

ANEXO I: ANTECEDENTES

I.1 BIOCOMBUSTIBLES Y BIOCARBURANTES

La denominación de combustible hace referencia comúnmente a cualquier sustancia que, en contacto con el oxígeno del aire y a partir de una determinada temperatura, arde y produce energía[36]. Los combustibles se dividen en dos grandes grupos: los combustibles fósiles, constituidos por el carbón, petróleo o gas natural y sus derivados; y los biocombustibles.

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]. Por lo tanto, los biocombustibles pueden ser considerados como una energía renovable. Se pueden presentar tanto en forma sólida, líquida o gaseosa. En la siguiente tabla, tabla A-1.1, se muestran los principales biocombustibles que se pueden obtener a partir de la biomasa.

Tabla A-1.1- Biocombustibles obtenidos de la biomasa

Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Paja	Alcoholes	Gas de gasógeno
Leña sin procesar	Biohidrocarburos	Biogás
Astillas	Aceites y ésteres derivados de ellos	Hidrógeno
Briquetas y "pellets"	Aceites de pirolisis (Bio-oil)	
Triturados finos		
Carbón vegetal		

En la Directiva 2003/30/CE se recogen los productos considerados como biocarburentes, de los cuales sólo se producen tres tipos a escala industrial: el biodiésel, obtenido a partir de la transesterificación de aceites vegetales y grasas animales con un alcohol ligero, como metanol o etanol; el bioetanol, obtenido mediante la fermentación de semillas ricas en azúcares (o con altos contenidos en almidón); y el biogás, compuesto por metano (en un 80-92%) cuya obtención se lleva a cabo mediante la digestión anaerobia o metanización de la materia orgánica.

El uso de los biocombustibles es tan antiguo como el de los combustibles de origen fósil y los motores de combustión. Cuando hace más de 100 años Rudolf Diesel diseñó el prototipo del motor diésel, ya estaba previsto que funcionara con aceites vegetales. Sin embargo, cuando el petróleo irrumpió en el mercado era barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible. Por lo que uno de sus derivados, el gasóleo, rápidamente se convirtió en el combustible más utilizado en el motor diésel.

El uso de los biocombustibles es tan antiguo como el de los combustibles de origen fósil y los motores de combustión. Diésel, diseñó ya hace más de 100 años Rudolf Diesel diseñó el prototipo del motor diésel, ya estaba previsto que funcionara con aceites

vegetales. Sin embargo, el petróleo resultó ser más competitivo debido a su bajo precio, alta eficiencia y disponibilidad. Por lo que uno de sus derivados, el gasóleo, rápidamente se convirtió en el combustible más utilizado en el motor diésel.

Al mismo tiempo, surgieron los primeros automóviles estadounidenses creados por Henry Ford, que funcionaban con bioetanol como combustible. Pero los elevados precios del maíz junto con las dificultades de almacenamiento y transporte, hicieron abandonar el proyecto.

Durante los años veinte, los fabricantes de motores diésel adaptaron sus propulsores a la menor viscosidad del combustible fósil frente al aceite vegetal, y la industria petrolera amplió así su hueco en el mercado de los carburantes. Como resultado, desapareció, durante muchos años, el uso de combustibles a partir de la biomasa[37].

Las crisis energéticas que tuvieron lugar durante el siglo XX, fueron el motor para incentivar la búsqueda de nuevas fuentes energéticas. Sin embargo, el presente modelo energético basado mayoritariamente en las energías fósiles y que es una de las bases de la economía mundial se encuentra en crisis en la actualidad.

Recientemente ha surgido la necesidad de encontrar alternativas energéticas debido al agotamiento de los recursos fósiles, el aumento de las emisiones de contaminantes (situadas por encima de la capacidad de regeneración de los ecosistemas) y el hecho de que dos terceras partes de las reservas petrolíferas están en zonas inestables como la región del golfo Pérsico[2, 32, 36].

La utilización de estos biocarburantes presenta ventajas medioambientales como la reducción de entre un 40%-80% menos de emisiones de dióxido de carbono con respecto a los carburantes convencionales, la ausencia en las emisiones de dióxido de azufre (sustancia que puede provocar lluvia ácida) y la disminución de la concentración de: partículas en suspensión emitidas, metales pesados, monóxido de carbono, hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos volátiles[38].

Asimismo, los biocombustibles son un instrumento muy útil para cumplir las políticas medioambientales en la lucha contra el cambio climático y el abastecimiento de energía limpia y segura reduciendo así la dependencia existente con el petróleo importado.

En lo que respecta a consumo de biocarburantes en España a lo largo de 2011, el biodiésel representa un 86,28% del total mientras que el bioetanol es de 13,72%, según datos de EurObserver [8]. Mientras el consumo de bioetanol se ha duplicado en España, ya que ha pasado de 113.000 toneladas en 2005 a 229.579 en 2011; el biodiésel pasó de 23.000 toneladas en 2005 a 1.443.131 en 2011, lo que significa multiplicar por 63 el consumo de este producto.

En España, la capacidad de producción instalada a finales de 2010, de acuerdo con los datos del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), ascendió a 464.000 toneladas de bioetanol (4 plantas) y 4.318.400 toneladas de biodiésel (47

plantas). La evolución de la capacidad instalada de biocarburantes en España hasta 2010 se muestra a continuación en la figura A-I.1[39].

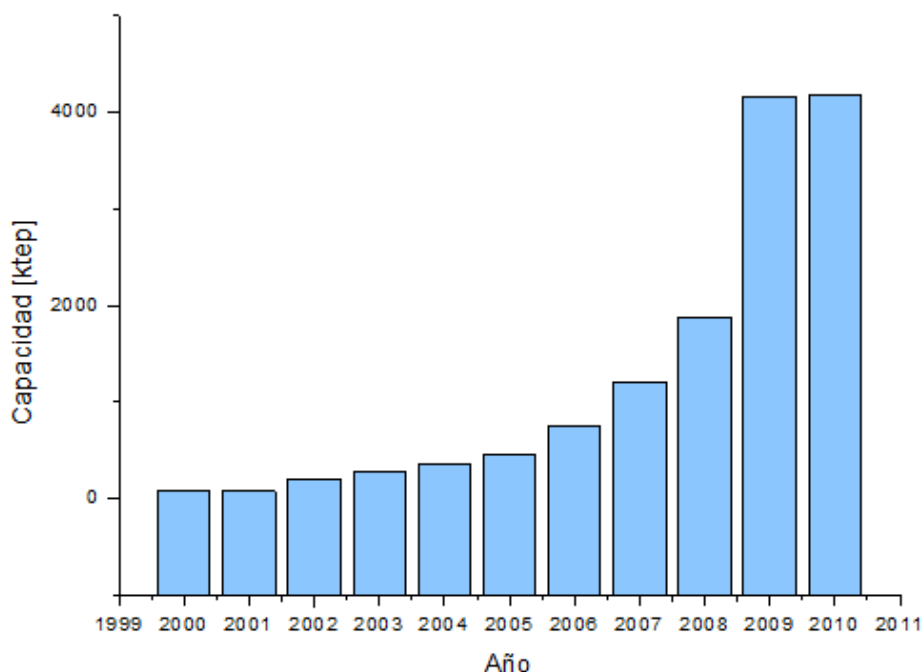


Figura A-I.1- Capacidad instalada (ktep) y número de plantas de producción de biocarburantes[39]

A pesar de lo que pudiera parecer por la evolución de las cifras de capacidad de producción, el sector de los biocarburantes, y en especial, el del biodiésel, está atravesando durante estos últimos años una delicada situación.

I.2 BIODIÉSEL

I.2.1 DEFINICIÓN Y SITUACIÓN ACTUAL

El biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos derivados de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales, obtenidos de manera mayoritaria por reacción de transesterificación de los mismos con un alcohol[40]. Se trata, por tanto, de un combustible renovable con un balance de emisión de CO_2 bajo, que ayudaría a cumplir los compromisos firmados en el protocolo de Kyoto por España. La reducción de emisiones de CO_2 al usar biodiésel no es del 100% puesto que hay que tener en cuenta la energía consumida en el proceso de producción, debido a lo cual el balance no es nulo y se emite CO_2 (un 20-80% menos que con los combustibles fósiles)[41].

A diferencia de otros combustibles, el biodiésel presenta la particularidad de utilizar productos vegetales y grasas animales como materia prima. Esto es la causa de que sea preciso tener en cuenta las características de los mercados agrícolas, junto a la complejidad que ya de por sí presentan los mercados energéticos[42].

La producción de biodiésel a nivel mundial ha crecido exponencialmente en los últimos años. Su desarrollo ha estado ligado a la subida del precio del petróleo, a las políticas de promoción adoptadas por los distintos países, y a la creciente concienciación social desarrollada en torno al cuidado medioambiental.

Los gobiernos apuestan actualmente por el biodiésel como alternativa, dado que procede de fuentes renovables y permite reducir, de modo significativo, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. Además reduce la dependencia del petróleo, el cual es generalmente importado y cuyas reservas son limitadas.

Los últimos datos publicados por Infinita Renovables S.A.[43] acerca de la producción de biodiésel señalan que la producción mundial de éste se encuentra concentrada principalmente en la Unión Europea con una cuota de producción del 49,8%, seguida por el continente americano con una cuota cercana al 33%. En la siguiente tabla, tabla A-I.2, se muestran los datos de consumo en toneladas equivalentes de petróleo (tep) de biocarburantes destinados al transporte en la UE en 2011[8, 44].

Tabla A-I.2- Consumo de biocarburantes en los países de la Unión Europea en 2011 [8]

País	Bioetanol	Biodiésel	Otros*	Consumo total
Alemania	795.142	2.143.929	17.675	2.956.746
Francia	392.200	2.034.500	0	2.426.700
España	229.579	1.443.131	0	1.672.710
Italia	145.744	1.286.711	0	1.432.455
Reino Unido	327.028	729.077	0	1.056.105
Polonia	153.676	858.986	34.608	1.047.269
Suecia	200.673	229.808	64.372	494.853
Austria	68.912	349.074	13.674	431.660
Bélgica	48.121	273.308	0	321.429
Países Bajos	147.344	163.371	0	310.715
Portugal	0	306.894	0	306.894
República Checa	59.282	240.566	0	299.847
Rumanía	71.582	126.373	0	197.956
Finlandia	79.487	92.345	268	172.100
Hungría	54.123	110.003	0	164.126
Eslovaquia	39.983	123.722	0	163.705
Dinamarca	135.426	4.419	0	139.844
Grecia	0	103.396	0	103.396
Irlanda	29.628	67.704	0	97.332
Lituania	9.204	35.372	0	44.577
Luxemburgo	5.131	38.425	0	43.556
Letonia	7.649	34.020	0	41.669
Eslovenia	3.744	31.620	0	35.363
Chipre	0	15.899	0	15.899
Bulgaria	0	0	0	0
Estonia	0	0	0	0
Malta	0	0	0	0
Total EU 27	3.003.658	10.842.655	130.596	13.976.908

* Aceites vegetales puros empleados en todos los países, excepto el biogás empleado en Suecia y Finlandia.

Fuente: EurObserv'ER 2012

Alemania, Francia, España, Italia y Reino Unido son los países que realizan un mayor consumo de biocombustibles, ya que juntos suman el 68,3% del conjunto de la UE.

Siendo Alemania el líder europeo con un consumo de 2.956.746 toneladas en 2011 (el 21,15%). Superando las cifras de 2009, cuando registró un descenso debido a la decisión de su parlamento de reducir las cuotas de incorporación de esta energía a los carburantes. No obstante, a partir de 2010, el porcentaje recuperó su valor inicial produciendo un aumento en el consumo[45].

Francia, con 2.426.700 toneladas, representa el 17,36% del consumo de los 27 países que forman la Unión Europea (UE-27). El desarrollo y consumo de este tipo de combustibles se ha visto favorecido por medidas legales que gravan los combustibles de origen fósil e introducen exenciones para aquellos de procedencia renovable.

España es el tercer país en consumo de biodiésel de la UE con 1.672.710 toneladas, representando el 11,97% del total. El consumo de biocombustibles en España ha experimentado un crecimiento espectacular en los últimos años, al pasar de las 136.000 toneladas en el año 2005 a 1,672 millones de toneladas en 2011, lo que representa un incremento del 1.130%[46]. En la figura A-I.2 se muestra la tendencia de aumento del consumo de biodiésel en nuestro país.

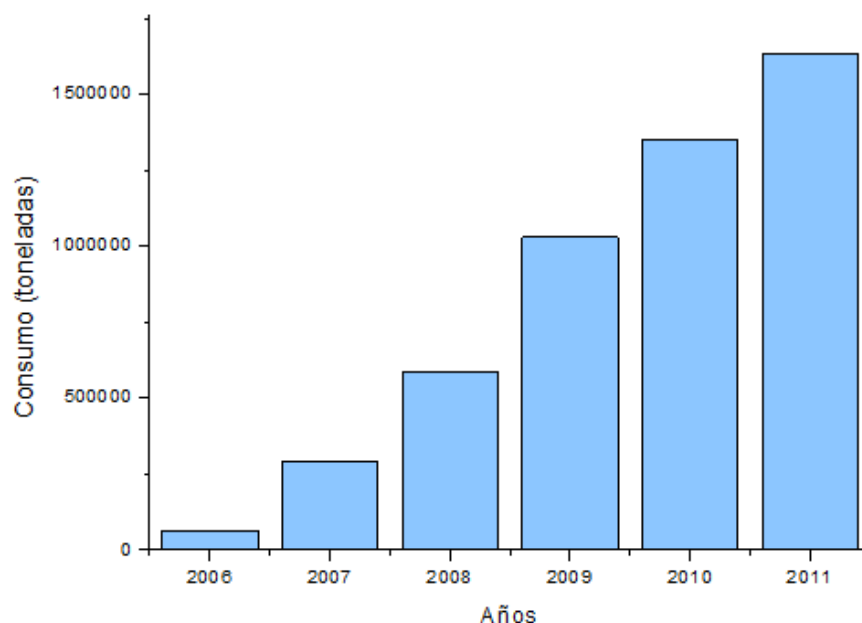


Figura A-I.2- Evolución del consumo de biodiésel en España[11]

Según los últimos datos oficiales de Aduanas, durante el último trimestre de 2011 entraron en España más de 370.000 toneladas de biodiésel puro, lo que representó un 89% del consumo nacional en ese mismo periodo.

El aumento de las importaciones tanto en términos absolutos como relativos, unido a la reducción de las exportaciones (restringidas un 67%), han provocado el derrumbe de la producción nacional de biodiésel en 2011, que ha disminuido, por primera vez en su historia, un 46% respecto al año anterior.

Con dicha producción, 650.000 toneladas, la tasa media de actividad del sector se situó en un 14% con respecto a la capacidad instalada, frente al 28% de 2010.

I.2.2 PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL

Los ésteres metílicos derivados de los aceites vegetales poseen unas características físicas y químicas parecidas al gasóleo, lo que permite mezclarlos en cualquier proporción y usarlos en los vehículos diésel convencionales, sin realizar importantes modificaciones en el diseño básico del motor[6]. Como sustituto total se denomina B100, y como aditivo para el diésel convencional se denomina B5 o B30, haciendo referencia a la proporción o porcentaje de biodiésel utilizado en la mezcla[47].

En la tabla A-I.3 se realiza una comparativa de algunas de las propiedades más importantes del biodiésel con el gasóleo y algunos aceites de cara a su uso en motores de combustión interna[6].

Tabla A-I.3- Comparativa de algunas propiedades importantes entre gasóleo-aceites-biodiésel

Propiedad	Diésel	Aceite de girasol	Biodiésel de girasol	Aceite de colza	Biodiésel de colza
Densidad (15°C [kg/l])	0,82	0,92	0,89	0,9	0,883
Viscosidad cinemática (37,8°C [mm/s ²])	3,2	35	4,2	39	408
Número de cetano	45-50	33	47-51	35-40	52
Entalpía de combustión [MJ/kg]	44	39,5	40	-	40
Punto de enturbiamiento [°C]	0 – 3	-6,6	3	-	-3
Azufre [% peso]	0,3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Residuo carbonoso [% peso]	0,2	0,42	0,05	-	-
Punto de destello [°C]	63	215	183	200	153

De la tabla A-I.3 puede concluirse que el biodiésel tiene un poder calorífico ligeramente inferior al del diésel convencional, aproximadamente un 10% en función del aceite empleado como materia prima. Su viscosidad cinemática es ligeramente superior a la del gasóleo y su densidad no difiere sustancialmente.

Por otro lado, tiene un punto de destello muy superior al del diésel, haciendo que sea un combustible más seguro para el transporte y almacenamiento. Y posee un índice de cetano ligeramente superior al del diésel convencional, indicativo de una mejor calidad de combustible, así como de mayor poder de lubricación. Además contiene un menor porcentaje de azufre y de residuo carbonoso, haciéndolo un combustible menos tóxico y contaminante.

A continuación (tabla A-I.4) se muestran las especificaciones del biodiésel, con valores máximos y mínimos, para que pueda ser utilizado como combustible según la norma EN 14214.

Tabla A-I.4- Especificaciones de la norma UNE EN 14214

Propiedad	Unidad	Límites		Ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido en FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 1403
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675
				EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,5	5	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	101	-	EN ISO 2719
				EN ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
				EN ISO 20884
Residuo carbonoso	% (m/m)	-	0,3	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51	-	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	clasificación	clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación, 110°C	horas	6	-	EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100g	-	120	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12	EN 14103
Ésteres metílicos poli-insaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% (m/m)	-	1	EN 15779
Contenido en metanol	% (m/m)	-	0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	-	0,8	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	-	0,2	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
				EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na + K)	mg/kg	-	5	EN 14108
Metales del grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	-	5	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	-	4	EN 14107
Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)	°C	-	-10 (invierno)	EN 116
			0 (verano)	

Las propiedades del biodiésel más relevantes y que han sido de gran importancia en el presente trabajo se detallan a continuación[48, 49].

- **Densidad a 15°C**

La densidad del biodiésel es generalmente mayor que la del diésel convencional. Esta propiedad depende de la composición en ácidos grasos y de la pureza, de modo que ácidos grasos con cadenas más cortas y con una mayor cantidad de dobles enlaces

(insaturados) dan lugar a un biodiésel de mayor densidad. La disminución en el valor de la densidad, implica bajas emisiones de material particulado y de NO_x .

- **Viscosidad a 40°C**

Esta propiedad es mayor en el caso del biodiésel que en el diésel convencional, y en algunos casos a bajas temperaturas el biodiésel se puede convertir en un producto demasiado viscoso y solidificar. La viscosidad tiene una influencia directa sobre el proceso de inyección y atomización del combustible. El incremento de su valor provoca mayores esfuerzos mecánicos sobre los componentes del sistema de alimentación, ya que existe una mayor resistencia por parte del combustible para fluir[51].

