



# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado de la  
ENM*

## Grado en Ingeniería Mecánica

**ALUMNO:** Xián Barros Piñeiro  
**DIRECTORES:** Rocío Maceiras Castro  
Víctor Alfonsín Pérez  
**CURSO ACADÉMICO:** 2014-2015

Universida<sub>de</sub>Vigo





# Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

## TRABAJO FIN DE GRADO

*Obtención de biodiesel a partir de aceite de cocina usado de la  
ENM*

**Grado en Ingeniería Mecánica**  
Intensificación en Tecnología Naval  
Cuerpo General

Universida<sub>de</sub>Vigo



## **RESUMEN**

La finalidad de este trabajo es la obtención de biodiesel a partir de aceite usado de la cocina de la Escuela Naval Militar. Esto se realizará mediante una reacción de transesterificación, utilizando metanol como alcohol para llevar a cabo la reacción, y un catalizador básico, concretamente el hidróxido de potasio. Se realizarán diversas experiencias, variando los parámetros de temperatura y tiempo de reacción, para encontrar el más idóneo para el proceso.

Aunque esta es una reacción relativamente rápida, todavía dura varias horas, por tanto es necesario aplicar algún método para acelerarla. Por ello, para obtener mejores tiempos de reacción, se realizará la misma en un baño de ultrasonidos. La aplicación de ultrasonidos consigue acelerar este proceso generando en la misma burbujas de cavitación.

## **PALABRAS CLAVE**

Biodiesel, aceite, cocina, transesterificación, ultrasonidos.



# **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, mi hermana, y toda mi familia, por confiar en mí, darme lo que tengo y apoyarme siempre en todo.

A mis amigos, por su apoyo y estar siempre ahí para lo que necesite.

A mis compañeros de laboratorio, por todas las horas de trabajo compartidas.

A los directores de este trabajo, por estar a mi disposición y ayudarme con todo lo necesario.





# Contenido

Contenido .....	1
Índice de Figuras .....	3
Índice de Tablas.....	4
1 Introducción.....	5
1.1 Introducción .....	5
1.2 Biodiesel.....	5
1.3 Métodos de obtención de biodiesel .....	7
1.4 Transesterificación .....	9
1.5 Influencia de los ultrasonidos .....	10
1.6 Materias primas .....	10
1.7 Estado del arte .....	11
2 Desarrollo del TFG.....	13
2.1 Metodología de las experiencias .....	13
2.1.1 Método.....	13
2.1.2 Procedimiento y montaje .....	13
2.2 Programación de experiencias .....	18
2.3 Pruebas realizadas .....	19
2.3.1 Porcentaje de humedad y volátiles .....	19
2.3.2 Densidad a 15°C.....	19
2.3.3 Índice de acidez .....	19
2.3.4 Porcentaje de conversión .....	21
2.3.5 Índice de yodo.....	21
2.3.6 Color .....	22
2.3.7 Viscosidad a 40°C .....	22
2.3.8 Contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) .....	22
2.3.9 Índice de cetano .....	23
3 Resultados .....	27
3.1 Introducción .....	27
3.2 Porcentaje de humedad y volátiles.....	27
3.3 Relación tiempo-temperatura.....	27
3.4 Densidad a 15°C .....	30
3.5 Índice de acidez.....	31
3.6 Porcentaje de conversión .....	32
3.7 Índice de yodo .....	33

3.8 Color.....	33
3.9 Viscosidad a 40°C .....	33
3.10 Contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) .....	34
3.11 Índice de cetano .....	36
4 Conclusiones y líneas futuras .....	37
4.1 Conclusiones .....	37
4.2 Líneas futuras .....	38
5 Bibliografía.....	39

## Índice de Figuras

Figura 1-1 Ciclo del biodiesel .....	6
Figura 1-2 Reacción de transesterificación .....	9
Figura 1-3 Cultivo de colza para producir biodiesel. Foto: Sethschoen en Flickr .....	11
Figura 2-1 Reactor en el baño de ultrasonidos .....	14
Figura 2-2 Aparato de limpieza por ultrasonidos Elmasonic S300H.....	14
Figura 2-3 Esquema del montaje.....	15
Figura 2-4 Detalle reactor.....	15
Figura 2-5 Reacción decantando .....	16
Figura 2-6 Detalle de muestra de biodiesel almacenada .....	16
Figura 2-7 Varias muestras de biodiesel almacenadas .....	17
Figura 2-8 Montaje experiencia de control .....	17
Figura 2-9 Detalle de montaje experiencia de control.....	18
Figura 2-10 Índice de acidez - valoración .....	20
Figura 2-11 Índice de acidez - valoración finalizada .....	20
Figura 2-12 Cromatógrafo de gases Thermo Trace GC Ultra .....	22
Figura 2-13 Índice de cetano. Estimación basada en la densidad y temperatura al 50% destilado..	24
Figura 2-14 Aparato de destilación .....	25
Figura 3-1 Curva de humedad .....	27
Figura 3-2 Tiempo-temperatura, experiencia n°1 .....	29
Figura 3-3 Porcentaje de conversión .....	32
Figura 3-4 Cromatograma experiencia n° 1 .....	35
Figura 3-5 Cromatograma experiencia n° 4.....	35
Figura 3-6 Cromatograma experiencia n° 5.....	36

## Índice de Tablas

Tabla 1-1 Ventajas y desventajas del biodiesel con respecto al diesel.....	7
Tabla 1-2 Métodos de obtención de biodiesel: ventajas, desventajas y problemas en el motor .....	8
Tabla 2-1 Matriz de experiencias .....	18
Tabla 3-1 Tiempo-temperatura, experiencias de 15min.....	28
Tabla 3-2 Tiempo-temperatura, experiencias de 30min.....	28
Tabla 3-3 Tiempo-temperatura, experiencias de 60min.....	29
Tabla 3-4 Tiempo-temperatura, experiencias de 90min.....	30
Tabla 3-5 Densidad a 15°C.....	31
Tabla 3-6 Índice de acidez.....	31
Tabla 3-7 Porcentaje de conversión .....	32
Tabla 3-8 Índice de yodo.....	33
Tabla 3-9 Color .....	33
Tabla 3-10 Viscosidad a 40°C .....	33
Tabla 3-11 Contenido en FAMES .....	34
Tabla 3-12 Índice de cetano .....	36

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

En los últimos años se ha visto incrementada rápidamente la demanda de energía en el mundo, y la tendencia es a continuar haciéndolo. Los combustibles fósiles están muy presentes en este proceso, ya que son los más utilizados para la obtención de dicha energía, y más concretamente el petróleo, que se encuentra a la cabeza en esta lista.

El sector que más petróleo consume a nivel mundial es el del transporte, que además consume un 30% de la energía total [1]. Además, también está muy presente en otro sector muy importante, como es el de la agricultura. Esto nos da una idea de la gran cantidad de este combustible que se necesita a diario a lo largo de todo el planeta. Actualmente, el consumo de petróleo está por encima de los 91 millones de barriles diarios, y se prevé que este año se alcancen los 92,3, según información de la OPEP [2]. Y cada año solo se halla para su utilización en torno a la cuarta parte de la cantidad que se utiliza.

Por todo ello las reservas mundiales de petróleo van mermando poco a poco. Aunque la escasez no sea inminente, si que está asegurada, y además el petróleo cada vez es más complicado de extraer, y supone un mayor coste hacerlo. Por tanto, la producción depende de los nuevos yacimientos, y de las mejoras en la tecnología de extracción actual, por ello es necesario buscar alternativas.

Hay otros dos factores importantes por los que el petróleo se ve afectado. Uno de ellos es el factor político. Éste es muy importante, puesto que las mayores reservas de petróleo en el mundo se encuentran en Oriente Medio y Venezuela [2], y se ven afectadas por la situación geopolítica de estos países. El otro factor es el ambiental, ya que en los últimos años se han demostrado los problemas que le generan al medio ambiente las emisiones derivadas de los combustibles fósiles. Se puede ver que la preocupación pública por este factor está en auge.

Una de las claras alternativas al petróleo son los biocombustibles. Éstos son combustibles de origen biológico y están obtenidos de manera renovable. Por tanto estamos hablando de combustibles ecológicos, que con su empleo ayudan a reducir la contaminación y el nivel de CO<sub>2</sub> del planeta, reduciendo así también el efecto invernadero. Estos combustibles se suelen utilizar mezclados en pequeñas proporciones (5% o 10%) con otros combustibles, como nos dice la petrolera BP [3].

## 1.2 Biodiesel

Uno de los biocombustibles mencionados anteriormente es el biodiesel, que es sobre el que trata este trabajo. El biodiesel se define como “éster metílico producido a partir de un aceite vegetal o animal, de calidad similar al gasóleo, para su uso como biocarburante”[4]. Y como se ha visto en los

biocarburantes en general, el biodiesel es completamente renovable y biodegradable, al estar compuesto de materia orgánica.

La idea de la utilización de aceites vegetales como biodiesel no es algo nuevo, ya que las primeras ideas de ello empezaron a surgir a finales del S. XIX, cuando se empezó a trabajar en la creación de los primeros motores diesel. De hecho, fue el propio Rudolf Diesel el que, en 1909, llevó a cabo la fabricación del primer motor diesel que funcionaba con aceite vegetal, en este caso aceite de cacahuete. El mismo Diesel dijo tres años más tarde que “el uso de aceites vegetales para combustible puede parecer insignificante hoy, pero tales aceites pueden llegar a ser, en el curso del tiempo, tan importantes como el petróleo y los productos de alquitrán de la actualidad”[5].

Pero la utilización en motores diesel no es el único uso posible para este biocombustible. A continuación se muestran algunos de ellos:

- Se puede utilizar como sustitutivo en motores de avión de bujías incandescentes.
- Puede ser usado como disolvente para pinturas en spray, pintura para la automoción y una variedad de productos químicos adhesivos.
- Puede ser utilizado en estufas, calentadores y linternas.
- Funciona muy bien como limpiador de partes de componentes de motor. Por lo general, en una noche limpia dichas piezas.
- Se utiliza también para limpiar derrames de aceites derivados de petróleo en agua o tierra.
- Puede ser utilizado como lubricante de maquinaria en general.

En la figura 1-1 se muestra el ciclo de vida del biodiesel [6]. Como se ve en dicha figura, el CO<sub>2</sub> procedente de la combustión de biodiesel que se emite a la atmósfera es absorbido por plantas oleaginosas. De ellas se obtiene el aceite vegetal que, una vez refinado (o no), reacciona con un alcohol para luego generar biodiesel, lo que cierra el círculo. La cantidad neta de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera en el proceso puede ser positiva, negativa o nula.

