



**Universidad**  
Zaragoza



Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
**Universidad** Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Ingeniería Química

# **ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN Y OTRAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL EMPLEANDO BIO-OIL COMO ADITIVO**

Autor: Marina Sierra López

Director: Lucía Botella Abad

Ponente: Gloria Gea Galindo

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura  
Diciembre 2012



A Lucía, Gloria y Alberto, por confiar en  
mí y ayudarme a que este proyecto  
saliera adelante. A Olga y José Luis, por  
echarme una mano cuando ha sido  
necesario.

A mi familia y a mis padres en especial,  
por apoyarme en todas mis decisiones  
y por ayudarme a hacer mis sueños  
realidad. Sin vosotros no habría llegado  
hasta aquí.

A Jose, por ser tan especial para mí y  
estar a mi lado todo este tiempo.

A esas grandes personas, mi cuadrilla,  
por hacer que cada vez que estamos  
juntos sea especial.

No podría olvidarme de mis amigos de  
la universidad, en especial Marta,  
gracias a vosotros esta experiencia  
será inolvidable.



# ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN Y OTRAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL EMPLEANDO BIO-OIL COMO ADITIVO

## RESUMEN

Para poder comercializar y utilizar el biodiésel como combustible en mezclas con diésel convencional, los productores han de cumplir con unos parámetros mínimos de calidad recogidos en la norma europea EN 14214. Entre estos parámetros se encuentran propiedades relacionadas con la estabilidad a la oxidación y su comportamiento a bajas temperaturas (propiedades frías). Las propiedades anteriores suponen un problema para los productores de biodiésel, que se ven obligados a añadir aditivos, generalmente sintéticos, con el fin de cumplir las especificaciones o parámetros de calidad exigidos por los clientes, aumentando el coste del producto final.

Debido al alto coste de los aditivos empleados comercialmente, el bio-oil obtenido de la pirólisis de lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) podría ser un aditivo interesante para el biodiésel. Su composición, que incluye una importante cantidad de derivados fenólicos que han demostrado un alto poder antioxidante en productos comerciales, junto con su valor energético medio-alto, lo hacen apto para valorar su posible uso como aditivo del biodiésel.

Las conclusiones obtenidas tras la realización del proyecto son las siguientes:

El uso de pequeñas cantidades de un producto de bajo coste como es el bio-oil como aditivo del biodiésel mejora una de las propiedades más importantes del mismo, como es la estabilidad a la oxidación. Además, dicha mejora se mantiene a lo largo del tiempo. A esta propiedad, sólo le afectan la concentración de bio-oil añadida y la temperatura a la que se realiza la mezcla.

En lo que respecta a otras propiedades como el punto de obstrucción de filtros en frío, se ha observado que la única variable que tiene influencia sobre dicha propiedad es la concentración de bio-oil añadida, mientras que en el caso del punto de inflamación sólo influye el tiempo de mezcla. Sin embargo, se ha observado que la viscosidad sólo depende de la concentración de bio-oil añadida.

De la comparación del bio-oil con un compuesto sintético se extrae que para que ambos tengan un efecto similar ha de añadirse una cantidad mayor de bio-oil. De modo que, el uso de bio-oil como aditivo sólo puede ser económicamente viable si su coste de producción es inferior al de los aditivos sintéticos. Se ha realizado un estudio con un bio-oil catalítico y con un bio-oil no catalítico pero de igual procedencia (pirólisis de lodos EDAR) se ha observado que el segundo es menos miscible en el biodiésel, en parte por su mayor contenido en agua. Además, el efecto que tiene sobre la estabilidad a la oxidación es inferior para una misma cantidad de bio-oil disuelta.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1-</b> Evolución del consumo de biocombustibles destinados al transporte en la UE .....	13
<b>Figura 2.2-</b> Distribución del consumo europeo en 2011 destinado al transporte.....	14
<b>Figura 3.1-</b> Triglicérido.....	18
<b>Figura 3.2-</b> Representación esquemática de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina .....	19
<b>Figura 5.1-</b> Evolución de la medida de la estabilidad a la oxidación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas diferentes .....	29
<b>Figura 5.2-</b> Efecto de la concentración de bio-oil en la variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes temperaturas* .....	34
<b>Figura 5.3-</b> Efecto de la temperatura en la variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes concentraciones de bio-oil* .....	35
<b>Figura 5.4-</b> Representación en 3D del modelo obtenido para la variación de la estabilidad a la oxidación.....	36
<b>Figura 5.5-</b> Representación en 3D del modelo obtenido junto con los puntos para validar el modelo .....	37
<b>Figura 5.6-</b> Efecto de la temperatura en la viscosidad para diferentes concentraciones de bio-oil* .....	39
<b>Figura 5.7-</b> Variación de la estabilidad a la oxidación para mezclas biodiésel/bio-oil .....	40
<b>Figura 5.8-</b> Variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes concentraciones .....	41
<b>Figura 5.9-</b> Variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes porcentajes de bio-oil catalítico y no catalítico.....	42
<b>Figura A-I.1-</b> Capacidad instalada (ktep) y número de plantas de producción de biocarburantes[39].....	58
<b>Figura A-I.2-</b> Evolución del consumo de biodiésel en España[11].....	61
<b>Figura A-II.1-</b> Comparativa de emisiones de varios combustibles[5].....	71
<b>Figura A-III.1-</b> Reacciones de oxidación primaria .....	76
<b>Figura A-III.2-</b> Mecanismo de interrupción de la oxidación[85] .....	77
<b>Figura A-IV.1-</b> Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación[91] ..	81
<b>Figura A-IV.2-</b> Reacciones de saponificación y neutralización, bajo catalizador básico.....	82
<b>Figura A-IV.3-</b> Reacción de esterificación .....	84

<b>Figura A-IV.4-</b> Esquema típico del sistema de lecho fluidizado empleado en experimentos de pirólisis de lodos EDAR .....	88
<b>Figura A-V.1-</b> Instalación para la producción de biodiésel .....	91
<b>Figura A-V.2-</b> Rotavapor .....	92
<b>Figura A-V.3-</b> Eliminación de las trazas de agua con el embudo Büchner .....	93
<b>Figura A-V.4-</b> Instalación para la realización de las mezclas en frío .....	94
<b>Figura A-V.5-</b> Instalación para la realización de las mezclas en caliente .....	95
<b>Figura A-V.6-</b> PetroOXY .....	97
<b>Figura A-V.7-</b> Equipo para la medida del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) .....	98
<b>Figura A-V.8-</b> Equipo para la medida del punto de inflamación (Flash Point) .....	99
<b>Figura A-V.9-</b> Valorador Karl-Fischer para la determinación de la cantidad de agua .....	100
<b>Figura A-V.10-</b> Sistema calorimétrico .....	101
<b>Figura A-V.11-</b> CG-FID .....	102
<b>Figura A-V.12-</b> CG-MS .....	103
<b>Figura A-V.13-</b> Cromatograma de los ésteres metílicos que componen el biodiésel .....	106
<b>Figura A-VII.1-</b> Evolución de la medida de la estabilidad a la oxidación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas .....	117
<b>Figura A-VII.2-</b> Evolución del Punto de inflamación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas .....	118
<b>Figura A-VII.3-</b> Evolución del Punto de obstrucción de filtros en frío a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas .....	118
<b>Figura A-VII.4-</b> Cromatogramas del biodiésel almacenado a distintas temperaturas .....	119

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 4.1-</b> Ensayos previos para determinar la repetitividad en la medida de las propiedades .....	24
<b>Tabla 4.2-</b> Ensayos realizados en el estudio de las condiciones de almacenamiento.....	25
<b>Tabla 4.3-</b> Condiciones de operación de las mezclas realizadas.....	26
<b>Tabla 4.4-</b> Ensayos realizados.....	26
<b>Tabla 5.1-</b> Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de la estabilidad a la oxidación de 4 lotes diferentes de biodiésel.....	28
<b>Tabla 5.2-</b> Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad .....	28
<b>Tabla 5.3-</b> Resultados de la influencia del bio-oil sobre la estabilidad a la oxidación .....	32
<b>Tabla 5.4-</b> Valores del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) .....	37
<b>Tabla 5.5-</b> Valores del punto de inflamación (FP).....	38
<b>Tabla 5.7-</b> Valores de la estabilidad a la oxidación transcurridos entre 45 y 50 días.....	41
<b>Tabla A-I.1-</b> Biocombustibles obtenidos de la biomasa.....	56
<b>Tabla A-I.2-</b> Consumo de biocarburantes en los países de la Unión Europea en 2011 [8] .....	60
<b>Tabla A-I.3-</b> Comparativa de algunas propiedades importantes entre gasóleo-aceites-biodiésel.....	62
<b>Tabla A-I.4-</b> Especificaciones de la norma UNE EN 14214.....	63
<b>Tabla A-I.5-</b> Características de las fases del líquido de pirólisis.....	67
<b>Tabla A-I.6-</b> Propiedades que debe tener un líquido de pirólisis para su uso como biocombustible.....	69
<b>Tabla A-III.1-</b> Composición de las grasas y aceites de origen vegetal[21].....	75
<b>Tabla A-IV.1-</b> Principales materias primas para la elaboración de biodiésel[6].....	79
<b>Tabla A-IV.2-</b> Objetivos cuantitativos (%) de la gestión del lodo EDAR para el año 2015.....	84
<b>Tabla A-IV.3-</b> Clasificación de los tipos de pirólisis.....	87
<b>Tabla A-V.1-</b> Parámetros del cromatógrafo CG-FID .....	101
<b>Tabla A-V.2-</b> Parámetros del cromatógrafo CG-MS .....	103
<b>Tabla A-V.3-</b> Listado de los principales ésteres metílicos y tiempos de retención.....	107
<b>Tabla A-V.4-</b> Medidas de las propiedades para la caracterización del biodiésel .....	108



<b>Tabla A-V.5-</b> Medidas del contenido en agua.....	108
<b>Tabla A-V.6-</b> Compuestos fenólicos detectados en el bio-oil catalítico .....	109
<b>Tabla A-V.7-</b> Medidas del contenido en agua.....	109
<b>Tabla A-V.8-</b> Compuestos fenólicos detectados en el bio-oil no catalítico .....	110
<b>Tabla A-VI.1-</b> Condiciones de operación de las mezclas realizadas para validar el modelo.....	112
<b>Tabla A-VI.2-</b> Muestras preparadas con un compuesto sintético.....	112
<b>Tabla A-VI.3-</b> Muestras preparadas con bio-oil no catalítico .....	112
<b>Tabla A-VII.1-</b> Medidas de la estabilidad a la oxidación para determinar la reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel .....	113
<b>Tabla A-VII.2-</b> Medidas de la estabilidad a la oxidación.....	113
<b>Tabla A-VII.3-</b> Medidas de la estabilidad a la oxidación para distintas cantidades de muestra .....	114
<b>Tabla A-VII.4-</b> Medidas del punto de obstrucción de filtros en frío .....	114
<b>Tabla A-VII.5-</b> Medidas del Punto de inflamación .....	114
<b>Tabla A-VII.6-</b> Medidas de la viscosidad.....	114
<b>Tabla A-VII.7-</b> Medidas de la estabilidad a la oxidación (OXY) de un biodiésel almacenado a tres temperaturas .....	115
<b>Tabla A-VII.8-</b> Evolución con el tiempo de la estabilidad a la oxidación, del punto de obstrucción de filtros en frío y del punto de inflamación para un biodiésel conservado a 23°C .....	115
<b>Tabla A-VII.9-</b> Evolución con el tiempo de de la estabilidad a la oxidación, del punto de obstrucción de filtros en frío y del punto de inflamación para un biodiésel conservado a 6°C .....	116
<b>Tabla A-VII.10-</b> Evolución con el tiempo de de la estabilidad a la oxidación, del punto de obstrucción de filtros en frío y del punto de inflamación para un biodiésel conservado a -25,2°C .....	116
<b>Tabla A-VII.11-</b> Composición de las dos muestras de biodiésel .....	120
<b>Tabla A-VII.12-</b> Porcentaje en peso de bio-oil disuelto y relación cantidad de bio-oil disuelto/cantidad de biodiésel (peso/peso).....	121
<b>Tabla A-VII.13-</b> Tabla de coeficientes del estudio de la estabilidad a la oxidación .....	122
<b>Tabla A-VII.14-</b> Valores de los incrementos de la estabilidad a la oxidación y límites del intervalo de confianza al 95%.....	122
<b>Tabla A-VII.15-</b> Tabla de coeficientes del estudio del punto de obstrucción de filtros en frío.....	123

<b>Tabla A-VII.16-</b> <i>Tabla de coeficientes del estudio del punto de obstrucción de filtros en frío.....</i>	123
<b>Tabla A-VII.17-</b> <i>Valores de la viscosidad de los ensayos realizados .....</i>	123
<b>Tabla A-VII.18-</b> <i>Tabla de coeficientes del estudio de la viscosidad.....</i>	124
<b>Tabla A-VII.19-</b> <i>Incrementos de la estabilidad a la oxidación para un biodiésel almacenado a 28°C.....</i>	124
<b>Tabla A-VII.20-</b> <i>Incrementos de la estabilidad a la para un biodiésel almacenado a -25,2°C.....</i>	124
<b>Tabla A-VII.21-</b> <i>Tabla de coeficientes del estudio de las condiciones de almacenamiento.....</i>	124
<b>Tabla A-VII.22-</b> <i>Valores de la estabilidad a la oxidación y de su variación para distintas cantidades de bio-oil y de compuesto sintético.....</i>	125
<b>Tabla A-VII.23-</b> <i>Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de la medida de estabilidad a la oxidación de las muestras AS2 y AS3.....</i>	125
<b>Tabla A-VII.24-</b> <i>Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de las medidas de estabilidad a la oxidación de las muestras M1, M5, M9 y M12.....</i>	125
<b>Tabla A-VII.25-</b> <i>Valores de la estabilidad a la oxidación (OXY) y de la variación de la misma (<math>\Delta</math>OXY) para distintas cantidades de bio-oil catalítico y no catalítico.....</i>	126

# CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	2
ÍNDICE DE TABLAS.....	4
CONTENIDOS .....	7
<b>1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>11</b>
<b>2 ANTECEDENTES .....</b>	<b>13</b>
2.1 BIOCOMBUSTIBLES Y BIOCARBURANTES: PANORAMA INTERNACIONAL.....	13
2.2 BIODIÉSEL .....	14
2.2.1 Definición y situación actual.....	14
2.2.2 Propiedades del biodiésel.....	15
2.2.3 Necesidad del uso de aditivos.....	16
2.3 BIO-OIL.....	17
<b>3 PROCESO PRODUCTIVO DEL BIODIÉSEL Y DEL BIO-OIL.....</b>	<b>18</b>
3.1 BIODIÉSEL .....	18
3.1.1 Materias primas.....	18
3.1.2 Definición química .....	18
3.1.3 Reacciones de síntesis .....	19
3.2 BIO-OIL.....	20
3.2.1 Materias primas.....	20
3.2.2 Proceso de pirólisis.....	20
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
4.1 MATERIAS PRIMAS .....	21
4.1.1 Obtención de biodiésel.....	21
4.1.2 Obtención del bio-oil .....	21
4.2 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL .....	22
4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	22
4.3.1 Medida de las propiedades .....	22
4.3.2 Cromatografía .....	23
4.4 EXPERIMENTOS .....	24
4.4.1 Experimentos previos.....	24
4.4.2 Efecto del bio-oil en las propiedades del biodiésel .....	25