- **Punto de inflamación (*Flash Point*)**

El punto de inflamación es una medida de la tendencia del combustible a formar una mezcla inflamable con aire, bajo condiciones controladas de laboratorio. Debido a sus valores elevados en el caso del biodiésel, su almacenaje y transporte resultan más seguros que en el caso del diésel convencional[52, 53].

- **Número de cetano (CN)**

El número de cetano es una medida relativa del retardo a la ignición, proporciona una idea de la calidad de la combustión. Un CN elevado, está asociado a un tiempo corto de retardo a la ignición. En contraste, la disminución en el CN se asocia a un incremento en dicho tiempo. Estas dos situaciones influyen en el proceso de combustión. Si el CN es bajo, disminuye el tiempo disponible para que se lleve a cabo el proceso de combustión, provocando una combustión incompleta, que implica un incremento de: la temperatura de los gases de salida, el ruido, las emisiones de NO_x , etc[54].

- **Propiedades frías**

Las propiedades frías del biodiésel y del diésel convencional son extremadamente importantes porque determinan el comportamiento del combustible a bajas temperaturas. A diferencia de la gasolina, tanto el diésel fósil como el biodiésel pueden empezar a congelarse a medida que la temperatura del medio desciende. Si esto sucede, pueden producirse fallos en el funcionamiento del motor debido a la obstrucción de los filtros. Por norma sólo viene establecido el punto de obstrucción de filtros en frío (POFF), sin embargo, de cara a garantizar el buen funcionamiento del motor se exige a muchos productores los valores del punto de congelación (PP) y el punto de enturbiamiento (CP).

Punto de enturbiamiento (*Cloud Point, CP*). Es la temperatura a la cual se da la formación de las primeras estructuras sólidas de parafina en la superficie del combustible[55].

Punto de congelación (*Pour Point*, PP). El punto de congelación determina la temperatura más baja a la cual se presenta movimiento del combustible. Esta propiedad, define la temperatura a la cual el combustible no puede ser bombeado por el sistema de alimentación del motor[56].

Punto de obstrucción de filtros en frío (POFF). Es la temperatura a la cual se han aglomerado la suficiente cantidad de cristales como para producir un taponamiento en los filtros. Es un ensayo menos conservador que el del punto de enturbiamiento y para muchos es el mejor indicador de la operatividad a bajas temperaturas[57].

Las propiedades frías del biodiésel dependen del origen de la materia prima. Cuanto mayor sea el grado de saturación de los ácidos grasos presentes en su composición, peor será su comportamiento a bajas temperaturas[31, 58].

I.2.3 VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL BIODIÉSEL

Las ventajas que presenta el biodiésel son las siguientes[59].

- Se produce a partir de materias primas renovables ya que se emplean aceites vegetales vírgenes y reciclados. Con el reciclaje de los aceites usados se evita su vertido, salvaguardando la contaminación de aguas subterráneas, fluviales y marinas. Con el uso de aceites vegetales se contribuye de manera significativa al suministro energético sostenible, permitiendo reducir la dependencia del petróleo.
- Prácticamente no contiene azufre, evitando las emisiones de SO_x (principal causante de la lluvia ácida) y posee mayor poder de lubricación. Los actuales gasóleos bajos en azufre, por su proceso de desulfuración pierden el poder lubricante, incrementando el ruido y desgaste de los motores. Por ello, las compañías petroleras deben añadir aditivos al gasóleo, de origen químico y sintético, para paliarlo.
- Mejora la combustión, reduciendo claramente las emisiones de hollín (hasta casi un 55%, desapareciendo el humo negro y el olor desagradable). Esto es así porque el biodiésel aporta, por unidad de volumen, más átomos de oxígeno que el gasóleo convencional. Así, la presencia de inquemados es menor dado que hay menos moléculas de carbono elemental (hollín) y menos de monóxido de carbono (CO).
- No contiene ni benceno ni otras sustancias aromáticas cancerígenas (como son los hidrocarburos aromáticos policíclicos). El biodiésel, como combustible vegetal no contiene ninguna sustancia nociva ni perjudicial para la salud, a diferencia de los hidrocarburos que contienen componentes aromáticos y bencenos (cancerígenos). Esto reduce el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias.

- Es fácilmente biodegradable y, en caso de derrame y/o accidente, no pone en peligro ni el suelo ni las aguas subterráneas. Su origen vegetal lo hace compatible con la naturaleza y la ausencia de compuestos químicos y sintéticos lo hace inocuo con el medio ambiente.
- No es una mercancía peligrosa. Al estar su punto de inflamación por encima de los 110°C, no está clasificado como mercancía peligrosa siendo su almacenamiento y manipulación seguros.
- Posee un poder detergente que mantiene los sistemas de conducción e inyección limpios.

Por el contrario, sus desventajas son[59, 60].

- Puede solidificar o formar cristales a bajas temperaturas que pueden obstruir los conductos del combustible.
- Por sus propiedades solventes puede ablandar y degradar ciertos materiales, como el caucho natural y la espuma de poliuretano. Por ello puede ser necesario cambiar algunas mangueras y retenes del motor antes de usar biodiésel en él, especialmente en vehículos antiguos.
- Sus costos pueden ser más elevados que los del diésel convencional, no sólo por el aceite empleado en su elaboración sino también por el proceso de producción.
- Su contenido energético es algo menor que el del diésel convencional, por lo que su consumo es ligeramente mayor.
- Deforestación para el cultivo de plantas aceiteras. La dedicación exclusiva de las tierras de retirada para la producción de materias primas energéticas supone un riesgo al variar estas superficies en el tiempo, ya que el régimen de retirada de tierras depende de la oferta y demanda de cereales alimentarios, lo que implica que están sujetas a alteraciones

I.3 BIO-OIL

I.3.1 LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS DE LODOS DE DEPURADORA (EDAR)

Los lodos son el desecho más importante generado en el tratamiento de las aguas residuales urbanas. La implementación de la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas 91/271/CEE[61] obligó a los Estados Miembros a establecer una planta de tratamiento de aguas residuales en todas las aglomeraciones de más de 20.000 habitantes equivalentes que vierten sus aguas residuales a un río y en todos los de más de 10.000 habitantes equivalentes que vierten sus aguas residuales en el mar.

Esta Directiva ha provocado un aumento importante de la producción de lodos de depuradora en la última década[34]. En la UE se generan más de 10 millones de toneladas (sólidos secos) de lodos cada año. Por lo que la gestión de los lodos de depuradora es uno de los retos más importantes en el tratamiento de las aguas residuales.

Muchos autores han comparado diferentes alternativas para el tratamiento de los lodos de aguas residuales, sin embargo, no se ha llegado a acordar cuál es el más apropiado a pesar de que la opinión general es la de que los procesos de recuperación de energía predominarán en un futuro cercano sobre opciones como la agricultura o los vertederos[62-66]. Algunos procesos térmicos que pueden aplicarse a los lodos son: la pirólisis, la gasificación o la oxidación húmeda.

A continuación se van a exponer las diferentes fases que componen el líquido de pirólisis y los parámetros que debe cumplir para poder ser usado como biocombustible.

1.3.2 FASES DEL LÍQUIDO DE PIRÓLISIS

El líquido resultante de la pirólisis de lodos EDAR no se trata de un producto homogéneo sino que está compuesto de varias fases, concretamente tres: la fase superior, la intermedia y la inferior. Tras una revisión bibliográfica, se han encontrado los datos que se muestran en la tabla A-I.5 acerca de las distintas características de dichas fases[27, 67].

Tabla A-I.5- Características de las fases del líquido de pirólisis

Fase	% Respecto al total	Características	Análisis elemental
Superior	10	Similares al Diésel en cuanto a viscosidad y poder calorífico Contenido en agua inferior al 1%	C: 75,6% H: 10,5% N: 2,4% O: 11,5%
Intermedia	35	Más viscosa Poder calorífico inferior Contenido en agua entre 2 y 20%	C: 62,2% H: 8,4% N: 8,8% O: 20,2%
Inferior	55	Menos viscosa	C: 26,6% H: 6,6% N: 7%
		Contenido en agua entre 60 y 70%	O: 59,9%

A continuación se comentan algunas de las características de estas fases[27].

- Fase superior. Es la minoritaria. Posee un aspecto amarillento-verdoso, es relativamente fluida y de densidad inferior a la del agua. Respecto a su composición química, apenas contiene agua (menos del 1%) y a excepción del

contenido en nitrógeno y azufre de esta fase, el resto de propiedades la hacen adecuada para su uso como biocombustible.

- Fase intermedia. Se trata de una fase mucho más viscosa que las otras dos. Es una fase principalmente orgánica cuyo contenido en agua indica que la polaridad de los compuestos existentes va a ser mayor que en la fase superior.
- Fase inferior. Es la fase mayoritaria que abarca más del 50% del total. Esta fase tiene un fuerte carácter básico debido a la presencia de compuestos nitrogenados como el amoníaco. Está compuesta en su mayoría por agua, por tanto su uso como posible combustible queda descartado; no obstante se podría utilizar para la obtención de productos químicos de valor añadido como fertilizantes o aminoazúcares.

I.3.3 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS

Los parámetros de calidad que definen a un líquido de pirólisis que se desea usar como biocombustible se recogen en la Tabla A-I.6[68].

Tabla A-I.6- Propiedades que debe tener un líquido de pirólisis para su uso como biocombustible

Parámetro	Especificaciones	Método de ensayo
Poder calorífico inferior	15-25 MJ/kg	ASTM D240/5291
Máximo punto de congelación	15°C	ASTM D97
Viscosidad cinemática a 80°C	4-7 cSt	ASTM D445
Máxima tensión superficial a 80°C	30 MN/m	ASTM D971
Máximo contenido en		
Na + K	5 ppm en peso	AA o ICP
Ca	5 ppm en peso	AA o ICP
V	3 ppm en peso	AA o ICP
Pb	5 ppm en peso	AA o ICP
Cl	1 ppm en peso	ASTM D240
S	0,02% en peso	ASTM D4294
Cenizas	0,05% en peso	ASTM D482
Densidad máxima a 80°C	1,20g/cm ³	ASTM D452
Máximo contenido en sólidos mayores de 0,1 µm	0,25% en peso	ASTM D2276
pH	2,5-7	Accumet 925 pHmetro
Estabilidad térmica. Valores medidos a 80°C		
Máxima creación de sólidos	Incremento de 0,1%	No analizado
Máxima viscosidad	Incremento de 5%	No analizado
Separación de fases	No separación de fases	No analizado
Contenido en agua	15-25% en peso	ASTM D95/D1744
Máximo residuo carbonoso Ramsbottom en 10% de residuo de destilación	10% en peso	ASTM D5245

Todas las características que debe tener el bio-oil para su uso como combustible son de gran importancia. Por otro lado, ante la posibilidad de que este líquido procedente de la pirólisis de lodos EDAR pudiera tener un uso industrial, se debe estudiar la legislación y las regulaciones a las que esta sustancia debería atenerse para cumplir las exigencias determinadas por la Agencia Europea de Productos Químicos (ECHA) mediante el Reglamento Europeo de Registro de Sustancias Químicas (REACH).

ANEXO II: CONTEXTO AMBIENTAL Y LEGISLATIVO

II.1 MARCO MEDIOAMBIENTAL

En los últimos años, los compromisos derivados del Protocolo de Kyoto y los posteriores acuerdos y negociaciones para intensificar la lucha contra el calentamiento global, especialmente en el seno de la Unión Europea, muestran la preocupación política y social por el cambio climático. La generación y el consumo de energía son responsables del 80% de las emisiones de efecto invernadero, por lo que la incorporación de energías renovables ayudará, de forma notable, a reducir sus emisiones[39].

El efecto más significativo del cambio climático es el calentamiento global del planeta, cuyas consecuencias están siendo estudiadas por científicos de todo el mundo, con el fin de intentar apaliar las posibles consecuencias que pueden acontecer. Al predominar en Europa el uso de motores diésel, tiene una mayor importancia el uso del biodiésel en comparación con otros biocombustibles como el bioetanol.

El transporte es el sector que más emisiones produce, esto es debido al empleo de combustibles fósiles (98% de la energía consumida) y a la masificación de vehículos en el parque automovilístico mundial[69]. Este continuo crecimiento produce una gran contaminación ambiental, sobre todo de gases como el CO, NO_x, SO_x y CO₂[39]. Por esta razón, este sector tiene una gran influencia tanto en el agotamiento de los recursos como en la contaminación del medio ambiente.

Por lo tanto, una actuación sobre el sector transporte mediante el uso de biodiésel repercutiría en la reducción de las emisiones de gases contaminantes. Sin embargo, no todos los sectores del transporte podrían utilizar biodiésel y habría que tener en cuenta las diferencias logísticas y estratégicas de cada país[4].

En la figura A-I.2 se observan las principales reducciones en las producciones de contaminantes derivadas del uso de biodiésel frente al diésel convencional.

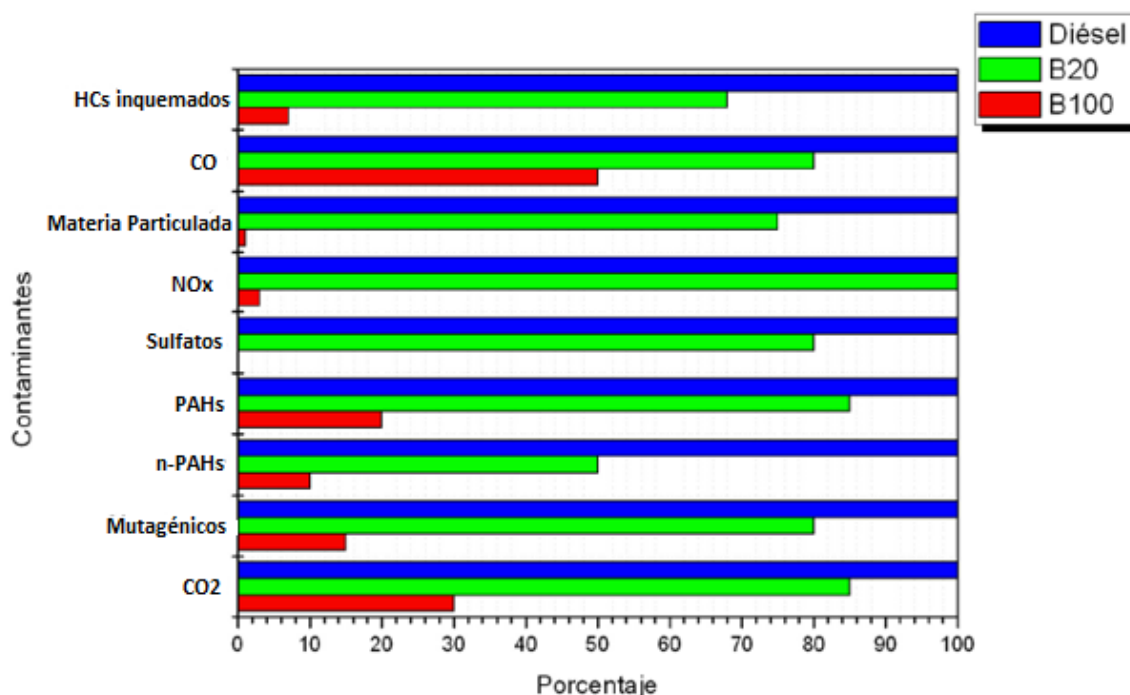


Figura A-II.1- Comparativa de emisiones de varios combustibles[5]

El biodiésel al no contener azufre evitaría la emisión del mismo en forma de SO_x , emisiones que son responsables del incremento del efecto invernadero y que pueden producir la lluvia ácida.

Durante la combustión, al aportar por unidad de volumen más átomos de oxígeno que el diésel convencional reduce claramente las emisiones de CO (del orden del 50%), de hidrocarburos (HC, hasta del 90%) y de hollín.

II.2 MARCO LEGISLATIVO

Teniendo en cuenta las perspectivas del sector energético a nivel mundial y el papel fundamental que juega la energía en el desarrollo de las sociedades modernas, la política energética se desarrolla alrededor de tres ejes: la seguridad de suministro, la preservación del medio ambiente y la competitividad económica.

Para cumplir estos requisitos de la política energética la mayoría de los países desarrollados aplican dos estrategias fundamentalmente: por un lado, la promoción del ahorro y la mejora de la eficiencia energética, y por otro, el fomento de las energías renovables, por otro[39].

A continuación, se muestra cronológicamente el marco general y regulador que hace referencia a los biocombustibles.

La Comisión Europea, en su Libro Blanco de 1997[70], determinó los primeros objetivos para las energías renovables y, concretamente, para los biocarburantes, con el objetivo

de conseguir una contribución del 12% de las energías renovables en el 2010 (del cual el 7% corresponde a biocombustibles).

Además, ese mismo año se celebró la tercera Conferencia de las Partes del Convenio Marco de las Naciones Unidas en Kyoto[69], donde la mayoría de los países industrializados asumieron el compromiso de reducir las emisiones de CO₂. En línea con esa aspiración, se promulgó la Ley 54/1997 del Sector Eléctrico en España (SEE, 1997). Para da cumplimiento a estos objetivos, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró y presentó en España el Plan Fomento de Energía Renovable (PFER).

Como consecuencia de los objetivos citados en el Libro Blanco y de los compromisos alcanzados en el protocolo de Kyoto se promulgó la Directiva 2003/96/CE, donde se fijó el grado de sustitución de combustibles fósiles requerido para el sector transporte a favor de los biocarburantes.

A la vista de todo ello, y para lograr cumplir los objetivos fijados, el Instituto para la Diversificación de la Energía (IDAE) elaboró un Plan de Energías Renovables en España (PER) que revisaba el PERE y el PERER (2005) que finalizó en 2009. Con esta revisión se trató de mantener el compromiso de producir con fuentes renovables al menos el 12% de la energía consumida en 2010, así como de incorporar otros dos objetivos indicativos que son: un 29,4% de generación eléctrica con renovables y un 5,75% de biocarburantes en transporte para ese año.

Tras la cumbre en Copenhague (Diciembre de 2009), aún no existe un serio compromiso en las reducciones de los gases de efecto invernadero. Existen intereses contrapuestos, y tanto las naciones desarrolladas como las incipientes han dejado la decisión para la próxima cita, México 2012. Solamente los países que forman parte de la Unión Europea y alguno como Brasil, parecen tener una posición clara en contra del calentamiento global del planeta[71, 72].

A día de hoy, el desarrollo de los biocarburantes en España se rige por el Real Decreto 61/2006 que establece los requisitos de calidad que deben cumplir los biocarburantes y sus mezclas con carburantes fósiles convencionales, y por la Ley 12/2007 del 2 de julio. Dicha ley vino a modificar la legislación del sector de hidrocarburos, estableciendo por primera vez en España objetivos obligatorios de consumo de biocarburantes para los años 2009 y 2010, que quedaron fijados en el 3,4% y el 5,83% del contenido energético conjunto de gasolinas y gasóleos comercializados con fines de transporte.

A nivel Europeo, el marco regulatorio viene establecido por la recientemente aprobada Directiva de Promoción de Energías Renovables, Directiva 2009/28/CE, que establece un objetivo de consumo obligatorio del 10% de energías renovables en el sector del transporte para el año 2020.