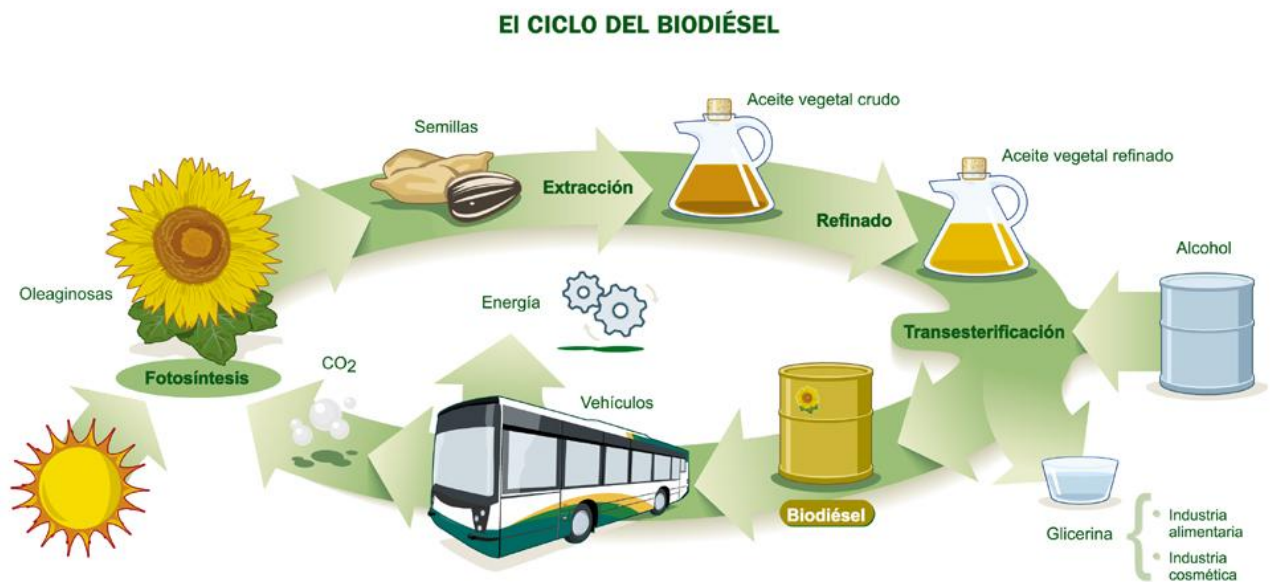


Figura 1-1 Ciclo del biodiesel

En cuanto a ventajas en comparación con el diesel, podemos hablar de una serie de ventajas y desventajas medioambientales, técnicas, económicas y sociales. Las mayores ventajas son las medioambientales, pues tiene un nivel muy bajo de emisiones y contaminación, como ya se ha visto anteriormente. La desventaja más notable es que la materia prima original contiene nitrógeno, pero esto no es excesivamente grave, ya que los motores diesel no trabajan a temperaturas demasiado elevadas, y por tanto la formación de óxidos de nitrógeno se ve reducida. Pero esta desventaja se ve

holgadamente compensada por el resto de ventajas. Lo que sí que hay que tener en cuenta es que es necesario considerar un uso de prácticas agrícolas eficientes para preservar la mayor ventaja, que es la medioambiental. Es decir, que es necesario reducir a niveles mínimos factores limitantes, como son el uso extensivo de la tierra, el riego o las prácticas laborales, como la fertilización o control de malezas. En la tabla 1-1 se muestra un buen resumen y puesta en conjunto de las ventajas y desventajas arriba mencionadas [1].

<b>Medioambientales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Está libre de azufre y aromáticos</li> <li>• No es tóxico</li> <li>• Tiene un carácter renovable y es biodegradable. Se degrada cuatro veces más rápido que el diesel</li> <li>• Reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono, óxidos de azufre, y los hidrocarburos aromáticos policíclicos; sin embargo, las emisiones de nitrógeno son superiores en comparación con el gasóleo</li> <li>• Es posible fabricarlo a partir de aceite para freír ya usado</li> <li>• Contribuye a disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub></li> </ul>
<b>Técnicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiene un alto número de cetano, lo que mejora la combustión</li> <li>• Tiene buena lubricidad</li> <li>• Presenta un punto de ignición más alto que el diesel lo que le confiere mayor seguridad en el manejo y almacenamiento</li> <li>• Se puede mezclar con el gasóleo en cualquier proporción y la mezcla se mantiene estable. Por otra parte la mezcla de biodiesel con gasóleo aumenta el rendimiento de los motores</li> <li>• Es un combustible oxigenado lo que facilita la combustión, es decir, contribuye a una combustión limpia</li> <li>• La densidad es ligeramente más alta que la del combustible diesel. Esta circunstancia, unida a que la viscosidad también es ligeramente superior, plantea problemas de utilización en climas muy fríos</li> <li>• Problemas de congelación del combustible en invierno, ya que debido al alto punto de congelación (entre 0 y -5 °C), puede empezar a solidificar y formar cristales, que pueden obstruir los conductos y manguitos a través de los cuales fluye el combustible</li> <li>• Por sus propiedades solventes, puede ablandar y degradar ciertos materiales</li> <li>• Problemas de almacenamiento por la degradación del combustible en depósito si se deja durante un tiempo prolongado</li> </ul>
<b>Económicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Permite reducir la dependencia del petróleo importado</li> <li>• Permite el fortalecimiento de la agroindustria</li> <li>• Induce a un desarrollo regional sostenible</li> <li>• Generación de créditos de carbono a través de proyectos del mecanismo de desarrollo limpio</li> <li>• Más caro debido a la menor producción de aceite vegetal</li> <li>• Ligero descenso en la economía de combustible</li> </ul>
<b>Sociales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Genera empleos directos e indirectos en las zonas rurales</li> <li>• Contribuye a la fijación del hombre en el campo</li> <li>• Evita el abandono de tierras de cultivo</li> </ul>

**Tabla 1-1 Ventajas y desventajas del biodiesel con respecto al diesel**

### 1.3 Métodos de obtención de biodiesel

Existen diversos métodos para la obtención de biodiesel, si bien el más utilizado y en el que se obtiene un mejor biodiesel es la transesterificación, que es el que se ha utilizado en este trabajo. Hay

cuatro métodos principales de obtención de biodiesel [1]: el uso directo de aceites y mezcla con diesel mineral, micro-emulsiones, craqueo térmico y la ya mencionada transesterificación. En la tabla 1-2 [1] se muestra una muy buena comparativa de las ventajas y desventajas de los diferentes métodos, así como los principales problemas que produce su uso en los motores. Las principales ventajas son: la disponibilidad, el ser renovables, ser biodegradables y tener menor contenido en azufre y aromáticos. Por otra parte, las principales desventajas son una mayor viscosidad, menor volatilidad y la reactividad de los hidrocarburos insaturados. Los principales problemas hallados tras las pruebas de utilización en motores son: formación de coque en los inyectores, mayores depósitos y la gelificación del aceite lubricante.

<b>Uso directo y mezcla con gasóleo</b>	
<b>Definición</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso directo como combustible diesel o mezcla con gasóleo</li> </ul>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Naturaleza líquida-portabilidad</li> <li>• Contenido de calor (80% del combustible diesel)</li> <li>• Fácilmente disponibles. Renovable</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor viscosidad</li> <li>• Baja volatilidad</li> <li>• Reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturadas</li> </ul>
<b>Problemas de utilización en motores</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formación de coque</li> <li>• Depósitos de carbono</li> <li>• Formación de un anillo de lubricación adherente en el cilindro de los motores</li> <li>• Espesantes y gelificantes del aceite lubricante</li> </ul>
<b>Microemulsiones</b>	
<b>Definición</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Microemulsiones de aceite y alcohol etílico que sustituyen al diesel nº 2 (Diesel con una temperatura de ignición entre 254-285 °C y nº de cetano entre 40-55)</li> <li>• Microestructuras con dimensiones generalmente en el rango 1-150 nm, formadas de manera espontánea a partir de dos líquidos inmiscibles</li> </ul>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena pulverización durante la combustión</li> <li>• Viscosidades de combustible más bajas</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor número de cetano</li> <li>• Bajo contenido de energía</li> </ul>
<b>Problemas de utilización en motores</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustión incompleta</li> <li>• Formación de depósitos de carbón pesados</li> <li>• Aumento de la lubricación del aceite</li> </ul>
<b>Craqueo térmico (pirolisis)</b>	
<b>Definición</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conversión de cadenas largas y sustancias saturadas (base de la biomasa) en biodiesel por medio de calor</li> </ul>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Químicamente similar a los derivados de petróleo, gasolina y diesel</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso intensivo de energía durante el craqueo, por lo tanto mayores costes</li> </ul>
<b>Transesterificación</b>	
<b>Definición</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reacción de un aceite o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador para formar ésteres y glicerina</li> </ul>
<b>Ventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Renovable</li> <li>• Mayor número de cetano</li> <li>• Menos emisiones</li> <li>• Alta eficiencia de combustión</li> </ul>
<b>Desventajas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminación de subproductos (glicerina y aguas residuales)</li> </ul>

Tabla 1-2 Métodos de obtención de biodiesel: ventajas, desventajas y problemas en el motor



## 1.4 Transesterificación

Como se ha dicho ya en otras ocasiones, el proceso que se ha utilizado en este trabajo es la transesterificación, pues es el que presenta mayores facilidades y ventajas, además de ser el más utilizado en la actualidad.

Ya hemos visto también que el aceite vegetal sin procesar también se puede utilizar directamente en los motores diesel, pero es necesario ajustar los mismos a tal efecto. La base del aceite vegetal son los triglicéridos, hidrocarburos saturados. Por tanto, estos aceites tienen una gran viscosidad, mucho mayor que la del diesel normal. Otra de las ventajas que presenta la transesterificación es que reduce esta viscosidad, y por tanto permite que el biodiesel sea utilizado sin necesidad de modificar los motores.

La transesterificación es una reacción mediante la cual los triglicéridos reaccionan con un alcohol primario, dando lugar a ésteres metílicos y glicerina. Los alcoholes más utilizados son el etanol y el metanol. El comportamiento de los ésteres metílicos y etílicos es muy parecido, pero se ha comprobado que los metílicos aportan una potencia ligeramente superior que los etílicos, y una menor viscosidad. Si además tenemos en cuenta que el metanol tiene menor coste y reacciona rápido y a baja temperatura, nos damos cuenta de que es el más adecuado para utilizar. Por todo ello es el más utilizado, y es el que hemos utilizado.

Los ésteres son los que se aprovechan como biodiesel, mientras que la glicerina se obtiene como subproducto. Esta reacción se realiza en presencia de un catalizador (en nuestro caso KOH), que es el encargado de que ésta tenga lugar a una velocidad adecuada. Se pueden usar tres tipos de catalizador: catalizador ácido, básico o enzimático. En la siguiente figura se puede ver dicha reacción [1]:

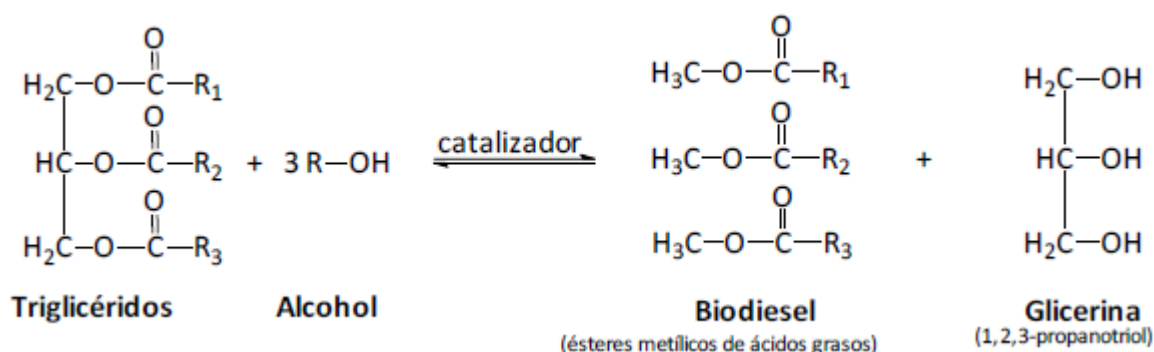


Figura 1-2 Reacción de transesterificación

Este proceso es en realidad una secuencia de tres reacciones en serie consecutivas:

En un primer paso se obtienen los diglicéridos a partir de los triglicéridos. A continuación, de dichos diglicéridos se produce el monoglicérido, y finalmente, de éste se obtiene la glicerina. Durante todo este proceso son liberadas tres moléculas de biodiesel (ésteres metílicos), con lo cual la relación estequiométrica en esta reacción entre el aceite y el alcohol es 1:3.

