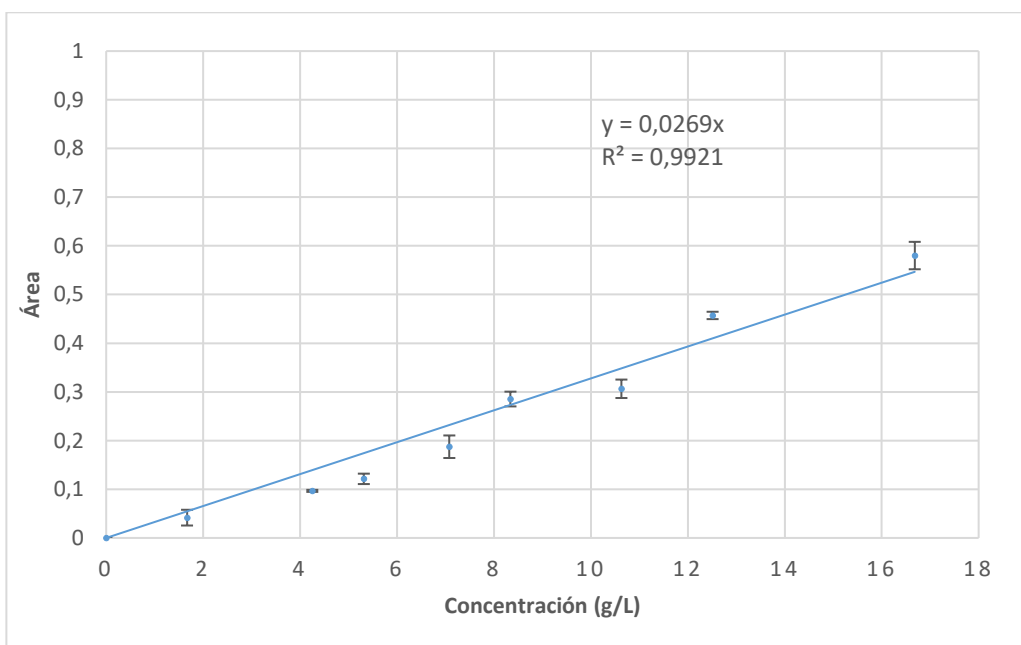


Gráfico 9. Recta de calibrado GPC para el glicerol (GL)

Tras el calibrado, se observa un error experimental para el glicerol algo mayor en comparación con los resultados para el aceite y el biodiésel. Esto se puede deber a los problemas que presenta el glicerol para disolverse completamente en las muestras y/o a que en el cromatograma (gráfico 10) el pico de dicho compuesto está muy cercano al del alcohol. Por ello, la sensibilidad para la cuantificación es menor al obtener picos más pequeños, con mayor error de integración, lo que hace plantearse trabajar con el glicerol a través de un balance de materia. De este modo se minimizan errores y estos datos son los que se utilizan en los cálculos correspondientes.

Tabla 9. Constantes de calibrado

	TG	BD	GL
Constante de calibrado	0,033	0,0239	0,0269
R ²	0,9997	0,9988	0,9921

Los monoglicéridos y diglicéridos puesto que son moléculas muy similares al triglicérido, sobre todo los diglicéridos, se les va a asignar la misma constante de calibrado.

A continuación, se muestra un cromatograma de una muestra de reacción, donde se pueden encontrar todos los reactivos, productos y compuestos intermedios que forman parte de la reacción de transesterificación de un aceite residual. En el gráfico 10 se indica la correspondencia de las señales con los compuestos correspondientes.

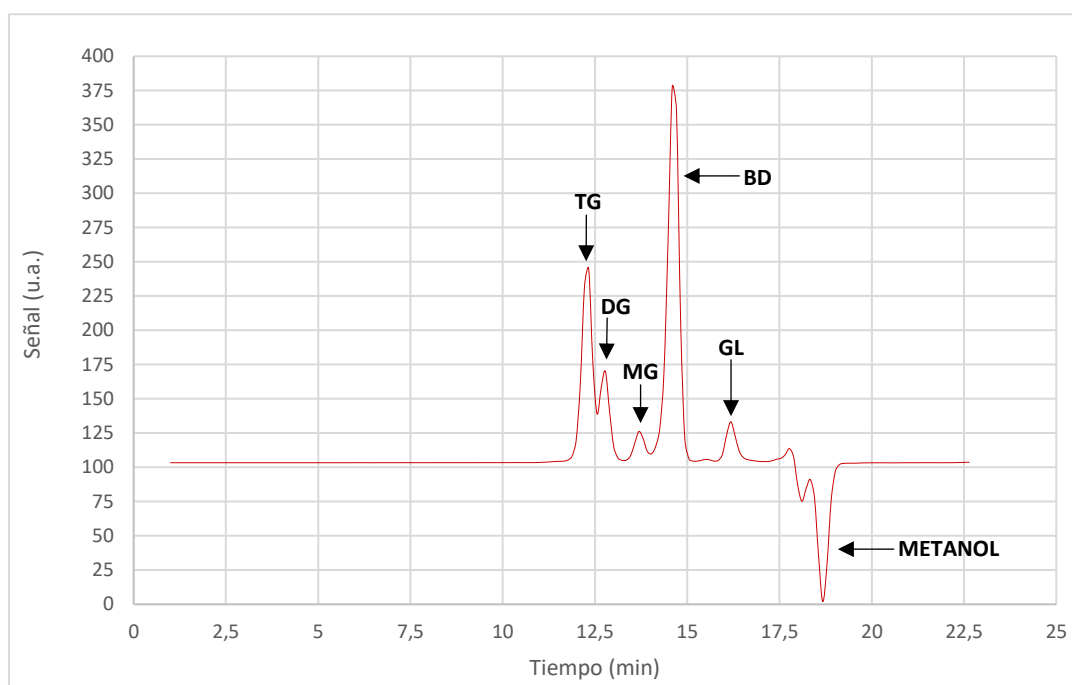


Gráfico 10. Cromatograma de una muestra de reacción monitorizada por GPC.

El metanol se detecta como un pico negativo porque su índice de refracción es menor que el de la fase móvil (THF), lo contrario que ocurre con el resto de los compuestos de la reacción. Esto no es 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 del catalizador básico con el metanol o los ácidos grasos libres, o que incluye el propio alcohol empleado.

Cabe destacar que a medida que se analizan las muestras tomadas a tiempos de reacción más avanzados, hay una correspondiente disminución en el área del pico de los triglicéridos, ya que estos se van a ir consumiendo. Simultáneamente, las señales correspondientes a los ésteres metílicos (biodiésel) y 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, alcanzan un máximo en un determinado momento y disminuyen hacia el final de la reacción. La disminución del pico del metanol es menos obvia, ya que la reacción se está llevando a cabo con un exceso importante de este reactivo. Es posible con esta técnica hacer el seguimiento de la reacción de transesterificación de triglicéridos.

4.3. Calibrado índice de refracción.

A continuación, en el gráfico 11, se muestra la correlación entre los valores de conversión de aceite calculados mediante GPC y los valores experimentales de n_D de la fase alcohólica de las muestras estudiadas en reacciones llevadas a cabo con diferentes ratios alcohol: aceite.

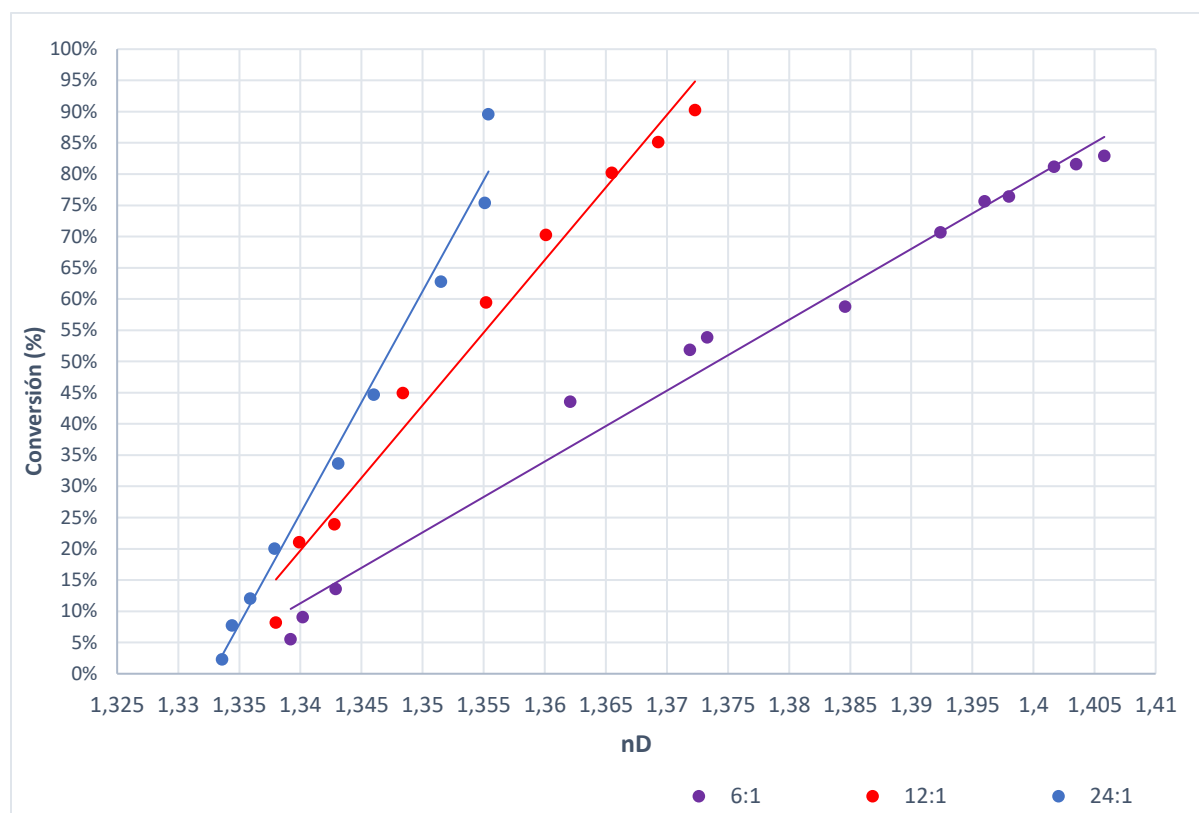


Gráfico 11. Dispersión de puntos experimentales que representa los datos utilizados para el cálculo de las ecuaciones para las reacciones con cada relación metanol:aceite.

A partir de los valores de n_D de las distintas muestras y tras el análisis mediante GPC, se realiza una correlación lineal para obtener las ecuaciones de la recta que nos relacionan ambas variables. De esta manera, sustituyendo en cada caso el valor del índice de refracción (n_D) medido, se obtendrá el valor de conversión de aceite para cada muestra (tablas 15, 16 y 17 del anexo II). A continuación, en la tabla 10, se resumen las ecuaciones de los tres ratios alcohol:aceite estudiados, mostrando cada uno de sus parámetros.

Tabla 10. Correlación n_D experimental con la conversión de aceite (GPC) en las diferentes relaciones metanol-aceite y ecuaciones obtenidas.

RATIO ALCOHOL	RECTA DE CALIBRADO <i>Conversión</i> $\tau_G = a \cdot n_D + b$		R^2
	a	b	
6:1	11,348	- 15,094	0,9848
12:1	23,248	- 30,096	0,9797
24:1	35,535	- 47,036	0,9828

4.4. Estudio de las variables de operación

4.4.1. Ratio de alcohol

En este apartado, se muestran los valores experimentales obtenidos para la reacción llevada a cabo con 0,2% de catalizador y a 50 °C de temperatura, variando la concentración de alcohol. Se muestran resultados tanto del índice de refracción (n_D) (gráfico 12) como los obtenidos con el análisis de GPC (gráfico 13). Como se ha explicado en el anterior capítulo, el análisis de GPC permite integrar los picos de los cromatogramas para conocer sus áreas, a partir de las cuales se conocen los moles (del producto inicial y final, así como los productos intermedios). Con ello, además del cálculo de la conversión de triglicéridos, es posible el cálculo de rendimientos: rendimiento a biodiésel, a diglicéridos y monoglicéridos.