4.4.3 Influencia de las condiciones de almacenamiento del biodiésel sobre el efecto del bio-oil en la estabilidad a la oxidación .....	27
4.4.4 Evolución de la estabilidad a la oxidación con el tiempo .....	27
4.4.5 Comparación del bio-oil con un compuesto sintético.....	27
4.4.6 Comparación del bio-oil catalítico Y no catalítico.....	27
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>28</b>
5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS .....	28
5.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL.....	31
5.2.1 Estabilidad a la oxidación.....	31
5.2.1 Punto de obstrucción de filtros en frío .....	37
5.2.2 Punto de inflamación .....	38
5.2.3 Viscosidad cinemática .....	39
5.3 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL BIODIÉSEL SOBRE EL EFECTO DEL BIO-OIL EN LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN.....	40
5.4 EVOLUCIÓN DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO .....	40
5.5 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN COMPUESTO SINTÉTICO .....	41
5.6 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO CON UN BIO-OIL NO CATALÍTICO.....	42
<b>6 CONCLUSIONES.....</b>	<b>44</b>
<b>7 TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>46</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>47</b>
<b>ANEXO I: ANTECEDENTES .....</b>	<b>56</b>
I.1 BIOCOMBUSTIBLES Y BIOCARBURANTES .....	56
I.2 BIODIÉSEL .....	58
I.2.1 Definición y situación actual .....	58
I.2.2 Propiedades del biodiésel .....	61
I.2.3 Ventajas e inconvenientes del biodiésel .....	65
I.3 BIO-OIL.....	66
I.3.1 Líquidos de pirólisis de lodos de depuradora (EDAR).....	66
I.3.2 Fases del líquido de pirólisis.....	67
I.3.3 Propiedades de los líquidos de pirólisis.....	68
<b>ANEXO II: CONTEXTO AMBIENTAL Y LEGISLATIVO .....</b>	<b>70</b>
II.1 MARCO MEDIOAMBIENTAL.....	70
II.2 MARCO LEGISLATIVO .....	71
<b>ANEXO III: PROBLEMÁTICA DEL BIODIÉSEL.....</b>	<b>74</b>

III.1 NECESIDAD DEL USO DE ADITIVOS EN EL BIODIÉSEL.....	74
III.2 OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL .....	75
III.2.1 Oxidación primaria.....	75
III.2.2 Oxidación secundaria .....	76
III.3 ANTIOXIDANTES .....	77
<b>ANEXO IV: OBTENCIÓN DEL BIODIÉSEL Y DEL BIO-OIL .....</b>	<b>79</b>
IV.1 BIODIÉSEL .....	79
IV.1.1 Materias primas.....	79
IV.2 Reacciones de síntesis .....	80
IV.4 OBTENCIÓN DE BIO-OIL .....	84
IV.4.1 Materias primas.....	84
IV.4.2 Proceso de pirólisis.....	85
IV.4.3 Variables que afectan al proceso de pirólisis.....	86
IV.4.4 Tipos de pirólisis.....	87
<b>ANEXO V: MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>90</b>
V.1. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL .....	90
v.2 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL.....	93
V.2.1 Mezclas en frío.....	93
V.2.2 Mezclas en caliente.....	95
V.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	96
V.3.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES.....	96
V.4 MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL.....	103
V.4.1 Factores de estudio .....	103
V.4.2 Intervalo de estudio .....	104
V.4.3 Diseño de experimentos .....	105
V.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIÉSEL.....	105
v.6 CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL .....	108
V.6.1 Bio-oil catalítico .....	108
V.6.2 Bio-oil no catalítico .....	109
<b>ANEXO VI: EXPERIMENTOS .....</b>	<b>111</b>
VI.1 EXPERIMENTOS PREVIOS.....	111
VI.1.2 Estudio de las condiciones de almacenamiento .....	111
VI.1.4 Estudio de la influencia del tipo de agitación.....	111
VI.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL .....	112
VI.3 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN COMPUESTO SINTÉTICO.....	112

VI.4 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO Y NO CATALÍTICO .....	112
<b>ANEXO VII: RESULTADOS.....</b>	<b>113</b>
VII.1 EXPERIMENTOS PREVIOS .....	113
<i>VII.1.1 Reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel .....</i>	<i>113</i>
<i>VII.1.2 Repetitividad en la medida de las propiedades del biodiésel .....</i>	<i>113</i>
<i>VII.1.3 Estudio de las condiciones de almacenamiento.....</i>	<i>115</i>
VII.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL .....	120
<i>VII.2.1 Solubilidad del bio-oil procedente de la pirólisis catalítica .....</i>	<i>120</i>
<i>VII.2.2 Estabilidad a la oxidación del biodiésel aditivado.....</i>	<i>121</i>
<i>VII.2.3 Punto de obstrucción de filtros en frío.....</i>	<i>123</i>
<i>VII.2.4 Punto de inflamación.....</i>	<i>123</i>
<i>VII.2.5 Viscosidad cinemática .....</i>	<i>123</i>
VII.4 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL BIODIÉSEL SOBRE EL EFECTO DEL BIO-OIL EN LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN.....	124
VII.5 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN ADITIVO SINTÉTICO .....	125
VII.6 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO CON UN BIO-OIL NO CATALÍTICO.....	126

## **1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

La mayor parte de la energía consumida a nivel mundial procede de fuentes fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural. Sin embargo, se prevé el agotamiento de estas fuentes de energía no renovables en un futuro próximo, las reservas de petróleo se estiman en 35 años y las de gas en 58, si su uso continúa al ritmo actual[1]. Por lo tanto, la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativas ha ganado importancia, ya que pueden ayudar a resolver muchos problemas sociales como el aumento del precio del petróleo y las preocupaciones ambientales relacionadas con la contaminación del aire y el calentamiento global[2].

El biodiésel ha recibido una especial atención como sustituto del diésel convencional debido a sus beneficios medioambientales, tales como, menor emisión de materia particulada, gases de efecto invernadero y compuestos aromáticos, menor toxicidad y mayor carácter biodegradable[3]. Para poder comercializar y utilizar el biodiésel como combustible en mezclas con diésel convencional, los productores han de cumplir con unos parámetros mínimos de calidad recogidos en la norma europea EN 14214.

Entre estos parámetros, se encuentran propiedades relacionadas con la estabilidad a la oxidación y su comportamiento a bajas temperaturas (propiedades frías). Dichas especificaciones suponen un problema para los productores de biodiésel, que se ven obligados a añadir aditivos, generalmente sintéticos, con el fin de cumplir las especificaciones o parámetros de calidad exigidos por los clientes, aumentando el coste del producto final.

Debido al alto coste de los aditivos empleados comercialmente, el bio-oil obtenido de la pirólisis de lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) podría ser un aditivo interesante para el biodiésel. Su composición, que incluye derivados fenólicos que han demostrado un alto poder antioxidante en productos comerciales, junto con su valor energético medio-alto, lo hacen apto para valorar su posible uso como aditivo del biodiésel.

Aunque existen algunos trabajos en los que se ha valorado el efecto de mezclar biodiésel con bio-oil producido a partir de materiales lignocelulósicos[4, 5], hasta el momento apenas existen datos sobre el efecto de la adición de bio-oil procedente de la pirólisis de lodos de Estaciones Depuradoras (EDAR), lo que avala el desarrollo de este proyecto.

Así, el objetivo general de este trabajo es estudiar el efecto que tiene la adición de bajas concentraciones de bio-oil procedente de la pirólisis de lodos EDAR sobre la estabilidad a la oxidación y las propiedades frías (punto de obstrucción de filtros en frío, *POFF*). Además de comprobar si dicha adición también afecta a otras propiedades del biodiésel.

En concreto, los objetivos que se plantean en el presente proyecto de fin de carrera con el fin de evaluar el posible uso del bio-oil como aditivo para mejorar la estabilidad a la oxidación y otras propiedades del biodiésel, son los siguientes:

- Estudio de la estabilidad a la oxidación de las mezclas

Se ha realizado un estudio de la influencia de las variables del proceso de mezcla (concentración de bio-oil añadida, tiempo y temperatura de mezcla) en la estabilidad a la oxidación del biodiésel para analizar la mejora de esta propiedad.

Los resultados obtenidos se han analizado con el programa *Design Expert* y se ha obtenido un modelo, válido en el intervalo de estudio, que predice la variación de esta propiedad en función de las variables consideradas. Se ha validado el modelo en el rango de condiciones estudiado con la realización de 8 experimentos adicionales a los empleados para generarlo.

- Estudio de otras propiedades de las mezclas

Se ha realizado un estudio de la influencia de las variables del proceso de mezcla (concentración de bio-oil añadida, tiempo y temperatura de mezcla) en diferentes propiedades del biodiésel, las cuales son el punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), el punto de inflamación (*Flash Point*) y la viscosidad.

- Comparación del bio-oil con un compuesto sintético

Se ha realizado una comparación del efecto que tienen, sobre la estabilidad a la oxidación, dos tipos de bio-oil (catalítico y no catalítico) con el producido con uno de los componentes activos de los aditivos empleados industrialmente (4-allyl-2,6-dimetoxi-fenol).

- Estudio de la composición de las mezclas

Se ha caracterizado en un cromatógrafo de gases CG-MS tanto el biodiésel como el bio-oil empleados para realizar las mezclas. Además, se han analizado las mezclas obtenidas con el fin de determinar la composición de las mezclas biodiésel/bio-oil. Además, se ha realizado una calibración con un patrón de FAMES para poder cuantificar los ésteres que componen el biodiésel.



## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 BIOCOMBUSTIBLES Y BIOCARBURANTES: PANORAMA INTERNACIONAL

Los biocombustibles son aquellos combustibles producidos a partir de la biomasa, entendiéndose como tal, la materia orgánica biodegradable procedente de cultivos energéticos y de diferentes residuos (agrícolas, forestales, industriales o urbanos)[6]. Se caracterizan por ser renovables, sostenibles, biodegradables y ecológicos.

Dentro de los biocombustibles, se encuentran los biocarburantes, que se definen por la posibilidad de ser utilizados principalmente en motores de combustión interna (motores diésel y motores de encendido por chispa), así como en calderas de calefacción[7].

Aunque el uso de los biocombustibles surgió en países como Brasil, Estados Unidos o China, el mercado ha evolucionado a escala mundial. Las principales barreras de dicho desarrollo son los elevados costes de producción y de materias primas, como ocurre en el caso del biodiésel.

Según los estudios realizados por EurObserv'ER, el consumo de biocombustibles ha aumentado a lo largo de los años en la Unión Europea. De acuerdo con los datos disponibles[8], dicho consumo ha aumentado alrededor de un 3% en 2011 respecto al consumo en 2010.

Mientras el consumo sigue aumentando en Europa, el crecimiento de dicho consumo ha ido disminuyendo en los últimos años; esta tendencia puede observarse en la figura 1.1. Esto puede ser debido a que el objetivo marcado para 2020 requiere un esfuerzo menor que el de la Directiva 2003/30/CE, lo que ha permitido a los Estados Miembros a retrasar la fecha en la que deben incorporar los biocombustibles a sus mercados.

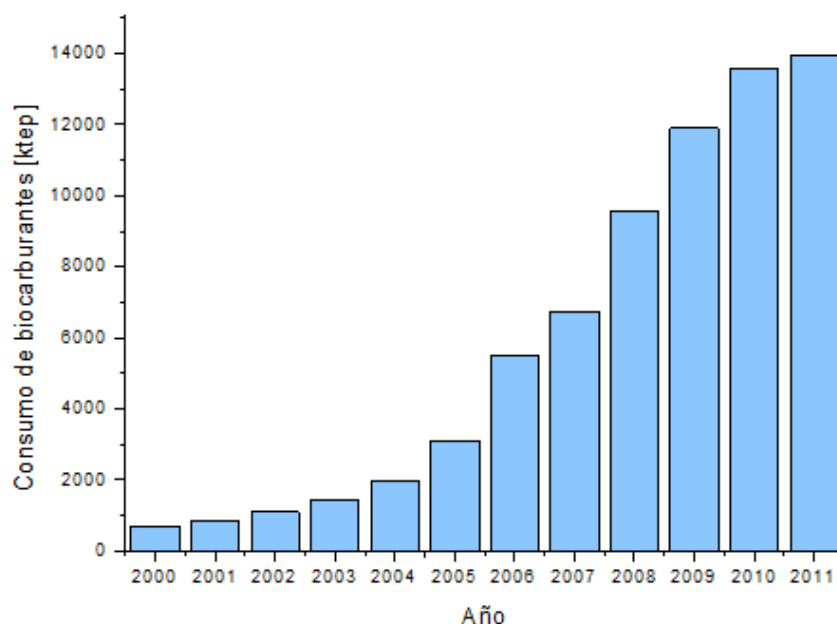


Figura 2.1- Evolución del consumo de biocombustibles destinados al transporte en la UE

Los biocarburantes que se utilizan mayoritariamente en el sector del transporte son el biodiésel, el bioetanol y el biogás. El consumo de biodiésel y bioetanol en 2011 de los países de la Unión Europea se muestra en la tabla A-I.2 (anexo I). Tal y como se observa en dicha tabla, los países que realizan un mayor consumo son Alemania, Francia, España, Italia y Reino Unido; representando Alemania un 21,5% del consumo total y España alrededor de un 12%.

Además del consumo de biocarburantes, hay que tener en cuenta la distribución de ese consumo. Los biocarburantes más utilizados a escala industrial son tres: biodiésel, bioetanol y biogás. En la figura 2.2 se muestra la distribución de los biocarburantes consumidos en 2011.

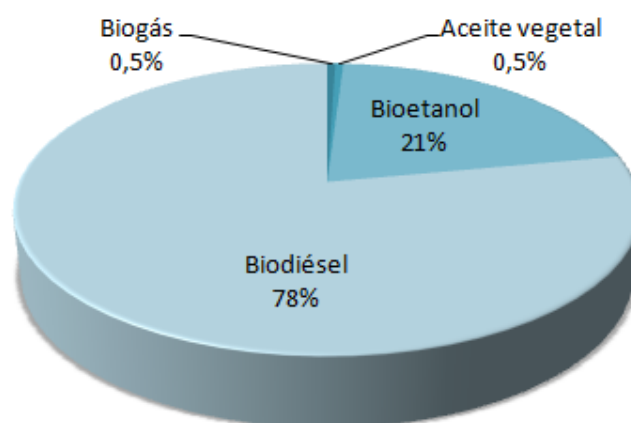


Figura 2.2- Distribución del consumo europeo en 2011 destinado al transporte

## 2.2 BIODIÉSEL

### 2.2.1 DEFINICIÓN Y SITUACIÓN ACTUAL

La definición de biodiésel propuesta por las especificaciones ASTM (*American Society for Testing and Material Standard*) lo describe como "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales o grasas de animales, y que se emplean en motores de ignición de compresión"[9]. Los alcoholes más utilizados para su producción son el metanol, que se caracteriza por su bajo coste y sus ventajas químicas y físicas, y el etanol, que se puede obtener de una materia prima renovable (el maíz o la caña de azúcar, con un alto contenido de azúcares o almidones) y por ello, la producción de biodiésel con dicho etanol daría lugar a un biocombustible de origen renovable al 100%.

Para que el biodiésel pueda ser empleado como un combustible alternativo tiene que cumplir ciertos requisitos, como ser viable técnicamente, económicamente competitivo, medioambientalmente aceptable y fácilmente disponible[10].

Además, el biodiésel ha emergido como una alternativa para sustituir al diésel fósil derivado del petróleo, ayudando a reducir la dependencia de las importaciones de petróleo, debido al encarecimiento que está sufriendo como consecuencia de su agotamiento y a la contaminación que produce.

Según datos publicados por *BiodieselSpain*, la producción anual de biodiésel en 2011 fue de 463.000 toneladas, disminuyendo alrededor de un 50% respecto a 2010. Estos datos sitúan a España como el cuarto país de mayor producción de biodiésel de la Unión Europea, representando un 9,7% del total[11].

Los objetivos de mezcla obligatorios de biodiésel con diésel convencional que fija la Directiva de Energías Renovables 2009/28/CE, junto con los planes de ayuda de la Unión Europea y la adopción de medidas antidumping y antisubvención, han representado un fuerte impulso para el sector europeo del biodiésel, el cual está atravesando una delicada situación[12, 13].