Pero por la naturaleza reversible de estas reacciones, es adecuado utilizar una relación estequiométrica con exceso de alcohol, pues esto ayuda a desplazar la reacción más hacia el producto deseado. Dicha relación molar no afecta para nada a los índices de acidez, saponificación o de yodo, pero si la cantidad de alcohol es muy elevada puede perjudicar la correcta separación de la glicerina, lo que disminuiría la conversión de los ésteres. Es por tanto necesario buscar un equilibrio. Las relaciones más empleadas actualmente es 1:6 a 1:9, así que la relación empleada en este trabajo es de 1:7, con lo que, mediante el exceso de alcohol, conseguimos desplazar la reacción hacia el biodiesel deseado.

## 1.5 Influencia de los ultrasonidos

La transesterificación en presencia de catalizador es ya de por sí una reacción relativamente rápida, pero aun así son necesarias varias horas para que finalice correctamente. Por ello, es necesario (o por lo menos recomendable) buscar algún método que acelere esta reacción.

El método que mejor la acelera es el de aplicación de ultrasonidos. Éstos generan en la reacción burbujas de cavitación. Dichas burbujas mejoran considerablemente la velocidad de la reacción, pues aumentan la agitación y calefacción, debido a la formación y colapso de una gran cantidad de microburbujas. Estas microburbujas generan altas temperaturas y presiones locales, con lo que aumenta la interacción entre fases, mejorando la transferencia de materia y la velocidad de reacción.

Los dos métodos que se emplean de ultrasonidos son la irradiación mediante sonda o mediante baño de ultrasonidos. En el primero, se acelera mucho más la reacción, pues consiste en introducir una sonda generadora de ultrasonidos directamente dentro de la mezcla de reacción. En el método de baño de ultrasonidos, el reactor está sumergido en un baño al que se le aplican los ultrasonidos, lo que hace que no se llegue a los niveles de aceleración de la sonda, pero si a unos niveles más que aceptables.

Como vemos, el método más idóneo parece la utilización de la sonda de ultrasonidos, ya que se obtienen los mismos resultados en mucho menos tiempo [1],[7]. En nuestro caso, por limitaciones de material hemos usado el baño de ultrasonidos, pues no tenemos la posibilidad de disponer de una sonda.

## 1.6 Materias primas

Existe una gran variedad de materias primas válidas para la producción de biodiesel, que contienen los triglicéridos necesarios para producir los ésteres. A continuación se muestran las principales materias primas empleadas para este fin:

- Aceites vegetales convencionales: girasol, colza, palma coco, soja.
- Aceites vegetales alternativos: cynara curducus, brassica carinata, camelina sativa, crambe abyssinica, jatropha curcas, ricino, pogianus.
- Aceites de semillas modificadas genéticamente: girasol de alto oleico
- Grasas animales: sebo de vaca, sebo de búfalo, grasa de pescado, grasa de pollo.
- Aceites usados de fritura.
- Otras fuentes: microalgas, producciones microbianas.

Atendiendo a la cantidad de biodiesel producido por superficie plantada, los más rentables serían los procedentes de alga y en el caso de los aceites vegetales, de aceite de palma. Estos dos presenten una cantidad por superficie sustancialmente mayor a los siguientes.

Las materias primas más utilizadas en la actualidad son los aceites vegetales, especialmente de colza y girasol en el caso de Europa. El problema que presenta la producción en masa de estos aceites, con la finalidad de producción de biodiesel, es que ello repercutiría significativamente el suministro de alimento y sus costes.

Otra materia prima muy importante son los aceites usados, pues además de ser una materia prima muy barata, se solventa el problema de su tratamiento como residuos, tanto los costes como su gestión.

En este trabajo hemos utilizado esta última, en concreto el aceite de girasol usado de la cocina de la Escuela Naval Militar.



Figura 1-3 Cultivo de colza para producir biodiesel. Foto: Sethschoen en Flickr

## 1.7 Estado del arte

Existen una gran variedad de estudios realizados en el ámbito de la producción de biodiesel en general, y en concreto en el método de transesterificación empleando ultrasonidos [8]. En este apartado se han citado algunos de ellos. Podemos comprobar que se han realizado una buena diversidad de trabajos, en cuanto a tipo y contenido, incluyendo algunas tesis [1, 5].

En los últimos años se ha estudiado la producción de biodiesel utilizando ultrasonidos: [9, 10, 11, 12, 13, 14].

Además, también encontramos diversos estudios [15, 16, 17] en el ámbito más concreto de nuestro trabajo, empleando aceite usado de cocina. Todos estos trabajos se han utilizado como base teórica para llevar a cabo este trabajo, en el que se combina la aplicación de ultrasonidos para obtener biodiesel a partir de dicho aceite usado.



## 2 DESARROLLO DEL TFG

### 2.1 Metodología de las experiencias

#### 2.1.1 Método

Como se ha visto anteriormente, el método escogido ha sido el de transesterificación básica a partir de aceite usado de la Escuela Naval Militar. Dicha reacción se ha hecho en un baño de ultrasonidos, para reducir el tiempo de la misma. Si bien es cierto que mediante el empleo de una sonda de ultrasonidos la velocidad aumentaría mucho más (se completaría la reacción en cuestión de pocos minutos), por limitaciones de material no ha sido posible utilizar dicha sonda, por tanto se ha procedido con el baño.

Debido a las razones explicadas en el punto 1.4, se ha utilizado metanol como alcohol de transesterificación, con una relación molar aceite-alcohol de 1:7. Además, se han realizado dos experiencias previas para determinar la preferencia del catalizador a emplear. En dichas experiencias se ha utilizado como catalizador ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), pero en ambas no se ha completado correctamente la reacción. La utilización de un ácido como catalizador supone unos tiempos de reacción mayores [8]. Por tanto, se ha optado por un catalizador básico, concretamente hidróxido de potasio (KOH), que vemos que es el que han empleado en [1] con nuestro mismo método.

#### 2.1.2 Procedimiento y montaje

Como se ha dicho, hemos empleado como materia prima aceite usado de fritura. En concreto se ha utilizado aceite de girasol, procedente de la cocina de la Escuela Naval Militar. Se ha utilizado, como se ha visto anteriormente, una relación molar aceite-alcohol de 1:7 para la reacción, con un 0,5% en peso de catalizador. Por tanto, las cantidades utilizadas en cada experiencia son:

- Aceite: 135g
- Hidróxido de potasio (KOH): 0,675g
- Metanol ( $CH_4O$ ): 43ml

El montaje empleado es el mismo en todas las experiencias, a excepción de una de control que se ha realizado sin aplicación de ultrasonidos. Consiste en un reactor (de diferente capacidad dependiendo de la experiencia) sumergido en un baño de ultrasonidos, con la ayuda de una pinza, y cubriendo la totalidad de la reacción con dicho baño, como se muestra en la siguiente imagen:



**Figura 2-1 Reactor en el baño de ultrasonidos**

En dicho reactor hay introducido un termómetro, con el que se controla la temperatura de la reacción en cada instante.

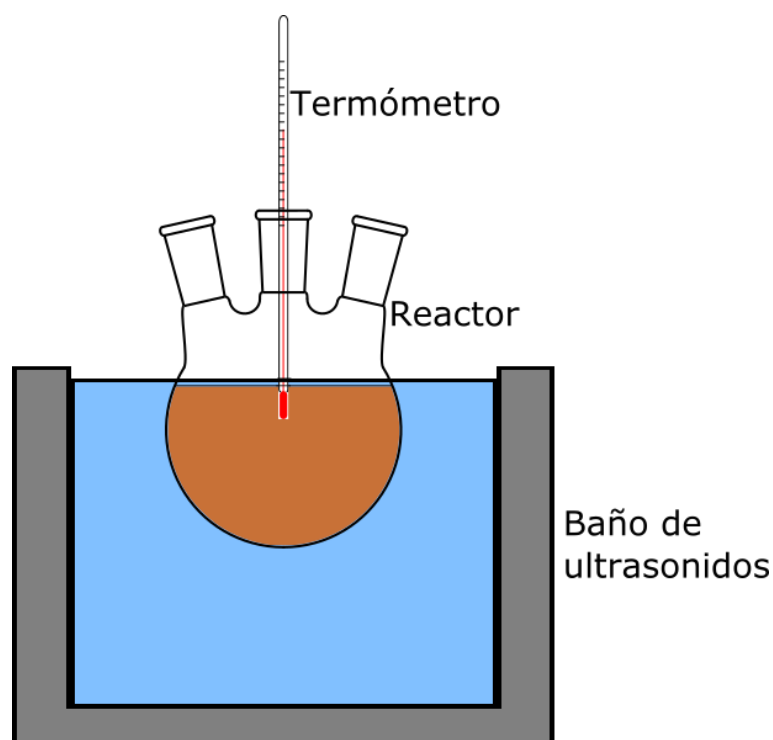
Para el baño de ultrasonidos se ha empleado un aparato de limpieza por ultrasonidos Elmasonic S300H, que cuenta con las siguientes especificaciones [18]:

- Frecuencia de ultrasonidos: 37kHz
- Potencia nominal total: 1500W
- Potencia de ultrasonidos eficaz: 300W
- Potencia de ultrasonidos máxima: 1200W
- Capacidad del baño: 28l



**Figura 2-2 Aparato de limpieza por ultrasonidos Elmasonic S300H**

A continuación se muestra un esquema simplificado de dicho montaje:



**Figura 2-3 Esquema del montaje**

Para llevar a cabo las experiencias se introducía el aceite en el reactor, calentándolo en un baño de agua hasta la temperatura deseada. Mientras tanto, se preparaba la disolución de hidróxido de potasio y metanol por separado, para luego añadirse al aceite cuando éste alcanzaba la temperatura deseada.

A continuación, se agitaba levemente con un agitador, manteniendo la temperatura, hasta que estaban completamente mezclados. En este punto se introducía el reactor en el baño de ultrasonidos, de acuerdo con el siguiente apartado, y se ponía en marcha. Se continuaba irradiando ultrasonidos ininterrumpidamente hasta que se cumplía el tiempo de la reacción.

El baño de ultrasonidos cuenta con un termostato que regulaba la temperatura del agua, manteniéndola siempre a una temperatura aproximadamente igual a la de inicio de la experiencia. Aunque siempre había variaciones, debido a la influencia de los propios ultrasonidos.



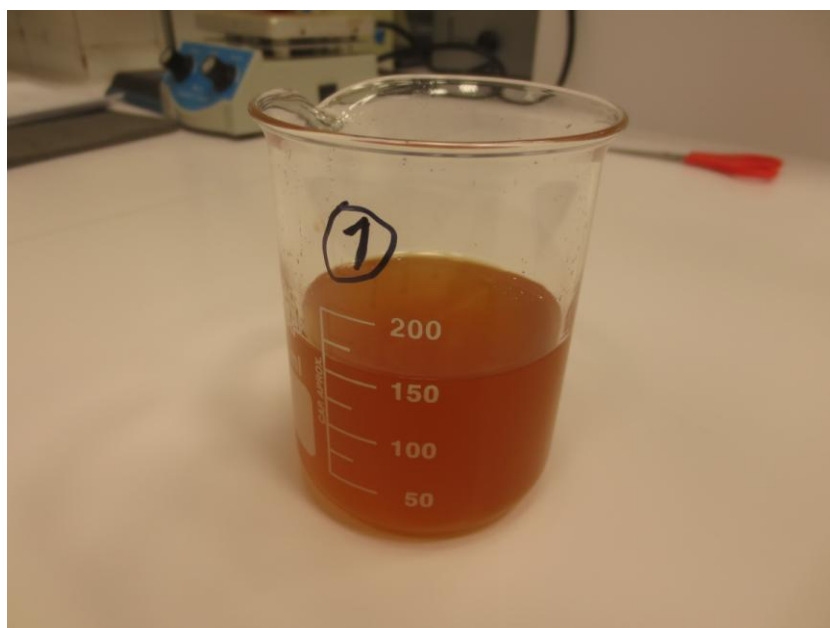
**Figura 2-4 Detalle reactor**

Finalmente, una vez completada la reacción, se dejaba reposar en un decantador, hasta que los ésteres (biodiesel) se separaban completamente de la glicerina. Para favorecer la eliminación de los restos de metanol y catalizador que pudiese contener, el biodiesel se lavaba con agua templada en el decantador.