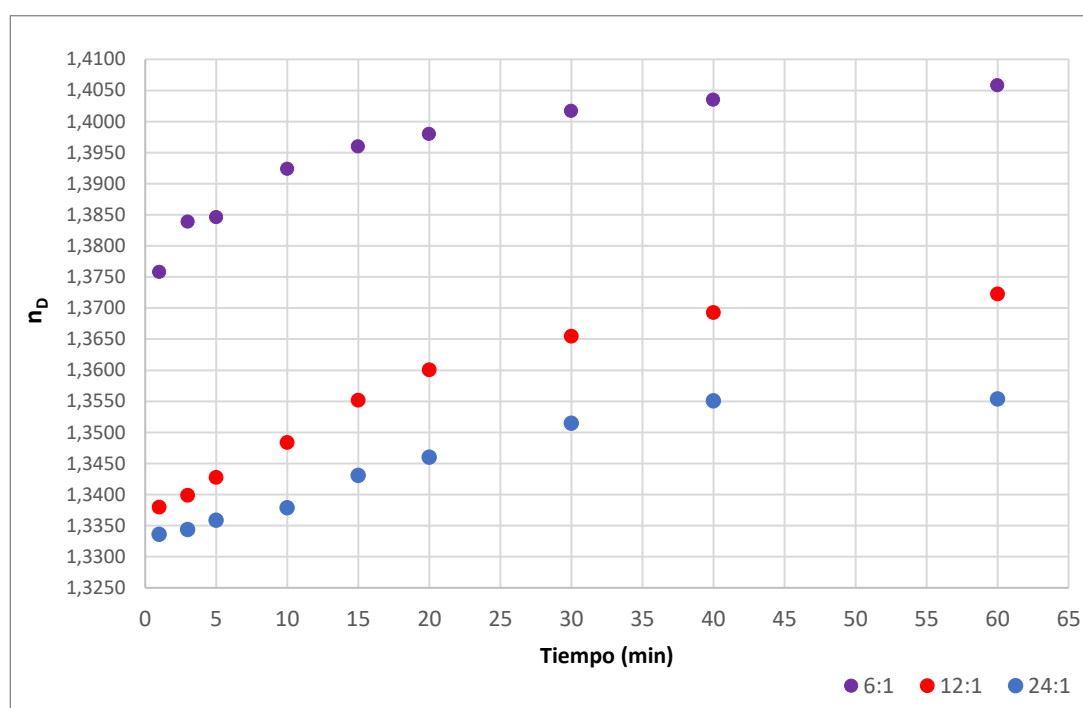


Gráfico 12. Evolución del índice de refracción (n_D) con el tiempo de reacción para reacciones llevadas a cabo con los tres ratios de alcohol (6, 12 y 24), a 50 °C y una concentración de 0,2% NaOH

Con respecto al índice de refracción, cabe destacar que cuando la relación molar alcohol-aceite es más alta, al haber una mayor cantidad de alcohol, el valor de la primera muestra medida (1 min) es más bajo porque el glicerol que se produce está más diluido. Por la misma razón, el valor de n_D que se alcanza cuando finaliza la transesterificación (60 minutos de reacción), para el ratio 24:1 (1,3336) es algo menor que el valor correspondiente al de 12:1 (1,3376) y todavía más en comparación con 6:1 (1,3758). La diferencia entre el valor n_D a tiempo 1 minuto y 60 minutos para el ratio de alcohol 24:1 es mayor que en el ensayo 6:1, esto es así porque para el mayor ratio de alcohol estudiado se empieza desde un valor de conversión más bajo y, por lo tanto, con menos glicerol. Además, cuanto mayor cantidad de alcohol hay en el reactor, con mayor dificultad se separan las dos fases, es decir, hay mayor dificultad de medida de los índices de refracción.

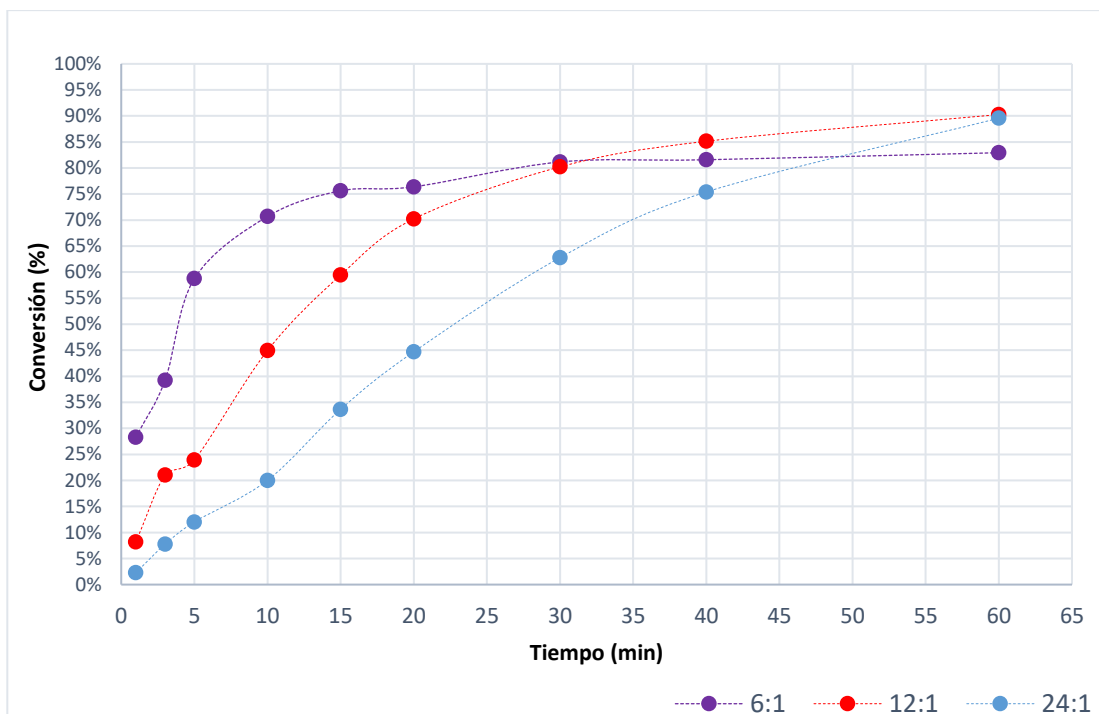


Gráfico 13. Conversión de aceite frente a tiempo de reacción para los tres ratios de alcohol estudiados a 50 °C y una concentración de 0,2% NaOH (resultados GPC)

A pesar de que el valor n_D al final de la reacción sea bastante distinto, cuando se ha desarrollado con una relación molar metanol-aceite de 12:1 y 24:1 (1,3740 frente a 1,3554), en el gráfico 13, se observa que el porcentaje de conversión de aceite es el mismo, 90%. Se observa que la pendiente inicial sigue un orden: 6:1, 12:1 y 24:1, sin embargo, hay dos puntos en los que se cruzan las reacciones. El motivo de ello es que cuanto más exceso de alcohol hay, mayor conversión de aceite se puede conseguir. La reacción 6:1 parece detenerse a un 80% de conversión, se consigue un 10% menos de conversión de aceite que utilizando un mayor exceso de alcohol. Esto se puede deber a un consumo del catalizador o a la formación de jabones.

A partir de los resultados obtenidos de GPC se pueden calcular rendimientos. En los dos siguientes gráficos, para estas condiciones estudiadas, están representados los resultados de rendimiento a los productos intermedios de la reacción (monoglicéridos y diglicéridos) y a biodiésel. Al tratarse de una reacción múltiple, es importante considerar también la selectividad hacia los productos deseados. La presencia de monoglicéridos y diglicéridos, así como de aceite sin reaccionar o glicerol, en el producto final afecta negativamente a las propiedades del biodiésel por lo que la concentración de estos compuestos está limitada por los diferentes estándares de calidad.

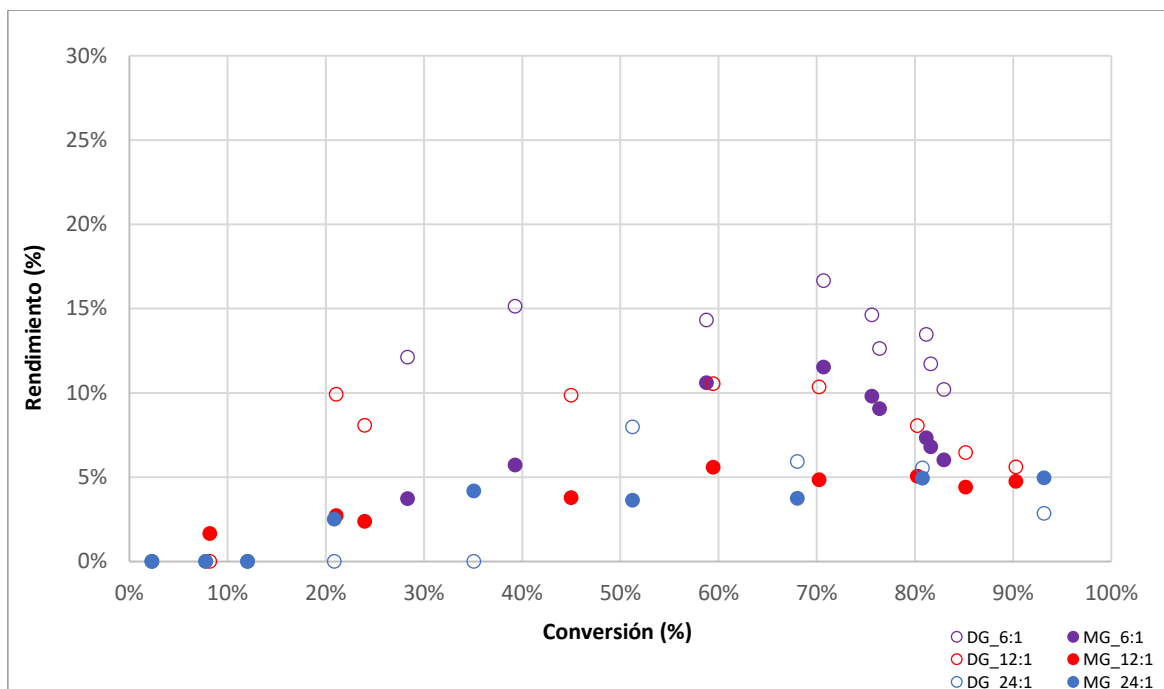


Gráfico 14. Rendimientos a monoglicéridos (MG) y diglicéridos (DG) para las reacciones realizadas con los tres ratios de alcohol estudiados, a 50 °C y una concentración de 0,2% NaOH.

Se puede observar cómo los rendimientos a diglicéridos y monoglicéridos son bastante superiores en el caso de la reacción 6:1 en comparación con la 24:1. El rendimiento a estos compuestos intermedios es menor cuando la relación molar metanol-aceite es más alta; hay un efecto positivo, el aumento del exceso de alcohol disminuye el rendimiento a los productos intermedios. Los resultados de rendimiento a diglicéridos son mayores que el rendimiento a monoglicéridos. Además, se observa un punto máximo para el rendimiento de estos productos en conversiones intermedias de aceite, como corresponde al comportamiento habitual de compuestos intermedios de reacción, que aumentan hasta un valor máximo para después ir disminuyendo. La primera categoría de productos (los diglicéridos) alcanzan el rendimiento máximo a una conversión de aceite aproximadamente del 70% en la reacción 6:1, del 60% en la 12:1 y del 50% en el caso de la reacción 24:1. Para la siguiente categoría de productos (los monoglicéridos), el máximo rendimiento se alcanza a la misma conversión en el caso de las reacciones 6:1 y 12:1, pero, en el caso de la 24:1, se desplaza a una conversión de aceite superior, del 80%. Aun así, los rendimientos a diglicéridos y monoglicéridos son bajos a elevadas conversiones de aceite, lo que resulta positivo para la calidad del producto final.