Actualmente el volumen de producción se encuentra muy por debajo de la capacidad instalada, con una alta penetración de las importaciones en el mercado del biodiésel. Las causas de la baja productividad son el coste de las materias primas y del proceso productivo, que hacen que no sea competitivo. Como consecuencia, hoy en día se encuentran paradas muchas plantas productoras de biodiésel, y el resto, funciona a niveles lejanos de su capacidad productiva, una situación económicamente insostenible.

## **2.2.2 PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL**

Los ésteres metílicos producidos a través de transesterificación pueden utilizarse como combustible en forma de biodiésel puro o como aditivo para el gasóleo, ya que ambos poseen unas características físicas y químicas parecidas, tal y como se muestra en la tabla A-I.3 (anexo I).

En Europa, las especificaciones que tienen que cumplir los ésteres metílicos de los ácidos grasos para su uso y comercialización se recogen en la norma europea EN 14214[14], mientras que en Estados Unidos, se recogen en la ASTM 6751[9]. Estos parámetros se muestran en la tabla A-I.4 (anexo I).

Propiedades como la estabilidad a la oxidación o el comportamiento a bajas temperaturas (propiedades frías) suponen un problema para los productores, sobre todo si emplean materias primas de bajo coste y calidad, ya que tienen que añadir aditivos sintéticos con costes elevados para cumplir las especificaciones o los parámetros de calidad exigidos por los clientes.

Una de las propiedades que afecta con mayor importancia a la calidad del biodiésel es la estabilidad a la oxidación. Este biocombustible se degrada y pierde calidad, la cual no puede volver a recuperarse, porque se produce a partir de aceites vegetales o grasas animales biodegradables, lo que es positivo para el medio ambiente. Este problema se agrava en función de las condiciones de almacenamiento, destacando la exposición al

aire y/o luz, las altas temperaturas y la presencia de sustancias que pudieran tener un efecto catalítico en la oxidación[15-17]. Otra consecuencia de la oxidación es que se dan cambios en las características físicas y químicas del biodiésel como por ejemplo, un aumento de la viscosidad, densidad y contenido en polímeros, lo que se traduce en la formación de gomas y sedimentos. En el caso de que la estabilidad a la oxidación de un biodiésel no alcance el mínimo requerido por la norma, hay que añadir antioxidantes para frenar el proceso de oxidación[18-23].

También son muy importantes las propiedades frías del biodiésel y del diésel convencional ya que pueden congelarse a medida que la temperatura del medio desciende, provocando problemas en el funcionamiento del motor.

Las propiedades del biodiésel dependen de cuatro factores: la calidad de la materia prima, la tecnología empleada para la producción, las condiciones de almacenamiento y transporte, y la calidad de los aditivos empleados.

En los apartados 1.2.2 y 1.2.3 (anexo I) se detallan, respectivamente, algunas de las propiedades del biodiésel y las ventajas e inconvenientes de su uso.

### **2.2.3 NECESIDAD DEL USO DE ADITIVOS**

Para que un biodiésel alcance los requisitos mínimos de calidad fijados por la Unión Europea (EN 14214) es necesario añadir aditivos que mejoren las propiedades más importantes relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel: estabilidad a la oxidación y propiedades frías, dichos aditivos pueden mejorar a su vez el número de cetano. La estabilidad a la oxidación, principal propiedad estudiada en este proyecto, se ve afectada por la presencia de dobles enlaces en la molécula, ya que son muy reactivos con el oxígeno y hacen que el biodiésel se degrade con mayor velocidad[24].

En el anexo III se describe con mayor detalle el mecanismo de oxidación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos que componen el biodiésel.

Existen varios enfoques para prevenir la oxidación en lo que respecta a frenar su ritmo. Uno es impedir el contacto del biodiésel con el oxígeno del aire, y otro, es evitar las temperaturas altas o la presencia de luz. Sin embargo, estas soluciones no son siempre viables, por eso los antioxidantes tienen un interés muy importante en este ámbito[15].

Los antioxidantes pueden ser naturales, como la vitamina E (tocoferoles y tocotrienoles) o ser materiales sintéticos. Entre los distintos tipos de antioxidantes sintéticos, los que interrumpen la reacción en cadena son los de mayor interés y corresponden a compuestos fenólicos y aminas. Según la revisión bibliográfica realizada, los compuestos más estudiados son: hidroxitolueno butilado (BHT), hidroxianisol butilado (BHA), terc-butilhidroquinona (TBHQ) o propil galato (PG). Estos antioxidantes sintéticos suelen emplearse en cantidades de 100 o 200 ppm[18-23].

Debido al alto coste de los aditivos empleados comercialmente, ha surgido la necesidad de buscar compuestos antioxidantes que puedan emplearse como aditivos para el biodiésel y que, al mismo tiempo, procedan de materiales de bajo valor.

El bio-oil obtenido de la pirólisis de lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) podría ser un aditivo interesante para el biodiésel, al contener una importante cantidad de derivados fenólicos que han demostrado un alto poder antioxidante. Además, posee un valor energético medio-alto que lo hace apto para valorar su posible uso como aditivo del biodiésel.

### **2.3 BIO-OIL**

Se denomina bio-oil al producto líquido con aplicaciones combustibles obtenido en el proceso de pirólisis de biomasa de origen vegetal o lignocelulósica, o de residuos orgánicos urbanos, de hecho su principal atractivo es el bajo coste de las materias primas[25, 26].

El líquido de pirólisis procedente de los lodos EDAR se trata de una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos y agua. Su apariencia es de líquido piroleñoso de color marrón oscuro y elevada viscosidad. Tiene un olor fuerte, desagradable y característico debido, principalmente, a los ácidos y aldehídos que contiene. Debido a que tiene un poder calorífico medio-alto puede ser usado como biocombustible[27]. En el apartado I.3.2 (anexo I) se detallan las características de las fases que componen el líquido de pirólisis.

Las principales aplicaciones del líquido de pirólisis están orientadas al uso como combustible, la generación de electricidad así como la obtención de productos químicos[28, 29]. Para que este líquido de pirólisis pueda ser usado como combustible tiene que cumplir unos parámetros de calidad recogidos en el apartado I.3.3 (anexo I).

### 3 PROCESO PRODUCTIVO DEL BIODIÉSEL Y DEL BIO-OIL

A continuación se describen los procesos de producción del biodiésel y del bio-oil, prestando especial atención a la reacción de transesterificación de los aceites vegetales y al proceso de pirólisis.

#### 3.1 BIODIÉSEL

##### 3.1.1 MATERIAS PRIMAS

Las materias primas utilizadas para el proceso de fabricación del biodiésel son muy variadas, haciendo que el resultado sea una multiplicidad de ésteres de ácidos grasos distintos en proporciones muy variables, todos ellos denominados biodiésel.

Se puede decir que la producción de biodiésel procede, mayoritariamente, de los aceites extraídos de plantas oleaginosas, especialmente girasol, soja y colza. Sin embargo, cualquier materia que tenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiésel[30, 31]. En el anexo IV se detallan las materias primas empleadas.

El tipo de aceite utilizado en cada país depende del tipo de cultivos de cada zona en función del clima. Así, el aceite de girasol suele utilizarse en países mediterráneos como España o Italia; mientras que en los países nórdicos y de Europa central se utiliza el aceite de colza.

##### 3.1.2 DEFINICIÓN QUÍMICA

Tanto los aceites vegetales como las grasas animales están constituidos por una mezcla de moléculas denominadas triglicéridos, compuestas por tres cadenas de ácidos grasos y una molécula de glicerol. Los aceites vegetales suelen tener un contenido elevado de ácidos grasos libres, además de otras sustancias como ceras.

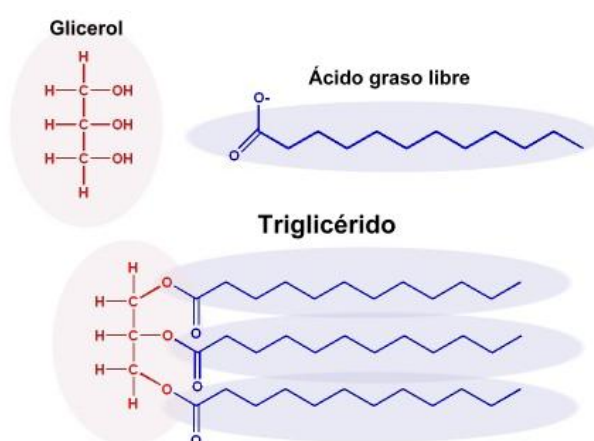


Figura 3.1- Triglicérido

En la molécula de triglicérido, cada grupo  $R_i$ , es diferente, siendo los más habituales grupos correspondientes a los ácidos: oleico, palmítico, esteárico y linolénico.

### 3.1.3 REACCIONES DE SÍNTESIS

Los triglicéridos se convierten en biodiésel mediante la reacción de transesterificación. Sin embargo, mediante la esterificación de los ácidos grasos contenidos en la materia prima también se pueden obtener ésteres y se suele usar como etapa previa a la transesterificación[2, 32]. En el anexo IV se describen detalladamente las dos reacciones y las variables que les afectan.

#### • Reacción de transesterificación

En la reacción de transesterificación reacciona 1 mol de triglicérido con 3 moles de alcohol para dar tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina. La figura 3.2 muestra el esquema general de la reacción empleando metanol como alcohol, donde  $R_i$  es la cadena carbonatada del ácido graso y Cat es el catalizador empleado, generalmente NaOH o KOH.

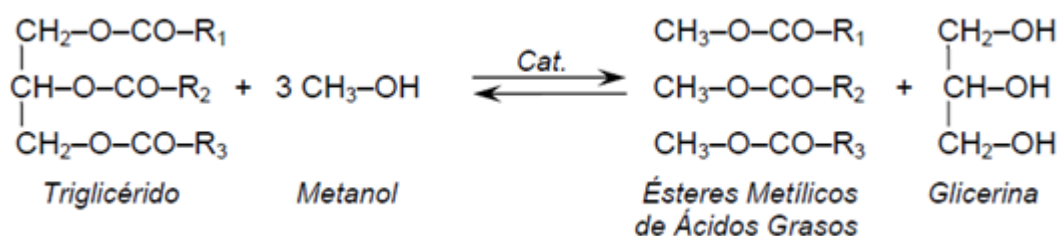


Figura 3.2- Representación esquemática de la reacción de transesterificación de aceites vegetales con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina

La reacción de transesterificación consta de tres etapas, el alcohol más utilizado suele ser el metanol por su bajo coste y sus ventajas físico-químicas (es polar y tiene cadena corta), adicionándose en exceso, y se utiliza un catalizador que puede ser ácido o básico. Las variables que afectan a la reacción son las siguientes:

- Naturaleza y concentración del catalizador
- Relación molar alcohol:aceite y tipo de alcohol
- Temperatura y presión
- Tiempo de reacción
- Contenido en ácidos grasos libres

#### • Reacción de esterificación

Cuando los aceites tienen un alto contenido en ácidos grasos libres, se realiza un proceso previo para acondicionar dicho aceite a la reacción de transesterificación. En la figura A-IV.3 (anexo IV) se observa la reacción de esterificación y se detallan las condiciones en las que se realiza la misma.

## **3.2 BIO-OIL**

### **3.2.1 MATERIAS PRIMAS**

La materia prima empleada para producir el bio-oil utilizado en el presente proyecto son lodos de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Estos productos son residuos de origen biológico que deben ser tratados convenientemente para garantizar que se minimizan los efectos nocivos sobre el medio ambiente[27]. Concretamente, los lodos utilizados en este caso son lodos digeridos anaeróbicamente y secados térmicamente. Después de este tratamiento, los lodos son un residuo orgánico con un alto contenido en cenizas que pueden ser valorizados energéticamente mediante tratamientos químicos, como por ejemplo la pirólisis.

### **3.2.2 PROCESO DE PIRÓLISIS**

La pirólisis puede definirse como la descomposición térmica de un material en atmósfera inerte. Esta reacción, que se da como paso previo de la gasificación y de la combustión, se produce a través de una compleja serie de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y de calor[33-35].

Del proceso de pirólisis se obtienen tres productos: un gas, un sólido carbonoso y un producto líquido condensable, también conocido como bio-oil. Las características de estos productos y las etapas del proceso de pirólisis se detallan en los apartados IV.4.1 y IV.4.2 (anexo IV), respectivamente.

Las variables que afectan al proceso de pirólisis son las siguientes:

- Temperatura
- Velocidad de calentamiento
- Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción
- Cantidad de muestra y tamaño de partícula
- Tipo de reactor utilizado

En función de las condiciones de operación existen distintos tipos de pirólisis, los cuales se recogen en la tabla A-IV.3 junto con las condiciones empleadas y sus principales productos[27]. De todos ellos, la pirólisis rápida a temperaturas próximas a 500°C es la que permite obtener mayores rendimientos a líquido. Por ello, es el tipo de proceso que se ha utilizado para la obtención del bio-oil empleado como aditivo para el biodiésel en el presente proyecto.

Además, los estudios acerca de la pirólisis de lodos de aguas residuales para la producción de líquido se pueden dividir en dos grupos: aquellos que no utilizan catalizador y aquellos en los que se utiliza catalizador[34]. En el apartado IV.4.4 (anexo IV) se detallan las condiciones de operación de ambos grupos.



## **4 MATERIALES Y MÉTODOS**

El presente proyecto de fin de carrera se ha desarrollado en las instalaciones del laboratorio correspondiente al grupo de Procesos Termoquímicos, el cual pertenece al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), de la Universidad de Zaragoza.

En este capítulo, se describe el procedimiento experimental llevado a cabo y los métodos de análisis utilizados, así como la planificación detallada de los experimentos realizados.

### **4.1 MATERIAS PRIMAS**

#### **4.1.1 OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

Para los experimentos realizados en este trabajo se ha utilizado biodiésel como materia prima principal, obtenido mediante una reacción de transesterificación. La instalación donde se ha llevado a cabo la reacción se describe en el anexo V.

Se ha empleado un aceite de girasol refinado, con una acidez inferior al 0,5%, por lo que no fue necesario realizarle un tratamiento previo de esterificación. La reacción de transesterificación tuvo lugar en las condiciones típicas de reacción (relación molar aceite:metanol 6:1, a 60°C, 1% en peso de catalizador respecto al aceite). Tanto la especificación de las condiciones como el procedimiento experimental a seguir están detallados en el apartado V.1 (anexo V).

Se ha caracterizado el biodiésel realizando un análisis cromatográfico de un patrón de FAMES por un lado, y de la muestra de biodiésel por otro. Así, se han identificado los ésteres que forman parte del biodiésel de girasol. También se ha realizado una medida de la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción de filtros en frío, del punto de inflamación y de la viscosidad. Además, se han realizado tres medidas del contenido en agua del mismo.

#### **4.1.2 OBTENCIÓN DEL BIO-OIL**

En el presente Proyecto Fin de Carrera se ha utilizado un bio-oil catalítico procedente de la pirólisis de lodos de depuradora como aditivo para mejorar las propiedades del biodiésel. Éste ha sido proporcionado por el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) de la Universidad de Zaragoza, producido a 450°C en presencia de un catalizador ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). También se ha empleado para la realización de algunas pruebas un bio-oil no catalítico proporcionado por el GPT y producido a 450°C. Ambos tipos han sido obtenidos mediante un proceso de pirólisis rápida en un reactor de lecho fluidizado.

Se han caracterizado los dos tipos de bio-oil empleados en este proyecto. Para ambos, se ha realizado tres medidas del contenido en agua así como una medida del poder calorífico. Además, se han identificado los compuestos que contienen mediante cromatografía de gases.

## **4.2 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL**

A lo largo de la etapa experimental se han preparado diferentes mezclas de biodiésel con bio-oil. El procedimiento experimental para la preparación de las mezclas ha sido el mismo, independientemente de la temperatura a la que se realizaban.