**Figura 2-5 Reacción decantando**

A continuación, se extraía la glicerina, junto con los restos de metanol y catalizador, para su posterior tratamiento como residuo. Por último, el biodiesel restante era almacenado en vasos para las posteriores pruebas.



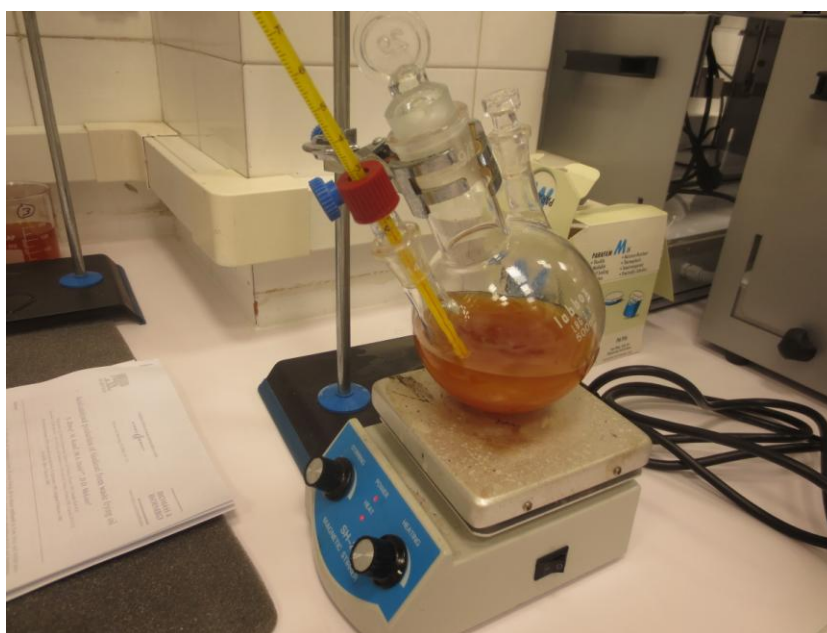
**Figura 2-6 Detalle de muestra de biodiesel almacenada**





**Figura 2-7 Varias muestras de biodiesel almacenadas**

En el caso de la experiencia de control, al no emplear los ultrasonidos, el montaje empleado es más simple, como podemos ver en la siguiente imagen:



**Figura 2-8 Montaje experiencia de control**

En esta experiencia, el reactor está sujeto con la pinza de la misma forma, pero sobre un agitador, que mantiene la temperatura de la reacción, así como una leve agitación. También tiene introducido un termómetro, para tener la temperatura monitorizada.



Figura 2-9 Detalle de montaje experiencia de control

## 2.2 Programación de experiencias

Se han realizado un total de 9 experiencias válidas para determinar los parámetros más idóneos en este proceso. Los parámetros que se han variado han sido la temperatura de operación y el tiempo de reacción. Observando las experiencias realizadas por otros autores [1, 8] se ha considerado adecuado variar el tiempo entre 15 y 90 minutos, así como la temperatura, experimentando con 30°C y 40°C.

Así, se han realizado 4 experiencias a 30°C y otras tantas a 40°C. Estas 4 son con 15, 30, 60 y 90 minutos de reacción cada una. La novena prueba ha sido una reacción sin la utilización de ultrasonidos, para lo cual se ha dejado 4 horas a 40°C.

A continuación se muestra una tabla de dicha matriz de experiencias, indicando la numeración que se le ha dado a cada una de ellas:

Núm. experiencia	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
1	30	40
2	60	40
3	30	30
4	60	30
5 (Control)	240	40
6	90	30
7	90	40
8	15	40
9	15	40

Tabla 2-1 Matriz de experiencias

## 2.3 Pruebas realizadas

En este apartado se explica el proceso de las diferentes pruebas realizadas al biodiesel obtenido en las distintas experiencias. Hay que tener en cuenta que algunas de estas pruebas se han realizado a todas las muestras, mientras que otras solo se han realizado a las consideradas mejores. Para la realización de dichas pruebas, y la determinación de los valores, se ha seguido la norma UNE-EN 14214 [19]. En dicha norma se especifica además la norma a seguir para cada método en cada una de las diferentes propiedades.

### 2.3.1 Porcentaje de humedad y volátiles

Se le ha realizado esta prueba al aceite original, con el fin de determinar su contenido en humedad y volátiles. Para la determinación se ha tomado una muestra de aproximadamente 50g en un vaso de precipitados. Se ha pesado y metido en la estufa a una temperatura ligeramente superior a los 100°C. Cada 5 minutos se pesaba de nuevo, hasta que la masa era constante, lo que indicaba que ya se había eliminado toda el agua y los volátiles. Finalmente, con la siguiente fórmula se hallaba el porcentaje de la misma:

$$\%humedad = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100$$

Es importante que este valor sea lo más bajo posible, pues un contenido demasiado elevado en humedad puede provocar problemas, tales como corrosión en los componentes del motor, corrosión en el tanque, o aparición de microorganismos que colmatan el filtro.

### 2.3.2 Densidad a 15°C

Esta propiedad es muy importante, pues la cantidad de combustible que los sistemas de inyección proporcionan a los motores debe ser medida con mucha precisión, de lo contrario no se lograría una combustión adecuada. La medición de la densidad se ha realizado de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 3838 [20].

La forma de proceder ha sido tomando una muestra de 50ml en un matraz aforado, y dejándola unos minutos en la nevera, hasta que alcanzaba una temperatura inferior a la deseada. Cuando volvía a alcanzar los 15°C, y al haber perdido volumen por disminución de temperatura, se volvían a ajustar con una pipeta los 50ml.

Finalmente, se pesaba la muestra y, mediante la siguiente fórmula, se obtenía el resultado.

$$\rho = \frac{m}{v}$$

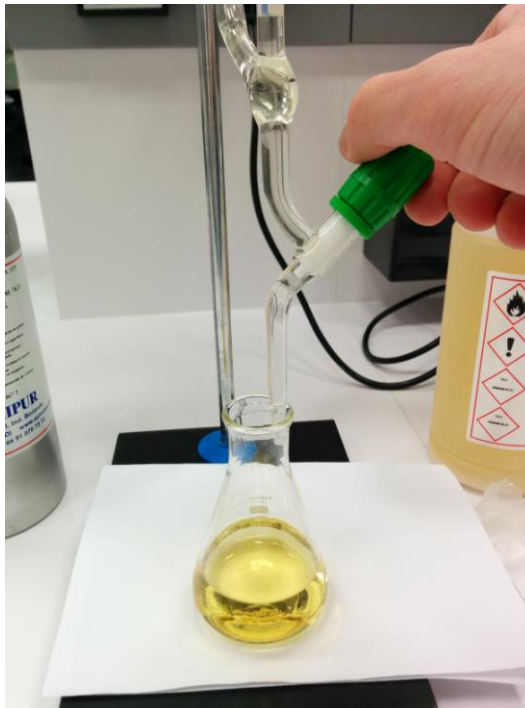
### 2.3.3 Índice de acidez

El índice de acidez indica la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el combustible. Si dicho índice es demasiado elevado, se producirán demasiados depósitos, lo que afecta negativamente a la bomba, inyectores y filtros de combustible. El índice de acidez nos es de utilidad para hallar el porcentaje de conversión, explicado en el siguiente apartado. Se ha procedido de acuerdo a la norma UNE-EN 14104[21].

Por cada una de las pruebas se han utilizado los siguientes productos y cantidades:

- Muestra de biodiesel: aprox. 8g
- Éter (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>): 25ml
- Etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH): 25ml
- Fenolftaleína (C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>): 0,15ml
- Disolución 0,05M de hidróxido de potasio (KOH) en etanol

En primer lugar, se realizaba una mezcla del éter y el etanol (en total 50ml), para a continuación añadirse junto con los 0,15ml de fenolftaleína a la muestra de biodiesel; ésta se tomaba de aproximadamente 8g. La mezcla final se realizaba en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se valoraba con la disolución etanólica de hidróxido de potasio. Para ello, con la ayuda de una microbureta se dejaba caer gota a gota el hidróxido de potasio, en la anterior mezcla, mientras ésta se mantenía continuamente agitada.



**Figura 2-10 Índice de acidez - valoración**

Se continuaba goteando hasta que dicha mezcla cambiaba a color rosa, y se anotaba el valor de hidróxido de potasio consumido hasta ese momento.



**Figura 2-11 Índice de acidez - valoración finalizada**

Finalmente, con los datos obtenidos se calculaba el índice de acidez, según la siguiente fórmula:

$$IA = \frac{V_{disol\ KOH} \times N(KOH) \times M_{KOH}}{m_{muestra}}$$

Como  $N(KOH)=0,05M$ , y  $M_{KOH}=56,1056$ , la fórmula queda de la siguiente forma:

$$IA = \frac{V_{disol\ KOH} \times 2,80528}{m_{muestra}}$$

### 2.3.4 Porcentaje de conversión

Este porcentaje deriva de índice de acidez, y nos da una idea de en qué porcentaje la reacción de transesterificación se ha completado correctamente. Es una relación entre los índices de acidez del aceite original y del biocombustible obtenido. Se ha calculado con la siguiente fórmula:

$$\%conversión = \frac{IA_{Aceite} - IA_{Biodiesel}}{IA_{Aceite}} \times 100$$

Para ello se ha calculado el índice de acidez del aceite original, dando un resultado de 0,25566mg KOH/g muestra.

### 2.3.5 Índice de yodo

El índice de yodo se define como la cantidad en gramos de yodo adsorbido por cada 100g de muestra. Nos da una idea del nivel de insaturación presente en el combustible, pues cuanto mayor sea este índice, mayor es el contenido en insaturaciones. Los ácidos grasos insaturados pueden dar lugar a la polimerización de los glicéridos, lo que ocasionaría depósitos o incluso que se deteriorase el aceite lubricante. Por tanto, es importante limitar el índice de yodo.

Este índice se ha calculado de acuerdo a la norma UNE-EN 14111[22], y se han utilizado los siguientes productos y cantidades por cada una de las muestras:

- Muestra de biodiesel: aprox. 0,25g
- Ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ): 10ml
- Ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ): 10ml
- Reactivo de Wijs: 25ml
- Disolución de yoduro potásico (KI): 20ml
- Agua destilada ( $H_2O$ ): 150ml
- Disolución de tiosulfato sódico 0,1M ( $Na_2S_2O_3$ )
- Almidón ( $C_6H_{10}O_5$ )

Para llevar a cabo esta determinación, en primer lugar, se introducía la muestra en un matraz de 500ml, a la que se le añadía (bajo campana) el disolvente, compuesto por el ciclohexano y ácido acético. A continuación, se le añadían los 25ml de reactivo de Wijs, se tapaba, se agitaba y se dejaba reposar durante una hora al abrigo de la luz.

Transcurrida esta hora, se añadía la disolución de yoduro potásico y el agua destilada, y se comenzaba a valorar con la disolución de tiosulfato sódico. Para ello, mediante el uso de una bureta se dejaba caer gota a gota dicha disolución, en la anterior mezcla, mientras ésta se mantenía continuamente agitada. Posteriormente, cuando comenzaba a desaparecer el característico color amarillo del yodo, se añadían unas gotas de almidón.

Finalmente, se continuaba la valoración con agitación intensa hasta que desaparecía el color gris-azulado y quedaba incoloro, anotando la cantidad empleada de tiosulfato.

