



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**OBTENCIÓN DE BIODIÉSELES DE ÉSTERES ETÍLICOS Y
METÍLICOS A PARTIR DE ACEITES USADOS**

Autor: Alberto Carrero Fernández

Tutor: Enrique Barrado Esteban

José Antonio Rodríguez Ávila

Año: 2023

*A mi sobrina Jimena, seguro que
ninguno/a de tus amigos/as tiene un
TFG dedicado.*

ÍNDICE

RESUMEN	6
ABSTRACT	7
1.-INTRODUCCIÓN	8
1.1.-Reacción de trans-esterificación.....	10
1.2.- Diseño de experimentos	12
2.- OBJETIVOS.....	16
3.-EXPERIMENTAL.....	17
3.1.-Filtrado del aceite.....	17
3.2.-Activación del tamiz molecular 4Å	17
3.3.-Método oficial para obtener ésteres metílicos	17
3.3.1.-Derivatización ácidos grasos.....	18
3.3.2.-Cromatografía de gases método oficial	18
3.4.-Preparación del patrón interno	19
3.5.-Calcinación del óxido de calcio	19
3.6.- Elaboración de ésteres metílicos (FAMES)	19
3.7.- Elaboración de ésteres etílicos (FAEES)	20
3.8.-Cromatografía de gases	20
3.8.1.-FAMES	21
3.8.2.- FAEES	21
3.9.- Cristalografía de Rayos X.....	22
4.-EQUIPO Y REACTIVOS	24
5.- RESULTADOS	28
5.1-OBTENCIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS	28
5.1.1.-Diseño	28
5.1.2.-Análisis de los resultados	32
5.1.3.-Experimento confirmatorio.....	36
5.2-OBTENCIÓN DE ÉSTERES ETÍLICOS	37
5.2.1.-Diseño	37
5.2.2.-Análisis de los resultados	40
5.1.3.-Experimento confirmatorio.....	47

5.3- MÉTODO OFICIAL	48
5.4-DIFRACCIÓN DE RAYOS X	49
6.- CONCLUSIONES	52
7.- AGRADECIMIENTOS	54
8.-BIBLIOGRAFÍA	56
9.- ANEXOS.....	59
9.1- CROMATOGRAMAS FAMES	59
9.2- CROMAROGRAMAS FAEES	67
9.3- CROMATOGRAMAS MÉTODO OFICIAL.....	74

RESUMEN

Uno de los grandes problemas del siglo XXI es una crisis ecológica que debe ser afrontada con la mayor agilidad y brevedad posible. La incertidumbre asociada al precio del petróleo y el hecho de que se trata de una fuente de energía no renovable ha impulsado a la Comunidad Científica a desarrollar alternativas a su uso como combustible fósil.

El biodiésel se ha convertido en una alternativa lo suficientemente válida como para sustituir al petróleo. La mayoría de las investigaciones y estudios se han centrado en la producción de biodiésel a partir de la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES).

El Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo, pues, la obtención y el estudio del perfil de biodiésel a partir de la obtención de ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEES). Se determinarán, entonces, las condiciones para la obtención de FAEES optimizando la cantidad de catalizador (CaO), la temperatura y el tiempo de reacción.

También se estudiará el perfil de FAMES utilizando este método y se optimizarán también las condiciones de reacción comparándolas con las obtenidas en el estudio de FAEES.

Finalmente, se realizará una Difracción de Rayos X (XRD) sobre el CaO después de haber reaccionado tanto en la obtención de FAMES como en la obtención de FAEES, con el objeto de conocer si se ha producido alguna modificación en su estructura cristalina.

ABSTRACT

One of the biggest problems of the 21st century is the ecological crisis that must be tackled as quickly and swiftly as possible. The uncertainty related with the price of oil and the fact that it is a non-renewable energy source has prompted the Scientific Community to develop alternatives to its use as a fossil fuel.

Biodiesel has become a valid enough alternative to replace oil. Most research and studies have focused on the production of biodiesel from fatty acid methyl esters (FAMES).

The objective of the Final Degree Project is therefore to obtain and study the biodiesel profile from the production of fatty acid ethyl esters (FAEES). The conditions for obtaining FAEES will be determined by optimizing the amount of catalyst (CaO), the temperature and the reaction time.