Así como se han representado los resultados del rendimiento a los productos intermedios, se representa gráficamente el rendimiento a biodiésel a 50 °C y 0,2% de NaOH para los tres ratios de alcohol estudiados.

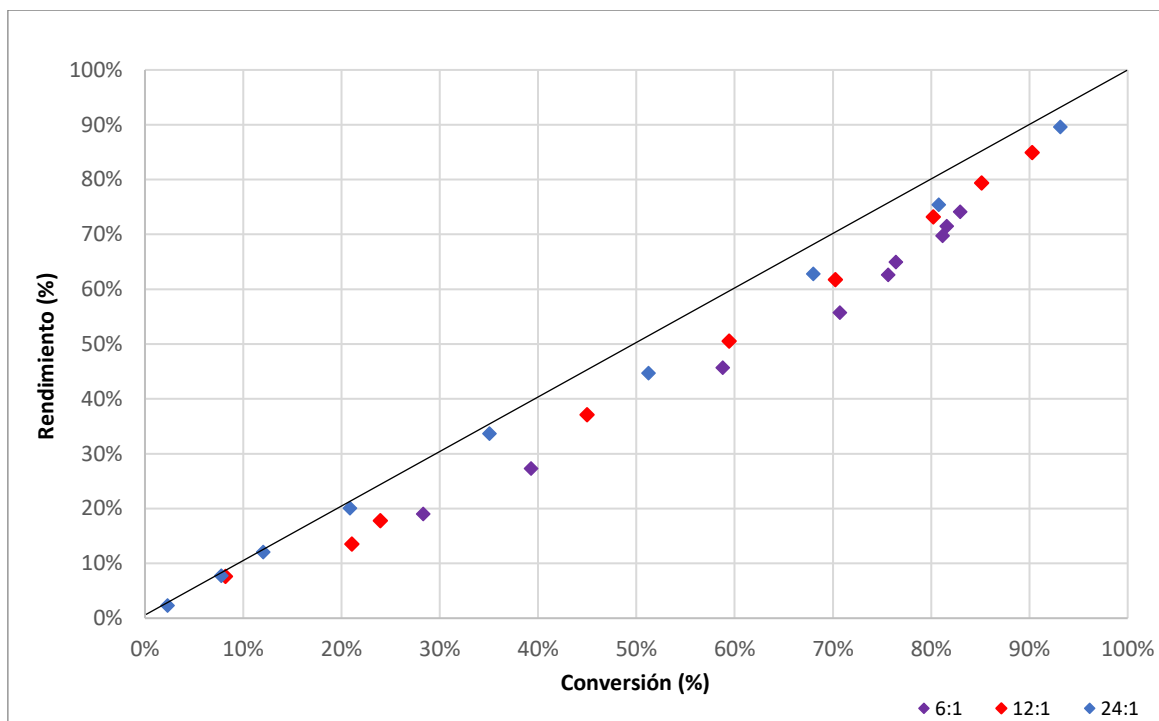


Gráfico 15. Rendimiento a biodiésel (BD) para los tres ratios de alcohol estudiados a 50 °C y una concentración de 0,2% NaOH

Se percibe que el rendimiento a biodiésel aumenta al aumentar la relación alcohol/aceite. Con un exceso 6:1 se alcanza un rendimiento aproximadamente del 82%, mientras que con el ratio de alcohol 12:1 y 24:1 se consigue un rendimiento a biodiésel del 90 y 93% respectivamente. Como se puede observar, sólo es posible alcanzar elevados rendimientos de biodiésel a altas conversiones de aceite (mayores tiempos de reacción). También, cabe mencionar que a medida que la concentración de metanol es menor, los valores experimentales se desvían más de la diagonal, lo que se corresponde con una mayor presencia de compuestos intermedios como se ha discutido anteriormente.

En el gráfico 16, se muestran los resultados de índice de refracción para tres reacciones desarrolladas en unas condiciones distintas: 0,3% de catalizador y a 50 °C de temperatura, variando la concentración de alcohol. A partir de los valores experimentales representados en el gráfico y el empleo de las ecuaciones de correlación del apartado anterior, se conocen los datos de conversión de aceite para cada una de las muestras estudiadas.

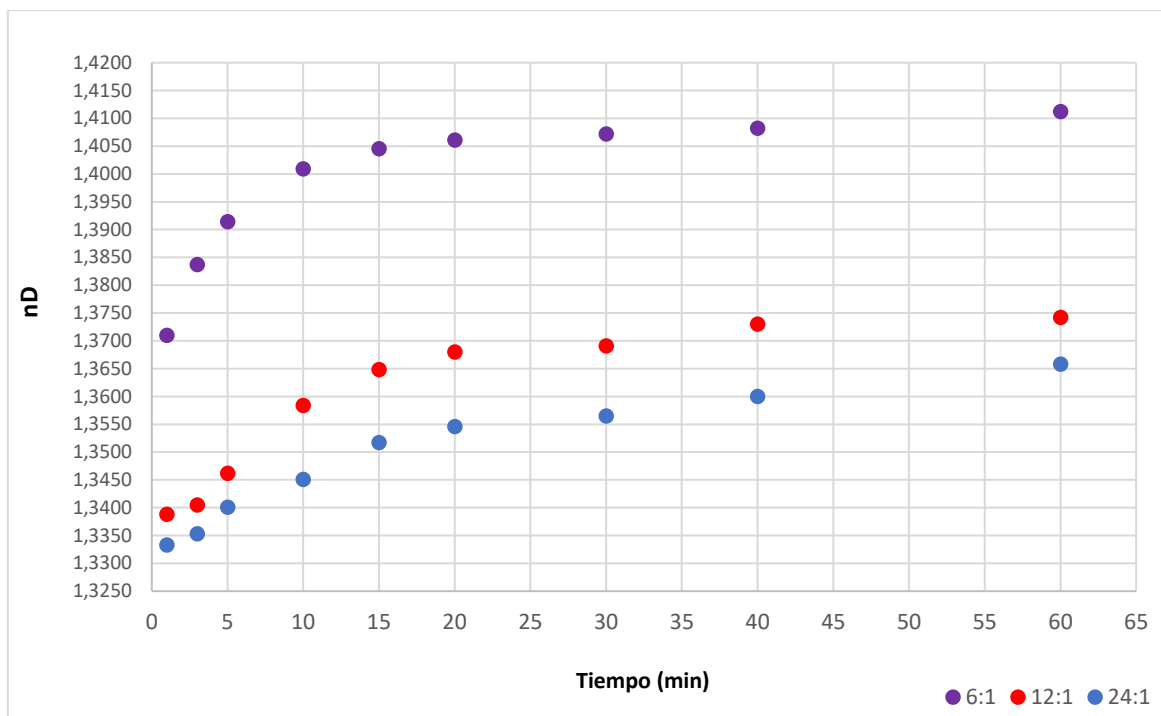


Gráfico 16. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo de reacción para los tres ratios de alcohol a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y una concentración de $0,3\%$ NaOH

Aplicando la ecuación que se recoge en la tabla 10 ($Conversion_{TG} = a \cdot nD + b$), se conoce que el índice de refracción para la reacción 12:1 de 1,3691 (tiempo 30 min) se corresponde con una conversión del 87,48% y el n_D 1,3742 (tiempo final, 60 min) con 99,34% de conversión. De esta forma se han obtenido los resultados que se representan en los gráficos siguientes, en los que se estudian las variables de reacción como la temperatura y concentración del catalizador NaOH. Aunque no se muestran en este punto los resultados experimentales de los valores de n_D obtenidos experimentalmente, éstos se recogen en los gráficos 1-5 del Anexo II.

4.4.2. Catalizador

Junto con la relación molar alcohol-aceite, la concentración de catalizador es otra de las variables de operación más influyentes en la síntesis de biodiésel. En los siguientes gráficos: 17, 18 y 19, se muestra la evolución de la conversión de aceite durante la reacción de transesterificación con concentraciones de NaOH de 0,1%, 0,2% y 0,3% en peso referida a la masa del aceite cargada en el reactor. Se representa la variación de la cantidad de catalizador para las tres reacciones llevadas a cabo con relación molar metanol-aceite 6:1, 12:1 y 24:1. Los datos mostrados se calculan a partir de los valores de n_D de la fase alcohólica y las ecuaciones de correlación mostradas con anterioridad.

Se observa que la velocidad de transesterificación aumenta considerablemente al aumentar la concentración de catalizador, para todos los ensayos llevados a cabo con los diferentes ratios de alcohol:aceite.

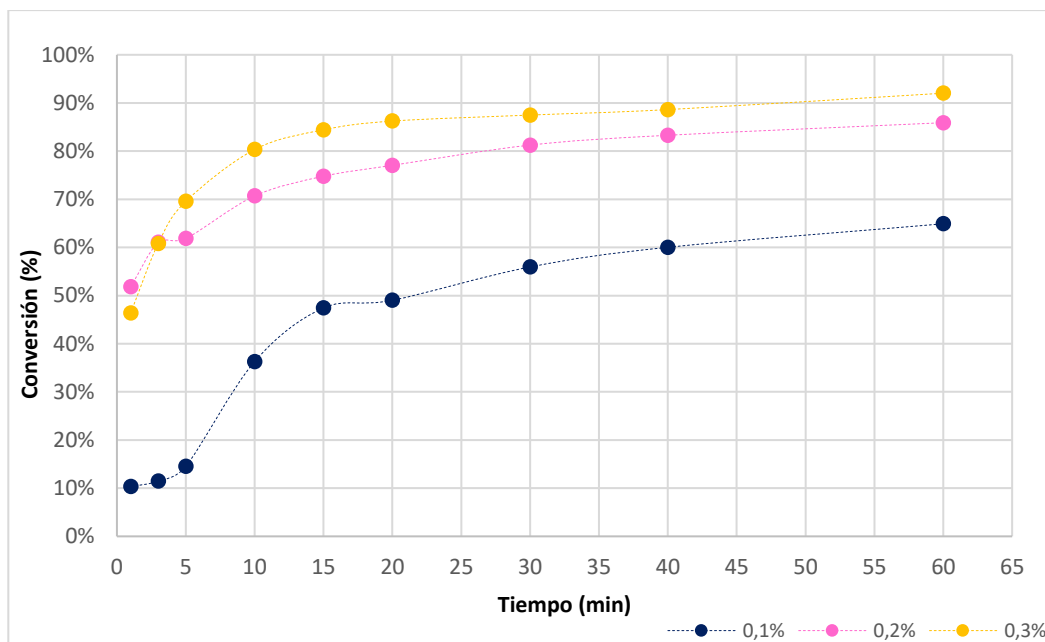


Gráfico 17. Conversión de aceite calculada frente al tiempo de reacción para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C y ratio de alcohol 6:1.

Cuando el exceso de alcohol es relativamente pequeño (6:1; gráfico 17), no es posible alcanzar conversiones próximas al 100% ni siquiera con una concentración de NaOH del 0,3%. Se observa que, para este caso, la diferencia en la evolución de la conversión conforme avanza la reacción no es grande al emplear NaOH al 0,2% y 0,3%, pero si lo es comparando estas dos concentraciones con la más pequeña, 0,1%. Para los tres casos que se exponen, se observa que la gráfica sigue un orden: 0,3%, 0,2% y 0,1% y que los valores en la evolución de la conversión de aceite son mayores cuanto más alta es la concentración del catalizador (NaOH). Así como que la máxima conversión, en algunos casos muy próxima al 100%, se alcanza con el máximo exceso de alcohol y la máxima cantidad de NaOH que se han estudiado.