La primera prueba se ha realizado en blanco, sin muestra de biodiesel, para tomar como referencia. Para determinar el índice de yodo se empleó la siguiente fórmula:

$$IY = \frac{12,69 \times C_{Tiosulf} \left(\frac{mol}{l}\right) \times (V_{Tiosulf,blanco}(ml) - V_{Tiosulf,muestra}(ml))}{m_{muestra}(g)}$$

Esta prueba se le realizó al biodiesel obtenido en las experiencias 1, 4 y 5.

### 2.3.6 Color

Esta prueba se le ha realizado también a las muestras 1, 4 y 5. Para su análisis se han enviado al laboratorio del Arsenal de Ferrol, donde han sido realizados de acuerdo a la norma ASTM D1500 [23].

### 2.3.7 Viscosidad a 40°C

La viscosidad mide la fricción interna entre moléculas, es decir, la resistencia a fluir de un líquido. Ésta debe ser baja, ya que de lo contrario puede ocasionar problemas en el motor y el sistema de inyección. Además, una viscosidad alta también puede generar pérdidas de potencia debido a fugas en dicho sistema de inyección. Esta prueba también ha sido realizada en el laboratorio del Arsenal de Ferrol, de acuerdo a la norma ASTM D445 [24]. Éste se le ha realizado también a las muestras 1, 4 y 5.

### 2.3.8 Contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES)

Esta prueba mide el porcentaje de ésteres metílicos de ácidos grasos, que es el biodiesel propiamente dicho. Por tanto, esta prueba nos da una idea muy buena de la riqueza del biodiesel obtenido, con lo que debe tener un alto contenido en FAMES.

Dicha prueba la han realizado de acuerdo a las normas UNE-EN 14103 [25] y UNE-EN ISO 5508 [26] en el Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (CACTI) de Ourense, y se le ha hecho a las experiencias 1, 4 y 5. Los contenidos obtenidos en los distintos FAMES se han utilizado para cotejar con la norma UNE-EN 14214 [19]. Dicha norma regula tres valores distintos de contenido en ésteres: ésteres de ácido linolénico, ésteres poliinsaturados, y contenido total en ésteres.

El método utilizado ha sido cromatografía gaseosa, empleando metil éster de ácido nonanoico como patrón interno. El cromatógrafo de gases utilizado es un Thermo Trace GC Ultra, de Thermo Scientific [27].



Figura 2-12 Cromatógrafo de gases Thermo Trace GC Ultra

En primer lugar se pesa la muestra, se le añade hexano y se homogeneiza, para añadir a continuación el metil éster de ácido nonanoico. En este momento la muestra está lista para inyectar en el cromatógrafo. Para este análisis se utiliza una columna ZB-WAX de 60m x 0,25mm diámetro interno x 0.25µm.

Para llevar a cabo el análisis en el cromatógrafo de gases se programa la temperatura en el horno de la siguiente manera: inicialmente se fija la temperatura en 50°C, manteniéndola durante 2 minutos, para a continuación subirla a un régimen de 10°C/min hasta alcanzar los 240°C, manteniéndose éstos durante 30 minutos. Por tanto, la duración total de la prueba es de 51 minutos.

Para el análisis de los FAMES el inyector debe estar a una temperatura de 250°C. Para realizar estos análisis se ha utilizado un detector Trace DSQ.

Se utiliza helio como gas portador, a un flujo constante de 1ml/min. Para la determinación de los FAMES se inyectan 0,5µl de la disolución a analizar en el inyector del cromatógrafo, con la ayuda de una microjeringa.

Finalmente, se halla el contenido de cada éster, expresado en tanto por ciento de masa, utilizando la siguiente fórmula:

$$C = \frac{(\sum A') - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{g'_{muestra}} \times 100$$

Siendo:

- $\sum A'$ : Área total de los picos desde el éster metílico C14 hasta el C24.
- $A_{EI}$ : Área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico.
- $C_{EI}$ : Concentración de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en mg/ml.
- $V_{EI}$ : Volumen de la disolución de heptadecanoato metílico utilizada, en ml.
- $g'_{muestra}$ : Cantidad de muestra, en mg.

En el caso del éster metílico de ácido linolénico, expresado de la misma forma en tanto por ciento de masa, se utiliza la siguiente fórmula:

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100$$

Donde:

- $\sum A$ : Área total de los picos desde el éster metílico C14 hasta el C24-1.
- $A_{EI}$ : Área del pico correspondiente al heptadecanoato metílico.
- $A_L$ : Área del pico correspondiente al éster metílico del ácido linolénico.

### 2.3.9 Índice de cetano

Este índice mide la calidad de ignición de un combustible, e influye en las emisiones de humo y la calidad de la combustión. Interesa que este número sea elevado, pues si es demasiado bajo ocasionará ruidos en el motor, retrasos en la ignición y aumentará las emisiones.

El cálculo viene reflejado en la norma UNE-EN ISO 4264 [28]. Dicha norma establece un método según las temperaturas al 10%, 50% y 90% de destilado, pero permite hacer una estimación utilizando solamente la del 50% de destilado, mediante la siguiente tabla:

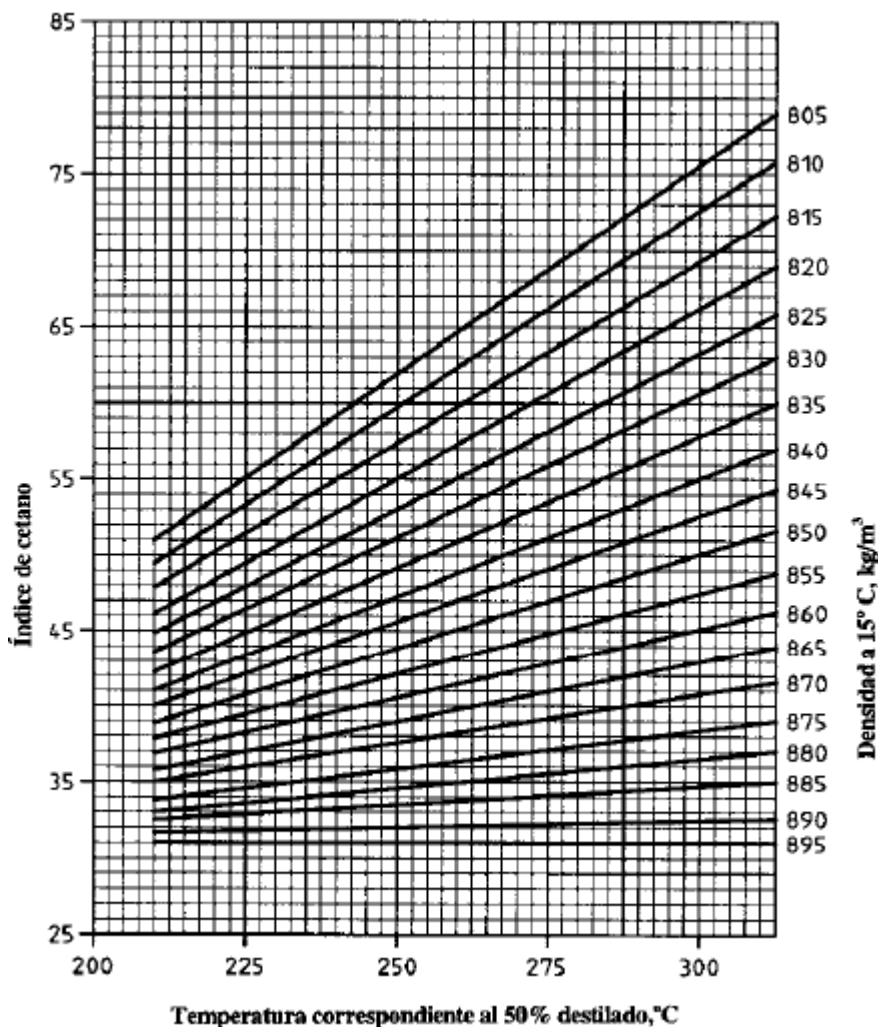


Figura 2-13 Índice de cetano. Estimación basada en la densidad y temperatura al 50% destilado

Se le ha calculado a las muestras 1, 4 y 5, y se ha procedido utilizando la temperatura de destilado al 50%, de la siguiente forma:

Para determinar la temperatura al 50% de destilado, se ha procedido de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 3405 [29]. En primer lugar se han tomado 80ml de muestra e introducido en un balón de destilación. A continuación, se ha montado un aparato de destilación a presión atmosférica con este balón, una cabeza de destilación con su correspondiente termómetro, y un tubo refrigerante (condensador), que destilaba directamente en una probeta. En la figura 2-14 podemos observar este montaje. Cuando comenzaba a destilar, se tomaba la temperatura cada 10%, hasta llegar a la del 50%.

Para hallar el valor con exactitud, en lugar de usar la tabla, se ha utilizado la siguiente fórmula [30], que ha sido deducida para hallarlo con los mismos valores que la tabla:

$$CN = -420,34 + 0,016 \times G^2 + 0.192 \times G \times (\log T_{50}) + 65.01 \times (\log T_{50})^2 - 0.0001809 \times T_{50}^2$$

Siendo:

- $T_{50}$ : temperatura de destilado al 50%, en °F
- $G$ : densidad relativa API
- $G_{API} = \left(\frac{141,5}{GE}\right) - 131,5$

Donde:

- $GE = \frac{\text{densidad de biodiesel a } 15^{\circ}\text{C}}{\text{densidad del agua a } 15^{\circ}\text{C } (999,19 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3})}$





**Figura 2-14** Aparato de destilación



## 3 RESULTADOS

### 3.1 Introducción

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en todas las experiencias, referentes a todo lo explicado en el capítulo anterior. También se comprobará si las propiedades que vienen reguladas en la norma UNE-EN 14214 [19] para el biodiesel se cumplen en nuestro caso.

### 3.2 Porcentaje de humedad y volátiles

Aquí veremos reflejado el resultado del cálculo del contenido en humedad y volátiles, así como una gráfica de la curva de humedad. Nuestra materia prima ha obtenido un valor de humedad y volátiles del 0,22%, lo que es un valor bajo, y por tanto aceptable para el uso que le queremos dar.

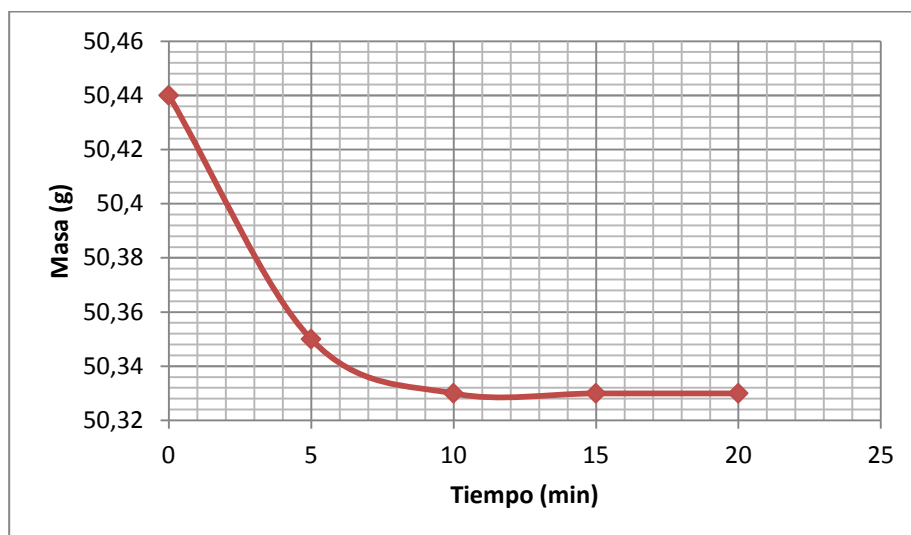


Figura 3-1 Curva de humedad

### 3.3 Relación tiempo-temperatura

En este apartado se muestra como ha ido variando la temperatura en función del tiempo, por efecto de los ultrasonidos, en cada una de las experiencias. Cabe mencionar el hecho de que en algún momento se observa como dicha temperatura disminuye; esto es debido al termostato de la máquina de ultrasonidos, que actúa para mantener el agua del baño a la temperatura seleccionada.