The FAMES profile will also be studied using this method and the reaction conditions will be optimized too by comparing them with those obtained in the FAEES study.

Finally, X-Ray Diffraction (XRD) will be performed on CaO after having reacted both in obtaining FAMES and FAEES, in order to know if any modification has occurred in its crystalline structure.

1.-INTRODUCCIÓN

Según la ASTM, el **biodiésel** se define como una mezcla de ésteres mono-alquílicos de cadena larga de ácidos grasos. Puede ser obtenido con cualquier alcohol (metanol, etanol...) y puede incluir aditivos [1].

Sin embargo, la normativa de la Unión Europea [2] es más restrictiva y únicamente se aplica la denominación sobre ésteres mono-alquílicos sintetizados con metanol (FAMES) con un contenido mínimo de ésteres del 96,5%. La adición de otros componentes que no sean metil-ésteres de ácidos grasos no está permitida.

Existen varios tipos de biodiésel, como el B100 que es el biodiésel puro. Cuando se mezcla con diésel de petróleo se le denomina BX donde X es el porcentaje de biodiésel puro de la mezcla [3].

Si utilizamos etanol como alcohol, se obtienen etil-ésteres de ácidos grasos (FAEES). Con el uso de etanol obtenemos ligeras mejoras a bajas temperaturas, ya que los FAEES tienen puntos de ebullición más bajos que los FAMES.

El uso de biodiésel como combustible tiene de una serie de ventajas respecto a otros combustibles, como son [4-10]:

- Utiliza fuentes naturales como materias primas (aceite vegetal, etanol...) ofreciendo una alternativa a la gestión de los residuos de estas.
- Presenta propiedades parecidas al diésel sin necesidad de realizar modificaciones en los motores.
- Se puede mezclar con gasóleo debido a sus semejanzas en densidades y número de cetano. Puede servir como sustituto al mismo si los motores se adaptan correctamente.
- Posee entre un 10-11% de peso en oxígeno y no tiene azufre, lo que hace que el biodiésel sea un combustible con mejores cualidades que los tradicionales y con mejor lubricidad.
- Reduce en torno al 78% las emisiones generadas de CO₂ respecto al diésel.

- Es una fuente de energía renovable, no tóxica, biodegradable y con una alta disponibilidad. Por lo que es un combustible adecuado en la lucha contra el cambio climático.
- No precisa de perforación, transporte o refino como el diésel. Cada país puede producir su propio biodiésel, lo que asegura la independencia económica respecto al precio del petróleo.
- Como su punto de inflamación es más alto que el del diésel, es más seguro su almacenamiento y distribución.

Aunque el biodiésel también consta de algunas desventajas [4-10]:

- Peores propiedades que el diésel a bajas temperaturas.
- Mayor viscosidad que el diésel y menor volatilidad, lo que puede producir pérdidas de flujo a través de filtros o inyectores.
- Su contenido energético es un 12% inferior al diésel.
- Su uso puede derivar en problemas de corrosión en el motor debido a su baja estabilidad de oxidación, produciéndose ácidos grasos.
- Produce óxidos de nitrógeno que afectan de manera significativa a la capa de ozono.
- Si el proceso de lavado del biodiésel es defectuoso, se pueden producir jabones que dañen los filtros del motor.
- La transesterificación es un proceso caro, con graves problemas medioambientales asociados como la gestión de sus residuos.

Tradicionalmente, la investigación se ha centrado únicamente en la obtención de **ésteres metílicos** por cuestiones meramente económicas utilizando BF_3 como catalizador bajo el siguiente mecanismo [11]:

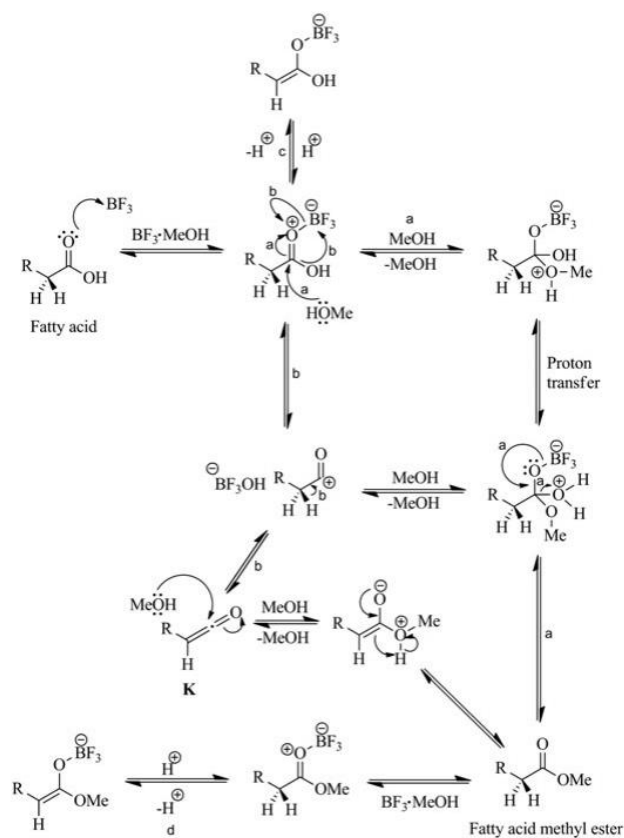


Figura 1: Mecanismo de reacción con BF_3

En este trabajo se ha desarrollado un método alternativo: producir ésteres etílicos utilizando como catalizador CaO a partir de aceites vegetales usados.

1.1.-Reacción de trans-esterificación

En los aceites vegetales, el componente principal lo constituyen los triglicéridos. Una molécula de triglicérido reacciona con una molécula de alcohol para dar una molécula de diglicérido y un éster. Seguidamente, el diglicérido reacciona con otra molécula de alcohol para dar un éster y un monoglicérido, que repite el mismo procedimiento. Entonces, se requiere una relación molar 3:1 de alcohol-triglicéridos para obtener 3 moléculas de ésteres y una de glicerol.

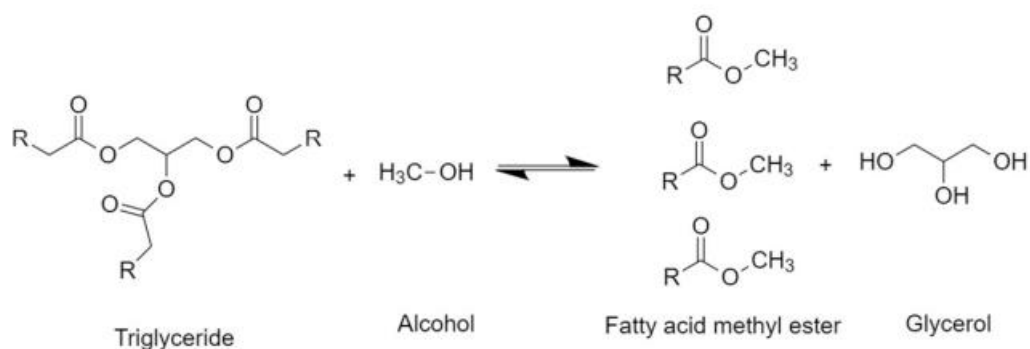


Figura 2: Reacción de trans-esterificación con triglicéridos

El esquema de reacción de los ácidos grasos libres con alcoholes es el siguiente:

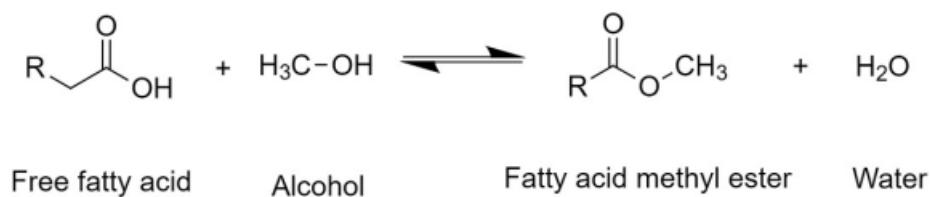
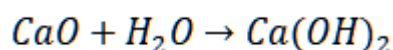


Figura 3: Reacción de trans-esterificación con ácidos grasos libres

En ambos procesos se observa que el desarrollo de la reacción depende de manera significativa de la relación molar entre el triglicérido (o ácido graso libre) y el alcohol, la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador empleado.