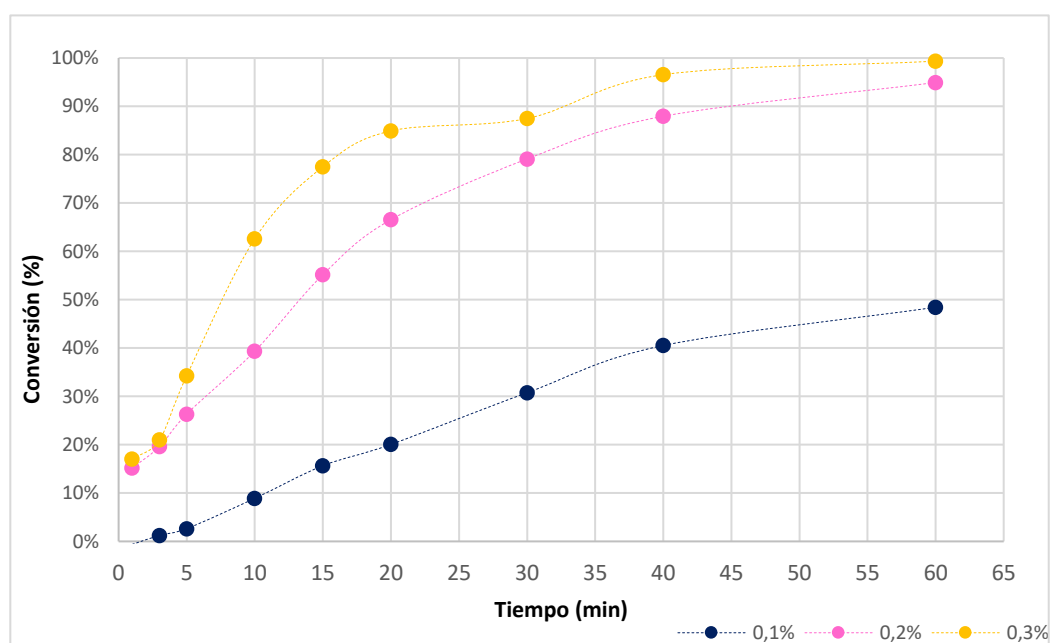


Gráfico 18. Conversión de aceite calculada frente al tiempo de reacción para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C y ratio de alcohol 12:1.

Para el caso de la reacción 12:1 (gráfico 18), se observa que la velocidad de reacción aumenta considerablemente al aumentar la concentración de catalizador. Al duplicar la concentración de NaOH (de 0,1 a 0,2%), es posible alcanzar una conversión de aceite cercana al 95%. La diferencia del porcentaje de conversión de aceite que se consigue con 0,1% de NaOH, es muy significativa: 40% frente a 95% y 99% que se alcanza con 0,2 y 0,3% de catalizador respectivamente.

Trabajando con un exceso muy alto de alcohol (24:1) la conversión final de aceite aumentaba considerablemente, sumándole a esto una cantidad mayor de catalizador (NaOH), el proceso de transesterificación transcurre más rápido. Es decir, se consigue un aumento en la velocidad de conversión de aceite a biodiésel. Esto queda representado en el gráfico 19, donde se muestra la evolución en el tiempo de la conversión de aceite para dicha relación molar metanol-aceite.

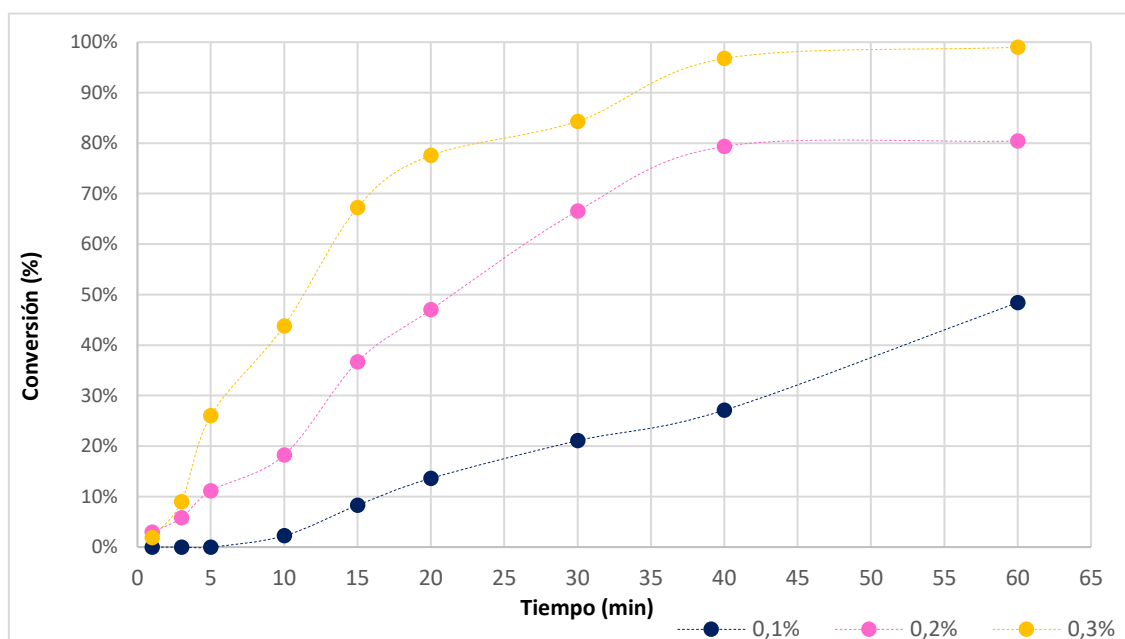


Gráfico 19. Conversión de aceite calculada frente al tiempo de reacción para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C y ratio de alcohol 24:1.

El catalizador con el que se ha trabajado es básico homogéneo, NaOH, estos teóricamente no son los más adecuados para la transesterificación de aceites usados de cocina porque la cantidad de ácidos grasos libres y de agua es mayor que en los aceites vegetales. Sin embargo, se viene mostrando en los resultados experimentales que se han conseguido altas conversiones de este tipo de aceite y, también, rendimientos aproximados al 90% del producto final deseado (biodiésel). Por lo que se deduce que no se han formado jabones en cantidades apreciables. La razón por la que se ha estudiado la transesterificación catalizada con NaOH es que pueden someterse a temperaturas medianamente bajas (como 40 °C) y presión atmosférica (1 atm). Además, la conversión del aceite es más rápida, en 60 minutos (un periodo corto de tiempo) ha sido posible la síntesis de biodiésel, sin ser necesaria una prolongación mayor del ensayo.

4.4.3. Temperatura

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la temperatura de reacción. Cuando se cambia la temperatura, cambia la velocidad de reacción. Cuanto más alta es la temperatura, a mayor velocidad transcurre la transesterificación. Se ha trabajado con tres temperaturas distintas en el desarrollo de la reacción con un exceso de alcohol 12:1 y concentración de catalizador NaOH de 0,2%. En el gráfico 20 se muestran los resultados de conversión de aceite calculada a partir de los valores de n_D medidos experimentalmente en reacciones llevadas a cabo a temperaturas de 40, 50 y 60 °C. La temperatura máxima de trabajo ha sido 60 °C porque se encontraba por debajo del punto de ebullición del metanol (64,7 °C).

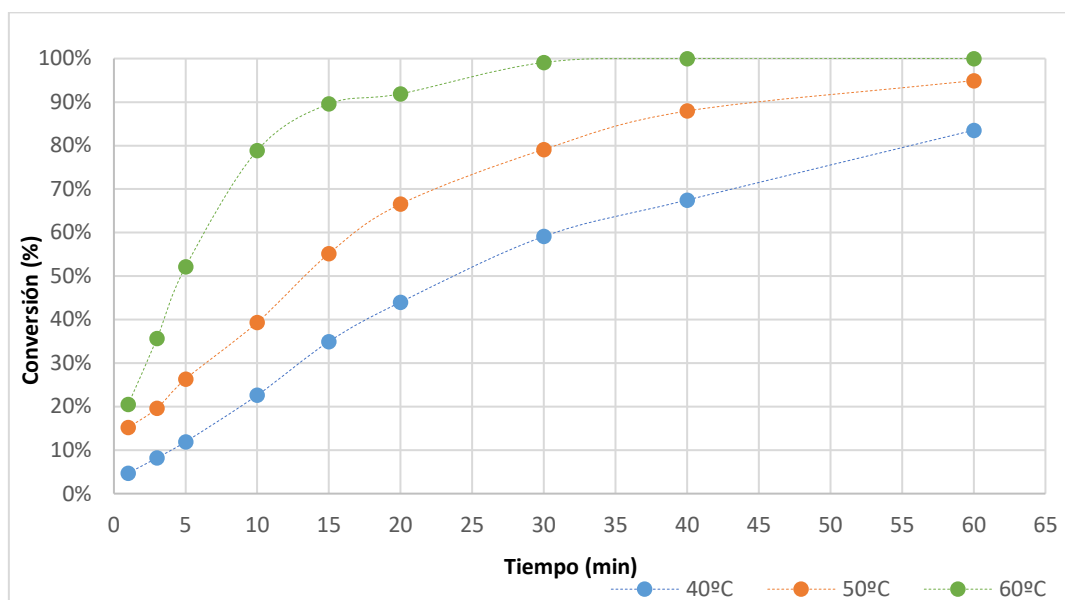


Gráfico 20. Conversión de aceite calculada frente al tiempo de reacción para las tres temperaturas estudiadas con una concentración de 0,2% NaOH y ratio de alcohol 12:1

Se percibe como cuanto más alta es la temperatura antes se alcanza una mayor conversión de aceite. A los 60 minutos de reacción, se consigue una conversión del 95% a 50 °C. Un resultado parecido, 91%, se consigue a los 20 minutos cuando la reacción transcurre a 60 °C, en la que la máxima conversión (casi del 100%) se consigue a la media hora. Lo mismo ocurre al comparar la mínima y máxima temperatura estudiadas, la conversión máxima conseguida a 40 °C es del 84% (a los 60 minutos de reacción), y ese mismo porcentaje se consigue, aproximadamente, a los 32 minutos cuando la temperatura de trabajo es 60 °C. Cabe destacar que, aunque la diferencia es la misma entre los tres valores estudiados de temperatura, gráficamente se observa mayor disparidad entre 40 °C y 50 °C que entre 50 °C y 60 °C en la conversión final. Sin embargo, la diferencia hasta los 30 minutos de reacción sí es más notable entre los 50 °C y 60 °C.

Además de los resultados mostrados y discutidos, se han realizado ensayos con etanol y, puesto que el comportamiento de la reacción es completamente diferente, no se consigue una separación buena de las dos fases. Por lo tanto, no se obtienen resultados experimentales de medidas de índice de refracción con los que poder trabajar. Se estudiaron los valores de n_D iniciales obteniendo: en la fase lipídica de un valor n_D inicial de 1,4600 y en la fase alcohólica de 1,3769. Se repitió 3 veces la reacción en determinadas condiciones: 50 °C, relación molar etanol-aceite 12:1 y concentración del catalizador NaOH 0,2%. En ninguna repetición se ha conseguido lograr una buena conversión del aceite. La explicación para estos resultados puede ser que el etanol tiene propiedades distintas al metanol, por lo que el comportamiento de las fases de reacción es totalmente diferente y se llega incluso a tener un sistema homogéneo, por eso es más difícil separar las dos fases con etanol. Además, el empleo de etanol técnico puede dificultar el progreso de la reacción como consecuencia de la desactivación del catalizador debido a la presencia de agua en el mismo.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La monitorización de la reacción de transesterificación de triglicéridos se puede realizar mediante técnicas cromatográficas: GC, HPLC, SEC o TLC/FID y técnicas espectroscópicas como RMN o espectroscopía de infrarrojo cercano. Estos métodos proporcionan gran cantidad de información de la composición del producto. Por el contrario, son técnicas costosas y largas, que necesitan de cierto tiempo para la preparación y análisis de muestras. Existe, por tanto, la necesidad de disponer de herramientas para poder monitorizar la evolución de la reacción de síntesis de biodiésel de manera rápida, sencilla, fiable y económica. Desde el punto de vista de las investigaciones cinéticas también resultaría útil poder disponer de una técnica de monitorización en continuo, como lo es el índice de refracción. En este trabajo fin de estudios las técnicas con las que se ha trabajado han sido cromatografía de exclusión de tamaño, GPC, e índice de refracción.