En primer lugar, se descongela el biodiésel a hasta temperatura ambiente y se introduce la cantidad deseada junto con un agitador magnético en el baño, el cual se encuentra a la temperatura seleccionada. Una vez alcanzada dicha temperatura, se le añade la cantidad de bio-oil correspondiente y se vuelve a introducir en el baño con agitación constante durante el tiempo de mezcla, que varía entre 5 y 60 minutos.

Después, se introduce la mezcla en la centrifuga a 4.500 rpm durante 30 minutos para que se separen correctamente las dos fases: una fase rica en bio-oil y otra, rica en biodiésel. Por último, se separan ambas fases cuidadosamente y se determina por diferencia de pesada la cantidad aproximada de bio-oil que se ha disuelto en el biodiésel. Esta medida de la cantidad de bio-oil disuelta es sólo una aproximación porque se asume que parte del biodiésel no se disuelve en el bio-oil. Sin embargo, se ha comprobado que, aunque en pequeñas cantidades, se disuelve algo de biodiésel en el bio-oil.

En el apartado V.2 (anexo V) se describe detalladamente la instalación experimental y el procedimiento llevado a cabo para realizar cada una de las mezclas biodiésel/bio-oil.

## **4.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS**

### **4.3.1 MEDIDA DE LAS PROPIEDADES**

A continuación, se describen los equipos empleados para la medición de diversas propiedades como son la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción de filtros en frío, el punto de inflamación, la viscosidad cinemática, el contenido en agua y el poder calorífico. El procedimiento llevado a cabo para realizar dichas medidas se detalla en el apartado V.3.1 (anexo V).

- **Estabilidad a la oxidación**

La estabilidad a la oxidación, como ya se ha comentado anteriormente, es una de las propiedades más importantes del biodiésel. Para medir dicha propiedad se ha realizado un test de oxidación rápido con el instrumento PetroOXY que se encuentra normalizado según las especificaciones de la norma estadounidense ASTM D2274. El resultado que proporciona este equipo se expresa en segundos.

- **Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)**

El equipo empleado para determinar el punto de obstrucción de filtros en frío es un instrumento automático FPP 5GS (modelo V22101) que cumple con las especificaciones

requeridas en la norma EN 116. El resultado que proporciona se expresa en grados Celsius (°C).

- **Punto de inflamación**

El equipo empleado para determinar el punto de obstrucción de filtros en frío es un instrumento automático PM4A que cumple con las especificaciones requeridas en la norma estadounidense UNE-EN ISO 2719. El resultado que proporciona se expresa en (°C).

- **Viscosidad cinemática**

El instrumento empleado para determinar la viscosidad cinemática es un viscosímetro capilar calibrado modelo Cannon-Fenske Routine Viscosimeter Size 75 (Serial Number T845) que cumple con las especificaciones requeridas en la norma estadounidense UNE-EN ISO 3104. El resultado obtenido es un tiempo que debe ser multiplicado por una constante facilitada por el fabricante.

- **Contenido en agua**

La determinación del contenido en agua tanto del biodiésel como del bio-oil se ha llevado a cabo mediante un valorador Karl-Fischer (modelo V20/V30). El resultado obtenido se expresa en porcentaje en peso de agua.

- **Poder calorífico del bio-oil**

La determinación del poder calorífico del bio-oil se ha realizado empleando el sistema calorimétrico IKA C 2000. El resultado obtenido se expresa en [J/g].

#### **4.3.2 CROMATOGRAFÍA**

Para analizar tanto las mezclas biodiésel/bio-oil como la fase rica en bio-oil, se ha empleado un método físico de separación, la cromatografía. Con esta técnica es posible la caracterización de las mezclas permitiendo la identificación de sus componentes. Además, se han realizado rectas de calibrado para los ésteres que contiene el biodiésel de girasol empleando un patrón de FAMES de la marca Supelco 37™ Component, la respuesta obtenida es lineal con un ajuste de 0,99355. En el presente proyecto se ha empleado la cromatografía de gases, la cual cuenta con un amplio campo de aplicación en muestras con compuestos orgánicos y con especies volátiles.

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases de la marca Agilent 7890A que cuenta con dos detectores conectados en paralelo con una sola columna cromatográfica, un espectrómetro de masas y un detector de ionización de llama (FID). En el apartado V.3.1 (anexo V) se detallan las características del equipo y del método empleado.

## 4.4 EXPERIMENTOS

A continuación, se detallan los experimentos realizados para llevar a cabo los objetivos planteados en el presente proyecto con las condiciones en las que se ha realizado cada prueba y el objetivo de cada estudio.

### 4.4.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

- **Reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel**

Para determinar la reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel se ha medido la estabilidad a la oxidación de 4 lotes de biodiésel, producidos por la misma persona, tras terminar el proceso de acondicionamiento. En total, se realizaron 4 medidas.

- **Repetitividad en la medida de las propiedades del biodiésel**

Se realizan diversos análisis con el fin de determinar la repetitividad de la estabilidad a la oxidación, el punto de obstrucción de filtros en frío y el punto de inflamación.

Para determinar la repetitividad en la medida de la estabilidad a la oxidación (OXY) se han realizado tres medidas de una misma muestra de biodiésel. Y, para comprobar si la cantidad de muestra empleada en el análisis influye en el resultado, se ha variado la cantidad añadida entre la cantidad mínima (5 ml) y máxima (10 ml) que permite el equipo.

En el caso de la repetitividad de la medida del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) y del punto de inflamación (FP, *Flash Point*) se han realizado 5 y 3 medidas, respectivamente, de una misma muestra de biodiésel. Los ensayos realizados se muestran a continuación en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 - Ensayos previos para determinar la repetitividad en la medida de las propiedades

Ensayo	Nº de pruebas
OXY	7
POFF	5
FP	3
Viscosidad cinemática	3

- **Estudio de las condiciones de almacenamiento del biodiésel**

Antes de analizar el efecto del bio-oil como aditivo en el biodiésel, se ha comprobado la influencia que tienen las condiciones de almacenamiento sobre la estabilidad a la oxidación del mismo. Se ha realizado un estudio en el que se ha almacenado el biodiésel a tres temperaturas diferentes y se han comparado los resultados. Las condiciones de este estudio se detallan en el apartado VI.1.2 (anexo VI). En la tabla 4.2 se muestran las medidas realizadas considerando los dos estudios. Además, se ha realizado un análisis

cromatográfico para detectar los cambios que puedan producirse en el biodiésel al almacenarlo a diferentes temperaturas.

*Tabla 4.2- Ensayos realizados en el estudio de las condiciones de almacenamiento*

<b>Ensayo</b>	<b>Nº de pruebas</b>
<b>OXY</b>	38
<b>POFF</b>	11
<b>FP</b>	7
<b>Análisis cromatográfico</b>	1

- **Estudio de la influencia del tipo de agitación**

Antes de establecer el tipo de agitación para la realización de las mezclas, se han probado los cuatro tipos de agitación disponibles en el laboratorio: varilla metálica, varilla de teflón, agitador magnético y agitación manual.

Se han preparado mezclas a 23°C durante 5 minutos con dos porcentajes distintos de bio-oil añadido (0,1 y 0,7% en peso) y su eficacia se ha medido mediante la comparación de la cantidad de bio-oil sin disolver que queda en el matraz.

#### **4.4.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL**

Para analizar cómo afecta el uso del bio-oil como aditivo en las propiedades del biodiésel, se han analizado algunas propiedades del mismo (estabilidad a la oxidación, punto de obstrucción de filtros en frío y viscosidad) en función de tres variables del proceso de mezcla: la temperatura (5-60°C), el tiempo de mezcla (5-60 min) y la concentración de bio-oil añadida (0,1-3,5% en peso). Estos experimentos se han planificado según la técnica de diseño de experimentos, se ha utilizado un diseño factorial completo, concretamente un diseño compuesto centrado en las caras. En la tabla 4.3 se detallan las condiciones de operación.

Tabla 4.3- Condiciones de operación de las mezclas realizadas

Muestra	Concentración añadida [% en peso]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
M7	0,1	5	60
M11	0,1	5	5
M16	0,1	32,5	32,5
M4	0,1	60	60
M10	0,1	60	5
M18	1,8	5	32,5
M1	1,8	32,5	32,5
M5	1,8	32,5	32,5
M9	1,8	32,5	32,5
M12	1,8	32,5	32,5
M15	1,8	32,5	32,5
M17	1,8	32,5	5
M19	1,8	32,5	60
M20	1,8	32,5	32,5
M13	1,8	60	32,5
M2	3,5	5	5
M8	3,5	5	60
M14	3,5	32,5	32,5
M3	3,5	60	5
M6	3,5	60	60

El efecto que produce el bio-oil sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel se comprueba mediante el análisis de dicha propiedad para cada una de las muestras. En el caso del punto de obstrucción de filtros en frío, de la viscosidad y del punto de inflamación, se han analizado 12 de las 20 muestras preparadas. A continuación, se muestra una tabla resumiendo los ensayos realizados.

Tabla 4.4- Ensayos realizados

	Nº de pruebas
<b>Estabilidad a la oxidación</b>	20
<b>Punto de obstrucción de filtros en frío</b>	12
<b>Punto de inflamación</b>	12
<b>Viscosidad</b>	12

Para la validación del modelo obtenido con el programa *Design Expert* se realizaron 8 mezclas con unas condiciones diferentes de las utilizadas en el diseño de experimentos pero dentro del intervalo de estudio. Las condiciones de operación se detallan en la tabla A-VI.3 (anexo VI). En este caso, se midió la estabilidad a la oxidación de cada una de las muestras preparadas.

#### **4.4.3 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL BIODIÉSEL SOBRE EL EFECTO DEL BIO-OIL EN LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN**

Con el objetivo de comprobar que la temperatura de almacenamiento del biodiésel no influye en el efecto que produce la adición de bio-oil en la estabilidad a la oxidación del mismo, se han realizado mezclas con concentraciones de bio-oil añadido del 0,1% y del 3,5% en peso con el mismo biodiésel almacenado a 28°C y a -25,2°C. Se han preparado 13 muestras a las diferentes temperaturas del diseño de experimentos y con un tiempo de mezcla de 5 minutos. Se han realizado 13 medidas de la estabilidad a la oxidación con el fin de comprobar el posible efecto de las condiciones de almacenamiento.

#### **4.4.4 EVOLUCIÓN DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO**

Dado que la estabilidad a la oxidación varía con el tiempo, se ha analizado dicha propiedad en tres mezclas de biodiésel con bio-oil (M6, M9 y M10). Para ello, se ha medido la estabilidad a la oxidación el mismo día de la producción de las mezclas y transcurridos 45 días (en M10 y M9) y 50 días (en M6). Por lo tanto, se realizaron tres medidas de la estabilidad a la oxidación.

#### **4.4.5 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN COMPUESTO SINTÉTICO**

Para comparar el efecto que tiene el bio-oil catalítico procedente de la pirólisis de lodos EDAR con un compuesto sintético, se prepararon seis muestras de biodiésel de girasol con diferentes cantidades de compuesto sintético a una temperatura de mezcla de 32,5°C con agitación constante durante 5 minutos.

Empleando las aproximaciones mencionadas anteriormente para hallar la cantidad de bio-oil disuelta en el biodiésel, se ha calculado el cociente entre el bio-oil disuelto y el biodiésel de la muestra. Con todo ello, se han preparado tres muestras con el porcentaje empleado en el diseño de experimentos (0,1-3,5%) y dos con el cociente anterior. Las concentraciones empleadas se muestran en la tabla A-VI.3 (anexo VI).

#### **4.4.6 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO Y NO CATALÍTICO**

En este caso, se ha comparado el efecto que tiene como aditivo el bio-oil catalítico procedente de la pirólisis de lodos EDAR con un bio-oil no catalítico de igual procedencia. Para ello, se han preparado cinco muestras con diferentes porcentajes de bio-oil añadido a 32,5°C y 5 minutos de tiempo de mezcla, las cuales se recogen en la tabla A-VI.4 (anexo VI).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

- **Reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel**

La calidad del biodiésel producido en el laboratorio puede variar por diferentes motivos, siendo uno de los más significativos, la persona que realiza el acondicionamiento del mismo, ya que si no se elimina adecuadamente el jabón generado en la transesterificación puede verse afectada la estabilidad a la oxidación. Los resultados sobre la reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel se muestran en la tabla 5.1.

*Tabla 5.1- Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de la estabilidad a la oxidación de 4 lotes diferentes de biodiésel*

Media [s]	Desviación estándar [s]	Coeficiente de variabilidad
1.084	53	0,05%

Teniendo en cuenta estos resultados puede extraerse que la reproducibilidad del proceso de producción es aceptable.

- **Repetitividad en la medida de las propiedades del biodiésel**

Se estima la reproducibilidad en la medida de las propiedades del biodiésel que se analizan en este proyecto. Concretamente, estas propiedades son: estabilidad a la oxidación, punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) y punto de inflamación (*Flash Point*).

En la tabla 5.2 se recogen los valores de la media, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad de las medidas repetidas de las propiedades del biodiésel indicadas anteriormente. En los apartados VII.1.1 y VII.1.2 (anexo VII) se muestran los valores obtenidos para cada propiedad.

*Tabla 5.2- Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad*

	Media	Desviación estándar	Coeficiente de variabilidad
<b>Estabilidad a la oxidación [s]</b>	702	8	1%
<b>Punto de obstrucción de filtros en frío [°C]</b>	-2,8	0,6	21,7%
<b>Punto de inflamación [°C]</b>	175,1	1	1%
<b>Viscosidad cinemática [cSt]</b>	4,2	0,003	0,08%

Los resultados de la estabilidad a la oxidación en función de la cantidad de muestra empleada se recogen en el apartado VII.1.2 (anexo VII). De ellos se observa que la cantidad de muestra empleada, siempre dentro del rango del equipo, no parece afectar a la respuesta obtenida, puesto que el coeficiente de variabilidad observada al cambiar



la cantidad de muestra (1%) es del mismo orden de magnitud que la variabilidad al repetir una misma medida varias veces utilizando la misma cantidad (1%).

Este análisis pone de manifiesto que la reproducibilidad de la medida de la estabilidad a la oxidación y del punto de inflamación es aceptable, pero la del punto de obstrucción de filtros en frío es sensiblemente menor. La variabilidad de la medida de esta última propiedad, se debe al error cometido por la poca precisión del equipo.

- **Estudio de las condiciones de almacenamiento del biodiésel**

Debido a que los experimentos de mezcla requieren de varios días para su realización, y que se pretende emplear siempre el mismo biodiésel, este debe ser almacenado durante la experimentación del presente proyecto. Existen actualmente algunas líneas de investigación en las que se estudian el efecto de dichas condiciones de almacenamiento sobre las propiedades del biodiésel. En este contexto, Berrios y cols.[16] han observado que la degradación del biodiésel aumenta con la temperatura de almacenamiento, por lo que se ha realizado un estudio para determinar una temperatura idónea en la que las propiedades analizadas (estabilidad a la oxidación, punto de obstrucción de filtros en frío y punto de inflamación) varíen lo menos posible respecto al día en el que el biodiésel es producido[16].

Se ha analizado la variación de la estabilidad a la oxidación del biodiésel en los primeros días de almacenamiento realizando un estudio en el que el biodiésel se ha almacenado a tres temperaturas diferentes (28°C, 6°C y -25,2°C). En la figura 5.1 se han representado los resultados obtenidos.