Con el objetivo de minimizar costes, en este trabajo se ha utilizado, como ya se ha indicado, CaO como catalizador.

El mecanismo por el que transcurre la reacción es el siguiente:



En primer lugar, el O^{2-} extrae H^+ del H_2O para generar OH^- superficiales que reaccionen con el H^+ del alcohol (ROH) produciendo un (RO^-).

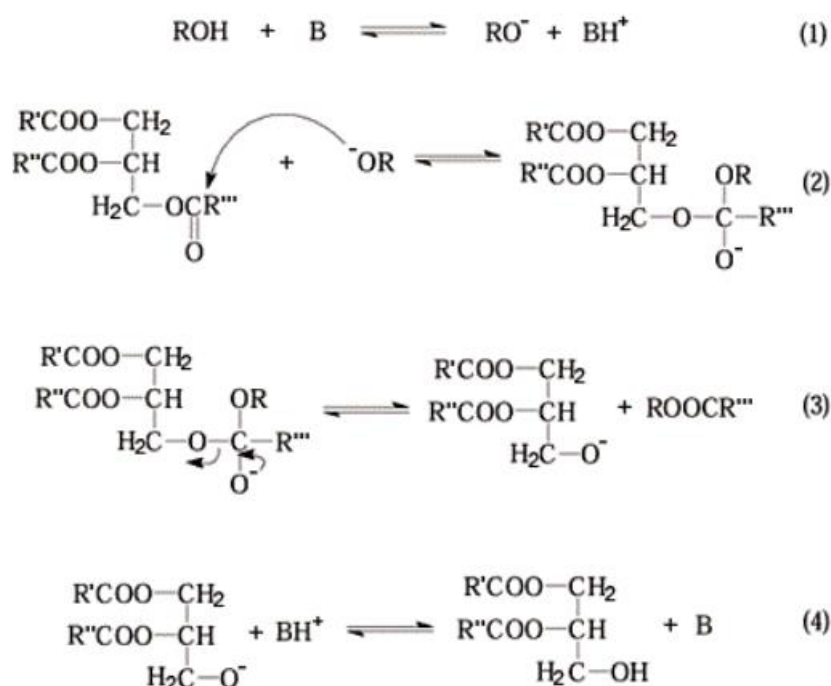


Figura 4: Reacción de trans-esterificación con CaO

El grupo RO^- es muy activo en reacciones de transesterificación debido a su carácter alcalino y ataca al grupo carboxilo del triglicérido generando un intermedio tetraédrico que tomará un H^+ del CaO superficial. Finalmente, el intermedio se reordena a sí mismo produciendo los FAMES o FAEES (dependiendo del alcohol empleado) y glicerol. [14]

1.2.- Diseño de experimentos

En primer lugar, se ha realizado el estudio utilizando metanol (produciéndose ésteres metílicos), utilizando un **Diseño de Parámetros de Taguchi (DPT)** [15].

Los diseños de Taguchi se basan en reconocer que en un experimento existen dos tipos de factores:

- **Factores controlables:** parámetros del proceso que se pueden controlar
- **Factores incontrolables:** (también llamados factores de ruido): Parámetros del proceso que causan variabilidad y que son difíciles de controlar durante la experimentación.

El objetivo está en identificar los valores de los factores de control para minimizar el efecto de los factores de ruido. Durante la experimentación se manipulan los factores de

ruido para forzar que ocurra variabilidad y determinar las condiciones óptimas para que el proceso sea resistente a esos factores incontrolables.

Se utilizan los llamados *arreglos o matrices ortogonales* que estiman los efectos sobre la respuesta media y la variación. Con estos arreglos cada factor es independiente de los demás y su efecto no interfiere con el efecto de otros factores. Esto reduce considerablemente el número y el tiempo de experimentación.

Los diseños de Taguchi se expresan de la siguiente manera: $L_n(m)^x$

Donde:

- n: número de experiencias
- m: número de niveles para cada factor
- x: número de factores

Así pues, en el trabajo se ha realizado un diseño $L_9(3)^4$, con 9 experiencias a tres niveles para cada uno de los 4 factores.