En España el 5 de noviembre de 2011 se adoptó en forma de Real Decreto de Sostenibilidad de los Biocarburantes, RD 1597/2011, que incorpora esta normativa europea al marco jurídico español. En este texto se exigen unos criterios de

sostenibilidad que afectarán a todos los sectores implicados en la cadena de producción de los biocarburantes, desde el agricultor hasta el distribuidor de combustibles fósiles, y que estará plenamente operativo a partir del 1 de enero del 2013.

Además, obliga a que los biocarburantes comercializados en España deberán asegurar un ahorro mínimo de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) del 35% teniendo en cuenta todo su ciclo de vida en comparación con la gasolina y el gasóleo, condición que los biocarburantes comercializados actualmente en nuestro país ya cumplen. Este umbral aumentará al 50% en 2017.

Gracias a todas estas normativas, en el año 2010 se ahorraron por el consumo de biodiésel en lugar de combustible convencional en nuestro país 4,3 millones de toneladas de CO₂.

ANEXO III: PROBLEMÁTICA DEL BIODIÉSEL

En este anexo, se pretende explicar la necesidad que tiene el uso de aditivos para la mejora de ciertas propiedades del biodiésel, como es la estabilidad a la oxidación. Además, se detalla el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación de los ésteres metílicos del biodiésel, así como los aditivos antioxidantes empleados a escala industrial.

III.1 NECESIDAD DEL USO DE ADITIVOS EN EL BIODIÉSEL

El biodiésel son ésteres grasos saturados e insaturados producidos a partir de la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales, cuyas propiedades físicas vienen determinadas por la composición de los ácidos grasos que componen la materia prima, la longitud de la cadena, el número y posición de dobles enlaces y el alcohol utilizado como reactivo[73].

La Unión Europea ha establecido unos estándares mínimos de calidad (EN 14214) para la comercialización del biodiésel. Las restricciones más importantes relacionadas con el uso y comercialización del biodiésel son su estabilidad a la oxidación y sus propiedades frías.

Por un lado, las propiedades frías del biodiésel son un gran inconveniente ya que limitan su uso en lugares fríos y se deben, principalmente, a las largas cadenas de los ácidos. Si el doble enlace de los ácidos grasos insaturados se rompe o se adiciona una cadena lateral, la temperatura de congelación puede empeorar debido a un aumento de la viscosidad[22, 24]. La mayor parte de los esfuerzos para mejorar las propiedades frías se centran en el uso de aditivos para reducir la viscosidad del combustible o en el empleo de calentadores de combustible[22, 24, 74].

Por otro lado está la estabilidad a la oxidación, es decir, la susceptibilidad del biodiésel a oxidarse al exponerse al oxígeno del aire. Esta sensibilidad se debe a la presencia de dobles enlaces en la molécula, los cuales presentan un alto nivel de reactividad con el oxígeno y hacen que el biodiésel se degrade[24].

En función del contenido de ácidos grasos no saturados en su composición, el biodiésel será más susceptible a la oxidación por la presencia de oxígeno (tabla A-III.1). En esta tabla, los ácidos grasos insaturados se denominan con el número de átomos de carbono separado por dos puntos del número de dobles enlaces (número de insaturaciones).

Tabla A-III.1- Composición de las grasas y aceites de origen vegetal[21]

Ácidos grasos (%)	Maíz	Oliva	Palma	Girasol	Soja	Sebo de vaca
C10:0	-	-	-	-	-	0,1
C12:0	-	-	0,3	0,5	-	0,1
C14:0	-	-	1,1	0,2	0,1	3,3
C16:0	12,2	13,7	45,1	6,8	10,9	25,2
C16:1	0,1	1,2	0,1	0,1	0,1	3,4
C18:0	2,2	2,5	4,7	4,7	4,2	21,6
C18:1	27,5	71,1	38,5	18,6	25	38,7
C18:2	57	10	9,4	68,2	52,7	2,2
C18:3	0,9	0,6	0,3	0,5	6,2	0,6
C20:0	0,1	0,9	0,2	0,4	0,3	0,1
C22:0	-	-	-	-	0,1	-
Saturados (%)	14,5	17,1	51,4	12,6	15,6	50,7
Insaturados (%)	85,5	82,9	48,3	87,4	84	44,9

Por lo tanto, la rotura controlada del doble enlace carbono-carbono o la sustitución del metanol por otro alcohol con una cadena más larga o ramificada pueden mejorar significativamente la estabilidad a la oxidación del biodiésel, pero causar un empeoramiento de las propiedades frías. Por eso, hay que buscar un equilibrio en la mejora de ambas propiedades.

III.2 OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL

La estabilidad del biodiésel puede verse afectada por la interacción con diversos factores (contaminantes, luz, temperaturas altas, etc.) que da lugar a la producción de sedimentos, cambios de color y otros cambios que afectan a la calidad del biodiésel[75].

El biodiésel producido a partir de aceites vegetales es más susceptible de oxidarse por la exposición al oxígeno del aire o a altas temperaturas, debido principalmente, a la presencia de dobles enlaces en los ácidos grasos libres de las moléculas.

La oxidación del biodiésel se debe a la insaturación de la cadena de ácidos grasos y a la presencia de dobles enlaces, lo que proporciona una gran reactividad con el oxígeno, especialmente cuando está en atmósferas con oxígeno como el aire o el agua.

El estudio de la química de la oxidación realizado por algunos investigadores como Knothe o Siddharth está basado en la oxidación primaria y secundaria[76-79]. El mecanismo de reacciones radicalarias por el cual se lleva a cabo la oxidación se detalla a continuación.

III.2.1 OXIDACIÓN PRIMARIA

La oxidación sigue el esquema típico de un mecanismo radicalario, con reacciones de iniciación, de propagación y de terminación que se recogen en la figura A-III.1[76]. Según

este esquema, se puede observar cómo durante la etapa de iniciación se retira el hidrógeno de un átomo de carbono para producir un radical libre de carbono (R).

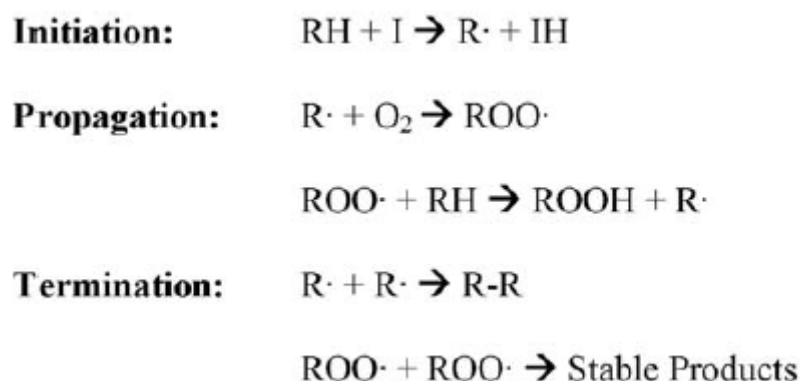


Figura A-III. 1- Reacciones de oxidación primaria

Si hay oxígeno diatómico (O_2), la reacción para formar un radical peróxido ($\text{ROO}\cdot$) se produce muy rápidamente incluso para no permitir otras reacciones alternativas. El radical peróxido no es tan reactivo como el radical libre de carbono, pero es lo suficientemente reactivo como para extraer un átomo de hidrógeno para generar otro radical de carbono (R) y una molécula de hidroperóxido (ROOH).

Este radical libre de carbono puede reaccionar con oxígeno diatómico para continuar el ciclo de propagación. Estas reacciones en cadena terminan cuando dos radicales libres de carbono reaccionan entre sí para dar lugar a productos estables.

III.2.2 OXIDACIÓN SECUNDARIA

Una vez que se han generado los hidroperóxidos, se descomponen para formar aldehídos como hexenales, heptenales y propanal [80, 81]. Además, se obtienen otros productos en menor proporción como hexanal, pentano y 2-4-heptadienal[80].

Durante esta etapa, siempre se produce un incremento de la acidez del biodiésel como resultado de la oxidación del mismo, dando lugar a la formación de ácidos grasos de cadenas más cortas[82]. Además, mientras los distintos hidroperóxidos se descomponen, puede darse la unión de cadenas de ácidos grasos para formar especies con mayores pesos moleculares, dando lugar a una polimerización oxidativa. Una de las consecuencias más claras de la formación de polímeros es el incremento de la viscosidad[83].

La estabilidad a la oxidación tiene gran importancia no sólo como parámetro individual, sino por cómo afecta a otras propiedades del biodiésel como el índice de acidez y la viscosidad. Ya que estas dos últimas son parámetros de calidad exigidos por la norma (EN 14214).

III.3 ANTIOXIDANTES

Existen varios enfoques para prevenir la oxidación en lo que respecta a ralentizar su efecto. Obviamente, uno es evitar el contacto con ciertos oxidantes, principalmente el aire. Otro, evitar las temperaturas altas o la presencia de luz. Sin embargo estas soluciones no son siempre viables sobre todo a escala industrial, por eso los antioxidantes adquieren un gran interés en el sector del biodiésel[15].

Hay dos tipos de antioxidantes: los que interrumpen la reacción en cadena y los que descomponen las moléculas de hidroperóxidos [84]. Sobre los antioxidantes que descomponen la molécula de hidroperóxidos se conoce muy poco, mientras que de los que rompen la cadena se sabe que son compuestos fenólicos o aminas. El mecanismo mediante el cual los antioxidantes interrumpen la oxidación con el fin de mejorar la estabilidad se muestra en la figura A-III.2.

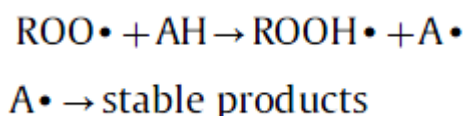


Figura A-III.2- Mecanismo de interrupción de la oxidación[85]

El antioxidante (AH) reacciona con el radical peróxido (ROO·) evitando la formación de otros radicales por auto-oxidación. Los antioxidantes se caracterizan por poseer un hidrógeno lábil más fácil de obtener que el hidrógeno del aceite graso o éster.

Sin embargo, no todos los antioxidantes tienen el mismo efecto sobre las propiedades del biodiésel, es decir, algunas de sus propiedades se ven mejoradas y otras, por el contrario, se ven afectadas negativamente. Por ejemplo, la ruptura de dobles enlaces que se produce para mejorar la estabilidad a la oxidación, perjudica a la viscosidad y como resultado al punto de obstrucción de filtros en frío.

Los antioxidantes pueden estar presentes de forma natural en los ácidos grasos o ésteres, o ser añadidos intencionadamente. Hasta ahora se han realizado muchas investigaciones del efecto de una gran cantidad de antioxidantes sintéticos sobre diferentes materias primas de producción de biodiésel, y en menor medida se han estudiado los antioxidantes naturales.

- Antioxidantes sintéticos tales como terc-butilhidroquinona (TBHQ), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), galato de propilo (GP), pirogalol (PY) y ácido gálico han sido usados en mezclas con biodiésel para ver el efecto de cada uno de ellos sobre la estabilidad a la oxidación. De todos ellos el que mejores resultados ofrece es el TBHQ[18, 19, 21, 85].
- Antioxidantes naturales usados en mezclas con el biodiésel han sido estudiados en menor medida, como es el caso del α -tocoferol[19, 85].

El tratamiento con inhibidores de la oxidación que contienen fenoles, presentes en el bio-oil, es uno de los enfoques más comunes para aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Para lograr esto, se emplean comúnmente concentraciones de entre 200 y 1.000 ppm de antioxidante[85].

Con el objetivo de mejorar la estabilidad a la oxidación con aditivos de bajo coste de producción, se han realizado diversos estudios empleando bio-oil procedente de pirólisis de biomasa, ya que este último presenta algunos problemas para poder ser utilizado como biocombustible[86-89].

Utilizando los estudios mencionados anteriormente como base, en el presente proyecto se ha estudiado el uso del bio-oil procedente de la pirólisis de lodos EDAR como aditivo para el biodiésel con la finalidad de mejorar su estabilidad a la oxidación. La principal razón de estudiar esta posibilidad es el hecho de que este bio-oil contiene compuestos fenólicos solubles en el biodiésel que mejoran dicha propiedad. Además, posee un valor energético medio-alto que lo hace apto como aditivo del biodiésel.

ANEXO IV: OBTENCIÓN DEL BIODIÉSEL Y DEL BIO-OIL

IV.1 BIODIÉSEL

IV.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].

Las materias primas más utilizadas en España para la fabricación de biodiésel son los aceites de fritura usados y el aceite de girasol. A continuación, en la tabla A-IV.1, se detallan las principales materias primas para la elaboración de dicho biocombustible.

Tabla A-IV.1- Principales materias primas para la elaboración de biodiésel[6]

Aceites vegetales convencionales	Aceite de girasol Aceite de colza Aceite de soja Aceite de coco Aceite de palma
Aceites vegetales alternativos	Aceite de <i>Brassica carinata</i> Aceite de <i>Cynara cundunculus</i> Aceite de <i>Camelina sativa</i> Aceite de <i>Crambe abyssinica</i> Aceite de <i>Pogianus</i> Aceite de <i>Jatropha curcas</i>
Aceites de semillas modificadas genéticamente	Aceite de girasol de alto oleico
Grasas animales	Sebo de vaca Sebo de búfalo
Aceites de fritura usados	
Aceites de otras fuentes	Aceites de producciones microbianas
	Aceites de microalgas

Por razones climatológicas, la colza se produce principalmente en el norte de Europa y el girasol en los países mediterráneos del sur, como España o Italia. El uso de estos aceites para producir biodiésel en Europa ha estado asociado a las regulaciones de retirada obligatoria de tierras de la Política Agraria Común (PAC) que permite el cultivo de semillas oleaginosas a precios razonables.

El aceite de fritura usado es una de las alternativas con mejores perspectivas de cara a la producción de biodiésel ya que es una materia prima barata y con su utilización se evitan los costes de tratamiento como residuo. Además, los aceites usados presentan un

bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y pueden aprovecharse como biocombustible.

Esta alternativa es la que más ventajas tiene porque además de producir un combustible se elimina un residuo contaminante como es el aceite usado. El uso de aceites usados presenta dificultades logísticas, no sólo por su recogida, sino también por su control, su trazabilidad debido a su carácter de residuo y por los elevados precios que está adquiriendo como materia prima para el biodiésel.

Además de los aceites vegetales y los aceites de fritura usados, las grasas animales, como el sebo de vaca, pueden utilizarse como materia prima de la transesterificación de los ácidos grasos. La aplicación de grasas animales surgió a raíz de la prohibición de su uso en la producción de piensos (modificación de la Ley 1999/534/CE).

IV.2 REACCIONES DE SÍNTESIS

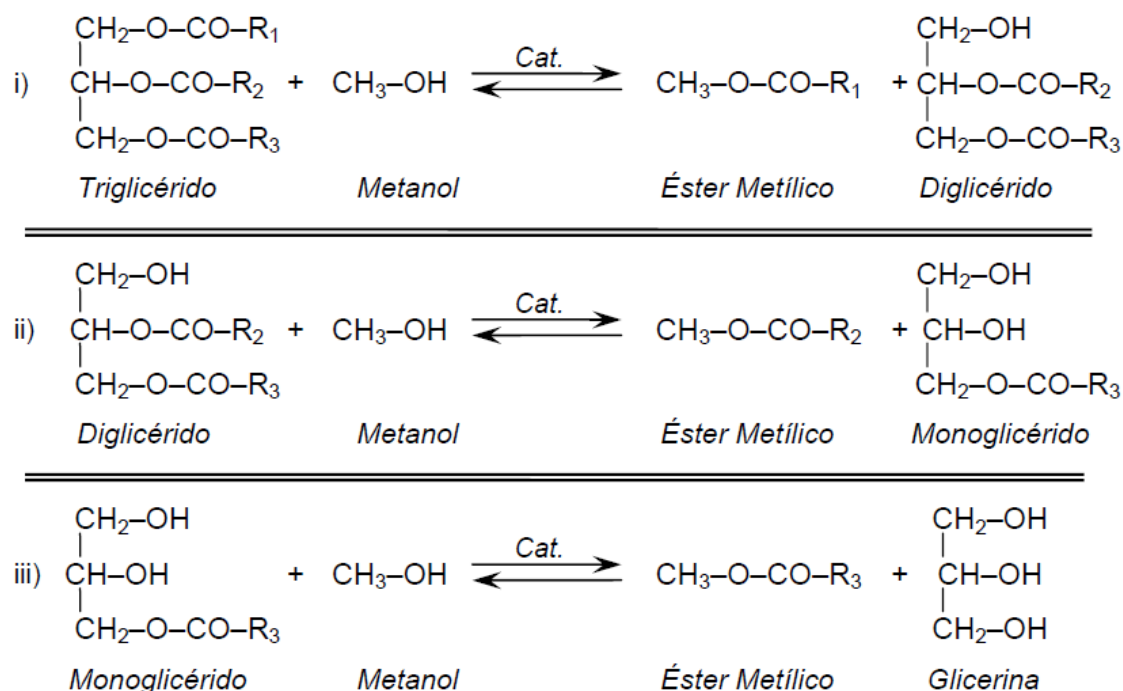
Las reacciones que permiten obtener el biodiésel (transesterificación y esterificación), sus mecanismos y las variables que más influencia tienen en las mismas se muestran a continuación.

- **Reacción de transesterificación**

Se basa en la reacción de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir los ésteres correspondientes (metílicos o etílicos) y la glicerina como subproducto, que puede ser utilizada en cosmética, alimentación, farmacia, etc[6].

La reacción de transesterificación se desarrolla en proporción molar de alcohol a triglicérido de 3 a 1 según su estequiometría, aunque en la práctica se lleva a cabo en exceso de alcohol (6:1) para desplazar la reacción hacia la formación del éster. Según la estequiometría de la reacción, por cada mol de triglicérido transesterificado se obtienen tres moles de ésteres metílicos y un mol de glicerina[2, 32, 90].

La reacción de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes ligeros consta de tres etapas consecutivas reversibles en las que el triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En la figura A-IV.1 se muestra la secuencia de etapas que tiene lugar en la transesterificación de aceite vegetal con metanol.



R_i: cadena carbonada del ácido graso

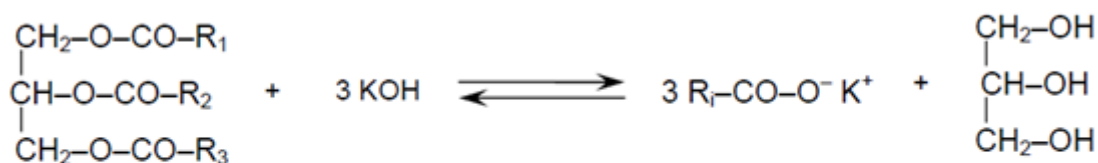
Figura A-IV.1- Representación esquemática de las etapas de la reacción de transesterificación[91]

En la reacción de transesterificación, se utiliza un catalizador para mejorar la velocidad de reacción y el rendimiento final, ya que sin él, no sería posible esta reacción. Los catalizadores pueden ser ácidos homogéneos, ácidos heterogéneos, bases o enzimas.