Los datos de la experiencia nº 5 no se han contabilizado, pues es la experiencia de control, y no se le han aplicado ultrasonidos.

A modo ilustrativo, se ha incluido la gráfica de variación de temperatura de la experiencia 1 que, junto con la 4 y la de control, han sido las que se han seleccionado para realizar más análisis, como se verá reflejado en un apartado posterior.

<b>Experiencias de 15 minutos</b>		
	<b>30°C (Exp. 9)</b>	<b>40°C (Exp. 8)</b>
<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T (°C)</b>
0	32,0	40,0
3	35,0	43,0
6	37,2	44,3
9	39,0	45,3
12	40,0	46,1
15	40,8	47,0

**Tabla 3-1 Tiempo-temperatura, experiencias de 15min**

Como vemos, la temperatura va aumentando durante la experiencia por efecto de los ultrasonidos, aún con el termostato del baño actuando. En 15 minutos no se llega a estabilizar la temperatura, y vemos como en los primeros 6 es cuando más se eleva, continuando hasta elevarse algo menos de 10°C en los 15 minutos.

<b>Experiencias de 30 minutos</b>		
	<b>30°C (Exp. 3)</b>	<b>40°C (Exp. 1)</b>
<b>t (min)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>T (°C)</b>
0	26,0	37,3
5	32,8	44,5
10	36,5	46,8
15	38,0	47,2
20	38,5	47,8
25	38,9	48,0
30	39,0	47,8

**Tabla 3-2 Tiempo-temperatura, experiencias de 30min**

En este caso vemos como la temperatura sí se estabiliza relativamente a partir de los 15 minutos. Durante la segunda mitad de la prueba vemos que la temperatura se mantiene prácticamente constante, y a alrededor de 10°C por encima del inicio.

A continuación se muestra, a modo de ejemplo, la gráfica mencionada anteriormente de la experiencia número 1:

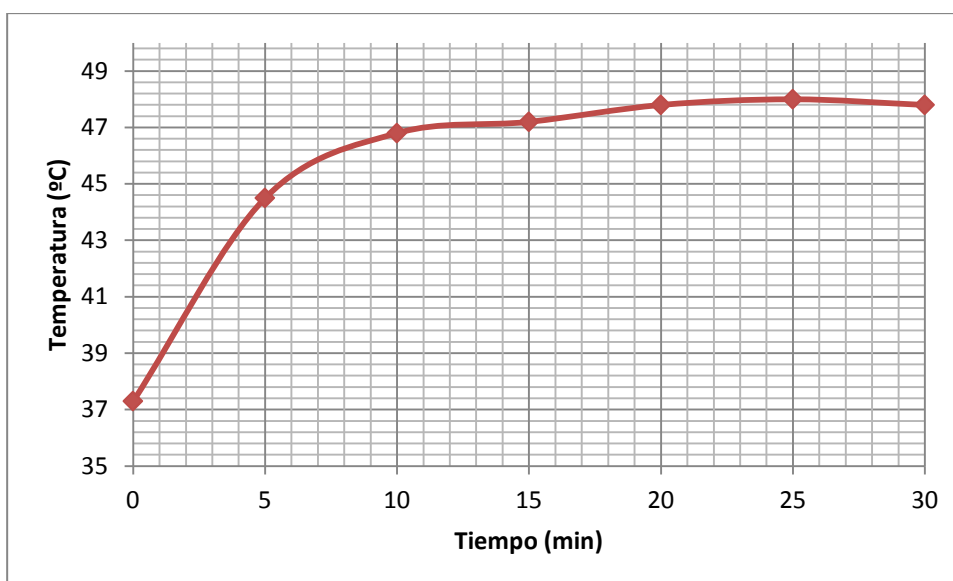


Figura 3-2 Tiempo-temperatura, experiencia n°1

## Experiencias de 60 minutos

t (min)	30°C (Exp. 4) 40°C (Exp. 2)	
	T (°C)	T (°C)
0	29,0	37,0
5	35,5	45,0
10	38,3	46,8
15	39,6	46,0
20	38,9	46,0
25	38,3	46,0
30	38,1	46,0
35	38,1	45,0
40	38,8	45,0
45	39,0	45,0
50	43,1	45,2
55	45,0	45,8
60	45,8	46,0

Tabla 3-3 Tiempo-temperatura, experiencias de 60min

En este caso nos volvemos a encontrar la misma situación anterior durante la primera media hora, pero en los últimos 10 minutos se observa que la temperatura vuelve a aumentar. En el caso de la experiencia de 30°C, ha aumentado considerablemente más que la de 40°C, lo cual puede indicar que la temperatura que alcanza la reacción por la influencia de los ultrasonidos ronda los 45°C.

Experiencias de 90 minutos		
	30°C (Exp. 6)	40°C (Exp. 7)
t (min)	T (°C)	T (°C)
0	31,0	39,0
5	36,0	43,2
10	37,3	44,0
15	37,0	43,9
20	36,9	43,7
25	37,6	43,9
30	38,2	43,6
35	38,8	43,8
40	39,1	43,8
45	39,9	44,2
50	40,5	44,3
55	41,0	44,0
60	41,2	44,0
65	41,7	44,2
70	42,0	44,6
75	42,5	44,4
80	42,8	44,8
85	43,1	45,0
90	43,3	45,2

**Tabla 3-4 Tiempo-temperatura, experiencias de 90min**

Por último, vemos que las experiencias de 90 minutos también se comportan de forma parecida a las anteriores en su inicio. Entre el minuto 20 y el 50 aproximadamente, después de haberse elevado la temperatura, ésta se mantiene relativamente constante. Y del minuto 50 al 90, observamos que sucede como en el caso anterior: la de 30°C continúa aumentando, hasta rondar los 45°C, mientras que la de 40°C aumenta muy poco, ya que ya estaba cerca de esa temperatura. Con esto volvemos a observar que la temperatura de la reacción se eleva por influencia de los ultrasonidos a una temperatura aproximada de 45°C.

### 3.4 Densidad a 15°C

En este apartado se reflejan los resultados de la densidad a 15°C de cada una de las experiencias, y del aceite original. Según la norma UNE-EN 14214 [19], esta densidad debe estar comprendida entre 860 y 900kg/m<sup>3</sup>.

Núm. experiencia	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
Aceite orig.	902,2
1	894,2
2	888,0
3	894,6
4	891,6
5 (Control)	885,0
6	889,6
7	889,8
8	892,4
9	893,4

Tabla 3-5 Densidad a 15°C

Como vemos, todas las experiencias cumplen sin problema los valores establecidos por la norma UNE-EN 14214 [19]. Observamos también que las experiencias de 60 y 90 minutos tienen menor densidad que las de 15 y 30, y la de control es la que menos tiene; por tanto se puede concluir que cuanto mayor sea el tiempo de reacción, más disminuirá la densidad. Aunque en nuestro caso no es un problema, ya que todos cumplen con lo establecido.

### 3.5 Índice de acidez

Aquí se van a indicar los resultados correspondientes al índice de acidez de las experiencias, y el aceite original. Debe tener un valor máximo de 0,5mg KOH/g, de acuerdo a la norma UNE-EN 14214 [19].

Núm. experiencia	Índ. Acidez (mg KOH/g muestra)
Aceite orig.	0,256
1	0,017
2	0,018
3	0,021
4	0,018
5 (Control)	0,018
6	0,018
7	0,021
8	0,038
9	0,032

Tabla 3-6 Índice de acidez

Como vemos, los valores obtenidos para el índice de acidez en las distintas experiencias están por debajo del valor máximo establecido en la norma UNE-EN 14214 [19]. Como se observa, aunque todas cumplen, los peores índices los muestran las experiencias de 15 minutos, por lo que se deduce que es necesario mayor tiempo de reacción. Aunque las demás tienen valores parecidos, vemos que la de 90 minutos a 40°C lo tiene ligeramente elevado, por tanto se puede deducir que si se deja la reacción demasiado tiempo y a demasiada temperatura es posible que el índice de acidez aumente, lo que no sería adecuado.

### 3.6 Porcentaje de conversión

Nos hemos basado en este porcentaje, junto con la temperatura y tiempo de reacción, para determinar cuáles han sido las mejores experiencias de las 8 que se han realizado con ultrasonidos, y una comparación con la de control. A continuación se muestran los porcentajes obtenidos:

Núm. experiencia	Conversión (%)
1	93,22
2	93,12
3	91,85
4	93,13
5 (Control)	93,15
6	93,14
7	91,81
8	84,95
9	87,64

Tabla 3-7 Porcentaje de conversión

A continuación se muestra una gráfica comparativa de estos porcentajes de conversión en función de temperatura y tiempo:

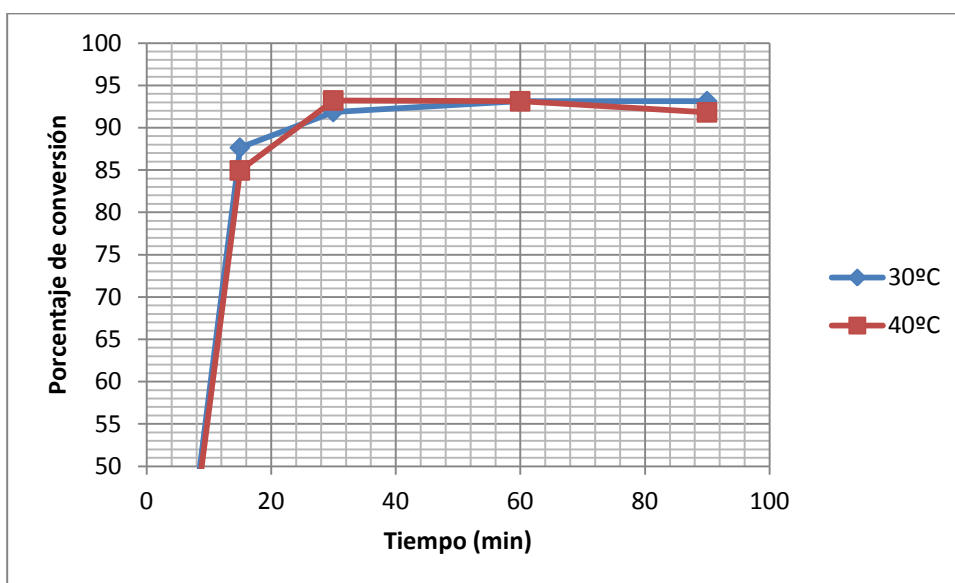


Figura 3-3 Porcentaje de conversión



Como vemos, son todos bastante elevados y parecidos, si bien los dos últimos son notablemente más bajos, ya que son las dos experiencias de 15min. Por tanto, se han seleccionado como mejores las experiencias 1 y 4 para los posteriores análisis, junto a la 5 de control. Hay que mencionar que aun siendo mayor el porcentaje de la 6, se ha escogido la 4, puesto que ha sido de 60min, mientras que la 6 ha sido de 90min, y la diferencia en el porcentaje no es tan grande como para que compense la utilización de la de 90min.

### 3.7 Índice de yodo

El índice de yodo debe tener un valor inferior a 120g de yodo/100g, de acuerdo a la norma UNE-EN 14214 [19]. A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Núm. experiencia	Índice yodo (g I/100g)
1	104,94
4	109,04
5 (Control)	108,84

Tabla 3-8 Índice de yodo

Como se puede observar, todas las experiencias cumplen con los valores establecidos con buen resguardo, y valores parecidos. En este caso, el mejor valor sería el de la experiencia número 1, correspondiente a 30 minutos a 40°C.