Como cada experiencia se hace por duplicado, en total se realizan 18 experiencias.

Cada una de las columnas es ortogonal y está balanceada, esto significa que en todas las columnas cada factor aparece la misma cantidad de veces, así podemos estimar el efecto de cada factor sobre la respuesta de manera independiente del resto de factores [16].

		$L_9(3^4)$			
No.		1	2	3	4
1		1	1	1	1
2		1	2	2	2
3		1	3	3	3
4		2	1	2	3
5		2	2	3	1
6		2	3	1	2
7		3	1	3	2
8		3	2	1	3
9		3	3	2	1
		a	b	a	a
				b	b ²
Group		1	2		

(1)

Figura 5: Matriz Ortogonal de Taguchi para $L_9(3)^4$

Para el estudio del perfil de ésteres etílicos de ácidos grasos se ha seguido el método **Box-Behnken** [16]. Los diseños de Box-Behnken se incluyen dentro de los **Diseños de Superficie de Respuesta**, que buscan refinar los modelos tras haber determinado los factores importantes utilizando diseños factoriales.

La ecuación de un Diseño de Superficie de Respuesta se diferencia de un Diseño Factorial en la adición de términos cuadráticos que permiten modelar la curvatura de respuesta. Esto es útil para:

- Entender o mapear una región de una superficie de respuesta. Las ecuaciones de superficie de respuesta modelan cómo los cambios en las variables afectan una respuesta de interés.
- Hallar los niveles de las variables que optimizan una respuesta.
- Seleccionar las condiciones operativas para cumplir con las especificaciones.

Los diseños de Box-Behnken pueden estimar de manera eficiente los coeficientes de primer y segundo orden de la ecuación. Siempre poseen 3 niveles por factor y nunca incluyen experiencias con todos los valores extremos. Están formados por combinaciones que están en los puntos medios de los bordes del espacio experimental y el punto central que realiza por triplicado. La siguiente figura [17] muestra un diseño de tres factores. Los puntos del diagrama representan las experiencias que se realizan:

Run	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

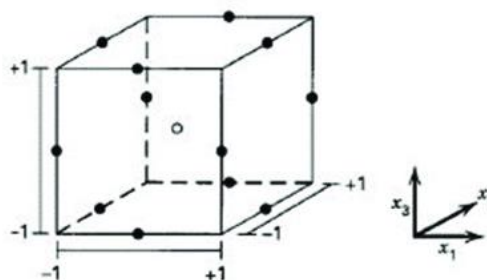


Figura 6: Diseño de Box-Behnken de 3 factores

Observamos que, en total, se realizan únicamente 15 experiencias y que el método no resulta demasiado costoso.

2.- OBJETIVOS

Como ya hemos comentado en la introducción, el biodiésel se ha convertido en una alternativa válida como sustitutivo del petróleo.

Como consecuencia, este Trabajo de Fin de Grado tiene como objetivo general:

-Desarrollar una alternativa para la obtención de biodiésel a partir de aceite de girasol usado

Como objetivos específicos se proponen:

- Obtener biodiesel mediante metilación de los ácidos grasos
- Obtener biodiesel mediante etilación de los ácidos grasos
- Utilizar una ruta más sencilla que las propuestas anteriormente, utilizando CaO como catalizador
- Utilizar técnicas de diseño de experimentos para obtener la mayor cantidad de información de la experimentación y conseguir las condiciones experimentales óptimas del proceso

3.-EXPERIMENTAL

3.1.-Filtrado del aceite

Antes de la realización de cualquier experimentación, se filtró el aceite para poder eliminar de la muestra posibles restos derivados de su uso culinario.

3.2.-Activación del tamiz molecular 4Å

En un matraz de fondo redondo se pesan x g del tamiz molecular 4Å y se realiza el siguiente protocolo [18]:

1. Se calienta el matraz conteniendo los tamices en un horno microondas de 700 W durante 1 minuto, se deja enfriar manteniendo el recipiente cerrado y se repite esta operación otras 2 veces.