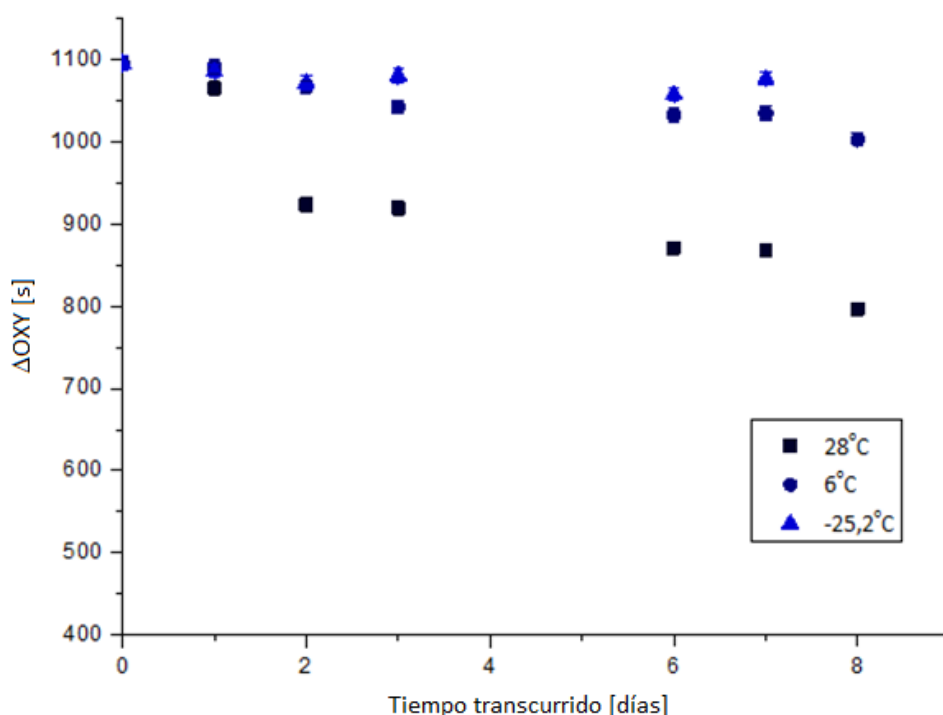


Figura 5.1- Evolución de la medida de la estabilidad a la oxidación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas diferentes

En la figura 5.1 puede observarse cómo se produce una disminución marcada de la estabilidad a la oxidación del biodiésel almacenado a 28°C. Esta tendencia, pero más atenuada, la presenta el biodiésel almacenado a 6°C. Además, estos resultados parecen indicar que la estabilidad a la oxidación del biodiésel almacenado a temperaturas de -25,2°C prácticamente no disminuye en un periodo de 7 días.

Para asegurar que la estabilidad a la oxidación se mantiene en periodos de tiempo mayores, se ha repetido el estudio con otro tipo de biodiésel y se ha almacenado a 23°C, 6°C y -25,2°C durante 13 días, observándose tendencias similares. Además, se han medido otras propiedades como el punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) y el punto de inflamación (*Flash Point*). Los resultados obtenidos con ambos tipos de biodiésel se recogen en el anexo VII.

A partir de ellos puede concluirse que ni el punto de obstrucción de filtros en frío ni el punto de inflamación varían a lo largo del tiempo, independientemente de la temperatura de almacenamiento. Por otro lado se ha observado que, cuanto mayor es la temperatura a la que se encuentra almacenado el biodiésel, mayor es el descenso de la estabilidad a la oxidación, tal y como reflejan Berrios y cols.[16] en su estudio.

Para comprobar si la temperatura de almacenamiento tiene algún efecto sobre la composición del biodiésel, se han analizado cromatográficamente dos muestras almacenadas durante cuatro días a 23°C y a -25,2°C. Empleando rectas de calibrado se han podido cuantificar los picos característicos del biodiésel de girasol para poder identificar si se han producido cambios en la composición. En el apartado VII.1.3 (anexo VII) se pueden observar ambos cromatogramas superpuestos y una tabla con la composición de las dos muestras.

Las diferencias de concentraciones más importantes se dan en el éster metílico del ácido oleico y en el éster metílico del ácido linoleáidico (C18:1n9c y C18:2n6t). En ambos casos, se trata de compuestos insaturados que presentan una gran reactividad con el oxígeno, por lo que su concentración está directamente relacionada con la estabilidad a la oxidación.

Al estar presentes en mayor concentración en el biodiésel almacenado a -25,2°C puede extraerse que se ha degradado menos con el paso del tiempo. Y, por lo tanto, puede concluirse que, para evitar la degradación del biodiésel por efecto del paso del tiempo es conveniente almacenarlo a temperaturas inferiores a la temperatura de congelación, coincidiendo con lo observado por Berrios y cols. que, además, recomendaban almacenarlo en ausencia de luz y aire[16]. En base a estos resultados, se ha decidido almacenar en este trabajo el biodiésel a -25,2°C.

- **Estudio de la influencia del tipo de agitación**

Se consideró interesante realizar un análisis preliminar del efecto de esta variable sobre la cantidad de bio-oil disuelto en el biodiésel al preparar las muestras. Para ello, se comprobó el efecto del tipo de agitación sobre la cantidad de bio-oil disuelta. Debido a

la insolubilidad de ambos compuestos, se aprecia visualmente una mayor disolución del bio-oil con el agitador magnético que con agitadores de varilla. Esto se debe a que el agitador está continuamente en contacto con el fondo del matraz, evitando que se deposite en el fondo, como ocurre en el caso de los otros agitadores.

Al comparar los resultados obtenidos con dos varillas de geometrías muy dispares se observó que, para una velocidad de agitación similar se obtenían mejores resultados con la varilla de mayor tamaño, debido a que esta genera una turbulencia mayor que evita que se quede una menor cantidad de bio-oil depositado en el fondo.

Según estos resultados se comprueba que en el proceso disolución del bio-oil en el biodiésel, influyen: el tipo de agitación, la velocidad de agitación y la forma del agitador.

En este trabajo se ha decidido trabajar con un agitador magnético y a una velocidad de agitación alta, la máxima posible sin que se produzcan torbellinos ni salpicaduras. De este modo se favorece la etapa de transferencia de materia en el proceso de solubilidad.

## **5.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL**

Con el fin de conocer cómo afecta la adición de bio-oil en el biodiésel se han analizado las propiedades de las mezclas realizadas en función de tres variables importantes del proceso de mezcla, la temperatura (5-60°C), el tiempo (5-60min) y la concentración de bio-oil añadido (0,1-3,5 % en peso).

### **5.2.1 ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN**

El principal objetivo del presente proyecto es valorar el efecto que tiene el uso del bio-oil como aditivo en la estabilidad a la oxidación del biodiésel en función de las variables del proceso de mezcla. En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos, agrupados por concentraciones, de la estabilidad a la oxidación y su variación, además del porcentaje de mejora.

Tabla 5.3- Resultados de la influencia del bio-oil sobre la estabilidad a la oxidación

Muestra	OXY [s]	$\Delta$ OXY [s]	% Mejora
<b>M7</b>	865	-109	-11
<b>M11</b>	885	-140	-14
<b>M16</b>	1.279	251	24
<b>M4</b>	843	-178	-17
<b>M10</b>	852	-173	-17
<b>M18</b>	2.183	1.175	117
<b>M1</b>	2.133	1.112	109
<b>M5</b>	2.129	1.155	119
<b>M9</b>	2.120	1.095	107
<b>M12</b>	2.086	1.061	104
<b>M15</b>	2.144	1.116	109
<b>M17</b>	2.284	1.256	122
<b>M19</b>	2.137	1.129	112
<b>M20</b>	2.090	1.082	107
<b>M13</b>	2.028	1.000	97
<b>M2</b>	2.875	1.901	195
<b>M8</b>	2.916	1.891	184
<b>M14</b>	2.725	1.697	165
<b>M3</b>	2.967	1.946	191
<b>M6</b>	2.959	1.985	204

El equipo con el que se trabaja según la norma es el Rancimat y en el grupo se ha realizado una relación de dicho equipo con el que se posee en el laboratorio, PetroOXY. Según esta relación, el valor mínimo según la norma que debe poseer un biodiésel para uso y comercialización es de 1.072,11 segundos (lo que equivale a 6 horas empleando el Rancimat, tal y como se puede ver en la tabla de especificaciones, ver anexo I). En el anexo V se detalla más información.

Teniendo en cuenta lo anterior, todas las muestras excepto aquellas en las que la cantidad de bio-oil añadida y disuelta es del 0,1% en peso, y que han sido realizadas a las temperaturas extremas del diseño (5°C y 60°C) (M4, M7, M10 y M11) cumplirían la normativa en lo que a estabilidad a la oxidación se refiere.

El mejor resultado de la variación de la estabilidad a la oxidación se consigue a 60°C, con una concentración de bio-oil añadida del 3,5% en peso. Con estas condiciones se obtiene un porcentaje de mejora en torno al 200% respecto al original. Sin embargo, considerando una posible aplicación industrial puede resultar más favorable, tanto económica como energéticamente, no calentar tanto el biodiésel y realizar la adición a temperaturas más bajas como pueden ser 32,5°C. A esta temperatura, se consigue un porcentaje de mejora del 165% añadiendo un 3,5% de bio-oil. Incluso la adición de una cantidad de bio-oil menor como es el caso del 1,8% en peso y con la misma temperatura de mezcla (32,5°C), proporciona resultados satisfactorios, con un porcentaje de mejora en torno al 100%. La adición de un 1,8% en peso de bio-oil como aditivo para mejorar la

estabilidad a la oxidación del biodiésel, al no llegar al 3,5% marcado por la norma, permitiría añadir otros aditivos para otras propiedades del mismo.

Tras realizar un análisis cromatográfico de dos muestras producidas a 60°C con una concentración de bio-oil añadida del 0,1% y del 3,5% (M10 y M6) y una muestra producida a 32,5°C al 1,8% en peso de bio-oil añadido (M9), se han observado diferencias en cuanto a composición. Únicamente se ha detectado la presencia de tetrametil silicato en la muestra M10, en la que se ha producido una disolución completa del bio-oil y en la que se ha dado un empeoramiento de la estabilidad a la oxidación. Dicho empeoramiento podría deberse a la disolución del compuesto mencionado anteriormente presente en el bio-oil. Es importante remarcar que este empeoramiento no se aprecia cuando la mezcla del 0,1% de bio-oil se realiza a 32,5°C.

Realizando el análisis de varianza (ANOVA) de estos datos con el programa *Design Expert* y un nivel de confianza del 95%, se obtiene como principal consecuencia que el tiempo de mezcla no afecta a la variación de la estabilidad a la oxidación. Sin embargo, tanto la concentración como la temperatura de mezcla afectan, siendo el factor de mayor influencia la concentración de bio-oil añadida. Esto se puede observar en la tabla de coeficientes del modelo obtenido del anexo V.

En la figura 5.2 se representa la variación de la estabilidad a la oxidación (OXY) en función de la concentración de bio-oil añadido para los diferentes valores de temperatura para un tiempo de mezcla de 32,5 min. En ella se observa que al aumentar la concentración aumenta el valor de la variación de la estabilidad a la oxidación para cualquier temperatura, pero este aumento es mucho menos pronunciado a 32,5°C que para el resto de temperaturas. Esta tendencia es semejante para cualquier valor del tiempo de mezcla.

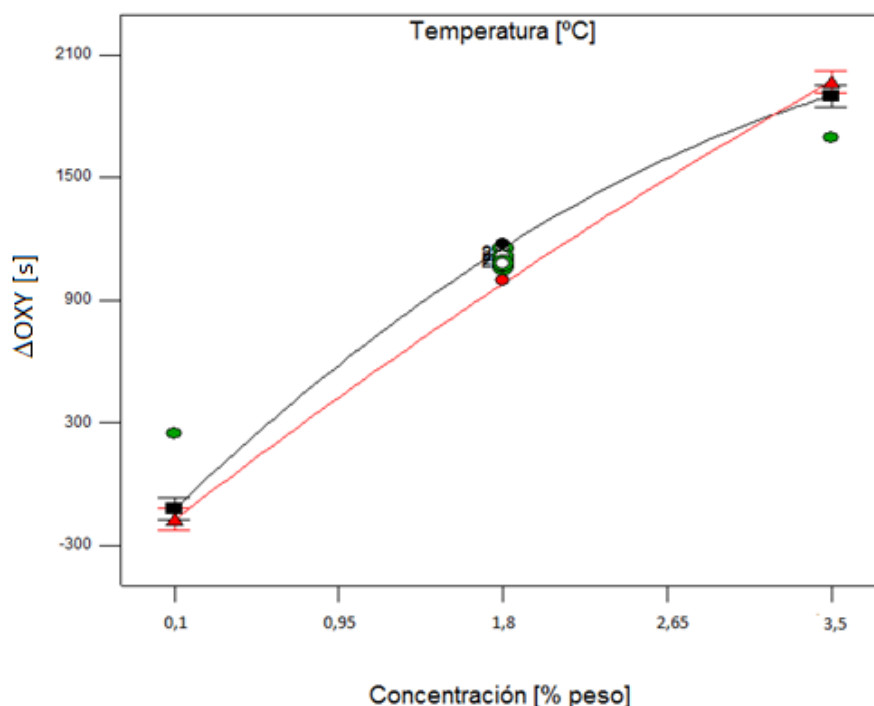


Figura 5.2- Efecto de la concentración de bio-oil en la variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes temperaturas\*

\*La línea negra se corresponde a la temperatura de 5°C, la línea roja a la temperatura de 60°C y los puntos verdes a la temperatura de 32,5°C. Tiempo=32,5 min.

Es importante observar que sólo se observa un ligero efecto de la temperatura a la concentración más baja y a la más alta analizada. Y a esas concentraciones se observa que a la temperatura de 32,5°C hay un máximo de la variación de la estabilidad a la oxidación cuando la concentración añadida es 0,1% y un mínimo para concentraciones añadidas de 3,5%. La figura 5.3 muestra más claramente estas tendencias.

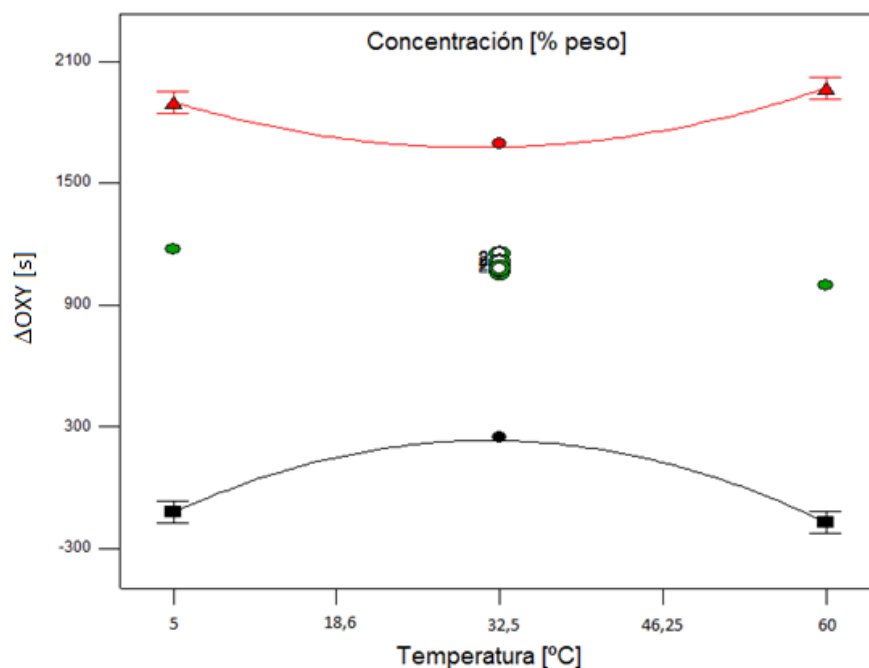


Figura 5.3- Efecto de la temperatura en la variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes concentraciones de bio-oil\*

\*La línea negra se corresponde a concentraciones del 0,1% en peso, los puntos verdes al 1,8% y la línea roja al 3,5%.