Si la reacción se lleva a cabo bajo un catalizador homogéneo básico, es más rápida que con un catalizador ácido y requiere condiciones de operación más moderadas. Debido a estas razones, y teniendo en cuenta que los catalizadores básicos son menos corrosivos que los ácidos, los procesos industriales, normalmente utilizan catalizadores básicos como el hidróxido de sodio o de potasio.

Sin embargo, los catalizadores básicos presentan el problema de la formación de jabones como consecuencia de la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite o por saponificación de los triglicéridos del aceite[92-94]. Los esquemas de ambas reacciones secundarias cuando se utiliza hidróxido potásico como catalizador se observan en la figura A-IV.2, donde R es la cadena carbonatada del ácido graso.

Saponificación de triglicéridos



Neutralización de ácidos grasos

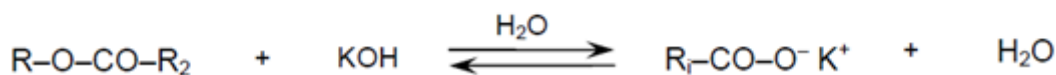


Figura A-IV.2- Reacciones de saponificación y neutralización, bajo catalizador básico

La formación de jabones consume parcialmente el catalizador, disminuye el rendimiento de la reacción y dificulta las etapas de separación y purificación. La neutralización de los ácidos grasos libres se puede evitar utilizando aceites de bajo índice de acidez. Sin embargo, en muchas ocasiones los aceites más rentables económicamente presentan cierto contenido en ácidos grasos (aceites o grasas usadas)[91, 92].

La reacción de saponificación puede evitarse parcialmente utilizando aceites y alcoholes esencialmente anhidros, ya que el agua favorece la formación de jabones por saponificación. Por este motivo, se debe eliminar el agua, mediante evaporación, en los aceites con altos contenidos en humedad antes de llevar a cabo la transesterificación[91, 92].

Las condiciones óptimas de transesterificación son: utilizar materias primas refinadas, una temperatura de 60°C, presencia de un catalizador en un 1% en peso en relación con el aceite, una relación molar alcohol:aceite de al menos 6:1 que asegura una cantidad doble de alcohol que el necesitado estequiométricamente y 3 horas de reacción. Así se consigue que la reacción sea completa[95].

Entre las variables que afectan a la reacción de transesterificación se detallan a continuación las más relevantes.

- Acidez y humedad

Los contenidos de ácidos grasos y humedad son los parámetros determinantes de la viabilidad del proceso de transesterificación del aceite vegetal. Para que se realice la reacción completa se necesita un valor de ácidos grasos libres (*Free Fatty Acid, FFA*) menor al 3%. Cuanto más mayor es la acidez del aceite, menor es la conversión. Además, como se ha comentado anteriormente, la presencia de humedad disminuye el rendimiento de la reacción, pues el agua reacciona con los catalizadores formando jabones.

- Tipo de catalizador

Como se ha dicho anteriormente, los catalizadores empleados para la transesterificación de los triglicéridos se pueden clasificar en alcalinos, ácidos, enzimáticos o catalizadores heterogéneos, siendo los básicos y en particular los hidróxidos los más utilizados.

Si el aceite tiene un alto grado de ácidos grasos y elevada humedad los catalizadores ácidos son los más adecuados. Estos ácidos suelen ser sulfúrico, fosfórico o ácido sulfónico orgánico. Sin embargo, en los procesos de metanólisis alcalina los principales catalizadores usados son el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH).

El proceso de transesterificación con catalizadores alcalinos tiene una conversión muy alta en un corto período de tiempo. Sin embargo, tiene algunos inconvenientes como: el catalizador debe ser separado del producto final, la recuperación de la glicerina puede resultar difícil, el agua alcalina resultante del proceso debe ser tratada y los ácidos grasos y el agua afectan a la reacción.

- Relación molar de alcohol/aceite y tipo de alcohol

Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del proceso es la relación molar del alcohol y los triglicéridos. La transesterificación es una reacción de equilibrio que necesita un exceso de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación de productos. Para una conversión máxima utilizando un catalizador alcalino se debe utilizar una relación molar de 6:1, y con un catalizador ácido la relación molar es de 30:1.

• **Reacción de esterificación**

A pesar de que el proceso que se utiliza para la producción de biodiésel es la transesterificación, la esterificación se viene aplicando combinándola con la transesterificación para aprovechar el subproducto de ácidos grasos y producir el biodiésel[6].

Esta reacción suele utilizarse como pretratamiento de la materia prima cuando el contenido en ácidos grasos libres es elevado, dejándola lista para incorporarla al proceso comentado anteriormente, la transesterificación.

De todos los procesos desarrollados, el más común es el calentamiento de una mezcla de alcohol, del catalizador correspondiente y de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico sirve en este caso, tanto de catalizador como de sustancia higroscópica que absorbe el agua formada en la reacción.

En la práctica, este procedimiento tiene varios inconvenientes. El alcohol puede sufrir reacciones de eliminación formando olefinas, esterificación con el propio ácido sulfúrico o de formación del éter, y el ácido orgánico puede sufrir descarboxilación. La reacción de esterificación aparece en la figura A-IV.3.

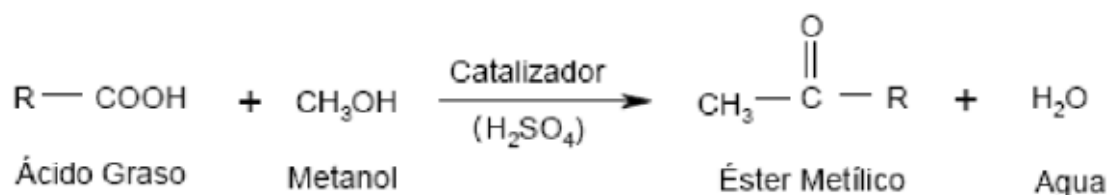


Figura A-IV.3- Reacción de esterificación

Los catalizadores que se utilizan en este tipo de reacción, al contrario que en el proceso de transesterificación, son ácidos o enzimáticos por lo que no es necesario recurrir a trabajar con temperaturas elevadas y tiempos de reacción largos.

IV.4 OBTENCIÓN DEL BIO-OIL

En este apartado se presenta el proceso de pirólisis, los factores que afectan a dicho proceso y los tipos de pirólisis que existen, prestando especial atención a la pirólisis rápida.

IV.4.1 MATERIAS PRIMAS

El lodo de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), constituye un residuo de origen biológico que debe ser tratado convenientemente para garantizar que las vías de evacuación del mismo minimizan los efectos nocivos sobre el medio ambiente. El II Plan Nacional de Lodos de Depuradora, II PNLD (2007-2015), expone las vías de gestión de lodos tal y como se muestran en la tabla A-IV.2.

Tabla A-IV.2- Objetivos cuantitativos (%) de la gestión del lodo EDAR para el año 2015

Vía de gestión	Porcentaje de lodos que se tiene que gestionar en 2015
Aplicación a suelos agrícolas	67%
Valorización en otros suelos u otros tipos de valorización	18%
Incineración	3%
Depósito en vertedero	12%
Correcta gestión ambiental de las cenizas	100%

La problemática asociada a estos residuos radica tanto en los compuestos potencialmente peligrosos que albergan (metales, nutrientes, compuestos orgánicos, agentes patógenos, etc.) como el incremento de su producción. Por ello es importante encontrar opciones de valorización de este residuo.

La valorización termoquímica de la biomasa engloba a todos aquellos procesos químicos por medio de los cuales se libera energía directamente de ella o se convierte dicha biomasa en combustible gaseoso, líquido o sólido. Así, el proceso de pirólisis entraría como una vía de gestión de este residuo dentro del 18% correspondiente a valorización.

Mediante este proceso, explicado en el apartado Proceso de pirólisis, se obtiene el líquido de pirólisis o bio-oil.

IV.4.2 PROCESO DE PIRÓLISIS

Los productos del proceso de pirólisis son tres: un gas, un sólido carbonoso o *char* y un producto líquido condensable que recibe el nombre de líquido de pirólisis. Ese líquido de pirólisis también es conocido como bio-oil y es la sustancia empleada como aditivo para el biodiésel. Aunque las propiedades de estos productos varían en función del material de partida y de las condiciones del proceso, estos se caracterizan por lo siguiente:

- El producto gaseoso está compuesto principalmente por gases no condensables, como hidrógeno, monóxido de carbono y diversos alcanos, alquenos y alquinos (H_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 o C_2H_6). Este gas puede ser utilizado como combustible para autoabastecer el proceso[25, 96].
- El producto sólido o *char* puede ser utilizado para la producción de carbón activo [62] y, debido a su poder calorífico medio o bajo usarse como combustible[25].
- El líquido de pirólisis está formado por agua y distintos compuestos orgánicos de muy diversa naturaleza. El producto líquido de la pirólisis puede ser utilizado directamente como combustible en calderas, motores y turbinas. Además, puede ser sometido a tratamientos secundarios para mejorar sus propiedades y así utilizarlo como combustible en aplicaciones de transporte. Por último, puede ser usado como materia prima para la obtención de productos químicos, tales como fertilizantes y resinas. Además, tiene la ventaja de que al ser líquido puede ser fácilmente almacenado y transportado, por lo que se puede utilizar en lugares alejados de la planta de producción[35].

En general, las etapas que tienen lugar durante el proceso de pirólisis son las que se citan a continuación[97].

- I. Transferencia de energía desde la fuente de calor para aumentar la temperatura del combustible.
- II. Iniciación de las reacciones primarias de pirólisis.

Se desprenden volátiles y se forma el producto sólido. Puede darse la condensación de algunos volátiles en las partes más frías del reactor que junto con las reacciones secundarias puede resultar en la formación de alquitranes.

- III. Las reacciones secundarias autocatalíticas

Estas reacciones compiten con las reacciones primarias citadas anteriormente.

IV. Otras reacciones pueden tener lugar (descomposición térmica, reformado, reacciones de *Water Gas Shift*, recombinación de radicales y deshidrataciones) en función del tiempo de residencia, la temperatura y el perfil de presiones.

IV.4.3 VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO DE PIRÓLISIS

A continuación se detallan los factores más influyentes en el proceso de pirólisis y que dan lugar a los diferentes tipos que existen[27].

- Temperatura

Es una de las variables más importantes en un proceso de pirólisis. Cuanto mayor es la temperatura mayor será el craqueo producido, por lo que se favorecerá la producción de productos volátiles (gaseosos) frente al resto de compuestos. Desde este punto de vista, pueden distinguirse tres zonas de temperatura de pirólisis en función del predominio de las distintas fracciones generadas:

- Procesos de baja temperatura ($< 550^{\circ}\text{C}$): principalmente se producen alquitranes y aceites.
- Procesos de temperatura media ($550\text{-}580^{\circ}\text{C}$): principalmente se produce metano e hidrocarburos superiores.
- Procesos de temperaturas elevadas ($> 800^{\circ}\text{C}$): principalmente se produce gas de bajo poder calorífico.

Además de la variación en los rendimientos alcanzados por las distintas fracciones generadas, la temperatura de degradación presenta una influencia significativa en la composición de dichas fracciones.

- Velocidad de calentamiento

Se pueden distinguir dos tipos de procesos en función de la velocidad de calefacción utilizada: pirólisis lenta y pirólisis flash. En una pirólisis lenta, la velocidad de calefacción es del orden de $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ o incluso de $^{\circ}\text{C}/\text{h}$. En este caso, la fracción sólida aumenta su rendimiento descendiendo el de gases y líquidos. En una pirólisis flash se emplean velocidades de calentamiento superiores a $200^{\circ}\text{C}/\text{s}$ y se favorece la formación de productos líquidos y gaseosos.

- Tiempo de residencia de los gases en el medio de reacción

Durante el proceso de degradación de la muestra, los compuestos resultantes de este craqueo deben atravesar el reactor para alcanzar la salida del mismo. En este trayecto hacia el exterior, los productos de descomposición son sometidos a una temperatura similar a la que fueron generados, por lo que el proceso de craqueo sobre estos compuestos podría continuar a lo largo del reactor, modificando la distribución de productos obtenidos en el primer paso de la descomposición de la muestra.

- Cantidad de muestra y tamaño de partícula

Afectan fundamentalmente a la transferencia de materia y a la transmisión de calor en el reactor, ya que las partículas grandes no se calientan tan rápidamente como las pequeñas. Cuanto menor es el tamaño de la partícula menor es la cantidad de fracción sólida obtenida, mientras que la producción de la fracción líquida y gaseosa aumenta[98].

- Tipo de reactor utilizado

Factores como el tiempo de residencia o el tipo de contacto entre la y el catalizador, tendrán mayor o menor influencia sobre los resultados obtenidos en función del diseño del reactor utilizado, por lo que la comparación entre diversos trabajos existentes en bibliografía, resulta complicado.

IV.4.4 TIPOS DE PIRÓLISIS

La distribución de productos de la reacción de pirólisis puede ser modificada incidiendo sobre las principales variables de la reacción mencionadas anteriormente. Los distintos tipos de pirólisis se recogen en la tabla siguiente (Tabla A-IV.3) junto con las condiciones empleadas y sus principales productos[27].

Tabla A-IV.3- Clasificación de los tipos de pirólisis

Proceso	Tiempo de residencia (sólido)	Temperatura [°C]	Velocidad de calentamiento	Producto principal
Carbonización	Horas o días	400	Muy baja	Carbón vegetal
Convencional	5-30 min	600	Baja	Bio-oil, <i>char</i>
Rápida	0,5-5 s	650	Muy alta	Bio-oil
Flash	< 1 s	< 650	Alta	Bio-oil, productos químicos
Hidropirólisis	< 10 s	< 500	Alta	Bio-oil
Metanopirólisis	< 10 s	> 700	Alta	Productos químicos
Ultra-pirólisis	< 0,5 s	1.000	Muy alta	Productos químicos, gas
Pirólisis a vacío	2-30 s	400	Media	Bio-oil

La pirólisis rápida es el proceso empleado para obtener el bio-oil empleado en el presente proyecto puesto que es el mejor tratamiento para optimizar el rendimiento a líquido, ya que lo que interesa es maximizar la obtención de líquido frente a la obtención de otros productos como gases condensables y residuo sólido.

Además, se han realizado estudios sobre la pirólisis de lodos de aguas residuales para la producción de bio-oil utilizando catalizador y sin utilizarlo. En el presente proyecto se han empleado ambos tipos de bio-oil como aditivo para el biodiésel. A continuación se

describirán las principales condiciones operativas de la pirólisis catalítica y de la no catalítica[34].

- Pirólisis no catalítica

Puesto que el producto de interés es el líquido de pirólisis, la mayoría de los trabajos de investigación [99-104] se han realizado utilizando reactores de lecho fluidizado con el fin de lograr las características esenciales de un proceso de pirólisis rápida.

En general, el sistema de lecho fluidizado utilizado por todos ellos es similar. Los sistemas son plantas experimentales equipadas con un reactor de lecho fluidizado operando a presión atmosférica. El nitrógeno se usa como gas de fluidización, aunque a veces pueden usarse los gases no condensables de la propia pirólisis mediante una recirculación. El gas producto sale del reactor y pasa a través de un ciclón donde las partículas sólidas más finas se recogen. Este gas se pasa por un tren condensador donde se recoge el líquido de pirólisis y los gases no condensables se analizan por cromatografía de gases (CG).

A continuación, en la figura A-IV.4, se muestra un diagrama típico de los sistemas de lecho fluidizado empleados para la pirólisis de lodos EDAR[34].

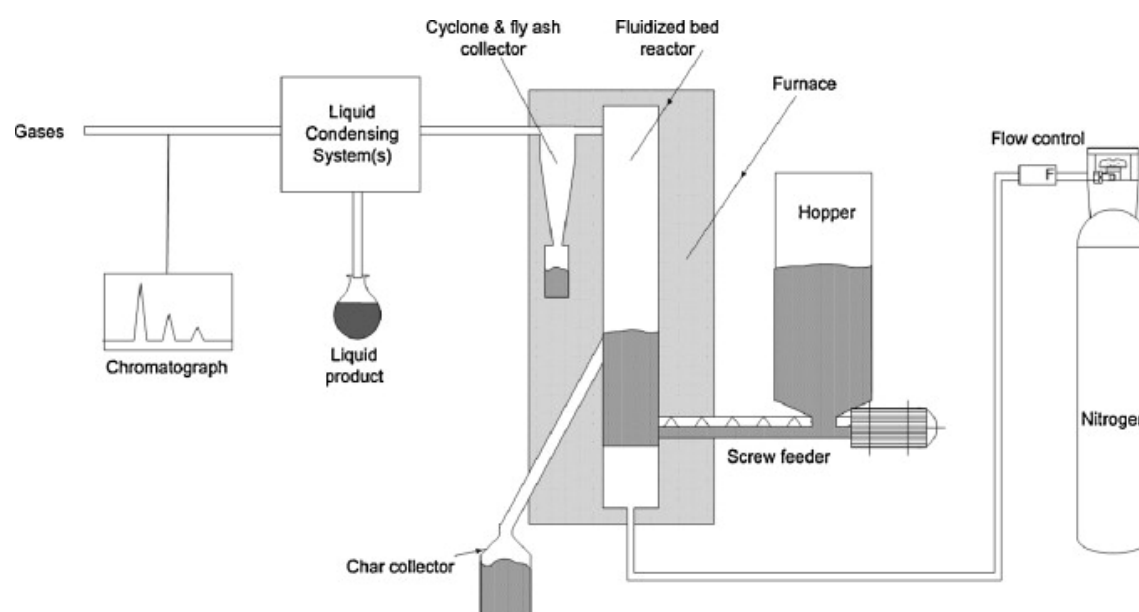


Figura A-IV.4- Esquema típico del sistema de lecho fluidizado empleado en experimentos de pirólisis de lodos EDAR

- Pirólisis catalítica

La investigación en pirólisis catalítica de lodos de depuradora es muy limitada, y en gran parte está basada en el trabajo previo con materiales lignocelulósicos y con lípidos como materia prima, dada la similitud de la composición de estos materiales con los lodos de depuradora[105, 106].

Los catalizadores utilizados en las investigaciones son zeolitas (biomasa lignocelulósica) y alúmina (lípidos y triglicéridos). Todos ellos se centran en la reducción del contenido de oxígeno de los líquidos para mejorar la relación hidrógeno/carbono y, en consecuencia, propiedades tales como el poder calorífico o la estabilidad.

En cuanto a la pirólisis catalítica de lodos de depuradora, todavía hay pocos estudios sobre el efecto del uso de un catalizador en el proceso[101, 107-110]. Muchos de estos estudios apuntan a reducir el contenido de oxígeno del producto líquido con el fin de mejorar sus propiedades, tales como poder calorífico o viscosidad.