### 3.8 Color

En la siguiente tabla se muestran los datos obtenidos del análisis de color:

Núm. experiencia	Color
1	<2,5
4	<2,5
5 (Control)	<2,0

Tabla 3-9 Color

### 3.9 Viscosidad a 40°C

En este apartado vemos los valores obtenidos de viscosidad a 40°C. Según la norma UNE-EN 14214 [19], éstos deben estar comprendidos entre 3,5 y 5,0 mm<sup>2</sup>/s.

Núm. experiencia	Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)
1	8,58
4	8,28
5 (Control)	5,81

Tabla 3-10 Viscosidad a 40°C

En este caso, ninguna de las muestras cumple con la normativa, pues dan unos valores de viscosidad superior. Esto podría ocasionar diversos problemas en los motores, especialmente en el sistema de inyección, si se utilizase este biodiesel sin mezclar.

Aquí lo que observamos es que la experiencia 1 (30min, 40°C) es la que nos ofrece el peor valor, siendo la de control la que mejor. De ello se puede deducir que, relativo a la viscosidad, es mejor que el tiempo de reacción sea mayor, pues ésta disminuye conforme aumenta el mismo.

### 3.10 Contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES)

En este apartado veremos los resultados del análisis de contenido en FAMES realizado a las muestras 1, 4 y 5 en el Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (CACTI) de Ourense.

Como ya se ha dicho, cotejaremos estos valores con la norma UNE-EN 14214 [19]. Esta norma establece un valor máximo de ésteres de ácido linolénico en un 12,0%, un valor máximo de contenido en ésteres poliinsaturados de un 1,0%, y el más importante, un contenido mínimo en ésteres totales de un 96,5%.

Compuesto (%)	Exp. nº 1	Exp. nº 4	Exp. nº 5
<b>Metil éster ácido esteárico</b>	13,4	13,3	13,7
<b>Metil éster ácido palmítico</b>	3,9	3,9	4,4
<b>Metil éster ácido oleico</b>	42,9	41,5	41,2
<b>Metil éster ácido linoleico</b>	39,8	41,3	40,7
<b>TOTAL FAMES</b>	63,2	51,6	62,3

Tabla 3-11 Contenido en FAMES

Podemos observar que en ninguno de los tres se han hallado ésteres de poliinsaturados o de ácido linolénico, por tanto esta parte cumpliría con lo establecido en la norma.

Pero el valor más importante de esta prueba es el total de FAMES, y en éste ninguna de las tres muestras alcanza el mínimo exigido por la norma. Esto supone que este biodiesel no tendría la riqueza mínima exigida para poder utilizarlo sin mezclar, ya que en caso de utilizarlo podría ocasionar falta de rendimiento e incluso algunos problemas en los sistemas de inyección, debido a depósitos.

Podemos observar también que la número 4 es la que presenta un valor más bajo. Ésta ha sido realizada en 60 minutos a 30°C, mientras que las otras dos lo han sido a 40°C (la número 1 durante 30 minutos, y la 5 es la de control, sin ultrasonidos). De ello podemos deducir que una baja temperatura ocasiona una falta de FAMES en el resultado final; por tanto, la mejor opción con respecto a este parámetro sería escoger las reacciones de 40°C.

A continuación se muestran los cromatogramas obtenidos en dicha prueba (se han hecho dos por muestra para hallar la media, pero aquí solo pondremos uno de cada una):

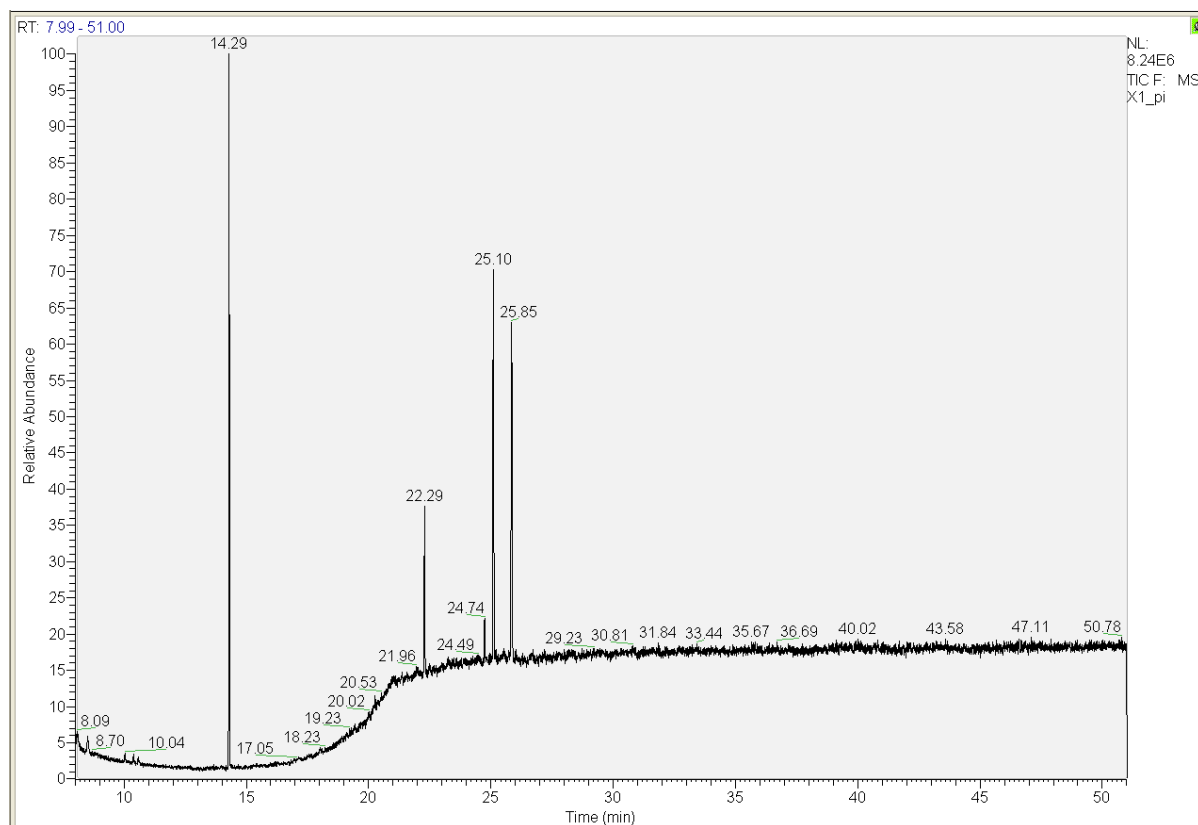


Figura 3-4 Cromatograma experiencia n° 1

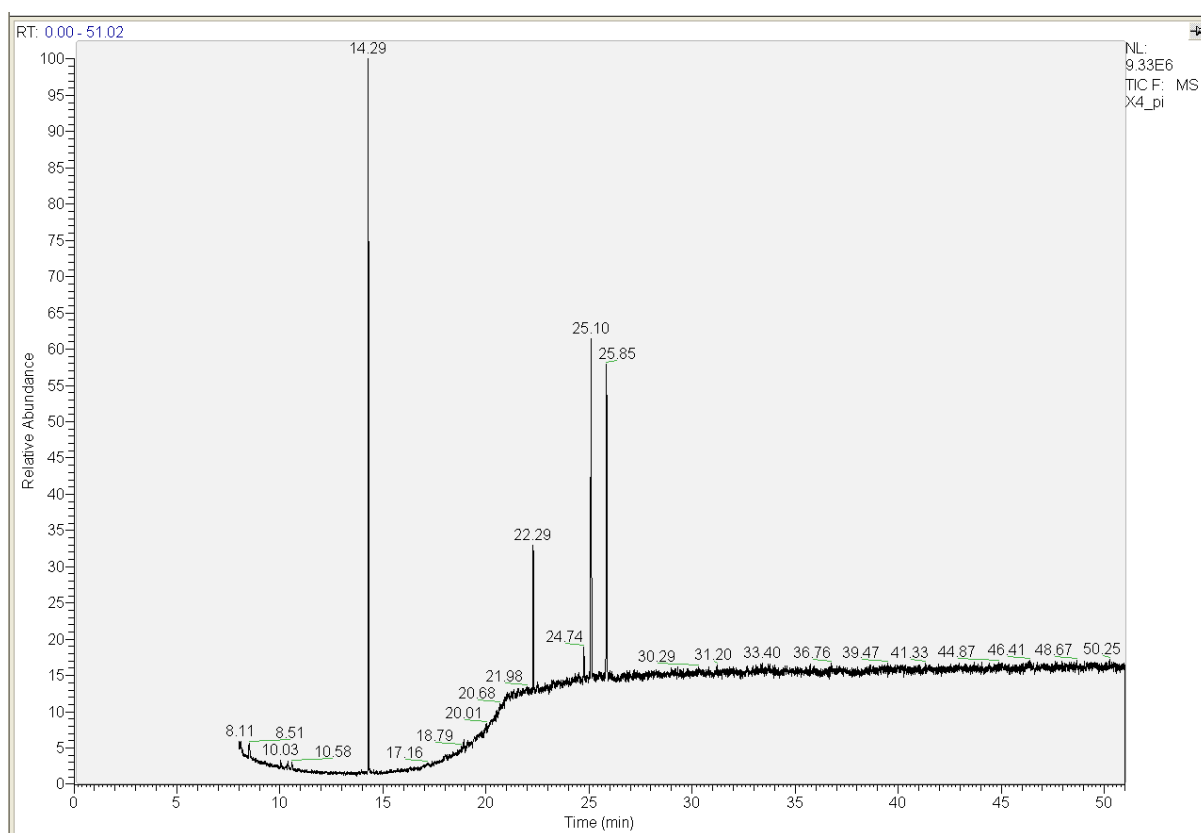


Figura 3-5 Cromatograma experiencia n° 4

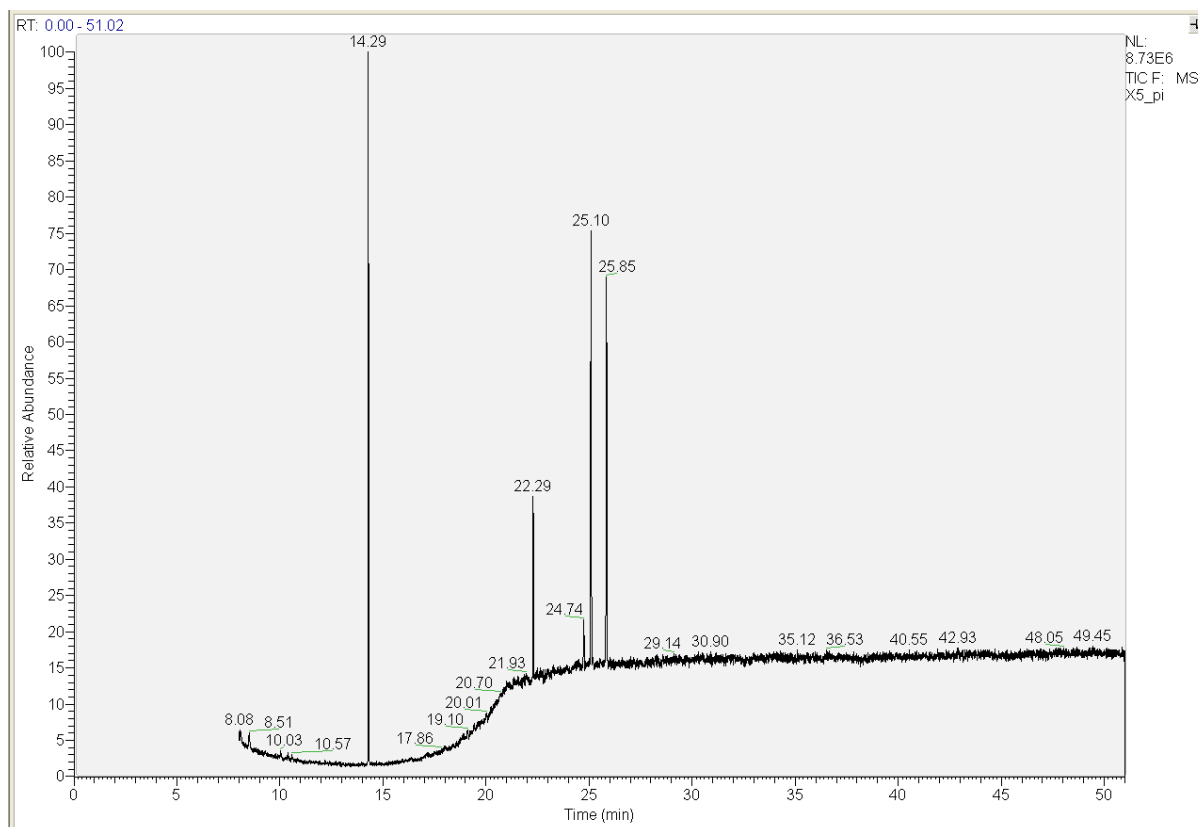


Figura 3-6 Cromatograma experiencia nº 5

### 3.11 Índice de cetano

En este apartado se muestra el resultado del cálculo del índice de cetano a las muestras 1, 4 y 5. De acuerdo a la norma UNE-EN 14214 [19], este valor ha de ser mayor de 51,0.