Empleando el programa *Design Expert* con los datos de la variación en la estabilidad a la oxidación, se han ajustado los datos a un modelo empírico que predice, en la región de estudio, el incremento de la estabilidad a la oxidación de las mezclas de biodiésel con bio-oil catalítico como aditivo en función de las variables del proceso de mezcla analizadas. El modelo obtenido no tiene falta de ajuste significativa con un 95% de nivel de confianza y el coeficiente de regresión es de 99,5%. La ecuación en términos de factores codificados y con el resultado en segundos es la siguiente.

$$\Delta OXY = 1130,29 - 87,50 \cdot T + 723 \cdot C + 30,13 \cdot T \cdot C - 60,94 \cdot T^2 - 174,44 \cdot C^2 + 317,37 \cdot T^2 \cdot C + 92,12 \cdot T \cdot C^2$$

Donde OXY es la variación de la estabilidad a la oxidación, T es la temperatura y C la concentración de bio-oil añadida en tanto por ciento en peso.

En la Figura 5.4 se representa la superficie de respuesta correspondiente a la variación en la estabilidad a la oxidación en función de la temperatura y la concentración añadida. En esta gráfica puede apreciarse cómo el plano obtenido es cóncavo en la zona de altas concentraciones añadidas (3,5%) y convexo en la zona de bajas concentraciones añadidas (0,1%). Además, se ha representado un plano que representa el punto a partir del cual la variación de la estabilidad a la oxidación mejora con respecto al biodiésel.

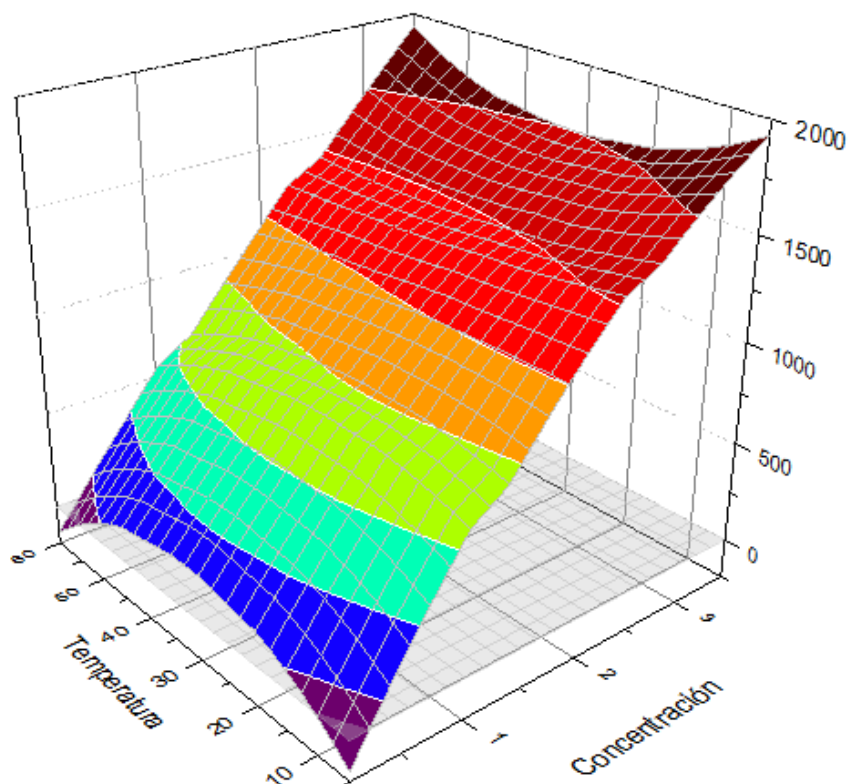


Figura 5.4- Representación en 3D del modelo obtenido para la variación de la estabilidad a la oxidación

Según el modelo obtenido y observando la Figura 5.4, las mezclas que contienen un 0,1% en peso de bio-oil añadido y que han sido realizadas entre los 5 y los 11°C o entre los 55 y los 60°C, hacen que la estabilidad a la oxidación del biodiésel sea menor de la que poseía antes de hacer la mezcla.

Para validar el modelo obtenido anteriormente se han tomado ocho puntos diferentes de los utilizados en el diseño de experimentos pero dentro del intervalo de estudio, estableciendo de antemano el tiempo de mezcla en cinco minutos. En la tabla VII.14 (anexo VII) puede observarse cómo todos los puntos considerados se ajustan al modelo a excepción de la muestra V7. En la figura 5.5 se representa el modelo con los 8 puntos para validarlo.



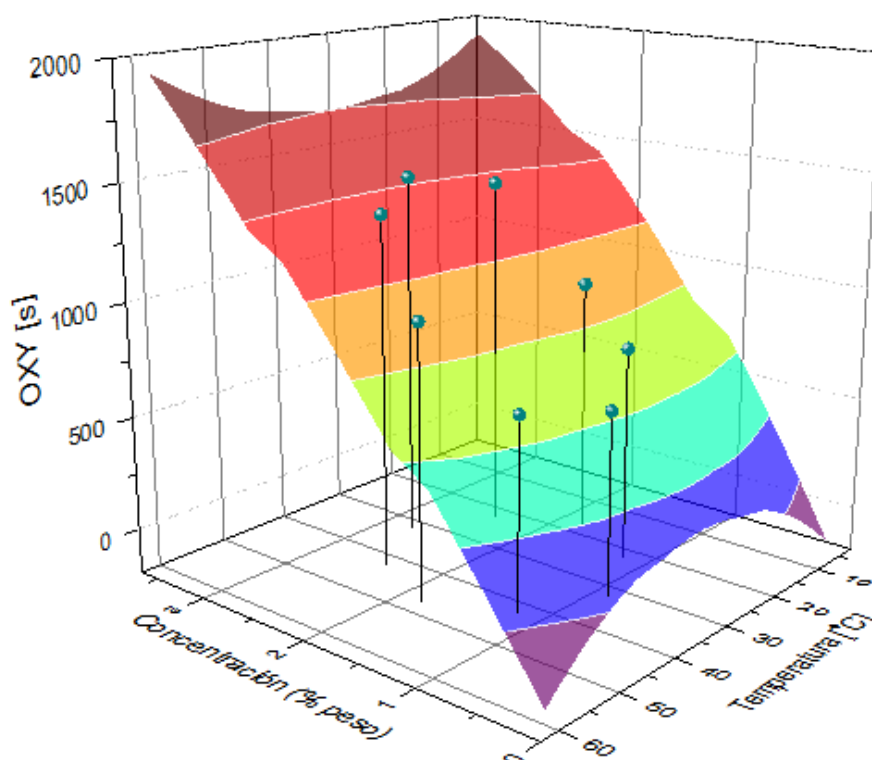


Figura 5.5- Representación en 3D del modelo obtenido junto con los puntos para validar el modelo

### 5.2.1 PUNTO DE OBSTRUCCIÓN DE FILTROS EN FRÍO

Aunque la variable más interesante para el objetivo del proyecto es la estabilidad a la oxidación, para ver si la adición de bio-oil tiene un efecto positivo sobre otras propiedades como el punto de obstrucción de filtros en frío, se ha medido dicha propiedad en algunos de los experimentos realizados, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.4.

Tabla 5.4- Valores del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)

Muestra	POFF [°C]
M7	-1,8
M11	-1,8
M4	-1,8
M10	-1,8
M1	-1,8
M5	-2,9
M9	-1,8
M12	-1,8
M2	-4
M8	-2,9
M3	-2,9
M6	-2,9

Teniendo en cuenta que el valor del punto de obstrucción de filtros en frío del biodiésel sin mezclar era de  $-2.9^{\circ}\text{C}$ , el mejor resultado de dicha propiedad se consigue con una concentración de bio-oil añadida del 3,5% en peso (M2). Sin embargo, esta muestra no cumpliría el caso más desfavorable recogido por la norma, cuyo valor es de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Por lo tanto, el bio-oil no puede emplearse como aditivo para mejorar el punto de obstrucción de filtros en frío.

Realizando el análisis de varianza (ANOVA) de estos datos con el programa *Design Expert* y un nivel de confianza del 95%, se obtiene como principal consecuencia tan sólo la concentración afecta al punto de obstrucción de filtros en frío. Esto puede observarse en la tabla de coeficientes del modelo VII.15 (anexo VII).

## 5.2.2 PUNTO DE INFLAMACIÓN

Al igual que en el caso del punto de obstrucción de filtros en frío, se ha medido dicha propiedad en algunos de los experimentos realizados, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5- Valores del punto de inflamación (FP)

Muestra	FP [ $^{\circ}\text{C}$ ]
M7	100,5
M11	119
M4	98,5
M10	128,5
M1	116,5
M5	100,5
M9	121
M12	138,5
M2	116,5
M8	99
M3	114,5
M6	102,5

Teniendo en cuenta que el valor del punto de inflamación del biodiésel sin mezclar era de  $139^{\circ}\text{C}$ , ninguna de las muestras mejora dicha propiedad. Además, cuatro de las 12 muestras analizadas (M4, M5, M7 y M8) no cumplen el valor mínimo de  $101^{\circ}\text{C}$  recogido por la norma. Todas ellas junto con M6, son las que poseían el mayor tiempo de mezcla.

Realizando el análisis de varianza (ANOVA) de estos datos con el programa *Design Expert* y un nivel de confianza del 95%, se obtiene como principal consecuencia tan sólo el tiempo afecta al punto de inflamación. Esto puede observarse en la tabla de coeficientes del modelo VII.16 (anexo VII).

### 5.2.3 VISCOSIDAD CINEMÁTICA

En este caso se desea comprobar qué efecto tiene tanto la adición de bio-oil como las condiciones de mezclado en la viscosidad. Se ha medido esta propiedad en algunos de los experimentos realizados, los resultados se muestran en la tabla A-VII.17 (anexo VII). En dicha tabla puede verse cómo todas las mezclas cumplen la normativa, cuyos límites son 3,5 y 5 centistokes (cSt).

Realizando el análisis de varianza (ANOVA) de estos datos con el programa *Design Expert* y un nivel de confianza del 95%, se obtiene como principal consecuencia que las variables que afectan a la viscosidad son la concentración de bio-oil añadida y la interacción entre la concentración y la temperatura. Esto se observa en la tabla de coeficientes correspondiente a este estudio (tabla VII.18).

En figura 5.6 puede observarse cómo el principal factor que afecta a la viscosidad es la concentración de bio-oil añadida. Esto es así porque la diferencia de viscosidades entre ambos compuestos es muy grande, y por lo tanto, cuanto más bio-oil se añade, mayor es la viscosidad de la mezcla. Además, el efecto de la concentración es ligeramente mayor a 60°C que a 5°C.

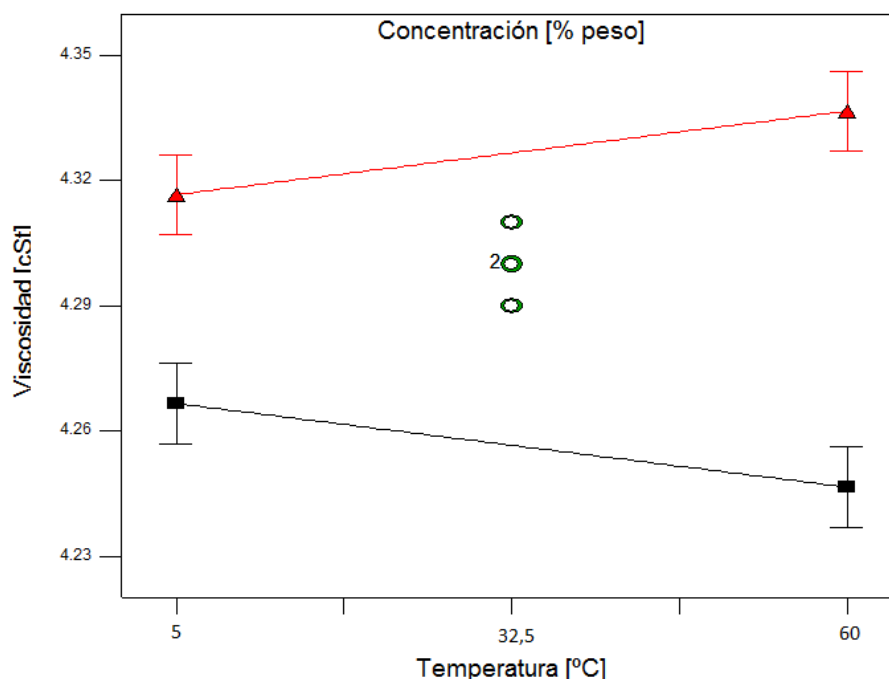


Figura 5.6- Efecto de la temperatura en la viscosidad para diferentes concentraciones de bio-oil\*

\* La línea negra se corresponde a concentraciones del 0,1% en peso, los puntos verdes al 1,8% y la línea roja al 3,5%.

De todo lo anterior puede extraerse que el uso del bio-oil como aditivo para el biodiésel tiene efecto sobre la viscosidad, pero dicho efecto no es tan significativo como para hacer que no cumpla la normativa.

### 5.3 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL BIODIÉSEL SOBRE EL EFECTO DEL BIO-OIL EN LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN

Para comprobar la influencia que tiene la temperatura de almacenamiento del biodiésel en el efecto que produce el bio-oil sobre la estabilidad a la oxidación del primero, se han preparado diferentes mezclas a partir de biodiésel almacenado a distintas temperaturas. En las tablas VII.19 y VII.20 (anexo VII) se muestran los resultados obtenidos y en la figura 5.7 la representación gráfica de los mismos.

El análisis de varianza (ANOVA) de los datos obtenidos muestra que ni la temperatura de almacenamiento del biodiésel ni la temperatura a la que se realiza la mezcla tienen influencia sobre la variación de la estabilidad a la oxidación. Esto se observa en la tabla de coeficientes A-VII.21 (anexo VII). En la figura 5.7 se muestra una representación de los datos obtenidos. En esta figura puede observarse cómo los puntos son prácticamente iguales para cada una de las temperaturas de mezcla, independientemente de la temperatura a la que haya sido almacenado el biodiésel.

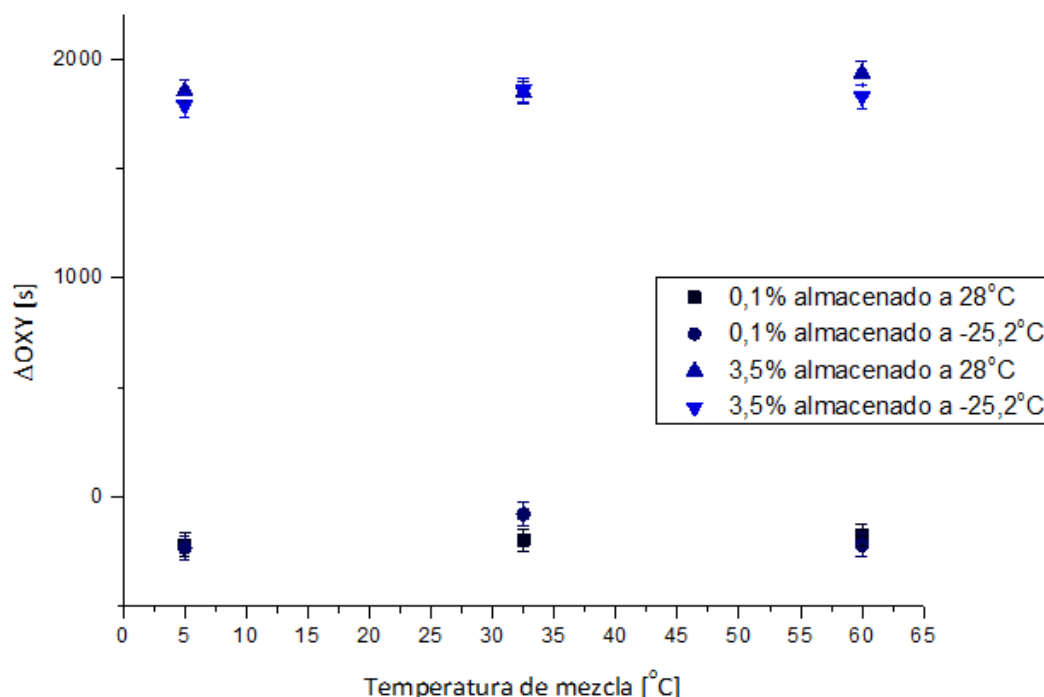


Figura 5.7- Variación de la estabilidad a la oxidación para mezclas biodiésel/bio-oil

### 5.4 EVOLUCIÓN DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN CON EL TIEMPO

El objetivo de este estudio es conocer la evolución de la estabilidad a la oxidación de las mezclas a lo largo del tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.7. En dicha tabla  $OXY_1$  indica la estabilidad a la oxidación el día que se preparó la muestra, y  $OXY_2$  indica la estabilidad a la oxidación transcurrido un tiempo.