ANEXO V: MATERIALES Y MÉTODOS

La planta experimental con la que se ha trabajado está situada en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

V.1. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

Para los experimentos realizados en este proyecto se ha utilizado biodiésel producido en el laboratorio mediante una reacción de transesterificación. Como materia prima se ha utilizado aceite de girasol refinado de uso alimentario de la marca comercial *Carrefour*.

- **Reactivos**

Los reactivos empleados en esta etapa son los siguientes:

- Metanol de pureza 99%, suministrado por PANREAC.
- Hidróxido de potasio en pellets de pureza 98%, suministrado por PANREAC.
- Ácido sulfúrico de pureza 98%, suministrado por PANREAC.
- Sulfato de magnesio anhidro de pureza 98%, suministrado por PANREAC.

- **Instalación experimental**

La instalación experimental donde tiene lugar la reacción se muestra en la figura A-V.1. Está constituida por los siguientes equipos:

- Baño térmico de circulación P-Selecta Frigiterm-10.
- Manta calefactora para matraz con regulación electrónica P-Selecta "Fibroman-N".
- Reactor de vidrio de 1.000 mL de capacidad.
- Termómetro digital de contacto electrónico P-Selecta Sensoterm II.
- Agitador Heidolph RZR 1.
- Condensador de vidrio.
- Cierre de agitación para vacío ANORSA A130-1.



Figura A-V. 1- Instalación para la producción de biodiésel

La cubierta del reactor tiene cinco aperturas, dos de ellas sin utilizar y cerradas con tapones, donde van colocados los siguientes dispositivos.

- Termómetro de contacto electrónico para líquidos, que controla la temperatura del contenido del reactor, poniendo en marcha las resistencias de la manta cuando la temperatura es menor que la temperatura de trabajo seleccionada. El controlador apagará las resistencias cuando la temperatura se encuentre por encima de la temperatura de trabajo.
- Agitador. El agitador se encuentra en funcionamiento durante toda la reacción, consiguiendo unas buenas condiciones de mezcla favoreciendo el contacto entre las distintas fases. Con la agitación se consigue que la temperatura en el reactor sea homogénea, minimizando la existencia de puntos calientes y posibles zonas muertas.
- Condensador refrigerado por agua a 2°C procedente de un baño isoterma. Este equipo evita el escape de los vapores de metanol, ya que se trabaja a temperaturas muy próximas a la de ebullición de dicho compuesto. Además mantiene la presión en el interior del reactor igual a la atmosférica, ya que está abierto en su extremo superior.

• Procedimiento experimental

Para producir biodiésel mediante la reacción de transesterificación, se introducen 500 gramos de aceite en el reactor. Después se coloca el reactor en la instalación

experimental (figura 3.1) y se realiza el montaje, incorporando todos los elementos que están conectados al reactor: agitador, termómetro y condensador. A continuación, se enciende la manta calefactora, el termómetro-controlador y la agitación para calentar homogéneamente el aceite hasta 60°C.

Mientras el aceite alcanza la temperatura deseada, se pesan 110 gramos de metanol y 5 gramos de hidróxido de potasio en un vaso de precipitados de 250 ml. Así se consiguen las condiciones óptimas para que se dé la reacción, que son una relación molar aceite:metanol de 1:6 con un 1% en peso de catalizador referido al aceite.

Cuando se alcanzan los 60°C en el reactor, se añade la mezcla poco a poco por una de las aberturas del reactor, con ayuda de un embudo de cristal. Hay que tener cuidado de que el aceite no se encuentre a una temperatura más alta porque esto podría ocasionar que el alcohol se evaporara conforme se va añadiendo, pudiendo salir por el mismo orificio y produciendo pérdidas de reactivo. Esto es así porque se trabaja a una temperatura muy cercana al punto de ebullición del metanol.

Se deja transcurrir la reacción durante 3 horas a 60°C con lo que se asegura una conversión prácticamente completa. Una vez finalizada la reacción, se separan las dos fases obtenidas por decantación. La fase más pesada, la glicerina, se recupera por la parte inferior del decantador, mientras que el biodiésel se extrae por la parte superior del mismo para llevarlo al rotavapor, donde se elimina el alcohol que contiene debido al exceso con el que se trabaja, como se ya se ha comentado.

El rotavapor opera a vacío, alrededor de -1 bar (presión máxima que permite alcanzar el aparato) y con temperaturas que se van aumentando progresivamente desde los 40°C hasta los 60°C. La figura A-V.2 muestra el rotavapor utilizado en el laboratorio.

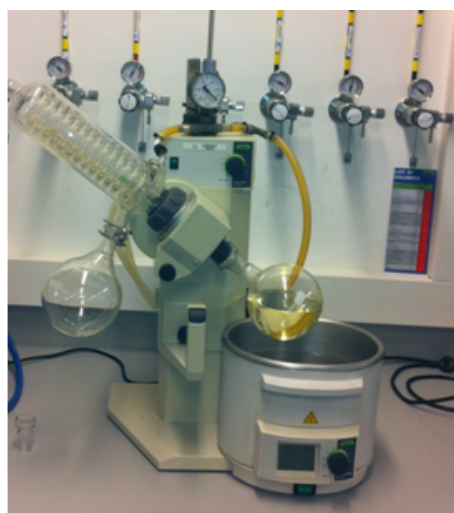


Figura A-V.2- Rotavapor

A continuación, se lava el biodiésel en un decantador con agua caliente a unos 50°C, acidulada con ácido sulfúrico concentrado. Se realizan los lavados necesarios hasta que el agua de lavado sea incolora, consiguiendo eliminar las sustancias más polares como

los jabones y parte del catalizador, ya que la mayoría se encuentra en la fase de la glicerina.

Por último, se elimina del biodiésel la máxima cantidad de agua posible en el rotavapor, trabajando a vacío y con temperaturas que se aumentan poco a poco desde los 40°C hasta los 70°C. Para terminar el secado del biodiésel se añade sulfato de magnesio anhidro (desecante) con una espátula. Finalmente, se filtra el biodiésel en un embudo Büchner con papel de filtro y a vacío. De esta manera, el biodiésel obtenido está seco y listo para analizar sus propiedades. En la figura A-V.3 se muestra el Büchner empleado en el laboratorio.



Figura A-V.3- Eliminación de las trazas de agua con el embudo Büchner

En este proyecto se ha almacenado todo el biodiésel producido para la realización de todos los experimentos a -25,2°C con el fin de evitar su degradación hasta el momento de realizar las mezclas.

V.2 OBTENCIÓN DE LAS MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL

En el proyecto se han obtenido diferentes muestras de biodiésel con distintos porcentajes de: bio-oil de lodos EDAR catalítico, bio-oil de lodos EDAR no catalítico y aditivo sintético. El proceso realizado para la obtención de esas muestras, igual para todas las sustancias añadidas, se describe a continuación.

V.2.1 MEZCLAS EN FRÍO

- **Instalación experimental**

La instalación experimental donde tiene lugar la reacción se muestra en la figura A-V.4. Está constituida por los siguientes equipos:

- Dedo frío.
- Termómetro digital de contacto electrónico.

- Matraz redondeado de 500 mL ó tubo de la centrifuga.
- Placa con agitación magnética.
- Agitador magnético.
- Baño de agua con etilenglicol.

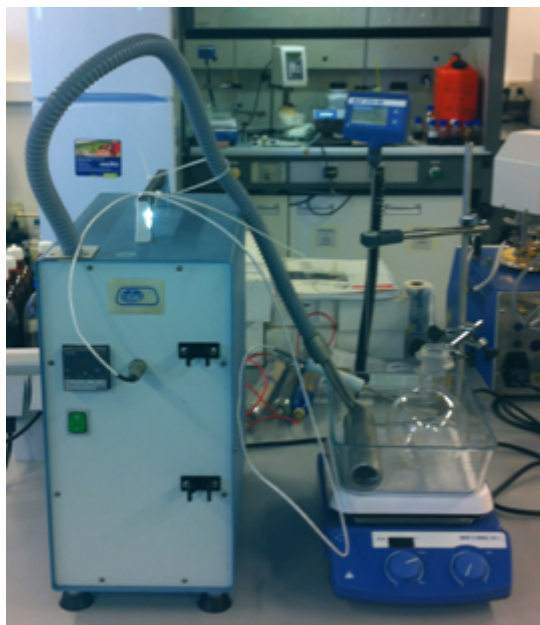


Figura A-V.4- Instalación para la realización de las mezclas en frío

• Procedimiento experimental

En primer lugar se descongela el biodiésel a una temperatura constante a 40°C. A continuación se pesa el matraz redondeado o el tubo de la centrifuga, en función del volumen de mezcla a realizar, donde se realizará la mezcla.

Después se le añade una determinada cantidad de biodiésel fijada de antemano (110 ml para el matraz y 15 ml para el tubo). A continuación, se introduce el recipiente junto con un agitador magnético en el baño y se espera a que el biodiésel alcance la temperatura deseada para la realización de la mezcla.

Una vez alcanzada dicha temperatura se pesa en el mismo recipiente la cantidad de bio-oil necesaria y se vuelve a introducir en el baño con agitación constante durante el tiempo de mezclado que le corresponde a esa muestra.

A continuación se vierte el contenido del matraz en tubos de centrifuga y se centrifugan a 4.500 rpm durante 30 minutos para llevar a cabo la separación de fases por centrifugación y obtener dos fases: una rica en bio-oil y otra rica en biodiésel. En esta última, se habrán disuelto los complejos del bio-oil que son realmente solubles en él. Los vasos de la centrifuga también habrán sido pesados antes de añadir la mezcla.

Al finalizar el proceso de centrifugado, se separan cuidadosamente las dos fases obtenidas y se guarda la fase rica en biodiésel para su posterior estudio.

Por diferencia de pesada de los recipientes utilizados (matraz y tubos de centrifuga) puede determinarse aproximadamente la cantidad de bio-oil disuelta en el biodiésel. En el caso del aditivo sintético, no fue necesario calcular la cantidad disuelta porque era completamente soluble en el biodiésel.

V.2.2 MEZCLAS EN CALIENTE

- **Instalación experimental**

La instalación experimental donde tiene lugar la reacción se muestra en la figura A-V.5. Está constituida por los siguientes equipos:

- Placa calefactora con agitación magnética.
- Termómetro digital de contacto electrónico.
- Matraz redondeado de 500 mL ó tubo de la centrifuga.
- Agitador magnético.
- Baño de aceite de parafina.

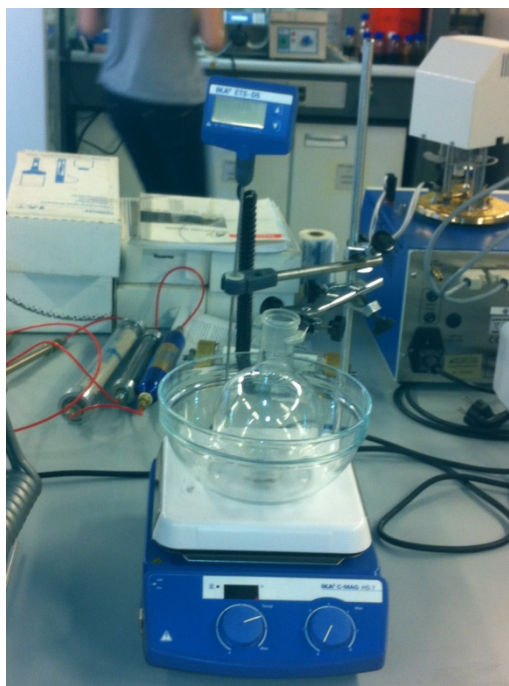


Figura A-V.5- Instalación para la realización de las mezclas en caliente

- **Procedimiento experimental**

El procedimiento experimental es el mismo que en el caso de las mezclas a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.

V.3 MÉTODOS DE ANÁLISIS

Entre los parámetros de calidad que se recogen en la norma EN 14214 para el biodiésel se encuentran propiedades relacionadas con la estabilidad a la oxidación y con el comportamiento a bajas temperaturas. Estas propiedades suelen suponer un problema para los productores, que se ven obligados a añadir aditivos para mejorar la calidad de su producto.

En este proyecto se ha estudiado la evolución de la estabilidad a la oxidación (entre otras propiedades) del biodiésel puro con el tiempo. También se ha estudiado la estabilidad a la oxidación de mezclas de biodiésel con bio-oil, además de medir otras propiedades como el Punto de Obstrucción de Filtros en Frío (POFF) y la viscosidad.

También se han caracterizado ambos líquidos de pirólisis, a los que se les ha medido el contenido en agua, el poder calorífico. También se les ha realizado un análisis mediante cromatografía de masas.

V.3.1 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES

- **Estabilidad a la oxidación**

El aparato con el que se han realizado las medidas de la estabilidad a la oxidación recibe el nombre de PetroOXY, el cual realiza un test de oxidación rápida para combustibles líquidos. Se encuentra normalizado según las especificaciones de la norma estadounidense ASTM D2274.

El equipo proporciona como resultado un tiempo, que es el que transcurre desde que comienza el test hasta que se produce una disminución de la presión en el interior del recipiente del 10%. Esta disminución de la presión se debe al consumo de oxígeno por la muestra.

Para comenzar el análisis se debe seleccionar el programa *BIODIÉSEL* en el equipo, se elige este método porque se ajusta a las condiciones de test rápido de oxidación para biodiésel. Después se introducen 5 ml de muestra en la cubeta de latón, se coloca una arandela de goma y se cierra con el tapón roscado, todo ello asegura un sellado perfecto para que no haya pérdidas de presión durante el ensayo.

El aparato presuriza la muestra con oxígeno hasta los 700 kPa, la calienta hasta 140°C y comienza en ensayo. En la pantalla del equipo, se muestra gráficamente la variación de la presión a lo largo del tiempo de análisis. En ella se observa un primer tramo ascendente que se corresponde con la presurización de la muestra y, según se va consumiendo el oxígeno suministrado se observa cómo la variación de presión va disminuyendo. Cuando la presión desciende un 10% del valor inicial, el test se da por finalizado y se obtiene como resultado la estabilidad a la oxidación de la muestra en minutos.

Antes de limpiar el equipo con etanol de limpieza, hay que esperar a que se despresurice y a que la temperatura descienda hasta los 26°C aproximadamente. A continuación, en la figura A-V.6 se muestra una imagen del equipo.



Figura A-V.6- PetroOXY

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

El aparato empleado para determinar el punto de obstrucción de filtros en frío es un equipo automático FPP 5GS (modelo V22101) que cumple con las especificaciones de la norma estadounidense EN 116.

El equipo muestra como resultado la temperatura a la cual se ha formado una cantidad de cristales en el biodiésel suficiente para impedir que pase a través de un filtro.

Para realizar el ensayo, primero hay que seleccionar el programa con el que se quiere trabajar, que en este caso es el *Programa 3*, según indica la norma UNE 51106:1980. Después se añade la muestra en el recipiente de vidrio hasta llegar a la marca, que equivale a unos 45 ml.

Se ensamblan todas las partes correctamente: el tapón con el tubo de plástico flexible en la pipeta de succión y la sonda que mide la temperatura en el agujero de la tapa; se inicia el test. Este equipo se basa en enfriar la muestra y aspirarla mediante vacío a través de un filtro normalizado de malla metálica. En el momento en el que la cantidad de cristales formados provoca que el tiempo para llenar la pipeta sea superior a 60 segundos finaliza la medida. Se toma como valor del POFF la temperatura a la que se había realizado el filtrado anterior. Una vez finalizado, el equipo muestra el resultado en la pantalla. El equipo se muestra en la figura A-V.7.

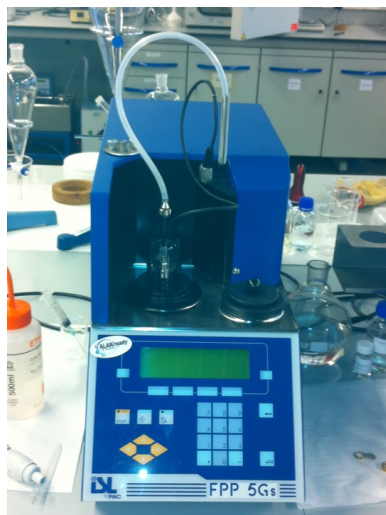


Figura A-V.7- Equipo para la medida del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)

- **Punto de inflamación (*Flash Point*)**

El aparato empleado para determinar el punto de inflamación es un equipo automático PMA 4 que cumple con las especificaciones del estándar ASTM D93 o UNE-EN ISO 2719 de medida de *Flash Point* en vaso cerrado.

El equipo muestra como resultado la temperatura a la que el combustible forma una mezcla inflamable con el aire.

En primer lugar se selecciona el programa A93-A-LoVisc según indica la norma ISO 2719:2003 y se llena el vaso de latón hasta la marca, que son unos 20 ml de muestra. Después se coloca el vaso en el interior del aparato y se cierra con la tapa, por donde se introduce la sonda termómetro que mide constantemente la temperatura en el interior del vaso. Posteriormente se desliza la parte superior del equipo para cerrar el circuito y empieza el ensayo. El equipo se muestra en la figura A-V.8.

El equipo va calentando la muestra con un gradiente de temperatura de 5,5°C/min con una velocidad de agitación de 120 rpm. Mientras la mezcla alcanza 20°C por debajo del *Flash Point* preseleccionado se introduce el electrodo cada 5°C y se realiza el test. Cuando alcanza dicha temperatura, el electrodo se introduce cada 2°C. Cada vez que el electrodo es introducido genera una chispa que puede inflamar la mezcla de gases generada, en el momento que dicha inflamación ocurre el test finaliza.



Figura A-V.8- Equipo para la medida del punto de inflamación (Flash Point)

- **Viscosidad cinemática a 40°C**

El instrumento empleado para determinar la viscosidad es un viscosímetro de vidrio que cumple con las especificaciones del estándar UNE-EN ISO 3104 de medida de viscosidad a 40°C.

Para calcular la viscosidad cinemática hay que multiplicar el tiempo obtenido en la medida por la constante facilitada por el fabricante.

En primer lugar se introduce por succión la muestra hasta la segunda marca dibujada en el viscosímetro. A continuación, se tapa con un tapón el orificio del tubo para evitar que el líquido fluya y se sumerge el viscosímetro en el baño de agua que se encuentra a 40°C. Hay que esperar 10 minutos aproximadamente hasta que la muestra alcanza la temperatura del baño.

Transcurrido ese tiempo, se quita el tapón y el líquido empieza a fluir. Cuando éste llegue a la primera marca del viscosímetro se pone en marcha el cronómetro y se sigue con atención la evolución del líquido para detener el cronómetro cuando el líquido llegue a la segunda marca, obteniendo como resultado un tiempo.

Una vez realizada la medida se vacía el viscosímetro y se limpia con etanol de limpieza y acetona. Finalmente se seca con una corriente de aire comprimido que pasa a través del instrumento hasta eliminar totalmente la humedad.