Núm. experiencia	T50%(°C)	T50%(°F)	CN
1	295	563,0	33,39
4	302	575,5	35,59
5 (Control)	310	590,0	38,88

Tabla 3-12 Índice de cetano

Como podemos observar, los valores se quedan por debajo del mínimo exigido, es decir, no tiene la calidad de ignición necesaria; con lo cual de acuerdo con este parámetro tampoco se podría utilizar este biodiesel por sí solo. De hacerlo, ocasionaría problemas como emisiones demasiado elevadas, retrasos en la ignición o ruidos en el motor.

Podemos comprobar también que la que presenta un valor más elevado es la de control, por tanto podemos concluir que el tiempo afecta directamente a este valor, y que cuanto mayor tiempo dure la reacción, mejor índice de cetano tendrá.

## 4 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

### 4.1 Conclusiones

Una vez puestos en conjunto todos los resultados estudiados en el anterior capítulo, y teniendo en cuenta las diferentes variables, podemos sacar las siguientes conclusiones:

En cuanto al tiempo de la reacción, hemos visto que las reacciones de 15 minutos no han cumplido ninguna de las características esperadas, por tanto podemos concluir que con el método empleado este tiempo es insuficiente. También se ha visto que el índice de acidez, y en consecuencia el porcentaje de conversión, empeoraban al aumentar demasiado dicho tiempo y alcanzar los 90 minutos. Esto supone que demasiado tiempo de reacción puede llegar a desplazar la reacción en sentido inverso o generar reacciones secundarias. Por tanto podemos determinar que los mejores tiempos de reacción de todos los estudiados son los de 30 y 60 minutos. Aunque no se hallan grandes diferencias entre las dos, podemos concluir que es mejor tomar la de 60 minutos, ya que la de 30 nos ofrecía un índice de cetano demasiado bajo, y esta es una de las propiedades más importantes: el biodiesel con índice de cetano más bajo nos causaría problemas en la ignición, generando retrasos en la misma, y además generaría también demasiadas emisiones.

En cuanto a la temperatura de operación, este es un valor más fácil de decidir. Sí que es cierto que, aun empezando unas a 30°C y otras a 40°C, todas terminaban en una temperatura similar, cercana a los 45°C. Pero el proceso hasta llegar a esa temperatura es muy importante, y se ha visto que las de 40°C presentaban en general unas propiedades mejores que las de 30°C, debido a que la temperatura mejora la cinética de la reacción. Al aumentar esta temperatura de reacción, se favorece la formación de burbujas de cavitación y disminuye la viscosidad de la mezcla, lo que mejora la transferencia. Por tanto se puede resolver que lo idóneo es emplear estos 40°C.

En resumen, se puede concluir que los tiempos de reacción que mejores resultados nos ofrecen rondan los 60 minutos, y las temperaturas los 40°C. Es cierto que la experiencia nº 2, correspondiente precisamente a estos valores, no ha sido sometida a todas las pruebas. Esto ha sido porque se ha seleccionado en su lugar la 4, ya que ofrecía un porcentaje de conversión similar, pero menor temperatura. Aunque ahora podemos comprobar que esa temperatura no era suficiente, ya que la de 40°C cumplía mejor otros valores que se podrían considerar más importantes en cuanto al uso del biodiesel se refiere, como puede ser el contenido en ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES).

En cuanto al biodiesel obtenido, vemos que no cumple varias de las propiedades reguladas en la norma UNE-EN 14214 [19], por tanto no sería válido para su utilización en motores por sí solo. Pero esto no supone realmente un problema, ya que, como hemos visto en la introducción, en general los biocombustibles se suelen mezclar en pequeñas proporciones con otros combustibles más convencionales (en torno a un 10%). Para este uso el biodiesel obtenido sí que es perfectamente

válido. Además, también hemos visto que existe una gran diversidad de usos para el biodiesel, sin necesidad de utilizarlo como combustible para motores. También sería pues válido para su utilización en muchos de los otros ámbitos mencionados, como por ejemplo como lubricante, limpiador o disolvente.

Además, uno de los problemas que presenta el aceite usado de cocina es su tratamiento como residuo. Esto supone una serie de gastos y gestiones que suponen muchas dificultades para diversas organizaciones. Por tanto, si se emplea todo el aceite usado para la producción de biodiesel, este problema desaparecería.

Por todo ello, es muy recomendable la producción de este biodiesel en la mayoría de organizaciones o empresas que cuenten con una cocina, y por tanto se encuentren con grandes cantidades de aceite usado. El uso de este aceite para la producción de biodiesel supondrá un ahorro significativo, tanto por la eliminación de los gastos de tratamiento residual, como por el partido que se le pueda sacar al propio biodiesel, ya sea mezclado para usar como combustible, o cualquiera de los otros usos arriba señalados.

## 4.2 Líneas futuras

A continuación se muestran algunas líneas donde sería interesante seguir avanzando en un futuro, y que serían un complemento muy bueno para este trabajo.

Como hemos visto antes, los tiempos de operación idóneos rondarían los 60 minutos. Al tener que abarcar un margen de tiempos muy amplio, en este trabajo se ha tomado demasiado tiempo de diferencia entre unas experiencias y otras (30 minutos entre las de 60 y las de 30 y 90, respectivamente). Esto era necesario para asegurarnos que se cubrían adecuadamente todos los valores posibles de este parámetro. Ahora que sabemos que en torno a 60 minutos se consiguen unos valores más adecuados, sería interesante realizar nuevas experiencias, por ejemplo de 45, 60 y 75 minutos, para afinar más en el tiempo de reacción. Ello ayudaría a determinar un método óptimo, y así poder sacarle el máximo partido a una materia prima, como es el aceite usado, que clásicamente es tratada como residuo.

También se ha visto que el método que hemos estudiado en este trabajo es mucho más rápido con la aplicación directa de ultrasonidos, en lugar de hacerlo mediante un baño. En nuestro caso esto no se ha podido comprobar, ya que no teníamos la posibilidad de disponer de los medios necesarios para ello. Sería por tanto muy interesante también realizar un estudio de este proceso mediante la utilización de una sonda de ultrasonidos, si se dispone de la posibilidad de conseguirla. Esto conseguiría que las reacciones durasen solo unos pocos minutos, haciendo más eficiente el proceso. Si esto se consigue, haría más rentable y recomendable el empleo del aceite usado de cocina como materia prima para la obtención de biodiesel en cualquier empresa u organización que lo utilice.

## 5 BIBLIOGRAFÍA

- 1] A. C. D. V. Pardal, *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis (Tesis Doctoral)*, 2012.
- 2] «Página web de la OPEP,» [En línea]. Available: <http://www.opec.org>. [Último acceso: 11 Febrero 2015].
- 3] «Página web de BP,» [En línea]. Available: <http://www.bp.com>. [Último acceso: 2 Febrero 2015].
- 4] *Directiva 2003/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte.*, 2003.
- 5] O. H. Martínez Aguirre, *Diseño de un prototipo demostrativo para la producción de biodiesel (Tesis)*, 2013.
- 6] «Web EcoinTELigencia,» [En línea]. Available: <http://www.ecointeligencia.com/>. [Último acceso: 23 Febrero 2015].
- 7] V. G. Gude y G. E. Grant, *Biodiesel from waste cooking oils via direct sonication*, 2013.
- 8] V. B. Veljkovic, J. M. Avramovic y O. S. Stamenkovic, *Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art*, 2012.
- 9] P. Chand, V. Reddy Chintareddy, J. G. Verkade y D. A. Grewell, *Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics*, 2010.
- 10] J. Wang, J. Ji, Y. Li, Y. Yu y Z. Xu, *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation.*, 2006.
- 11] A. K. Singh, S. D. Fernando y R. Hernandez, *Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication*, 2007.
- 12] F. F. Santos, S. Rodrigues y F. A. N. Fernandes, *Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis.*, 2009.
- 13] K. Georgogianni, M. Kontominas, P. Pomonis, D. Avlonitis y V. Gergis, *Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel.*, 2008.

- 14] L. Yustianingsih, S. Zullaikah y Y. Ju, *Ultrasound assisted in situ production of biodiesel from rice bran.*, 2009.
- 15] J.-X. Wuang, Q.-D. Huang, F.-H. Huang, J.-W. Wang y Q.-J. Huang, *Lipase-catalyzed Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Oil Using Ultrasonic Assistant.*, 2007.
- 16] S. Hingu, P. Gogate y V. Rathod, *Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors.*, 2010.
- 17] A. Refaat y S. El Sheltawy, *Comparing Three Options For Biodiesel Production From Waste Vegetable Oil.*, 2008.
- 18] «Página Web de Elma-Ultrasonic,» [En línea]. Available: <http://www.elma-ultrasonic.com/es/>. [Último acceso: 26 Febrero 2015].
- 19] *UNE-EN 14214: Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo.*, 2013.
- 20] *UNE-EN ISO 3838: Petróleo crudo y productos petrolíferos líquidos o sólidos. Determinación de la densidad o de la densidad relativa. Métodos del picnómetro de tapón capilar y del picnómetro bicapilar graduado.*, 2004.
- 21] *UNE-EN 14104: Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de acidez.*, 2003.
- 22] *UNE-EN 14111: Derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación del índice de yodo.*, 2003.
- 23] *ASTM D1500: Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale).*
- 24] *ASTM D445: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).*
- 25] *UNE-EN 14103: Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico del ácido linolénico.*, 2011.
- 26] *UNE-EN ISO 5508: Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los ésteres metílicos de ácidos grasos.*, 1996.
- 27] «Página web de Thermo Scientific,» [En línea]. Available: <http://www.thermoscientific.es/>. [Último acceso: 2 Marzo 2015].
- 28] *UNE-EN ISO 4264: Productos petrolíferos. Cálculo del índice de cetano de los destilados medios por la ecuación de las cuatro variables.*, 1998.
- 29] *UNE-EN ISO 3405: Productos petrolíferos. Determinación de las características de destilación a presión atmosférica.*, 2001.
- 30] E. Bello, F. Out y A. Osasona, *Cetane number of three vegetable oils, their biodiesels and blends with diesel fuel.*, 2012.