Con lo que respecta al GPC, esta técnica es útil para lograr los objetivos iniciales planteados, poder seguir el transcurso de la reacción de transesterificación para las diferentes variables de operación estudiadas. La técnica es completa y sencilla de realizar, aunque el proceso hasta obtener el cromatograma de los resultados es bastante engorroso. Por ello, una calibración previa del equipo es importante, ya que ha ayudado en la obtención de resultados exactos y reproducibles. Aunque el GPC ofrece muy buenos resultados, es un método analítico costoso a nivel económico y temporal. Los reactivos y equipos necesarios son caros, y los resultados de cada muestra los ofrece a los 20 minutos aproximadamente. Este tiempo es amplio, aunque se pueda ir solapando el análisis de muestras cada 10-12 minutos, para aligerar el tiempo de espera. En nuestro caso, al tomar 9 muestras del medio de reacción para este análisis, suponía obtener todos los cromatogramas en 1,5-2 h, debiendo sumar además el tiempo de preparación previa y apagado del equipo.

Hay que destacar también, que la técnica GPC depende de factores externos como lo es la preparación de las muestras que se van a pinchar en el equipo, es decir, la dilución en THF. Una mala dilución puede afectar en el análisis y, por tanto, en el cálculo de la conversión de aceite. Otro inconveniente, es la inyección manual de las muestras; un fallo por parte del analista puede conllevar a un mal análisis de la muestra. Como ventajas de esta técnica podemos resaltar que el resultado del análisis es sencillo de interpretar visualmente, facilitando así la comprobación de 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 los programas informáticos, se pueden obtener todos los datos que necesitamos. La utilización de la técnica de exclusión por tamaños es una técnica que, aunque haya que dedicar mucho tiempo, ofrece un abanico muy amplio de resultados y posibilidades.

Por otro lado, la técnica de la medida del índice de refracción (n_D) es más rápida y cómoda. También más barata al requerir como equipos únicamente una centrifuga y refractómetro. Éste puede ser desde un aparato manual y sencillo hasta uno electrónico más complejo. Comparando tiempos entre los dos métodos con los que se ha trabajado, el GPC resulta demasiado lento puesto que los resultados por medio del índice de refracción se obtienen a lo sumo en 15 minutos, teniendo en cuenta la preparación de la muestra. La obtención de resultados de n_D es instantánea en el refractómetro y rápidamente el valor se convierte en valor de conversión de aceite aplicando una determinada ecuación. Sin embargo, la manipulación de las muestras tomadas del reactor es el principal factor de la obtención de falsos resultados por medio del índice de refracción. Es importante conseguir la correcta separación de las dos fases y evitar la volatilización del metanol para determinar de la forma más correcta posible el n_D tanto en la fase lipídica como en la alcohólica. La desventaja de esta técnica es que no ofrece un abanico de resultados, solo mide el índice de refracción (n_D).

Se ha demostrado que no es imprescindible el GPC para la monitorización de todas las reacciones. Se ha conseguido agilizar el seguimiento de todas por medio del índice de refracción. Y, también, como recién se ha explicado, por medio de este parámetro se ha logrado conseguir valores de conversión de aceite de forma rápida y sencilla. Aunque para ello sí que es necesario un previo calibrado GPC- índice

de refracción, lo que ha supuesto la mayor dedicación del tiempo analítico. La combinación de ambas técnicas ha permitido obtener un amplio abanico de resultados rápidos y fáciles de interpretar.

La monitorización de las reacciones de transesterificación que se ha llevado a cabo combinando estas dos técnicas analíticas ha resultado sencilla, cómoda y eficaz. Ha permitido conocer la influencia que ha tenido las distintas variables de operación (relación molar metanol-aceite o ratio de alcohol, la concentración de catalizador (% de NaOH) y la temperatura) en la conversión de aceite y la velocidad de reacción.

Cuando se trabaja a una misma temperatura y concentración de NaOH, el aumento de la relación molar metanol-aceite supone un descenso de velocidad en el transcurso de la reacción, pero se consigue un elevado valor de conversión final de aceite, así como un mayor rendimiento a biodiésel. O lo que es lo mismo, los resultados de rendimiento a monoglicéridos y diglicéridos son menores cuanto mayor cantidad de alcohol se emplea, lo que resulta positivo para la calidad del producto final. Trabajando a 50 °C y con una concentración de NaOH de 0,2% se ha logrado una conversión aproximadamente del 80% para el ratio de alcohol más bajo (6:1) y del 90% para el más alto (24:1). Sin embargo, trabajar con un gran exceso de alcohol ha supuesto mayor dificultad en la separación de fases para conocer los valores de índice de refracción. Esto ha ocurrido especialmente al trabajar con la mayor concentración de catalizador (0,3% NaOH) y ratio de alcohol más alto (24:1), que es la reacción que ha avanzado a mayor velocidad.

Por otro lado, los resultados catalíticos han variado según la relación molar metanol-aceite a la que se ha trabajado. Ha sido más notable la diferencia en la evolución de la conversión de aceite trabajando con una relación molar 12:1 y 24:1 que con 6:1. Para este último caso, al emplear la cantidad más baja de catalizador (0,1% de NaOH) ha sido complicado el avance de la reacción al ritmo que se debe, además no ha sido posible alcanzar conversiones próximas al 100%. Si el aumento de la cantidad de metanol (12:1 o 24:1) ya suponía un aumento considerable en la conversión de aceite, añadiendo a ello un aumento de la cantidad de catalizador, se ha apreciado todavía mayor rapidez en el transcurso de la reacción de transesterificación y, por consiguiente, se han alcanzado valores más altos de conversión de aceite. Además, a pesar de haber utilizado un catalizador básico homogéneo partiendo de aceite usado, se han logrado resultados de conversión bastante buenos, cercanos al 100%.

Así mismo, la catálisis con NaOH ha permitido la síntesis de biodiésel a distintas temperaturas, un factor que está relacionado directamente con la velocidad de reacción, cuanto mayor sea la temperatura de trabajo, a mayor velocidad transcurre la transesterificación. Entre la temperatura mínima y máxima de trabajo ha habido un intervalo de 20 °C, lo que ha supuesto una diferencia en el resultado de conversión del casi el 20%. El ajuste de temperatura a 60 °C conllevó alcanzar casi el 100% de conversión de aceite a la media hora de ensayo, mientras que, al trabajar con 40 °C se consiguió una conversión final del 84%.

Para este estudio, el cambio de alcohol de metanol a etanol no es válido, aunque es posible que bajo otras condiciones de reacción pudiera emplearse este alcohol. El etanol presenta un punto de ebullición más alto, lo que permitiría trabajar con temperaturas más elevadas de las estudiadas en el presente trabajo. Podría ser interesante el estudio de la reacción de transesterificación y monitorización de la misma empleando bioetanol. Este planteamiento permitiría revalorizar otro residuo a parte del aceite, al aprovechar el etanol como un subproducto de residuos de la industria agroalimentaria, como lo son los residuos de frutas y verduras en las que hay azúcares que se llevan a procesos de fermentación a partir de los cuales se puede obtener bioetanol. Actualmente, en España no se emplea bioetanol para la síntesis de biocombustibles, sin embargo, en otros países como Brasil tienen plantaciones a partir de las cuales se obtiene el bioetanol para utilizarlo directamente en la obtención de biocarburantes.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Aceites de cocina usados. Disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/fracciones/aceites-cocina/>
2. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Informe del consumo alimentario en España 2020. Madrid; 2021 p. 742. Disponible en: https://www.mapa.gob.es/ca/alimentacion/temas/consumo-tendencias/informe-anual-consumo-2020_baja-res_tcm34-562704.pdf
3. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Informe del consumo alimentario en España 2018. Madrid; 2019 p. 538. Disponible en: https://www.mapa.gob.es/images/es/20190807_informedeconsumo2018pdf_tcm30-512256.pdf
4. SIGAUS. Nuevas vidas para el aceite usado - SIGAUS. Disponible en: <https://www.siga.us/nuevas-vidas-para-el-aceite-usado>
5. SIGAUS. Informe a las Administraciones Públicas. Resumen Ejecutivo. 2020. Disponible en: <https://www.siga.us/documents/20147/164545/ResumenEjecutivo2020.pdf>
6. Orden APM/205/2018, de 22 de febrero, por la que se establecen los criterios para determinar cuándo el aceite usado procesado procedente del tratamiento de aceites usados para su uso como combustible deja de ser residuo con arreglo a la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE nº54 , 22.03.2018.
7. Tacias Pascacio VG, Rosales Quintero A, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, Torrestiana Sánchez B, Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz. EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRASAS Y ACEITES RESIDUALES DE COCINA PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL: UN CASO DE ESTUDIO. Rev Int Contam Ambie. 1 de agosto de 2016;32(3):303-13.
8. Pereira B, Alberto E. Diseño del proceso de producción del biodiésel a partir de aceites de fritura. 2014; Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/51747>.
9. López L, Bocanegra JP, Malagón-Romero D. Obtención de biodiésel por transesterificación de aceite de cocina usado. IyU. 2015;19(1):155-72.
10. Chuepeng S, Komintarachat C. Interesterification optimization of waste cooking oil and ethyl acetate over homogeneous catalyst for biofuel production with engine validation. Applied Energy. diciembre de 2018;232:728-39.
11. Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. Diario Oficial de la Unión Europea, 05.06.2009. L140/16
12. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Biocarburantes. Disponible en: <https://www.idae.es/biocarburantes-0>
13. GAVE. Biocombustibles de primera, segunda y tercera generación. GAVE. 2019. Disponible en: <https://www.gave.es/biocombustibles-de-primera-segunda-y-tercera-generacion/>
14. Garrido Romero M. Biocombustibles y producción de biohidrógeno. MOLEQUIA Revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide. 7 de julio de 2020;38:26-30.
15. Maciel CÁ. Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2009;359:63-89.

16. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE). Transporte. Disponible en: <https://www.idae.es/tecnologias/eficiencia-energetica/transporte>
17. EurObserv'ER. Biofuels Barometer 2020. 2020. Disponible en: <https://www.eurobserv-er.org/biofuels-barometer-2020/>
18. DIRECTIVA (UE) 2018/ 2001 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 11 de diciembre de 2018 - relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Diario Oficial de la Unión Europea, 21.12.2018, L328/82
19. Rico J. Biocarburantes - El aceite de cocina usado procedente de China es la principal materia prima del biodiésel que se consume en España. Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias. 15 de febrero de 2021; Disponible en: <https://www.energias-renovables.com/biocarburantes/el-aceite-de-cocina-usado-procedente-de-20210215>
20. Rico J. Biocarburantes: los más afectados por la pandemia por la reducción de la movilidad. Energías Renovables, el periodismo de las energías limpias. 28 de diciembre de 2020; Disponible en: <https://www.energias-renovables.com/biocarburantes/biocarburantes-los-mas-afectados-por-la-pandemia-20201228>
21. Resolución de 25 de marzo de 2021, conjunta de la Dirección General de Política Energética y Minas y de la Oficina española de Cambio Climático, por la que se publica el acuerdo del Consejo de Ministros de 16 de marzo de 2021, por el que se adopta la versión final del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030. BOE nº 77, 31.03.2021
22. Asociación de Empresas de Energía Renovables (APPA). Estudio del impacto macroeconómico de las energías renovables en España. 2019. Disponible en: <https://www.appa.es/wp-content/uploads/2021/02/APPA-Renovables-Estudio-Macro-Economico-2019.pdf>
23. García-Díaz M, Gandón-Hernández J, Maqueira-Tamayo Y. Estudio de la obtención de biodiésel a partir de aceite comestible usado. Tecnología Química. 2013;33(2):162-9.
24. Reyero Zaragoza I. Avances en la producción de biodiésel: etanolisis y nuevos catalizadores heterogéneos. Universidad Pública de Navarra (UPNA), 2014.
25. Caro Becerra JL, Castellanos Rangel L, Romero González F, Ruiz Morales M del R. Generación de Biodiésel a partir de residuos de aceites, utilizando un reactor con PLC para la automatización del proceso. Revista de Energía Química y Física. 2017;4-11:16-27.
26. Knothe G, Razon LF. Biodiesel fuels. Progress in Energy and Combustion Science. enero de 2017;58:36-59.
27. ASTM D6751–12. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels, ASTM. Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6751-20A>
28. AENOR. NORMA UNE-EN 14214:2013 V2+A2. Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. 2019 p. 29.
29. Soley R, Sánchez NB, Esteban A, Sánchez IA, Rubio IG. Bioenergía en España: ¿Es realmente una alternativa? Ecologistas en acción, 2019;48.
30. Foteinis S, Chatzisyneon E, Litinas A, Tsoutsos T. Used-cooking-oil biodiesel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel. Renewable Energy. junio de 2020;153:588-600.

31. Ramírez IEM, Vela NAC, Rincón JJ. Biodiésel, un combustible renovable. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*.2012;55:9.
32. Jabbari, H. Production of methyl ester biofuel from sunflower oil via transesterification reaction. *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, 2018; 1(2): 52-55.
33. Musa IA. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*. marzo de 2016;25(1):21-31.
34. Kawentar WA, Budiman A. Synthesis of Biodiesel from Second-Used Cooking Oil. *Energy Procedia*. 2013;32:190-9.
35. Mathew GM, Raina D, Narisetty V, Kumar V, Saran S, Pugazhendi A, et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*. noviembre de 2021;794:148751.
36. Singh D, Sharma D, Soni SL, Inda CS, Sharma S, Sharma PK, et al. A comprehensive review of biodiesel production from waste cooking oil and its use as fuel in compression ignition engines: 3rd generation cleaner feedstock. *Journal of Cleaner Production*. julio de 2021;307:127299.
37. Changmai B, Vanlalveni C, Ingle AP, Bhagat R, Rokhum L. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC Adv*. 2020;10(68):41625-79.
38. Jayaraman J, Alagu K, Appavu P, Joy N, Jayaram P, Mariadoss A. Enzymatic production of biodiesel using lipase catalyst and testing of an unmodified compression ignition engine using its blends with diesel. *Renewable Energy*. enero de 2020;145:399-407.
39. Rashid U, Anwar F, Moser BR, Ashraf S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy*. diciembre de 2008;32(12):1202-5.
40. Miao X, Li R, Yao H. Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*. octubre de 2009;50(10):2680-4.
41. Zabala González S. Monitorización y estudio cinético de la síntesis de biodiésel. Universidad Pública de Navarra (UPNA), 2010.
42. Villares Asiaín J. Métodos de monitorización de la reacción de transesterificación de aceite de girasol para la obtención de biodiésel. Universidad Pública de Navarra (UPNA), 2010.
43. Gomis Yagües V. CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN. 2008. Disponible en: <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8248/4/T4cromatliquid.pdf>
44. Bellingham and Stanley. Principios de refractometría. Technical bulletin nºR001E. 2015. Disponible en: <https://pdf.directindustry.es/pdf/bellingham-stanley-xylem-brand/boletin-principios-refractometria/25236-612344.html>
45. Cobo Cano M. Desarrollo de un refractómetro basado en el análisis de imágenes. Universidad de Cantabria, 2020.
46. ThermoFisher Scientific. Thermo Scientific Pico 17 / 21 & Fresco 17 / 21, Centrifuga. Instrucciones de utilización . Disponible en: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LED/manuals/20057894-c-Thermo%20Scientific%20Pico%20Fresco%2017%2021-es.pdf>
47. Comecta. Refractómetros digitales portátiles «NR-101» y «NR-151». Disponible en: https://alco.es/ecommerce/catalogo/pdfs/0070/0070_p345.pdf

ANEXO I

Tabla 1. Propiedades de biodiésel. Requisitos generales para combustibles de automoción para motores diésel en Europa (28).

	Unidad	Límite	Método de ensayo
Densidad (a 15 °C)	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675
Viscosidad (a 40 °C)	mm/s	3,5-5	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	≥ 101	EN ISO 3679
Índice de cetano		51	EN ISO 5165
Ceniza sulfatada	% m/m	≤ 0,02	ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	≤ 500	EN ISO 12937
Punto de enturbiamiento	°C	≤ 16	EN 23015
Contenido de éster de metilo	% m/m	≥ 96,5	EN 14103
Éster metílico de ácido linoléico	% m/m	≤ 12	EN 14103
Ester metílicos poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% m/m	≤ 1	EN 14103
Estabilidad a la oxidación (a 110 °C)	hora (h)	8	EN 14112
Glicerol libre	% m/m	≤ 0,02	EN 14105
Glicerol total	% m/m	≤ 0,25	EN 14105
Monoacilgliceridos	% m/m	≤ 0,7	EN 14105
Diglicéridos	% m/m	≤ 0,2	EN 14105
Triglicéridos	% m/m	≤ 0,2	EN 14105
Contenido de fósforo	mg/kg	≤ 4	EN 14107
Contenido de metanol	% m/m	≤ 0,2	EN 14110
Índice de acidez	mg KOH/ g	≤ 0,5	EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100 g	≤ 120	EN 16300
Metales I (Na/K)	mg/kg	≤ 5	EN 14108
Metales II (Ca/Mg)	mg/kg	5	EN 14538

La norma europea EN 14214 hace referencia exclusivamente a los ésteres metílicos.

Tabla 2. Condiciones de reacción: catalizadores distintivos utilizados para la síntesis de biodiésel a partir de distintas materias prima (37).

Catalizador		Materia prima	Condiciones ^a	Conversión (%)
Homogéneo <u>básico</u>	KOH	Aceite usado para freír	6:1; 1; 65; 60	96,15
		Aceite de oliva usado	12:1; 1,26; 25; 90	94
		Aceite de soja	6:1; 1; 60; 60	96
		Colza	6:1; 1; 65; 120	95-96
	NaOH	Aceite de cocina usado	6:1; 1; 50; 90	89,8
		Aceite usado para freír	4,8:1; 0,6; 65; 60	98
		Aceite de girasol	6:1; 1; 60; 120	97,1
		Aceite de palma refinado	6:1; 1; 60; 30	95
	NaOCH ₃	Aceite de soja	6:1; 0,6; 60; 6	97
		Aceite de cocina usado	6:1; 0,75; 65; 90	96,6
Homogéneo <u>ácido</u>	H ₂ SO ₄	Aceite de soja	6:1; 3; 60; 2880	98
		Aceite de freír usado	3,6:1; 0,1; 65; 40	79,3
	C ₂ HF ₃ O ₂	Aceite de soja	20:1; 2; 120; 300	98,4
Heterogéneo <u>básico</u>	CaO	Aceite de soja	12:1; 8; 65; 180	95
		Aceite de girasol	13:1; 3; 60; 120	94
		Aceite de colza	3,8:1; 0,7; 60; 160	90
	SrO	Aceite de soja	6:1; 3; 70; 30	95
	BaO	Aceite de palma	9:1; 3; 65; 60	95,2
	Na ₂ MoO ₄	Aceite de soja	54:1; 3; 120; 180	95,6
	CaO-CeO ₂	Aceite de colza	6:1; 10; 60; 600	90
	SrO/CaO	Aceite de oliva	6:1; 5; 65; 20	95
Heterogéneo <u>ácido</u>	SnSO ₄	Aceite de soja	3,5:1; 5; 100; 180	92
	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	Aceite de colza	12:1; NR; 80; 720	51
	SnO ₂ -SiO ₂	Aceite de soja	24:1; 5; 180; 300	81,7
	WO ₃ -SnO ₂	Aceite de soja	30:1; 5; 110; 300	79,2
	Zr-Mo	Ácido oleico	10:1; 4; 180; 120	94,2
	C-SO ₃ H	Aceite de cocina usado	20:1; 10; 60; 180	96,3
Catalizador enzimático	Lipasa ZIF-67	Aceite de soja	6:1; 10; 45; 3600	78
	Lipasa	Aceite de cocina usado	3:1; 1,5; 65; 240	88

^a Relación molar de metanol a aceite; carga de catalizador (% en peso); temperatura (°C); tiempo de reacción (min).

ANEXO II

A.- PUESTA A PUNTO DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Tabla 1. Desviación estándar y porcentaje de error en la puesta a punto del sistema experimental.

Tiempo (min)	Valores medios índice de refracción (nD)		Desviación estándar		% error	
	Fase lipídica	Fase alcohólica	Fase lipídica	Fase alcohólica	Fase lipídica	Fase alcohólica
1	1,4606	1,3376	0,00216	0,00075	3,16E-05	1,00E-05
3	1,4589	1,3388	0,00172	0,00115	2,52E-05	1,54E-05
5	1,4575	1,3425	0,00137	0,00221	2,00E-05	2,97E-05
10	1,4541	1,3500	0,00121	0,00139	1,76E-05	1,88E-05
15	1,4479	1,3565	0,00236	0,00130	3,41E-05	1,76E-05
20	1,4460	1,3615	0,00180	0,00125	2,60E-05	1,70E-05
30	1,4441	1,3666	0,00074	0,00168	1,06E-05	2,29E-05
40	1,4438	1,3694	0,00085	0,00040	1,23E-05	5,53E-06
60	1,4414	1,3736	0,00126	0,00119	1,81E-05	1,64E-05

B.- CONVERSIÓN Y RENDIMIENTO. ANÁLISIS GPC.

Tabla 2. Peso molecular y constante de calibrado de los diferentes compuestos.

	TG	DG	MG	BD	GL	MeOH
Peso molecular (g/mol)	882,16	618,66	355,4	295,3	92	32
Constante de calibrado	0,033	0,033	0,033	0,0239	0,0269	-

REACCIÓN: Relación molar metanol-aceite 6:1: 0,2% NaOH y T^a 50 °C

Tabla 3. Áreas del análisis GPC.

Tiempo, min	Área				
	TG	DG	MG	BD	GL
1	4,619	0,548	0,097	0,889	0,102
3	3,869	0,676	0,147	1,263	0,119
5	2,856	0,696	0,296	2,301	0,211
10	1,879	0,749	0,298	2,599	0,248
15	1,537	0,647	0,249	2,870	0,277
20	1,545	0,580	0,239	3,091	0,321
30	0,644	0,323	0,101	1,733	0,305
40	0,940	0,420	0,140	2,655	0,293
60	1,138	0,477	0,162	3,596	0,401

Tabla 4. Moles de todos los compuestos (resultados Ec. 2 y Ec. 3).