Tabla 5.6 - Valores de la estabilidad a la oxidación transcurridos entre 45 y 50 días

Muestra	Concentración añadida [%masa]	OXY <sub>1</sub> [s]	Días transcurridos	OXY <sub>2</sub> [s]
M10	0,1	852	45	711
M9	1,8	2.120	45	2.209
M6	3,5	2.959	50	2.937

Como puede observarse, en el caso de la muestra M6 el efecto de la adición del bio-oil se mantiene con el paso del tiempo, ya que muestra un porcentaje de mejora en torno al 200% respecto al valor del biodiésel puro. Sin embargo, la muestra M9 no sólo mantiene el efecto del bio-oil con el paso del tiempo, sino que mejora respecto al original pasando de un porcentaje de mejora del 107% a un 116%, como se observó en un trabajo anterior con concentraciones de bio-oil añadidas similares a la de esta muestra[5]. La tendencia opuesta sigue la muestra M10, en la que el efecto inicial del bio-oil fue negativo, acentuándose con el paso del tiempo.

## 5.5 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN COMPUESTO SINTÉTICO

En este apartado se ha comparado el efecto que tiene como aditivo el bio-oil catalítico procedente de la pirólisis de lodos EDAR con un compuesto sintético (*4-Allyl-2,6-dimetoxi-fenol*) que suelen contener los aditivos utilizados industrialmente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VII.22 (anexo VII). En dicha tabla también se muestran los resultados obtenidos para las muestras M14, M15 y M16 realizadas a la misma temperatura (32,5°C). En la figura 5.8 se muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos. Las concentraciones de la figura 5.8 son concentraciones de bio-oil o de compuesto sintético disueltas (% en peso).

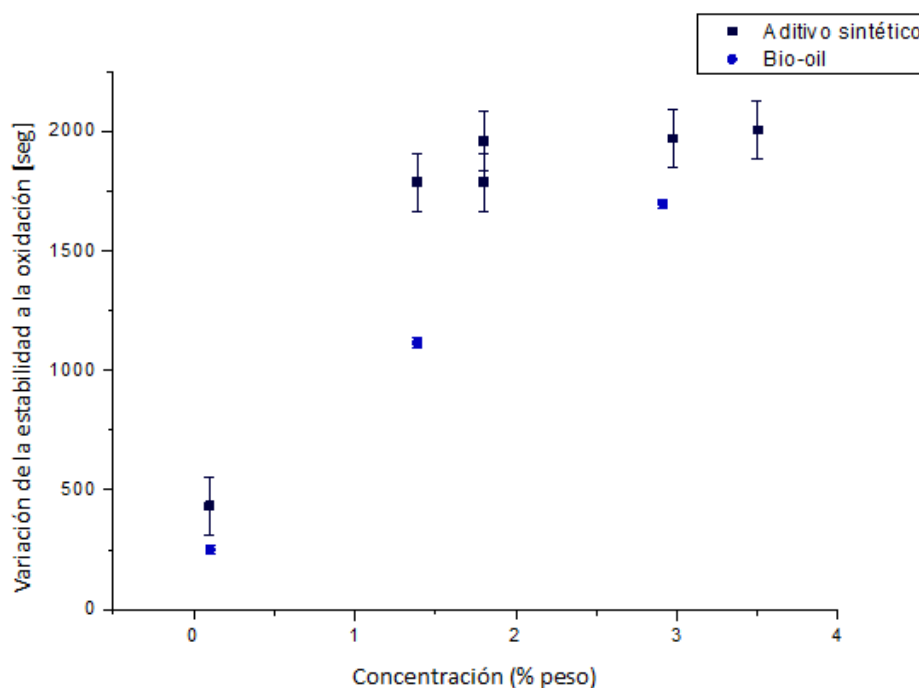


Figura 5.8- Variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes concentraciones

En la Figura 5.8 puede observarse que cuando se añade un compuesto sintético al biodiésel en diferentes porcentajes, la estabilidad a la oxidación aumenta según aumenta el porcentaje disuelto hasta que llega un punto en el que prácticamente no se aprecia un incremento de la estabilidad a la oxidación al aumentar el porcentaje.

Si se compara bio-oil y compuesto sintético, se puede observar cómo ambos siguen una tendencia similar. Sin embargo, el efecto del bio-oil es inferior al del compuesto sintético, para una misma cantidad disuelta. Por lo tanto, ante estos resultados, el uso de este tipo de bio-oil como aditivo para mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel sólo tendría sentido si su coste de producción fuera inferior al del aditivo sintético.

## 5.6 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO CON UN BIO-OIL NO CATALÍTICO

En este apartado se ha comparado el efecto que tiene como aditivo el bio-oil catalítico procedente de la pirolisis de lodos EDAR con un bio-oil no catalítico de igual procedencia. El bio-oil no catalítico es más denso y mucho menos soluble en biodiésel que el bio-oil catalítico, sin embargo se ha intentado obtener una aproximación de la cantidad disuelta por diferencia de pesada, asumiendo el error que se comete debido a la disolución de una pequeña parte del biodiésel en el bio-oil. Los resultados de solubilidad y de efecto sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel se pueden ver en el apartado VII.6 (Anexo VII), junto a estos datos se muestran los resultados obtenidos para las muestras M14, M15 y M16 realizadas a la misma temperatura (32,5°C).

En la figura 5.9 se muestra una representación gráfica de los datos anteriores para poder comparar con mayor facilidad el efecto de ambos tipos de bio-oil sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

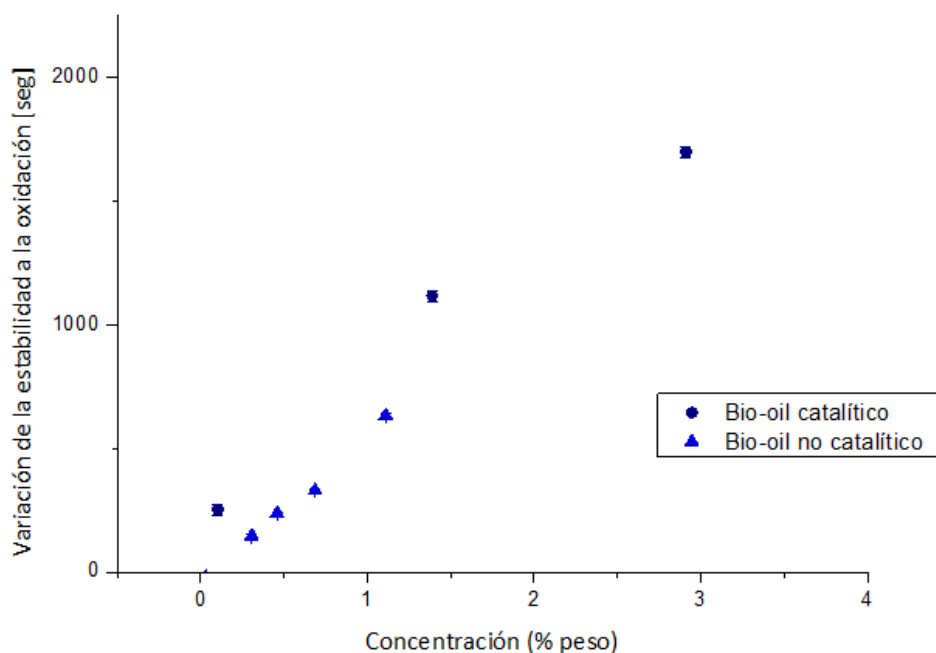


Figura 5.9- Variación de la estabilidad a la oxidación para diferentes porcentajes de bio-oil catalítico y no catalítico

Como puede observarse, el efecto del bio-oil no catalítico sobre la estabilidad a la oxidación es menor que el producido por el bio-oil catalítico para concentraciones de bio-oil disuelto semejantes. El bio-oil catalítico añadido en un porcentaje del 0,1% muestra una mejora de la estabilidad a la oxidación similar a la del bio-oil no catalítico en un porcentaje del 0,31% y 0,46%. De lo que puede extraerse que, para obtener la misma mejora en la estabilidad a la oxidación hay que añadir una mayor cantidad de bio-oil no catalítico que de bio-oil catalítico.

Una causa de que el bio-oil no catalítico sea menos soluble en el biodiésel que el catalítico puede ser que su contenido en agua es mayor (anexo IV).

## 6 CONCLUSIONES

De la realización del presente proyecto se extraen una serie de conclusiones que se enumeran a continuación.

1. El almacenamiento del biodiésel a una temperatura inferior a la temperatura ambiente ( $-25,2^{\circ}\text{C}$ ), en ausencia de luz y de aire retrasa la degradación del biodiésel.
2. El almacenamiento a diferentes temperaturas ( $23^{\circ}\text{C}$ ,  $6^{\circ}\text{C}$  y  $-25,2^{\circ}\text{C}$ ) no afecta a propiedades como la estabilidad a la oxidación ni al punto de obstrucción de filtros en frío.
3. Se ha comprobado que la adición de pequeñas cantidades de un producto de bajo coste como es el bio-oil de pirólisis, puede mejorar considerablemente una de las propiedades más importantes de la estabilidad a la oxidación. Además, dicha mejora se mantiene con el tiempo en el caso de las mezclas con un 3,5% en peso de bio-oil añadido o incluso mejora, como ocurre con las mezclas con un 1,8% en peso de bio-oil añadido. Sin embargo, cuando el bio-oil añadido es del 0,1% en peso, se mantiene e incluso empeora dicha propiedad.
4. Se ha determinado que las variables del proceso de mezcla que afectan a la estabilidad a la oxidación son la concentración de bio-oil añadida y en menor medida, la temperatura a la que se realiza la mezcla. Además, se ha generado y validado un modelo que predice la variación de dicha propiedad en función de las variables mencionadas anteriormente en el intervalo de estudio.
5. Respecto a las propiedades frías, tan sólo la concentración es la única variable del proceso de mezcla que afecta a esta propiedad. Teniendo en cuenta los valores que indica la norma, el bio-oil no puede utilizarse como aditivo para mejorar el punto de obstrucción de filtros en frío.
6. En el caso del punto de inflamación, la única variable del proceso de mezcla que le influye es el tiempo de mezcla. Además, el bio-oil de lodos EDAR no puede emplearse como aditivo para mejorar dicha propiedad.
7. De todas las variables del proceso de mezcla, tan sólo la concentración afecta a la viscosidad, siendo mayor cuanto mayor es el porcentaje de bio-oil añadido. Sin embargo, todas las mezclas poseen una viscosidad que entra dentro de lo establecido por la norma.
8. En lo que respecta a la influencia de las condiciones de almacenamiento y la variación de la estabilidad a la oxidación, se ha extraído que la temperatura de almacenamiento del biodiésel no influye sobre dicha variación.



9. El efecto obtenido con el bio-oil es inferior al del aditivo sintético para una misma cantidad disuelta. Además, el bio-oil posee el valor añadido de ser un producto renovable.
10. El efecto del bio-oil no catalítico sobre la estabilidad a la oxidación es inferior que el del catalítico, lo que implica que, para obtener la misma mejora en la estabilidad a la oxidación hay que añadir una mayor cantidad de bio-oil no catalítico que de bio-oil catalítico.

## **7 TRABAJOS FUTUROS**

A raíz de los resultados obtenidos tras el estudio elaborado surgen una serie de trabajos a realizar en el futuro:

- ✓ Ampliar el estudio de la estabilidad a la oxidación y del resto de propiedades a otros tipos de biodiésel, producidos a partir de grasas animales, aceites usados, e incluso otros aceites vegetales, para poder tener en cuenta la composición de la materia prima en el efecto que produce en el bio-oil.
- ✓ Estudiar la influencia sobre la estabilidad a la oxidación y las propiedades que se han tenido en cuenta en este proyecto, de otros tipos de líquidos de pirólisis como pueden ser los procedentes de residuos orgánicos urbanos o de biomasa lignocelulósica, estudio que ya se ha comenzado y del que se han obtenido buenos resultados en ciertas propiedades.
- ✓ Estudiar la extracción de los compuestos que forman parte del bio-oil procedente de pirólisis de lodos EDAR y que mejoran propiedades como la estabilidad a la oxidación, por medio de disolventes para generar aditivos que sean totalmente solubles y que se puedan añadir directamente al biodiésel.
- ✓ Mejorar el método cromatográfico para analizar muestras que contienen numerosos compuestos de múltiples naturalezas, para poder separar mejor todos los compuestos y de esa manera, poder obtener un método cuantitativo.
- ✓ Realizar un análisis económico del uso de bio-oil en las mejores condiciones obtenidas en este proyecto para que pueda ser utilizado en vez de los aditivos sintéticos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. *Statistical review of world energy*, Global Repots and Publications 2007.
2. M.Y. Koh y T.I. Mohd Ghazi, *A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(5): p. 2240-2251.
3. Z. Yang, B.P. Hollebone, Z. Wang, C. Yang y M. Landriault, *Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions*. Fuel, (0).
4. L. Abad Botella, *Obtención de aditivos para biodiésel a partir del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica*, Universidad de Zaragoza, 2012.
5. I. García Campillos, *Estudio de la estabilidad a la oxidación y otras propiedades físicas del biodiésel, utilizando bio-oil como aditivo*, Universidad de Zaragoza, 2012.
6. J.M. García Camús y J.A. García Laborda, *Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol*. Universidad Rey Juan Carlos, 2006.
7. V. Crespo, *Biodiésel: una alternativa real al gasóleo mineral*. Ingeniería Química, 2001.
8. EurObserv'ER, *Biofuels Barometer 2012 - Biofuels in the European Union*. 2012.
9. ASTM, *Standard Specification for BIODIESEL Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*.
10. L.C. Meher, D. Vidya Sagar y S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**(3): p. 248-268.
11. European Biodiesel Board. *The EU biodiesel industry*. Consultado el 10-11-2012; Available from: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>.
12. APPA, *Las importaciones desleales de biodiésel coparon el 89% del mercado en el último trimestre de 2011, agravando la situación terminal de España*. 2012.
13. APPA, *El 75% de las plantas españolas de biodiésel están paradas, mientras una avalancha de importaciones argentinas inunda el mercado*. 2010.
14. AENOR, *Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo*. 2010.

15. G. Knothe, *Some aspects of biodiesel oxidative stability*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(7): p. 669-677.
16. M. Berrios, M.A. Martín, A.F. Chica y A. Martín, *Storage effect in the quality of different methyl esters and blends with diesel*. Fuel, 2012. **91**(1): p. 119-125.
17. G. Karavalakis, S. Stournas y D. Karonis, *Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends*. Fuel, 2010. **89**(9): p. 2483-2489.
18. E.S. Almeida, F.M. Portela, R.M.F. Sousa, D. Daniel, M.G.H. Terrones, E.M. Richter y R.A.A. Muñoz, *Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel*. Fuel, 2011. **90**(11): p. 3480-3484.
19. R.O. Dunn, *Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(10): p. 1071-1085.
20. G. Karavalakis, D. Hilari, L. Givalou, D. Karonis y S. Stournas, *Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants*. Energy, 2011. **36**(1): p. 369-374.
21. T.T. Kivevele, M.M. Mbarawa, A. Bereczky, T. Laza y J. Madarasz, *Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(6): p. 1244-1248.
22. M. Lapuerta, J. Rodríguez, Á. Ramos y B. Álvarez, *Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels*. Fuel, 2012. **93**(0): p. 391-396.
23. B.R. Moser, *Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel*. Renewable Energy, 2012. **40**(1): p. 65-70.
24. F. Jin, X. Zeng, J. Cao, K. Kawasaki, A. Kishita, K. Tohji y H. Enomoto, *Partial hydrothermal oxidation of unsaturated high molecular weight carboxylic acids for enhancing the cold flow properties of biodiesel fuel*. Fuel, 2010. **89**(9): p. 2448-2454.
25. A.V. Bridgwater y G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2000. **4**: p. 1-73.
26. M. Bertero, G. de la Puente y U. Sedran, *Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning*. Fuel, 2012. **95**(0): p. 263-271.
27. P. Barcelona Aliaga., *Estudio experimental de la aplicación de un lecho fijo catalítico de gamma alúmina para la mejora de las propiedades y rendimiento del*

*líquido obtenido en la pirólisis de lodos EDAR en un lecho fluidizado*, Universidad de Zaragoza, 2011.