- **Contenido en agua**

La determinación del contenido en agua se ha llevado a cabo mediante un valorador Karl-Fischer V20/V30. El equipo proporciona directamente el porcentaje de agua que contiene la muestra.

El procedimiento Karl-Fischer es un método de valoración para determinar cuantitativamente el contenido en agua en líquidos y sólidos. Para llevar a cabo dicha valoración se dosifica un reactivo yodado en la muestra hasta que se consume el agua en su totalidad y se puede detectar yodo libre en la disolución reactiva.

Para la determinación del punto final de la valoración se aplica la indicación bivoltamétrica, es decir, el potencial desciende en el electrodo con clavija doble de platino polarizado por debajo de valor determinado. A continuación (figura A-V.9) se muestra una imagen del equipo.



Figura A-V.9- Valorador Karl-Fischer para la determinación de la cantidad de agua

- **Poder calorífico**

La determinación del poder calorífico se ha realizado empleando el Sistema Calorimétrico IKA C 2000.

En él tienen lugar combustiones bajo unas condiciones definidas. Para ello se carga el recipiente de descomposición con una muestra de peso conocido de combustible, se quema la muestra y se mide el aumento de temperatura del sistema calorimétrico. El poder calorífico de la muestra se calcula a partir de: el peso de la muestra de combustible, la capacidad térmica del sistema calorimétrico y el aumento de temperatura del agua en el calderín interior de la célula de medición. Para la optimización del proceso, se llena el recipiente de descomposición con oxígeno puro (99,95%) a una presión de 30 bar. El resultado obtenido se expresa en J/g.

El equipo se muestra en la figura A-V.10.

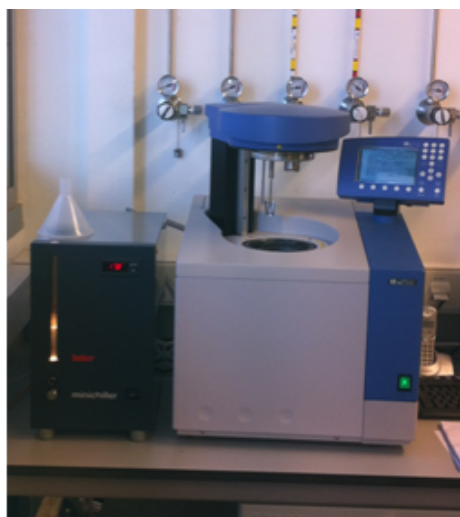


Figura A-V.10- Sistema calorimétrico

- **Cromatografía**

La cromatografía es una técnica analítica que se utiliza para la separación de los distintos componentes de una muestra, antes de su posterior identificación por medio de métodos instrumentales. Existen diferentes tipos de cromatografía, siendo la cromatografía de gases la utilizada en este proyecto. Su aplicación es especialmente relevante en muestras con componentes orgánicos complejos, y en general, en muestras que contengan especies volátiles o que puedan ser volatilizadas.

- **CG-FID**

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases, marca Agilent y modelo 6890A, para realizar un análisis cuantitativo del biodiésel empleado en este proyecto. Dicho cromatógrafo dispone de un detector de ionización de llama (FID) y como gas portador se ha utilizado helio. La columna capilar empleada es HP-5 (5% metilsiloxano) con una longitud de 30 m, un diámetro interno de 32 mm y 0,25 μm de espesor.

A continuación, en la tabla A-V.1 se muestran los principales parámetros del método.

Tabla A-V.1- Parámetros del cromatógrafo CG-FID

Parámetro	Valor	Rampa de temperatura		
		Incremento [°C/min]	Temperatura Final [°C]	Tiempo de permanencia [min]
T ^a inyector	250	-	170	3
Split ratio	35/1	3	203	14
Flujo constante	1ml/min	1,5	214	21,33
		5	230	

Para la preparación de las muestras antes de inyectarlas se pesan 0,05 gramos de muestra en la balanza de precisión en un vial con tapón de rosca (10 ml) y se añaden 5 ml de metanol. Se cierra el vial y se agita para la muestra quede homogénea.

El CG-FID cuenta con un software que contiene los distintos métodos, permitiendo variar las condiciones de los mismos (tiempo de elución, rampas de temperatura, temperatura del inyector, etc). Antes de realizar el análisis cromatográfico se carga el método de trabajo para que el inyector alcance la temperatura adecuada.

Cuando está listo se limpia la jeringa con metanol para eliminar los posibles restos del análisis cromatográfico anterior. Después se toma el vial con la muestra a analizar y se homogeneiza la jeringa con dicha muestra. Cuando está bien homogeneizada se toma 1 μ L de muestra evitando la formación de burbujas de aire y se pincha en el equipo. El método empleado tiene una duración de 40,53 minutos.

Una vez que la muestra es inyectada en el equipo es arrastrada por el gas portador a la columna donde los compuestos que forman parte de la muestra se separan como consecuencia de las interacciones con la columna al atravesarla.

Al finalizar se obtiene el cromatograma donde se pueden observar los picos correspondientes a los compuestos que contiene la muestra. A continuación se muestra una foto del equipo.



Figura A-V.11- CG-FID

○ **CG-MS**

Se ha utilizado un cromatógrafo de gases, marca Agilent y modelo 7890A, para realizar un análisis cuantitativo del bio-oil y de las mezclas biodiésel/bio-oil preparadas en este proyecto. En la tabla A-V.2 se muestran los principales parámetros del método.

Tabla A-V.2- Parámetros del cromatógrafo CG-MS

Parámetro	Valor	Rampa de temperatura		
		Incremento [°C/min]	Temperatura Final [°C]	Tiempo de permanencia [min]
Tª inyector Splitless	250	-	100	3
	-	3	181	-
		2	203	-
		7	230	15
		10	280	15
		20	310	1

Para la preparación de las muestras antes de inyectarlas se pesan 0,05 gramos de muestra en la balanza de precisión en un vial con tapón de rosca (10 ml) y se añaden 5 mL de metanol para el biodiésel y las mezclas biodiésel/bio-oil, y diclorometano para los dos tipos de bio-oil. Se cierra el vial y se agita para la muestra quede homogénea. Después, se trasvasa parte del contenido del vial a otro de 1 ml con tapón de roscado.

El CG-MS cuenta con un software que contiene los distintos métodos en función de la muestra que se va a inyectar. Antes de realizar el análisis cromatográfico se carga el método de trabajo para que el inyector alcance la temperatura adecuada. En este caso, la inyección es automática y se puede programar la secuencia de muestras. En la figura A-V.12 se muestra una foto del equipo.



Figura A-V.12- CG-MS

V.4 MEZCLAS BIODIÉSEL/BIO-OIL

V.4.1 FACTORES DE ESTUDIO

Tras realizar una revisión bibliográfica[86, 87, 111, 112], se ha encontrado que pueden influir, además del tipo de biodiésel y tipo de bio-oil, con mayor o menor importancia cuatro variables: porcentaje de bio-oil añadido (concentración), tiempo de mezcla, temperatura y agitación durante el proceso de mezclado.

Tras una serie de experimentos previos se decidió fijar el tipo y la velocidad de la agitación. Además, sólo se utilizará biodiésel de girasol, por lo tanto, el número de variables a estudiar son 3 cuantitativas.

V.4.2 INTERVALO DE ESTUDIO

- **Concentración de bio-oil**

El porcentaje de bio-oil añadido para que pueda ser considerado como un aditivo no debe superar según la norma EN 14214 el 3,5% en peso. En la revisión bibliográfica realizada, se ha observado que se estudian rangos desde las 1.000 a las 10.000 ppm (0,1-1% en peso) con diferentes aditivos como: terc-butilhidroquinona (TBHQ)[18, 19], butilhidroxitolueno (BHT)[15, 19, 20], butilhidroxianisol (BHA)[15, 19-21], *propyl gallate* (PrG)[15, 19-21], α -Tocopherol[15, 19] o *pyrogallol*(PA) [20, 21]. Teniendo en cuenta lo anterior, se ha decidido variar el porcentaje en peso a añadir entre el 0,1% y el 3,5%.

- **Temperatura y tiempo**

En lo que respecta al tiempo y a la temperatura a la que se realizará la mezcla se partió del trabajo desarrollado por García-Pérez & cols [111], en su artículo se calienta la mezcla durante 30 minutos a 60°C. También se tuvo en cuenta un trabajo anterior desarrollado en el grupo[5], donde las condiciones del proceso de mezcla eran de 10 minutos a 40°C.

Teniendo en cuenta lo anterior, junto con el hecho de que no se ha encontrado ningún estudio donde se compruebe el efecto de la temperatura en el proceso de mezclado se ha decidido variar la temperatura de mezcla entre 5°C y 60°C. Se ha tomado como límite inferior 5°C asumiendo que en épocas frías es muy factible que en el tanque de almacenamiento del biodiésel producido en plantas comerciales, donde se añaden los aditivos, se alcancen temperaturas bajas.

En lo que respecta al tiempo de mezcla, se ha decidido variarlo en un intervalo en torno a los 30 minutos teniendo en cuenta la referencia anterior. Por ese motivo el tiempo se ha considerado entre 5 y 60 minutos.

- **Velocidad de agitación**

No se dispone de datos bibliográficos sobre efectos de las velocidades de agitación empleadas, por ello, se han realizado unos experimentos previos diferentes formas de agitación para ver cuál es la más adecuada para el proceso de mezcla. Los tipos de agitación son los siguientes: varilla metálica, agitación manual, varilla de teflón y agitador magnético.

- **Tipo de bio-oil**

Para la realización de la mayor parte de las muestras se ha empleado la fase orgánica del bio-oil obtenido en la pirólisis catalítica de lodos EDAR, el cual no es completamente miscible ya que se deposita en el recipiente donde se realiza la mezcla y en los vasos de la centrífuga.

También se ha empleado la fase viscosa de la fracción orgánica del líquido obtenido en el proceso no catalítico, el cual es más inmiscible que el anterior.

V.4.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Este trabajo se ha planificado según un diseño de mezclas debido a que la variable principal de estudio es la concentración del bio-oil. Como no se conoce *a priori* cómo pueden influir el resto de variables ya que no se han encontrado resultados en bibliografía, se ha planteado un diseño de *screening*, que permite comprobar qué variables de las indicadas anteriormente son las que realmente influyen en el proceso de mezcla.

Se ha realizado un diseño factorial completo de 2 niveles, 3 factores (concentración añadida, tiempo y temperatura) y 4 puntos centrales con un solo tipo de biodiésel (girasol) y bio-oil (pirólisis catalítica), esto supone 12 experimentos.

Una vez analizados los resultados obtenidos con el programa *Expert Design* (versión 7.0.0) se tuvo que ampliar el diseño con más puntos para corregir la curvatura obtenida, ya que era significativa y no se ajustaba correctamente al comportamiento obtenido.

Concretamente se añadieron 6 puntos centrados en las caras (cúbicos) y dos puntos centrales, por lo que finalmente se han realizado 8 ensayos adicionales. Al añadir estos puntos, se pueden utilizar modelos cuadráticos que representan mejor el comportamiento de las propiedades estudiadas. Se han elegido los puntos centrados en las caras porque así las mezclas obtenidas no sobrepasan la cantidad de aditivos máxima reflejada en la norma EN 14214.

V.5 CARACTERIZACIÓN DEL BIODIÉSEL

Se ha realizado la determinación cualitativa de los distintos compuestos del biodiésel mediante un análisis cromatográfico (GC-FID). La identificación de los ésteres se ha realizado gracias a un patrón de FAMES (*Fatty Acid Methyl Ester*). A continuación se muestra el cromatograma del biodiésel del patrón de FAMES empleado en este proyecto (figura A-V.13) y el listado de los ésteres metílicos que forman parte de él (tabla A-V.3). Los ésteres sombreados en la tabla A-V.3 son los que forman parte del biodiésel de girasol.

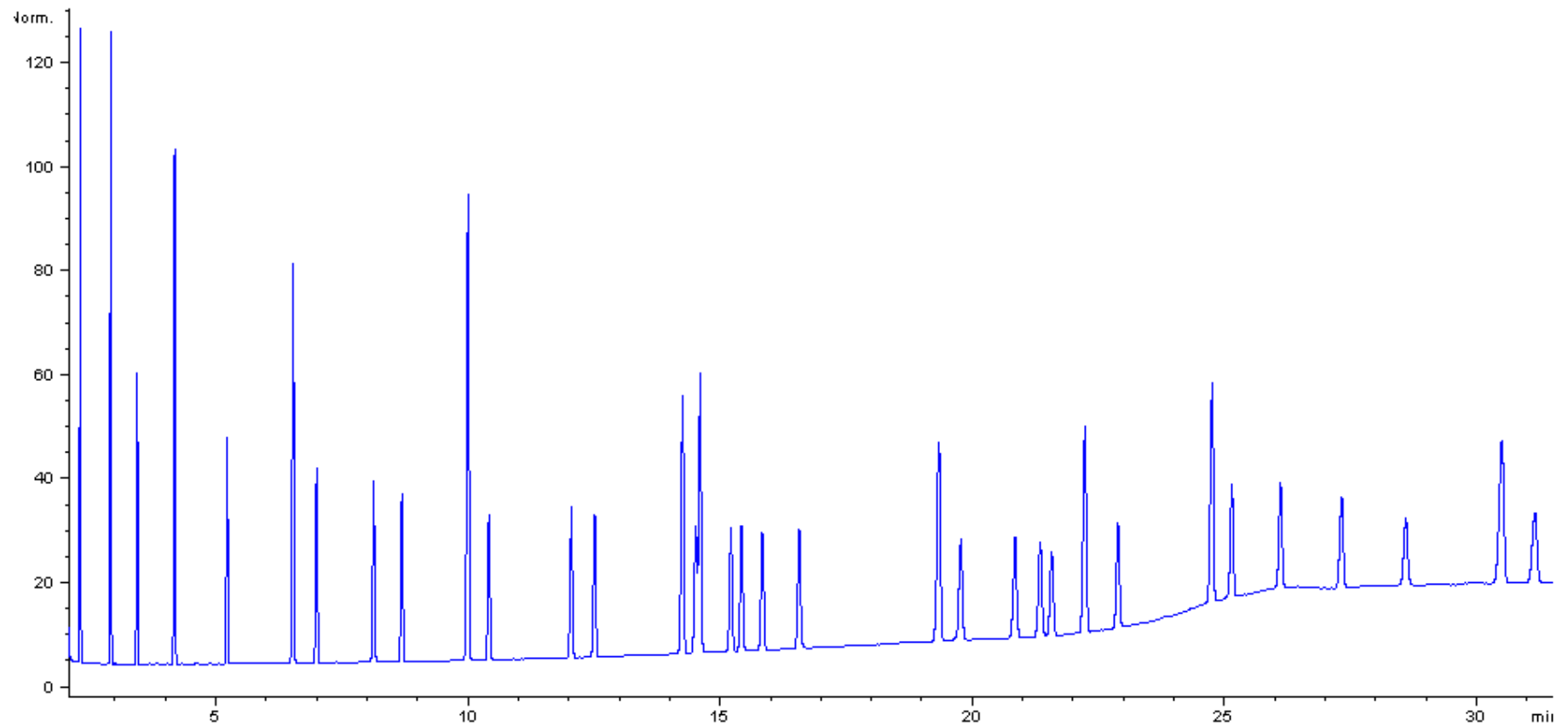


Figura A-V.13- Cromatograma de los ésteres metílicos que componen el biodiésel

Tabla A-V.3- Listado de los principales ésteres metílicos y tiempos de retención

CXX:Y	Nombre FAME	T retención [min]
C4:0	Éster metílico del ácido butírico	2,108
C6:1	Éster metílico del ácido caproico	2,333
C8:0	Éster metílico del ácido caprílico	2,937
C10:0	Éster metílico del ácido cáprico	3,462
C11:0	Éster metílico del ácido undecanoico	4,205
C12:0	Éster metílico del ácido laúrico	5,212
C13:0	Éster metílico del ácido tridecanoico	6,522
C14:0	Éster metílico del ácido mirístico	6,988
C14:1	Éster metílico del ácido miristoleico	8,116
C15:0	Éster metílico del ácido pentadecanoico	8,678
C15:1	Éster metílico del ácido cis-10-pentadecanoico	9,990
C16:0	Éster metílico del ácido palmítico	10,404
C16:1	Éster metílico del ácido palmitoleico	12,037
C17:0	Éster metílico del ácido heptadecanoico	12,498
C17:1	Éster metílico del ácido cis-10-heptadecanoico	14,240
C18:0	Éster metílico del ácido esteárico	14,505
C18:1n9c	Éster metílico del ácido oleico	14,592
C18:1n9t	Éster metílico del ácido elídico	15,204
C18:2n6c	Éster metílico del ácido linoleico	15,410
C18:2n6t	Éster metílico del ácido linolelaídico	15,822
C18:3n6	Éster metílico del ácido γ -linolénico	16,555
C20:0	Éster metílico del ácido araquídico	19,358
C20:1	Éster metílico del ácido cis-11-eicosanoico	19,792
C20:2	Éster metílico del ácido cis-11,14-eicosadienoico	20,865
C20:3n6	Éster metílico del ácido cis-8,11,14-eicosatrienoico	21,364
C20:3n6	Éster metílico del ácido cis-11,14,17-eicosatrienoico	21,593
C20:4n6	Éster metílico del ácido arquidónico	22,251
C20:5n3	Éster metílico del ácido graso cis-5,8,11,14,17-eicosapentanoico	22,906
C21:0	Éster metílico del ácido heneicosanoico	24,777
C22:0	Éster metílico del ácido behénico	25,168
C22:1n9	Éster metílico del ácido erúcico	26,129
C22:2	Éster metílico del ácido cis-13,16-docosadienoico	27,341
C23:0	Éster metílico del ácido tridocosanoico	28,615
C24:0	Éster metílico del ácido lignocérico	30,518
C24:1	Éster metílico del ácido nervónico	31,180

En la tabla A-V.4 se recogen los resultados obtenidos en la medida de las propiedades del biodiésel para su caracterización.

Tabla A-V.4- Medidas de las propiedades para la caracterización del biodiésel

Propiedad	Valor
OXY [s]	1.012
POFF [°C]	-2,9
FP [°C]	
Viscosidad cinemática [cSt]	4,2
Contenido en agua [ppm]	< 1

V.6 CARACTERIZACIÓN DEL BIO-OIL

Se han caracterizado los dos tipos de bio-oil empleados en este proyecto. Se les ha determinado: el porcentaje de agua que contienen, el poder calorífico y han sido identificados los compuestos que lo forman mediante un cromatografía de masas.

V.6.1 BIO-OIL CATALÍTICO

- **Contenido en agua**

El contenido en agua se ha determinado empleando el Karl Fischer, los resultados obtenidos se muestran a continuación (tabla A-V.5).

Tabla A-V.5- Medidas del contenido en agua

Contenido en agua [% peso]	Media [% peso]	Desviación estándar [% peso]	Coefficiente de variabilidad
2,17	2,15	0,02	0,71%
2,14			
2,15			

- **Poder calorífico**

El poder calorífico se ha determinado empleando la bomba calorimétrica, su valor es de 35.264 J/g.