Tiempo (min)	Moles					
	TG	DG	MG	BD	GL	TG inicial
1	0,1587	0,0268	0,0083	0,1260	0,0412	0,2350
3	0,1329	0,0331	0,0125	0,1790	0,0481	0,2266
5	0,0981	0,0341	0,0252	0,3260	0,0853	0,2427
10	0,0645	0,0367	0,0254	0,3683	0,1002	0,2269
15	0,0528	0,0317	0,0212	0,4066	0,1119	0,2176
20	0,0531	0,0284	0,0204	0,4380	0,1297	0,2316
30	0,0221	0,0158	0,0086	0,2455	0,1232	0,1698
40	0,0323	0,0206	0,0119	0,3762	0,1184	0,1832
60	0,0391	0,0234	0,0138	0,5095	0,1620	0,2383

Tabla 5. Moles glicerol y triglicéridos iniciales por balance de masas.

Tiempo (min)	Moles	
	GL	TG INICIAL
1	0,02753	0,22131
3	0,04026	0,21881
5	0,08049	0,23792
10	0,09358	0,22022
15	0,11083	0,21655
20	0,12293	0,22479
30	0,07083	0,11739
40	0,11058	0,17538
60	0,15284	0,22911

Tabla 6. Conversión y rendimientos (resultados Ec. 1 y Ec. 4).

Tiempo (min)	%			
	Conversión TG	Rendimiento BD	Rendimiento DG	Rendimiento MG
1	28,30	18,97	12,13	3,74
3	39,26	27,26	15,13	5,73
5	58,77	45,68	14,33	10,61
10	70,69	55,74	16,66	11,54
15	75,62	62,59	14,63	9,80
20	76,39	64,94	12,64	9,07
30	81,16	69,72	13,48	7,34
40	81,59	71,50	11,73	6,81
60	82,94	74,13	10,20	6,03

REACCIÓN: Relación molar metanol-aceite 12:1: 0,2% NaOH y T^a 50 °C

Tabla 7. Áreas del análisis GPC.

Tiempo, min	Área				
	TG	DG	MG	BD	GL
1	4,6880	0,0000	0,0340	0,2830	0,0490
3	3,5990	0,3170	0,0500	0,4480	0,0540
5	3,4210	0,2550	0,0430	0,5810	0,0810
10	2,6340	0,3311	0,0730	1,2920	0,1970
15	1,8920	0,3450	0,1050	1,7150	0,2230
20	1,6120	0,3930	0,1060	2,4310	0,2960
30	1,0280	0,2940	0,1060	2,7650	0,3320
40	0,8010	0,2440	0,0960	3,1110	0,3970
60	0,5240	0,2120	0,103	3,3250	0,4020

Tabla 8. Moles de todos los compuestos (resultados Ec. 2 y Ec. 3).

Tiempo (min)	Moles					
	TG	DG	MG	BD	GL	TG inicial
1	0,1610	0,0000	0,0029	0,0401	0,0198	0,1837
3	0,1236	0,0155	0,0043	0,0635	0,0218	0,1652
5	0,1175	0,0125	0,0037	0,0823	0,0327	0,1664
10	0,0905	0,0162	0,0062	0,1831	0,0796	0,1925
15	0,0650	0,0169	0,0090	0,2430	0,0901	0,1810
20	0,0554	0,0192	0,0090	0,3444	0,1196	0,2033
30	0,0353	0,0144	0,0090	0,3918	0,1342	0,1929
40	0,0275	0,0120	0,0082	0,4408	0,1604	0,2081
60	0,0180	0,0104	0,0088	0,4711	0,1624	0,1996

Tabla 9. Moles glicerol y triglicéridos iniciales por balance de masas.

Tiempo (min)	Moles	
	GL	TG INICIAL
1	0,0114	0,1754
3	0,0131	0,1566
5	0,0208	0,1545
10	0,0515	0,1644
15	0,0694	0,1602
20	0,1024	0,1860
30	0,1198	0,1785
40	0,1375	0,1851
60	0,1477	0,1849

Tabla 10. Conversión y rendimientos (resultados Ec. 1 y Ec. 4).

Tiempo (min)	%			
	Conversión TG	Rendimiento BD	Rendimiento DG	Rendimiento MG
1	8,173	7,62	0	1,65
3	21,03	13,51	9,92	2,72
5	23,94	17,76	8,08	2,37
10	44,96	37,12	9,87	3,79
15	59,44	50,55	10,55	5,59
20	70,24	61,72	10,35	4,86
30	80,22	73,15	8,07	5,06
40	85,14	79,36	6,46	4,42
60	90,27	84,94	5,62	4,75

REACCIÓN: Relación molar metanol-aceite 24:1: 0,2% NaOH y T^a 50 °C

Tabla 11. Áreas del análisis GPC.

Tiempo, min	Área				
	TG	DG	MG	BD	GL
1	3,989	0,000	0,000	0,068	0,022
3	3,435	0,000	0,000	0,210	0,050
5	3,198	0,000	0,000	0,318	0,062
10	3,201	0,000	0,041	0,589	0,073
15	2,427	0,000	0,063	0,915	0,139
20	1,901	0,218	0,057	1,267	0,193
30	1,291	0,168	0,061	1,842	0,253
40	0,900	0,182	0,093	2,563	0,197
60	0,285	0,083	0,083	2,700	0,273

Tabla 12. Moles de todos los compuestos (resultados Ec. 2 y Ec. 3).

Tiempo (min)	Moles					
	TG	DG	MG	BD	GL	TG inicial
1	0,1370	0,0000	0,0000	0,0096	0,0089	0,1459
3	0,1180	0,0000	0,0000	0,0298	0,0202	0,1382
5	0,1099	0,0000	0,0000	0,0451	0,0251	0,1349
10	0,1100	0,0000	0,0035	0,0835	0,0295	0,1430
15	0,0834	0,0000	0,0054	0,1296	0,0562	0,1449
20	0,0653	0,0107	0,0049	0,1795	0,0780	0,1588
30	0,0443	0,0082	0,0052	0,2610	0,1022	0,1600
40	0,0309	0,0089	0,0079	0,3632	0,0796	0,1274
60	0,0098	0,0041	0,0071	0,3826	0,1103	0,1312

Tabla 13. Moles glicerol y triglicéridos iniciales por balance de masas.

Tiempo (min)	Moles	
	GL	TG INICIAL
1	0,0032	0,1402
3	0,0099	0,1279
5	0,0150	0,1249
10	0,0255	0,1389
15	0,0396	0,1284
20	0,0530	0,1339
30	0,0808	0,1386
40	0,1128	0,1606
60	0,1214	0,1424

Tabla 14. Conversión y rendimientos (resultados Ec. 1 y Ec. 4).

Tiempo (min)	%			
	Conversión TG	Rendimiento BD	Rendimiento DG	Rendimiento MG
1	2,29	2,29	0	0
3	7,75	7,75	0	0
5	12,03	12,03	0	0
10	20,86	20,02	0	2,52
15	35,06	33,66	0	4,18
20	51,22	44,70	7,98	3,63
30	68,00	62,78	5,94	3,75
40	80,74	75,40	5,55	4,94
60	93,12	89,56	2,86	4,97

C-. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN. RESULTADOS GRÁFICOS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN (n_D).

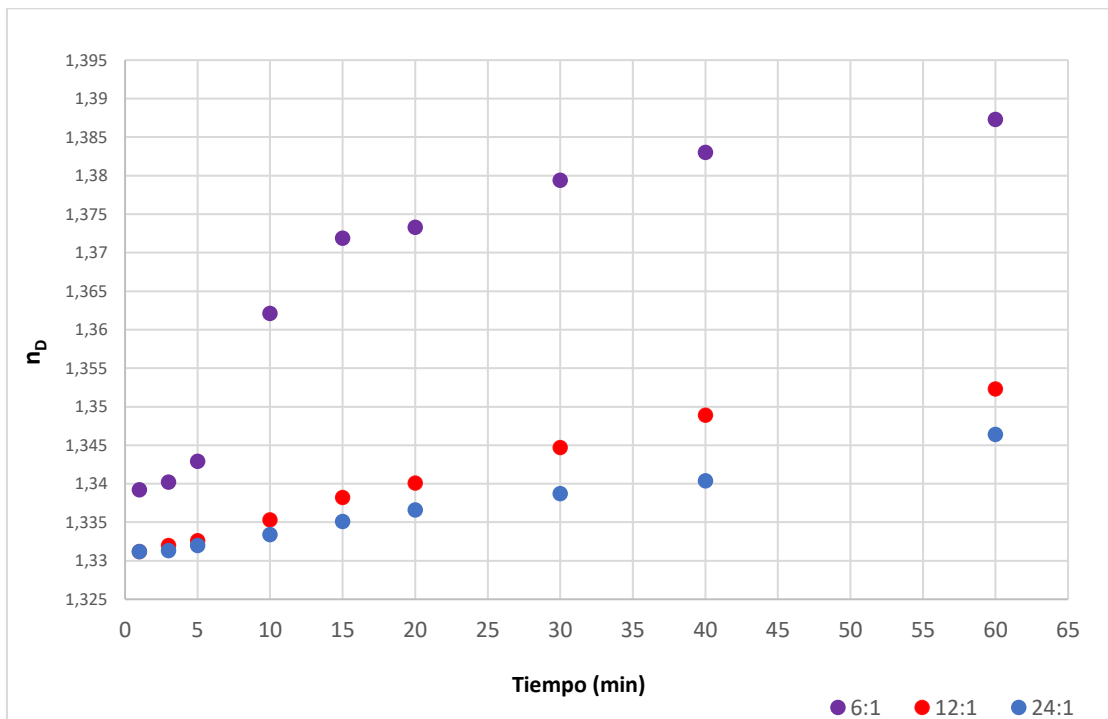


Gráfico 1. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo para los tres ratios de alcohol a 50 °C y una concentración de 0,1% NaOH

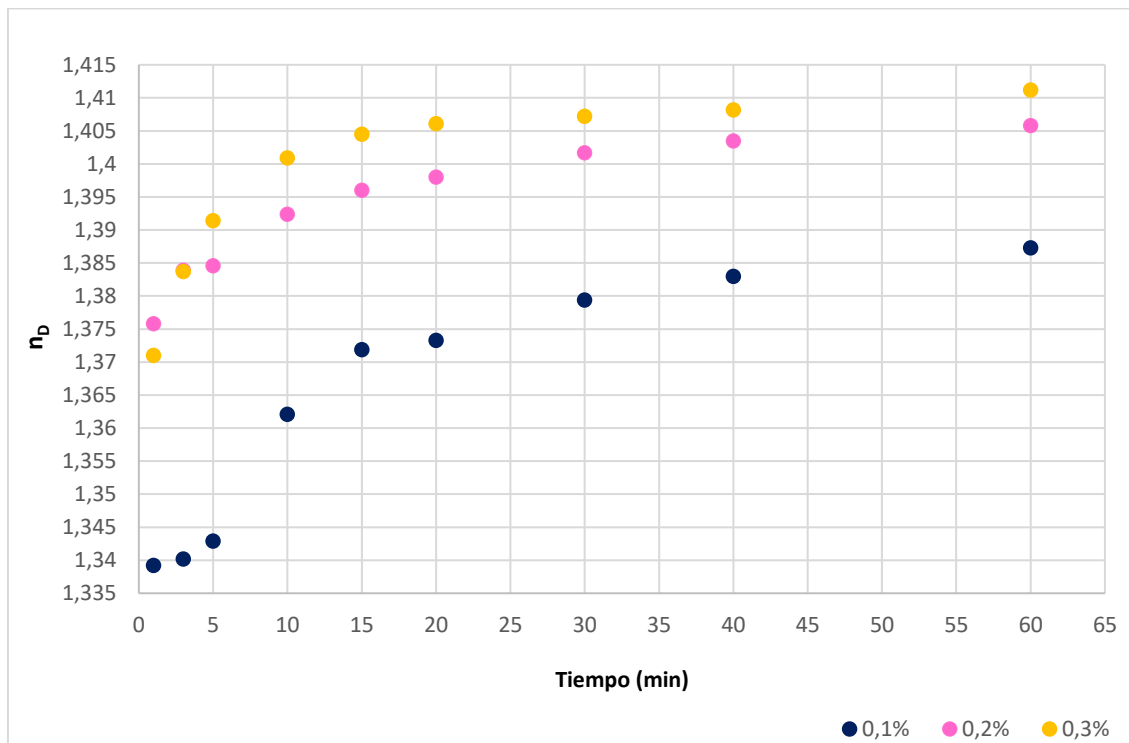


Gráfico 2. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C con un ratio de alcohol 6:1