28. J. Samanya, A. Hornung, A. Asfelbacher y P. Vale, *Characteristics of the upper phase of bio-oil obtained from co-pyrolysis of sewage sludge with wood, rapeseed and straw*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012. **94**(0): p. 120-125.
29. J.P. Cao, X.Y. Zhao, K. Morishita, X.Y. Wei y T. Takarada, *Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge*. Bioresource Technology, 2010. **101**(19): p. 7648-7652.
30. Biodisol. *Biodiésel: materias primas para su producción*. Consultado el 11-10-2012; Available from:  
[www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC0QFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.biodisol.com%2Fbiodiesel-que-es-el-biodiesel-definicion-de-biodiesel-materias-primas-mas-comunes%2F&ei=Got2UN-TOMq\\_0QWnroGwCg&usq=AFOjCNH8ylTsegTb6WHEOrA4FEcmFdCO2w](http://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CC0QFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.biodisol.com%2Fbiodiesel-que-es-el-biodiesel-definicion-de-biodiesel-materias-primas-mas-comunes%2F&ei=Got2UN-TOMq_0QWnroGwCg&usq=AFOjCNH8ylTsegTb6WHEOrA4FEcmFdCO2w).
31. ARPEL, *Manual de Biocombustibles*.
32. E.M. Shahid y Y. Jamal, *Production of biodiesel: A technical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(9): p. 4732-4745.
33. I. Fonts, M. Azuara, G. Gea y M.B. Murillo, *Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 184-191.
34. I. Fons, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego y J. Arauzo, *Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2781-2805.
35. I. Fons, *Estudio experimental de la pirólisis en lecho fluidizado de lodos EDAR. Obtención y propiedades del producto líquido*. Universidad de Zaragoza, 2010.
36. aulaempresa.com. Consultado el 20-7-2012; Available from:  
<http://193.146.36.56/aulaempresa/trabajos/TRABAJOS%202006/Iria%20Regueiro,%20Teresa%20Otero,%20Den%C3%ADs%20L%C3%B3pez/Biodiesel.pdf>.
37. *Historia del biodiésel*. Consultado el 20-7-2012; Available from:  
<http://www.buenastareas.com/ensayos/Historia-Del-Biodiesel/4294744.html>.
38. Energy Research Architecture, *The impact of fossil fuels. Greenhouse gas emissions, environmental consequences and socio-economic effects*. 2009.
39. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), *Plan de energías renovables 2011-2020*. 2010.

40. M. Garcia-Perez, A. Chaala, D. Pakdel, D. Kretschmer y C. Roy, *Characterization of bio-oils in chemical families*. Biomass and Bioenergy, 2007. **31**(4): p. 222-242.
41. Waste Magazine. *Biodiésel. Energía limpia.*; Consultado el 8-10-2012; Available from: [waste.ideal.es/biodiesel.htm](http://waste.ideal.es/biodiesel.htm).
42. *Definición de biodiésel*. Consultado el 8-10/2012; Available from: [biodieselhoy.blogspot.com.es/2007/03/definicion-de-biodiesel.html](http://biodieselhoy.blogspot.com.es/2007/03/definicion-de-biodiesel.html).
43. Infinita Renovables, *Informe Sectorial 2010*. 2010.
44. EurObserv'ER, *Biofuels Barometer*. 2011.
45. Torres y Carrera consultores, *Informe Biocombustibles 2010*. 2010.
46. APPA, *Año crucial para las renovables. Nuevo Gobierno y PER 2011-2012, esperanzas para el sector*. 2012.
47. *Biodiésel: ¿Qué es el biodiésel?* Consultado el 8-10-2012; Available from: <http://www.biodisol.com/biodiesel-que-es-el-biodiesel-definicion-de-biodiesel-materias-primas-mas-comunes/>.
48. AMBISOL. *Normas de calidad del biodiésel*. Available from: <http://www.ambisol.es/index.php?Tema=detallen&id=418>.
49. F. Ortiz Valenzuela, *Modelado del efecto de la viscosidad en la combustión de la mezcla B20 de biodiésel de palma africana tenera en motores de combustión interna encendidos por compresión*. 2010.
50. AENOR, *Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos. Determinación de la densidad o de la densidad relativa en laboratorio. Método del aerómetro. UNE-EN ISO 3675:1999*. 1999.
51. AENOR, *Productos petrolíferos. Líquidos transparentes y opacos. Determinación de la viscosidad cinemática y cálculo de la viscosidad dinámica. UNE- EN ISO 3104:1996*. 1996.
52. AENOR, *Determinación del punto de inflamación. Método Pensky-Martens en vaso cerrado. ISO 2719:2003*. 2007.
53. *Productos BIO. Biodiésel. Uso del biodiésel*. Consultado el 9-10-2012; Available from: <http://www.petromiralles.com/es/productesbio/biodieselus.html>.
54. AENOR, *Productos petrolíferos. Determinación de la calidad de ignición de los combustibles diésel. Método del motor de cetano. ISO 5165:1998*. 1999.

55. AENOR, *Productos petrolíferos. Determinación del punto de enturbiamiento. ISO 3015:1992*. 1996.
56. AENOR, *Productos petrolíferos. Determinación del punto de congelación. UNE 51106:1980*. 1980.
57. AENOR, *Gasóleos de automoción y de calefacción. Determinación del punto de obstrucción de filtros en frío*. 1998.
58. AENOR, *Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de la estabilidad frente a la oxidación (ensayo de oxidación acelerada). UNE EN 14112:2003*. 2003.
59. BiodieselSpain. *Qué es el Biodiésel*. Consultado el 9-10-2012; Available from: [www.biodieselspain.com/que-es-el-biodiesel](http://www.biodieselspain.com/que-es-el-biodiesel).
60. *¿Cuáles son las ventajas y las desventajas de usar biodiésel en vez de diésel?* Consultado el 9-10-2012; Available from: [http://www.cne.gob.sv/index.php?view=items&cid=4%3Afaq-biocombustibles&id=4%3Aicuales-son-las-ventajas-y-las-desventajas-de-usar-biodiesel-en-lugar-de-diesel&option=com\\_quickfaq&Itemid=181](http://www.cne.gob.sv/index.php?view=items&cid=4%3Afaq-biocombustibles&id=4%3Aicuales-son-las-ventajas-y-las-desventajas-de-usar-biodiesel-en-lugar-de-diesel&option=com_quickfaq&Itemid=181).
61. Council Directive 91/271/EEC, 1991.
62. D. Fytili, y A. Zabaniotou, *Utilization of sewage in EU application of old and new methods - a review*. RenewSustain Energy REv, 2008. **12**: p. 116-140.
63. P. Stasta, J. Boran, L. Bebar, P. Stehlik y J. Oral, *Thermal processing of sewage sludge*. Appl Therm Eng, 2006. **26**: p. 1420-1426.
64. G. Houillon, y O. Jolliet, *Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis*. J Cleaner Prod, 2005. **13**: p. 287-299.
65. A. Hospido, M.T. Moreira, M. Martín, M. Rigola y G. Feijoo, *Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments: anaerobic digestion versus thermal processes*. Int J Life Cycle Assess, 2005. **10**: p. 336-345.
66. W.H. Rulkens, y J.D. Bien, *Recovery of energy from sludge - comparison of the various options*. Water Sci Technol, 2004. **50**: p. 213-221.
67. I. Fons, E. Kuoppala y A. Oasmaa, *Physicochemical Properties of Product Liquid from Pyrolysis of Sewage Sludge*. Energy Fuels, 2009. **23**: p. 4121-4128.

68. A. Oasmaa, C. Peacocke, S. Gust, D. Meier y R. McLellan, *Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications*. Energy and Fuels, 2005. **19**: p. 2155-2163.
69. Naciones Unidas, *Protocolo de Kyoto de la convención Marco de las Naciones Unidas sobre el cambio climático*. 1998.
70. *Hola de ruta hacia un espacio único europeo de transporte: por una política de transportes competitiva y sostenible*. Comisión Europea, 2011.
71. L.L.C., Brooks, *The Great Global Warming Swindle*. 2010.
72. D. Guggenheim, *An Inconvenient Truth*. 2006.
73. M.J. Ramos, C.M. Fernández, A. Casas, L. Rodríguez y Á. Pérez, *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresource Technology, 2009. **100**(1): p. 261-268.
74. J.Y. Park, D.K. Kim, J.P. Lee, S.C. Park, Y.J. Kim y J.S. Lee, *Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties*. Bioresource Technology, 2008. **99**(5): p. 1196-1203.
75. R.O. Dunn, *Effect of temperature on the oil stability index (OSI) of biodiesel*. Energy & Fuels, 2008. **22**: p. 657-662.
76. M. W. Formo, *Bailey's industrial oil and fat products*. 4th ed. Vol. 1. 1979.
77. L.M. Du Plessis, J.B.M. De Villiers y W.H. Van der Walt, *Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflowerseed oil*. Journal of the American Oil Chemists Society, 1985. **4**: p. 748-752.
78. G. Yildiz, R.L. Wehling y S.L. Cuppett, *Comparison of four analytical methods for the determination of peroxide value in oxidized soybean oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2003. **80**(2): p. 103-107.
79. C.Y. Lin, H.A. Lin y L.B. Hung, *Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process*. Fuel, 2006. **85**(12-13): p. 1743-1749.
80. K. Aitzetmüller, *Oxidative stability of interesterified blends*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996. **73**(4): p. 539-539.
81. K. Andersson y H. Lingnert, *Influence of oxygen and copper concentration on lipid oxidation in rapeseed oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. **75**(8): p. 1041-1046.



82. J. Siddhart y M.P. Sharma, *Stability of biodiesel and its blends: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(2): p. 667-678.
83. R.A. Korus, T.L. Mousetis y L. Lloyd, *Polymerization of vegetable oils* 1982. Medium: X; Size: Pages: 218-223.
84. J. Posipil y P.P. Klemchuk, *Oxidation inhibition in organic materials*. CRC Press, 1990.
85. J. Pullen y K. Saeed, *An overview of biodiesel oxidation stability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(8): p. 5924-5950.
86. D. Chiaramonti, M. Bonini, G. Tondi, K. Gartner, A.V. Bridgwater, H.P. Grimm, I. Soldaini, A. Webster y P. Baglioni, *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1 : emulsion production*. Biomass and Bioenergy, 2003. **25**(1): p. 85-99.
87. D. Chiaramonti, M. Bonini, G. Tondi, K. Gartner, A.V. Bridgwater, H.P. Grimm, I. Soldaini, A. Webster y P. Baglioni, *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines*. Biomass and Bioenergy, 2003. **25**(1): p. 101-111.
88. X. Jiang, N. Ellis y Z. Zhaoping, *Fuel properties of bio-oil/bio-diesel mixture characterized by TG, FTIR and H-1 NMR*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(1): p. 133-137.
89. X. Jiang y N. Ellis, *Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production*. Energy & Fuels, 2010. **24**: p. 1358-1364.
90. B.R. Moser, *Biodiesel production, properties, and feedstocks*. In Vitro Cell.Dev.Biol., 2009. **45**: p. 229-266.
91. R. Aliseda Montero, G. Vicente Crespo y B. Rupérez Sastre *treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines*. Biosource Technology, 1995. **55**: p. 145-152.
93. B. Freedman, E.H. Pryde y T.L. Mounts, *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. J. Am. Oil Chem. Soc., 1984. **61**: p. 1638-1643.
94. U. Schudart, R. Sercheli y R. Matheus, *Transesterification of vegetable oils: a review*. J. Braz. Chem. Soc, 1998. **9** (1)(199-210).
95. G. Knothe y J.V. Gerpen, *Biodiesel Production*, in *Biodiesel Handbook*, J.V.G.a.G. Knothe, Editor 2010. p. 31-39.

96. M. Jacobson, C. Briens y F. Berruti, *Mass flow and heat transfer characteristics of lift tube technology*. Chemical Engineering Journal, 2008. **145**: p. 121-128.
97. D. Mohan, C.U. Pittman y P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
98. A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Çiçek y A.Y. Bilgesü, *Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **60**: p. 179-186.
99. J. Piskorz, D.S. Scott y I.B. Westerberg, *Flash pyrolysis of sewage sludge*. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1986. **25**: p. 265-270.
100. W. Kaminsky y A.B. Kummer, *Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1989. **16**(1): p. 27-35.
101. M.R. Stambach, B. Kraaz, R. Hagenbucher y W. Richarz, *Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed*. Energy Fuels, 1989. **3**: p. 255-259.
102. L. Shen y D.K. Zhang, *An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed*. Fuel, 2003. **82**(4): p. 465-472.
103. E.S. Park, B.S. Kang y J.S. Kim, *Recovery of oils with high caloric value and low contaminant content by pyrolysis of digested and dried sewage sludge containing polymer flocculants*. Energy Fuels, 2008. **22**: p. 1335-1340.
104. I. Fons, A. Juan, G. Gea, M.B. Murillo y J.L. Sánchez, *Sewage sludge pyrolysis in fluidized bed. 1. Influence of operational conditions on the product distribution*. Ind Eng Chem Res, 2008. **47**: p. 5376-5385.
105. A.V. Bridgwater, *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. Biomass and Bioenergy, 2012. **38**: p. 68-94.
106. R. French y S. Czernik, *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(1): p. 25-32.
107. N.P. Bahadur, D.G.B. Boocok y S.K. Konar, *Liquid hydrocarbons from catalytic pyrolysis of sewage sludge lipid and canola oil: Evaluation of fuel properties*. Fuel and Energy Abstracts, 1995. **36**(3): p. 183.
108. M. Ischia, R. Dal Maschio, M. Grigiante y M. Baratieri, *Clay-sewage sludge co-pyrolysis. A TG-MS and Py-GC study on potential advantages afforded by the presence of clay in the pyrolysis of wastewater sewage sludge*. Waste Management, 2011. **31**(1): p. 71-77.

109. S.K. Konar, D.G.B. Coock, V. Mao y J. Liu, *Fuels and chemicals from sewage sludge: 3. Hydrocarbon liquids from the catalytic pyrolysis of sewage sludge lipids over activated alumina*. Fuel, 1994. **73**(5): p. 642-646.
110. W. Beckers, D. Schuller y O. Vaizert, *Thermolytical treatment of dried sewage sludge and other biogenic materials—including upgrading of pyrolysis vapours by a cracking catalyst and examination of heavy metals by X-ray fluorescence*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999. **50**(1): p. 17-30.
111. M. Garcia-Perez, T.T. Adams, J.W. Goodrum, K.C. Das y D.P. Geller, *DSC studies to evaluate the impact of bio-oil on cold flow properties and oxidation stability of bio-diesel*. Bioresource Technology, 2010. **101**(15): p. 6219-6224.
112. M. Garcia-Perez, J. Shen, X. Shan Wang y C.Z. Li, *Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends*. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(3): p. 296-305.
113. M. Shahabuddin, M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M.M.K. Bhuiya y M. Mofijur, *An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination*. Energy, 2012. **44**(1): p. 616-622.
114. M. Martín Muniesa, *Modelado de propiedades macroscópicas del biodiésel y estudio de la composición de los aceites usados como materias primas*, Universidad de Zaragoza.