- **CG-MS**

Los líquidos estudiados contienen compuestos que pertenecen a las siguientes diez familias: hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos poliaromáticos, compuestos alifáticos oxigenados, compuestos aromáticos oxigenados, compuestos alifáticos nitrogenados, compuestos aromáticos nitrogenados, esteroides, compuestos halogenados y compuestos sulfurados. A continuación se especifican los compuestos de los líquidos identificados en cada una de estas familias para los distintos bio-oils.

Se han identificado hidrocarburos alifáticos (sobre todo lineales y alguno cíclico o ramificado). El número de carbonos de la cadena varía entre C11 y C18. Los

hidrocarburos aromáticos identificados son estireno y derivados del benceno sustituidos con cadenas alifáticas lineales.

Dentro de la familia de los hidrocarburos poliaromáticos se han encontrado, por ejemplo, indeno, naftaleno, pireno y varios metil y etil derivados de estos. Los compuestos alifáticos oxigenados identificados son ácidos grasos (metil éster del ácido octadecenoico) y en menor proporción alcoholes.

La variedad de compuestos encontrado dentro de la familia de los compuestos aromáticos oxigenados engloba xilenol, además de fenol y sus derivados. Los principales compuestos alifáticos nitrogenados identificados son los nitrilos unidos a cadenas alifáticas entre C11 y C18. También se han detectado amidas y aminas.

Los compuestos alifáticos aromáticos nitrogenados más destacados son piridina, pirrol e indol, y sus respectivos metil derivados, además de benzonitrilo. En cuanto a los compuestos halogenados y sulfurados, se han encontrado compuestos con flúor y compuestos derivados del tiofeno. Los compuestos fenólicos encontrados en el bio-oil catalítico, junto con los tiempos de retención se muestran en la tabla A-V.6.

Tabla A-V.6- Compuestos fenólicos detectados en el bio-oil catalítico

Nombre del compuesto	Tiempo de retención [min]
Fenol	14,256
2-metil-fenol	16,708
4-metil-fenol	17,491
2-etil-fenol	19,869
2,4,6-trimetil-fenol	23,607

V.6.2 BIO-OIL NO CATALÍTICO

• Contenido en agua

El contenido en agua se ha determinado empleando el Karl Fischer, los resultados obtenidos se muestran a continuación (tabla A-V.7).

Tabla A-V.7- Medidas del contenido en agua

Contenido en agua [% peso]	Media [% peso]	Desviación estándar [% peso]	Coefficiente de variabilidad
3,94	3,87	0,08	2,15%
3,90			
3,78			

- **Poder calorífico**

El poder calorífico se ha determinado empleando la bomba calorimétrica, su valor es de 37.013 J/g.

- **CG-MS**

Los compuestos identificados en el bio-oil no catalítico son los mismos que en el caso del bio-oil anterior con algunas excepciones: las cadenas de hidrocarburos alifáticos varían entre C11 y C17; además de contener ácidos grasos y alcoholes, contiene aldehídos, como E-15-heptadecenal; en el caso de los compuestos alifáticos nitrogenados, los nitrilos se encuentran unidos a cadenas entre C11 y C17; sólo en este bio-oil se han encontrado esteroides y esterol, como el colesteno, el colestadieno y algunos de sus derivados. Los compuestos fenólicos encontrados en el bio-oil no catalítico, junto con los tiempos de retención se muestran en la tabla A-V.8.

Tabla A-V.8- Compuestos fenólicos detectados en el bio-oil no catalítico

Nombre del compuesto	Tiempo de retención [min]
Fenol	14,235
2-metil-fenol	16,819
4-metil-fenol	17,576
4-etil-fenol	21,367
4-etil-2-metil-fenol	24,174
3-fenoxi-fenol	49,941
3,4-dimetoxi-fenol	62,078

ANEXO VI: EXPERIMENTOS

Con el fin de alcanzar los objetivos marcados en este proyecto se han llevado a cabo los experimentos que se detallan a continuación.

VI.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

Con el fin de conocer algunas características del biodiésel y del proceso, así como de los equipos empleados, se realizaron unos ensayos previos para determinar la reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel y la repetitividad en la medida de algunas propiedades del mismo (Capítulo 4). Además, se ha hecho un estudio de las condiciones de almacenamiento del biodiésel, eligiendo para el desarrollo del presente trabajo aquella que evite en mayor medida su degradación. Por último, se ha hecho un análisis de la influencia del tipo de agitación en el proceso de mezcla de biodiésel y bio-oil.

VI.1.2 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

Antes de realizar el estudio del efecto del bio-oil como aditivo en el biodiésel se ha estudiado la influencia que tienen las condiciones de almacenamiento sobre la estabilidad a la oxidación del mismo. Para ello, se han realizado dos estudios; en el primero de ellos, se ha almacenado el biodiésel tras su producción a tres temperaturas diferentes (28°C, 6°C, -25,2°C), se han realizado 6 medidas de la estabilidad a la oxidación durante los 8 días de almacenamiento para cada temperatura y una tras su producción. En total se han realizado 19 medidas. En el segundo estudio, se ha almacenado el biodiésel tras su proceso de producción a tres temperaturas diferentes (23°C, 6°C, -25,2°C), se han realizado 6 medidas de la estabilidad a la oxidación durante los 13 días de almacenamiento para cada una de las temperaturas y una tras su producción. En total se han realizado 19 medidas.

Para observar las posibles variaciones en otras propiedades importantes del biodiésel, se han realizado 11 medidas del punto de obstrucción de filtros en frío y 7 del punto de inflamación.

VI.1.4 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, agitación manual, varilla de teflón y agitador magnético.

Se han realizado mezclas a 23°C y 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.

VI.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL

A continuación (tabla A-VI.1) se muestran las condiciones de operación de las muestras empleadas para la validación del modelo.

Tabla A-VI.1- Condiciones de operación de las mezclas realizadas para validar el modelo

Muestra	Concentración añadida [% masa]	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
V5	0,95	32,5	5
V6	1,21	25,7	5
V7	1,21	39,3	5
V8	1,80	18,8	5
V4	1,80	46,3	5
V1	2,40	25,7	5
V3	2,40	39,3	5
V2	2,65	32,5	5

VI.3 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN COMPUESTO SINTÉTICO

Las concentraciones empleadas para realizar la comparación del bio-oil con el compuesto sintético se muestran a continuación (tabla A-VI.2).

Tabla A-VI.2- Muestras preparadas con un compuesto sintético

Muestra	Concentración disuelta [% masa]
AS1	0,1
AS2	1,8
AS3	1,8
AS4	3,5
AS5	1,39
AS6	2,98

VI.4 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 pirolisis de lodos EDAR con un bio-oil no catalítico de igual procedencia. En la tabla A-VI.3 se muestran las concentraciones de las mezclas preparadas.

Tabla A-VI.3- Muestras preparadas con bio-oil no catalítico

Muestra	Concentración disuelta [% masa]
NC3	0,03
NC1	0,31
NC4	0,46
NC5	0,69
NC2	1,11

ANEXO VII: RESULTADOS

VII.1 EXPERIMENTOS PREVIOS

VII.1.1 REPRODUCIBILIDAD DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DEL BIODIÉSEL

A continuación (tabla A-VII.1) se muestran los valores de la estabilidad a la oxidación de distintas muestras de biodiésel recién producido por un mismo analista, junto con la media, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad.

Tabla A-VII.1- Medidas de la estabilidad a la oxidación para determinar la reproducibilidad del proceso de producción del biodiésel

OXY [s]	Media [s]	Desviación estándar [s]	Coeficiente de variabilidad
1.118	1.084	53	0,05%
1.057			
1.023			
1.136			

VII.1.2 REPETITIVIDAD EN LA MEDIDA DE LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL

En este apartado se muestra, para cada una de dichas propiedades, la media, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad obtenidos de varias medidas realizadas a una misma muestra de biodiésel.

- **Análisis de la repetitividad en la medida de la estabilidad a la oxidación**

Se han realizado tres medidas de estabilidad a la oxidación de una misma muestra de 400 ml de biodiésel. Los resultados obtenidos, así como la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad se recogen en la tabla A-VII.2, que se muestra a continuación.

Tabla A-VII.2- Medidas de la estabilidad a la oxidación

OXY [s]	Media [s]	Desviación estándar [s]	Coeficiente de variabilidad
711	702	8	1%
695			
702			

Además debido a que la cantidad de muestra añadida al equipo podría variar de una medida a otra, se ha estudiado cómo varía el resultado si se modifica dicha cantidad. Para la realización de estas cuatro medidas se ha utilizado un biodiésel distinto al utilizado para los resultados mostrados en la tabla A-VII.3, por ello, los valores de la estabilidad a la oxidación (OXY) son diferentes. Los resultados se muestran a continuación (tabla A-VII.3).

Tabla A-VII.3- Medidas de la estabilidad a la oxidación para distintas cantidades de muestra

Cantidad añadida [mL]	OXY [s]	Media [s]	Desviación estándar [s]	Coefficiente de variabilidad
5	789	798	6	1%
6,5	802			
8,5	804			
10	800			

- **Análisis de la repetitividad del punto de obstrucción de filtros en frío (POFF)**

Se han realizado seis medidas del punto de obstrucción de filtros en frío de una misma muestra de biodiésel. Los resultados obtenidos, junto a la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad se recogen en la tabla A-VII.4, que se muestra a continuación.

Tabla A-VII.4- Medidas del punto de obstrucción de filtros en frío

POFF [°C]	Media [°C]	Desviación estándar [°C]	Coefficiente de variabilidad
-2,9	-2,8	0,6	21,65%
-4			
-2,9			
-2,9			
-4			
-4			

- **Análisis de la repetitividad del punto de inflamación (Flash Point)**

Se han realizado tres medidas del punto de inflamación (Flash Point) de una misma muestra de biodiésel de 380 ml. Los resultados obtenidos, junto a la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad se muestran en la Tabla A-VII.5.

Tabla A-VII.5- Medidas del Punto de inflamación

Flash Point [°C]	Media [°C]	Desviación estándar [°C]	Coefficiente de variabilidad
176,4	175,1	1	1%
174,5			
174,5			

- **Análisis de la repetitividad de la viscosidad cinemática**

Se han realizado tres medidas de la viscosidad cinemática de una misma muestra de biodiésel de 380 ml. Los resultados obtenidos, junto con la media, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad se muestran en la tabla A-VII.6.

Tabla A-VII. 6- Medidas de la viscosidad

Flash Point [°C]	Media [°C]	Desviación estándar [°C]	Coefficiente de variabilidad
4,2	4,2	0,003	0,08%
4,2			
4,2			

VII.1.3 ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO

En la tabla A-VII.7 se muestran los resultados obtenidos almacenando el biodiésel a tres temperaturas diferentes (28°C, 6°C y -25,2°C).

Tabla A-VII.7- Medidas de la estabilidad a la oxidación (OXY) de un biodiésel almacenado a tres temperaturas

		OXY [s]	
Días transcurridos	28°C	6°C	-25,2°C
0	1.096	1.096	1.096
1	1.066	1.092	1.086
2	924	1.067	1.072
3	920	1.043	1.081
6	871	1.033	1.058
7	868	1.035	1.077
8	797	1.003	1.048

En las tablas A-VII.8, A-VII.9 y A-VII.10 se recogen los resultados de la estabilidad a la oxidación (OXY), punto de obstrucción de filtros en frío (POFF) y punto de inflamación (FP) para las tres muestras de biodiésel almacenado a temperaturas diferentes (23°C, 6°C y -25,2°C).

Tabla A-VII.8- 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

Días transcurridos	OXY [s]	POFF [°C]		FP [°C]
5	562	-6,2	-5,1	178,5
6	532	-	-	-
7	502	-	-	-
10	529	-	-	-
11	530	-	-	176,5
12	501	-	-	-
13	484	-	-	-

En este caso, que se corresponde al almacenamiento del biodiésel a temperatura ambiente, es conocido que ni el punto de obstrucción de filtros en frío ni el punto de inflamación varían en condiciones ambientales de almacenamiento en el período considerado en este caso[113, 114].

Tabla A-VII. 9- 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

Días transcurridos	OXY [s]	POFF [°C]	FP [°C]
5	651	-4 -4,7	178,1
6	560	-	-
7	578	-4 -5,1	175
10	580	-	-
11	611	-	-
12	615	-	-
13	604	-	-

Tabla A-VII. 10- 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

Días transcurridos	OXY [s]	POFF [°C]	FP [°C]
5	745	-5,1	180,5
6	759	-5,1 -5,1	181
7	688	-	-
10	685	-6,2 -5,1	-
11	688	-	-
12	714	-	178,5
13	702	-	-

A continuación se muestran las representaciones gráficas de los datos anteriores (figuras A-VII.1, A-VII.2 y A-VII.3).

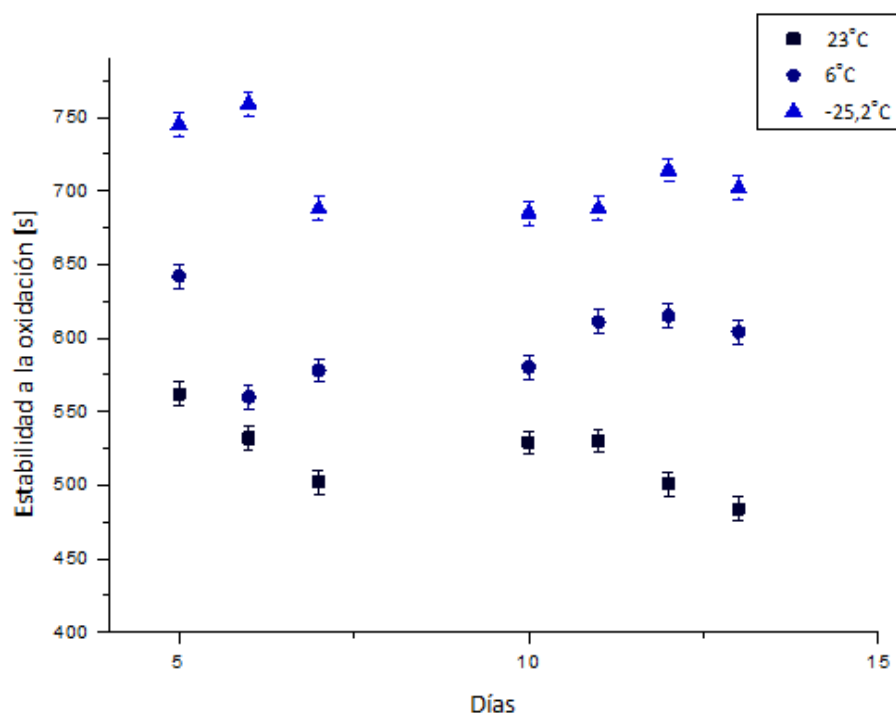


Figura A-VII.1- Evolución de la medida de la estabilidad a la oxidación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas

En la figura A-VII.1 se observa que el valor de la estabilidad a la oxidación es mayor en todas las medidas realizadas para el biodiésel almacenado a $-25,2^{\circ}\text{C}$. En esta misma muestra, se observa un descenso en torno a los días 6 y 7 para, posteriormente, permanecer constante. Esta tendencia es similar para el biodiésel almacenado a 6°C , produciéndose el descenso del valor de la estabilidad a la oxidación algo antes. En cuanto al biodiésel almacenado a 23°C , se puede observar un descenso más continuado pero menos pronunciado.

En las figuras A-VII.2 y A-VII.3 se muestra la evolución del punto de obstrucción de filtros en frío y del punto de inflamación para las tres muestras de biodiésel almacenadas a distintas temperaturas.

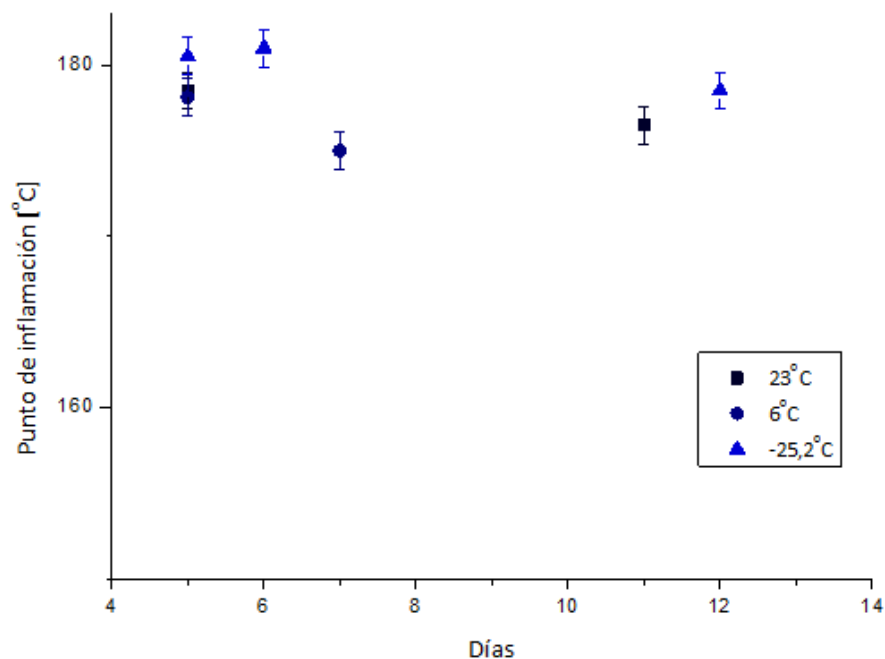


Figura A-VII.2- Evolución del Punto de inflamación a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas

Puede extraerse de dicha representación que el punto de inflamación no varía a lo largo del tiempo, independientemente de la temperatura de almacenamiento.

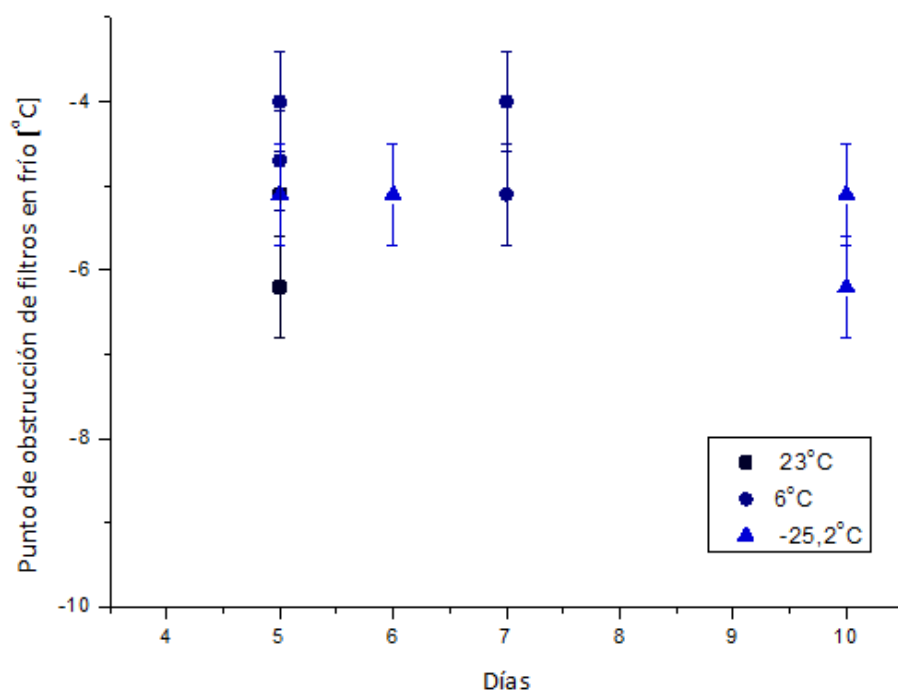


Figura A-VII.3- Evolución del Punto de obstrucción de filtros en frío a lo largo del tiempo para un biodiésel almacenado a tres temperaturas

En la figura A-VII.3, se puede observar que el punto de obstrucción de filtros en frío apenas varía a lo largo del tiempo, independientemente de la temperatura de almacenamiento.