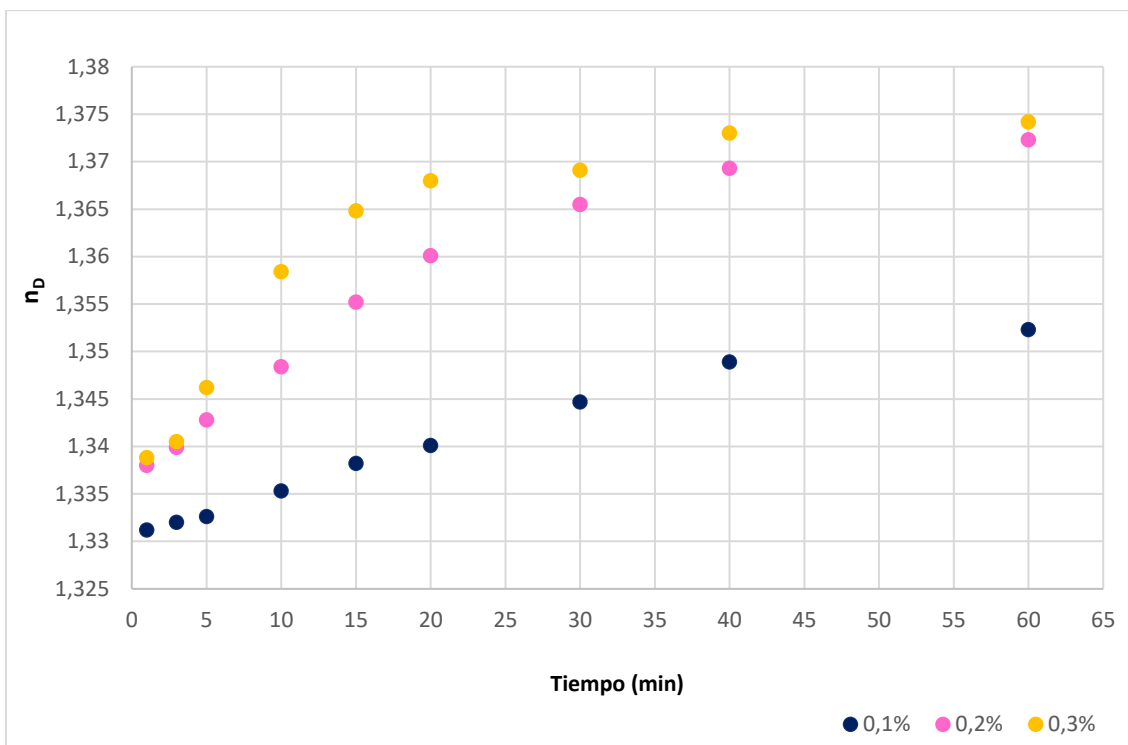


Gráfico 3. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C con un ratio de alcohol 12:1

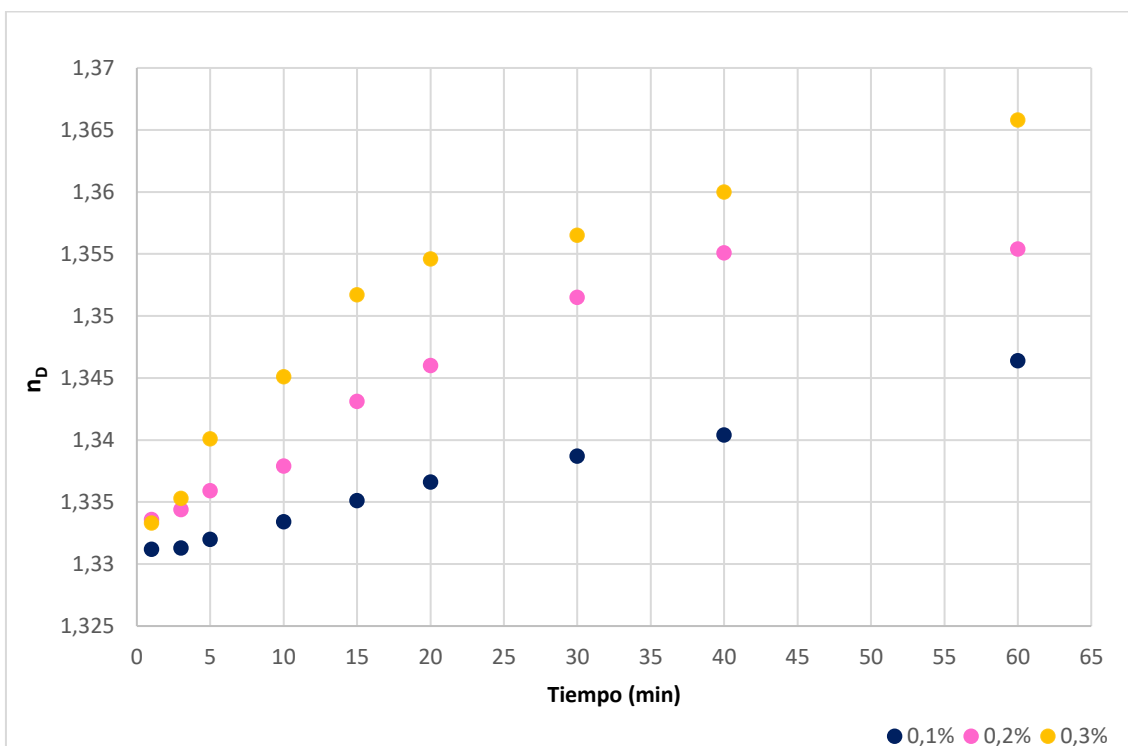


Gráfico 4. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo para las tres concentraciones de catalizador estudiadas a 50 °C con un ratio de alcohol 24:1

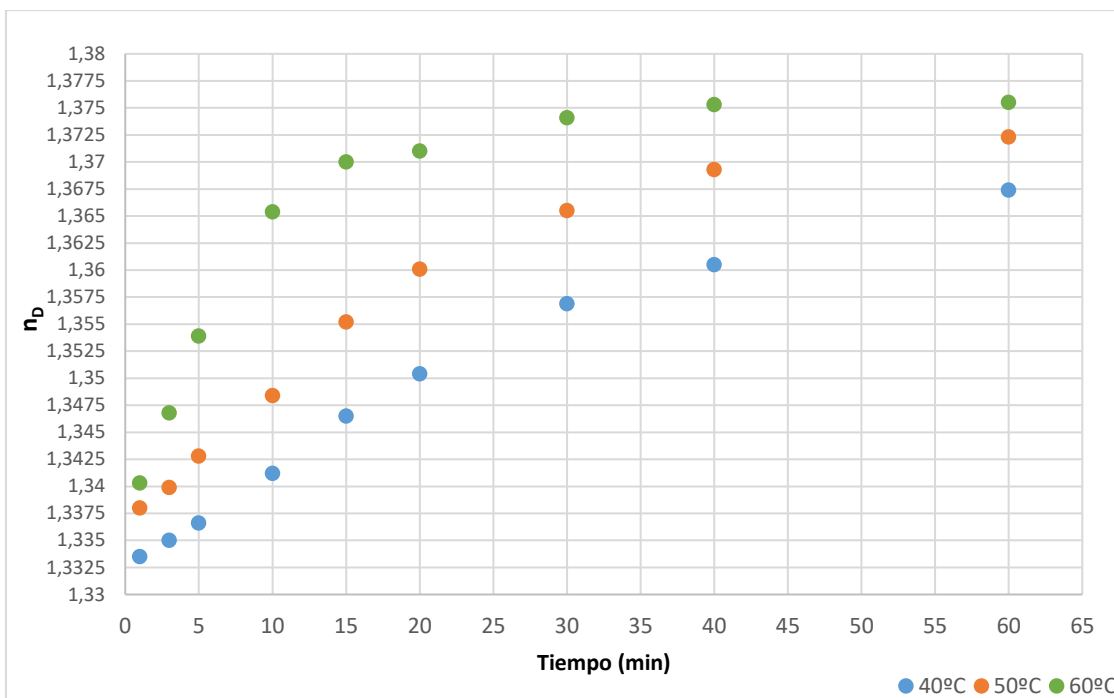


Gráfico 5. Índice de refracción (n_D) frente a tiempo para tres temperaturas de reacción con una concentración de 0,2% NaOH y ratio de alcohol 12:1

D.- CORRELACIÓN n_D - CONVERSIÓN

Tabla 15. Correspondencia de los valores de conversión al índice de refracción medido experimentalmente en la reacción catalizada con 0,1% de NaOH a 50 °C.

Tiempo (min)	6:1		12:1		24:1	
	Fase alcohólica (n_D)	Conversión (%)	Fase alcohólica (n_D)	Conversión (%)	Fase alcohólica (n_D)	Conversión (%)
1	1,3392	10,32	1,3312	0,62	1,3312	0
3	1,3402	11,46	1,332	01,23	1,3313	0
5	1,3429	14,52	1,3326	02,62	1,332	0
10	1,3621	36,31	1,3353	08,90	1,3334	2,24
15	1,3719	47,43	1,3382	15,64	1,3351	8,28
20	1,3733	49,02	1,3401	20,06	1,3366	13,61
30	1,3794	55,94	1,3447	30,75	1,3387	21,07
40	1,3830	60,03	1,3489	40,52	1,3404	27,11
60	1,3873	64,91	1,3523	48,42	1,3464	48,43

Tabla 16. Correspondencia de los valores de conversión al índice de refracción medido experimentalmente en la reacción catalizada con 0,3% de NaOH a 50 °C.

Tiempo (min)	6:1		12:1		24:1	
	Fase alcohólica (n _D)	Conversión (%)	Fase alcohólica (n _D)	Conversión (%)	Fase alcohólica (n _D)	Conversión (%)
1	1,3710	46,41	1,3388	17,04	1,3333	1,88
3	1,3837	60,82	1,3405	20,99	1,3353	8,99
5	1,3914	69,56	1,3462	34,25	1,3401	26,05
10	1,4009	80,34	1,3584	62,61	1,3451	43,81
15	1,4045	84,43	1,3648	77,49	1,3517	67,27
20	1,4061	86,24	1,3680	84,93	1,3546	77,57
30	1,4072	87,49	1,3691	87,48	1,3565	84,32
40	1,4082	88,63	1,3730	96,55	1,3600	96,76
60	1,4112	92,03	1,3742	99,34	1,3658	100

Tabla 17. Correspondencia de los valores de conversión al índice de refracción medido experimentalmente en la reacción catalizada con 0,2% de NaOH y relación molar metanol-aceite 12:1 a 40 y 60 °C.

Tiempo (min)	40 °C		60 °C	
	Fase alcohólica (n _D)	Conversión (%)	Fase alcohólica (n _D)	Conversión (%)
1	1,3335	4,72	1,3403	20,53
3	1,3350	8,20	1,3468	35,64
5	1,3366	11,92	1,3539	52,15
10	1,3412	22,62	1,3654	78,88
15	1,3465	34,94	1,3700	89,58
20	1,3504	44,01	1,3710	91,90
30	1,3569	59,12	1,3741	99,11
40	1,3605	67,49	1,3753	100
60	1,3674	83,53	1,3755	100