Para ver si la temperatura de almacenamiento tiene algún efecto sobre la composición del biodiésel, se han analizado dos muestras de biodiésel almacenadas durante cuatro días a 23°C y a -25,2°C utilizando un cromatógrafo de gases. En la figura A-VII.4 se muestran los dos cromatogramas superpuestos. La línea roja se corresponde con un biodiésel almacenado a -25,2°C y la línea azul con uno almacenado a 23°C.

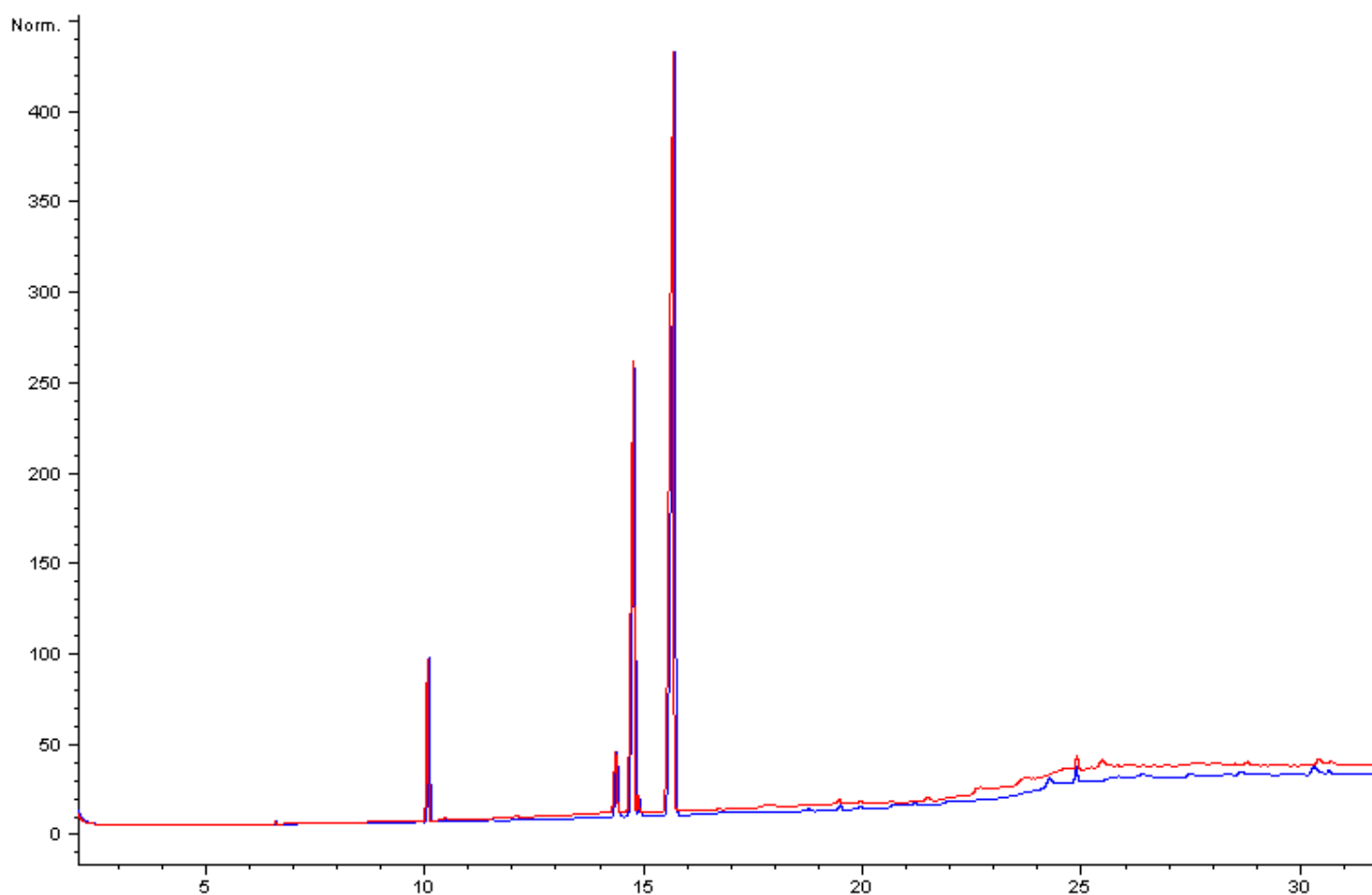


Figura A-VII.4- Cromatogramas del biodiésel almacenado a distintas temperaturas

En la figura A-VII.4 puede observarse que, al superponer ambos cromatogramas los picos característicos del biodiésel salen en el mismo tiempo de retención en los dos casos. Para poder observar qué cambios se han producido, se han elaborado rectas de calibrado para los picos característicos del biodiésel de girasol empleando un patrón de FAMES. A continuación se muestra una tabla que recoge la composición de las dos muestras (tabla A-VII.11).

Tabla A-VII. 11- Composición de las dos muestras de biodiésel

	Almacenado a -25,2°C	Almacenado a 23°C
CXX:Y	Concentración [ppm]	Concentración [ppm]
C16:0	123,93	120,93
C16:1	16,03	15,90
C17:0	15,47	16,22
C18:0	78,85	77,22
C18:1n9c	449,89	444,86
C18:1n9c	29,75	29,89
C18:2n6t	987,99	969,09
C18:3n3	15,31	15,31
C20:0	18,26	18,35
C20:1	16,49	16,46
C21:0	27,24	27,87

VII.2 EFECTO DEL BIO-OIL EN LAS PRINCIPALES PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL

En este apartado se recoge cómo afecta el uso del bio-oil como aditivo en las diferentes propiedades del biodiésel. El efecto del bio-oil depende en gran medida de la cantidad de bio-oil disuelto en el biodiésel, esta cantidad depende de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de mezcla. En este proyecto se analizan las propiedades del biodiésel aditivado en función de 3 variables importantes del proceso de mezcla, la temperatura (5-60°C), el tiempo (5-60 min) y la concentración de bio-oil añadido (0,1-3,5 % en peso).

Como el bio-oil catalítico no es totalmente miscible se ha intentado cuantificar la cantidad disuelta por diferencia de pesada. Por ello, a partir de ahora se realizará una distinción entre concentración de bio-oil añadida y concentración de bio-oil disuelta.

VII.2.1 SOLUBILIDAD DEL BIO-OIL PROCEDENTE DE LA PIRÓLISIS CATALÍTICA

La experimentación previa pone de manifiesto que el bio-oil es parcialmente miscible en biodiésel, por ese motivo, se ha intentado cuantificar la cantidad de bio-oil que permanece sin disolver o que se separa en la centrifuga en función de las condiciones de operación del proceso de mezcla. La determinación de la cantidad de bio-oil que permanece sin disolver por diferencia de pesada se ha realizado asumiendo que prácticamente no queda nada de biodiésel disuelto en ella.

En la tabla A-VII.12 se muestra el porcentaje de bio-oil disuelto y la relación cantidad de bio-oil disuelto/cantidad de biodiésel en función de las condiciones de operación del proceso de mezcla.

Tabla A-VII. 12- Porcentaje en peso de bio-oil disuelto y relación cantidad de bio-oil disuelto/cantidad de biodiésel (peso/peso)

Muestra	Concentración [%masa]	% bio-oil disuelto	Bio-oil/Biodiésel
M7	0,1	100 %	0,001
M11	0,1	100%	0,001
M4	0,1	100%	0,001
M10	0,1	100%	0,001
M1	1,8	73,47%	0,013
M5	1,8	76,60%	0,014
M9	1,8	75,40%	0,014
M12	1,8	73,96%	0,014
M2	3,5	88,48%	0,032
M8	3,5	87,53%	0,032
M3	3,5	76,96%	0,028
M6	3,5	82,21%	0,030

Como puede observarse en la tabla A-VII.12 tanto el porcentaje de bio-oil disuelto como el ratio bio-oil disuelto/biodiésel, son similares entre sí para un mismo valor de concentración de bio-oil añadida, resultando aparentemente independientes del tiempo y de la temperatura a la que se hizo la mezcla.

Se ha hecho un análisis cromatográfico de la fase rica en bio-oil y se ha observado que el biodiésel se disuelve en el bio-oil, por lo que los datos obtenidos anteriormente no son válidos.

VII.2.2 ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL ADITIVADO

El análisis de resultados del diseño de experimentos factorial muestra que esta propiedad no varía linealmente con los factores analizados (concentración de bio-oil añadida, temperatura y tiempo de mezcla) en el intervalo de estudio. Además, la curvatura del modelo era significativa. Por esta razón, se amplió el diseño de experimentos y se realizó un diseño compuesto centrado en las caras. Este tipo de diseño permite valorar el efecto no lineal sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel aditivado de las variables del proceso de mezcla analizadas.

De la necesidad de poder utilizar los datos encontrados en bibliografía para validar los modelos generados en el Grupo de Procesos Termoquímicos surge un estudio[114] donde se pretende encontrar la correlación entre los dos principales métodos de medida de la estabilidad a la oxidación:

- Rancimat, es el método estandarizado por normativa y por tanto, empleado en las publicaciones.

- PetroOXY, es un método mucho más rápido y que seguramente se convertirá en el siguiente estándar debido a su fiabilidad y robustez. Es el método utilizado en el laboratorio.

El estudio se desarrolló realizando ambos análisis al mismo tiempo (Rancimat y PetroOXY) sobre muestras de distinta composición elaboradas en el laboratorio. Como resultado se obtuvo una relación entre el valor de la estabilidad a la oxidación proporcionado por el Rancimat (horas) y el valor proporcionado por el PetroOXY. Dicha relación se muestra a continuación.

$$EOx \text{ PetroOXY (s)} = [7,88067 + 1,66464 \cdot EOx \text{ Rancimat (h)}] \cdot 60$$

Donde EOx es la estabilidad a la oxidación con el método PetroOxy y Rancimat, es dicha estabilidad con el método Rancimat.

A continuación se muestra la tabla de coeficientes correspondiente a este estudio (Tabla A-VII.13).

Tabla A-VII.13- Tabla de coeficientes del estudio de la estabilidad a la oxidación

Factor	Coeficiente	df	Error estándar	95% CI inferior	95% CI superior	VIF
-	1130,29	1	17,50	1092,49	1168,09	-
T	-87,50	1	36,89	-167,19	-7,81	5
C	723	1	36,89	643,31	802,69	5
T ²	-60,94	1	29,16	-123,94	2,06	1,56
C ²	-174,44	1	29,16	-237,44	-111,44	1,56
T ² C	317,37	1	41,24	228,28	406,47	5
TC ²	92,12	1	41,24	3,03	181,22	5

Los resultados obtenidos para la validación del modelo, agrupados por concentraciones, son los siguientes (tabla A-VII.14).

Tabla A-VII.14- Valores de los incrementos de la estabilidad a la oxidación y límites del intervalo de confianza al 95%

Muestra	Concentración añadida [% masa]	Temperatura [°C]	ΔOXY [s]	Límite inferior [s]	Límite superior [s]
V5	0,95	32,5	617	600,40	849,95
V6	1,21	25,7	760	739,03	983,92
V7	1,21	39,3	657	685,68	930,57
V8	1,80	18,8	1.071	1034,03	1283,58
V4	1,80	46,3	1.007	946,53	1.196,08
V1	2,40	25,7	1.377	1.272,34	1.517,23
V3	2,40	39,3	1.356	1.218,99	1.463,88
V2	2,65	32,5	1.433	1.358,71	1.606,73

VII.2.3 PUNTO DE OBSTRUCCIÓN DE FILTROS EN FRÍO

En la tabla de coeficientes (tabla A-VII.15) se observa que ni el tiempo de mezcla ni la temperatura afectan al punto de obstrucción de filtros en frío.

Tabla A-VII. 15- Tabla de coeficientes del estudio del punto de obstrucción de filtros en frío

Factor	Coeficiente	df	Error estándar	95% CI inferior	95% CI superior	VIF
-	112,96	1	3,01	106,26	119,66	-
C	-9,75	1	3,68	-17,96	-1,54	1

Donde C es la concentración.

VII.2.4 PUNTO DE INFLAMACIÓN

En la tabla de coeficientes (tabla A-VII.16) se observa que sólo el tiempo de mezcla afecta al punto de inflamación.

Tabla A-VII. 16- Tabla de coeficientes del estudio del punto de obstrucción de filtros en frío

Factor	Coeficiente	df	Error estándar	95% CI inferior	95% CI superior	VIF
-	-2,35	1	0,14	-2,66	-2,04	-
T	-0,69	1	0,17	-1,06	-0,31	1

Donde t es el tiempo.

VII.2.5 VISCOSIDAD CINEMÁTICA

En la tabla A-VII.17 se muestran los resultados obtenidos en el estudio del efecto del bio-oil y de las variables del proceso de mezcla sobre la viscosidad cinemática.

Tabla A-VII. 17- Valores de la viscosidad de los ensayos realizados

Muestra	Viscosidad [cSt]
M7	4,26
M11	4,26
M4	4,24
M10	4,25
M1	4,30
M5	4,29
M9	4,30
M12	4,31
M2	4,30
M8	4,32
M3	4,33
M6	4,34

A continuación se muestra la tabla de coeficientes del estudio realizado (tabla A-VII.18).

Tabla A-VII.18- Tabla de coeficientes del estudio de la viscosidad

Factor	Coeficiente	df	Error estándar	95% CI inferior	95% CI superior	VIF
-	4,29	1	$2,99 \cdot 10^{-3}$	4,28	4,30	-
C	0,035	1	$3,66 \cdot 10^{-3}$	0,027	0,043	1
T·C	0,010	1	$3,66 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	0,018	1

Donde C es la concentración y T la temperatura.

VII.4 INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO DEL BIODIÉSEL SOBRE EL EFECTO DEL BIO-OIL EN LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN

En las tablas A-VII.19 y A-VII.20 se muestran los incrementos de la estabilidad a la oxidación con respecto al valor del biodiésel sin mezclar con bio-oil (blanco) y los valores de la media, la desviación estándar y el coeficiente de variabilidad de la medida que tiene una repetición. Los datos se han considerado en segundos.

Tabla A-VII.19- Incrementos de la estabilidad a la oxidación para un biodiésel almacenado a 28°C

	Concentración añadida (%masa)		Media [s]	Desviación estándar [s]	Coeficiente de variabilidad
Temperatura [°C]	0,1%	3,5%	-174,5	30	17,4%
5	-219	1.855			
32,5	-196 -153	1.845			
60	-176	1.936			

Este valor de desviación estándar se empleará como valor de las barras de error de la representación gráfica de estos datos.

Tabla A-VII.20- Incrementos de la estabilidad a la para un biodiésel almacenado a -25,2°C

	Concentración añadida (%masa)	
Temperatura [°C]	0,1%	3,5%
5°C	-233	1.789
32,5°C	-79	1.859
60°C	-219	1.828

A continuación se muestra la tabla de coeficientes (tabla A-VII.21) del análisis de los datos anteriores.

Tabla A-VII.21- Tabla de coeficientes del estudio de las condiciones de almacenamiento

Factor	Coeficiente	df	Error estándar	95% CI inferior	95% CI superior	VIF
-	832,50	1	15,20	798,62	866,38	-
C	1019,50	1	15,20	985,62	1053,38	1

VII.5 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CON UN ADITIVO SINTÉTICO

En la siguiente tabla (A-VII.22) se muestran los resultados obtenidos con el aditivo sintético junto con los resultados de las mezclas M14, M15 y M16 (realizadas a la misma temperatura).

Tabla A-VII.22- Valores de la estabilidad a la oxidación y de su variación para distintas cantidades de bio-oil y de compuesto sintético

Muestra	Conc. Disuelta [% masa]	OXY [s]	ΔOXY [s]	% Mejora
AS1	0,1	1.493	435	41,12
M16	0,1	1.279	251	24,42
AS2	1,8	3.018	1.960	185,26
AS3	1,8	3.045	1.987	187,81
M15	1,21	2.144	1.116	108,56
AS4	3,5	3.064	2.006	186,29
M14	3,02	2.725	1.697	165,08
AS5	1,39	2.846	1.788	169
AS6	2,98	3.029	1.971	186,29

Para estimar las barras de error de las muestras de biodiésel dopado con aditivo sintético se ha utilizado la desviación estándar de las réplicas AS2 y AS3, y para las barras de error de las muestras de biodiésel dopado con bio-oil la desviación estándar de las réplicas del punto central del diseño de experimentos. Se recogen en las siguientes tablas (tablas A-VII.23 y A-VII.24).

Tabla A-VII.23- Valores de la media, desviación estándar y coeficiente de variabilidad de la medida de estabilidad a la oxidación de las muestras AS2 y AS3

Muestras AS2 y AS3	
Media [s]	2.932
Desviación estándar [s]	121,62
Coeficiente de variabilidad	4,15%

Tabla A-VII.24- 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

Muestras M1, M5, M9 y M12	
Media [s]	2.117
Desviación estándar [s]	21,37
Coeficiente de variabilidad	1,01%

VII.6 COMPARACIÓN DEL BIO-OIL CATALÍTICO CON UN BIO-OIL NO CATALÍTICO

Los resultados de solubilidad y de efecto sobre la estabilidad a la oxidación se muestran en la tabla A-VII.25.

Tabla A-VII.25- Valores de la estabilidad a la oxidación (OXY) y de la variación de la misma (Δ OXY) para distintas cantidades de bio-oil catalítico y no catalítico

Muestra	Concentración disuelta [% masa]	OXY [s]	ΔOXY [s]	% Mejora
NC3	0,03	621	-22	-3,42
M16	0,1	1.279	251	24,42
NC1	0,31	790	147	22,86
NC4	0,46	1.248	236	23,32
NC5	0,69	972	329	51,17
NC2	1,11	972	329	51,17
M15	1,21	2.144	1.116	108,56
M14	3,02	2.725	1.697	165,08