2. Cuando los tamices moleculares están ya activados, se hace pasar una corriente de argón y se introducen en el recipiente topacio que contiene nuestro aceite usado.

3. Colocamos un septum en el cuello del recipiente y desalojamos el aire contenido mediante una corriente de Ar.

3.3.-Método oficial para obtener ésteres metílicos

Antes de realizar el desarrollo experimental propuesto en este trabajo, se ha llevado a cabo con la muestra de aceite usado y con un aceite comercial el método oficial de obtención de ésteres metílicos, cuyo mecanismo está descrito en apartados anteriores, con el objetivo de comparar el perfil de ácidos grasos obtenido con este procedimiento y con el del trabajo.

3.3.1.-Derivatización ácidos grasos

A) Preparación de los ésteres metílicos:



Pesar 0.3 g de aceite vegetal en un matraz de fondo redondo y añadir 6 mL de metilato de sodio. Se hierve la mezcla a reflujo durante 15 min. Se interrumpe la calefacción y se deja enfriar para añadir posteriormente 6 mL de BF_3 en metanol y volver a calentar hasta ebullición a reflujo durante 15 min. Finalmente, se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

B) Extracción de los ésteres metílicos:

Se pasa la disolución resultante a un matraz de cuello estrecho enjuagando con 6 mL de hexano. A continuación, se añade una disolución de NaCl saturada de tal manera que quede la disolución de hexano en el cuello del matraz.

3.3.2.-Cromatografía de gases método oficial

Se toman 100 μL del extracto del cuello del matraz y se diluyen con 1 mL de hexano en un matraz cromatográfico. La muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura del portal de inyección: 220 °C
- Columna: SGE BPX70 de 30m x 0,25mm di y 0,25 μm de espesor de película.
- Temperatura de separación (gradiente térmico): 50°C durante 4 min; Rampa de 10°C/min hasta 180°C; 180°C durante 20 min.
- Gas portador: N_2 a un flujo de 1 mL/min
- Flujo de los gases del detector: Aire: 300 mL/min; Hidrógeno: 40 mL/min
- Temperatura de detector: 290 °C.
- Volumen de inyección: 0.2 μL

3.4.-Preparación del patrón interno

Para poder cuantificar los ésteres obtenidos con cada una de las experiencias se ha elegido patrón interno el naftaleno. Se preparó una disolución de 100 ppm de naftaleno en hexano.

3.5.-Calcinación del óxido de calcio

Antes de realizar las experiencias, se debe calcinar el CaO a 800°C (>630°C) con el objetivo de dejar libres los puntos activos del catalizador.

Se debe ser consciente también de que el CaO puede reaccionar con los alcoholes obteniéndose los metóxidos/etóxidos de calcio correspondientes o con el glicerol que se forma en la transesterificación produciendo gliceróxido de calcio. Dichas especies tienen menor capacidad para catalizar la reacción que el óxido de calcio. [19-20]

Por estas razones, hay que ser cuidadosos a la hora de trabajar con el óxido de calcio, guardándolo en un pesasustancias dentro de la estufa cuando no se utilice y sacarlo en el momento de uso manteniéndolo el mayor tiempo posible dentro de un desecador.

3.6.- Elaboración de ésteres metílicos (FAMES)

Para la preparación de ésteres metílicos se siguió un diseño de experimentos basado en el método Taguchi.

Para realizar cada una de las experiencias, se pesan dentro de un Tubo Falcon:

1. 2 g de aceite vegetal usado.
2. La cantidad correspondiente de metanol.
3. La cantidad correspondiente de óxido de calcio.

Así pues, por ejemplo, para la realización del experimento número 9 (tabla 4) tomaremos:

1. 2 g de aceite usado
2. 1,4 mL de metanol
3. 0.2 g de CaO

Tras pesar todos los reactivos, se llevaron a un baño para agua programado a la temperatura correspondiente para cada una de las experiencias mientras se agitaba de manera enérgica.

Al finalizar el tiempo de reacción de cada una de las experiencias, se sacaron los tubos Falcon del baño de agua y se llevaron a la centrífuga durante 5 minutos a 6000 rpm con el objetivo de separar cada una de las fases.

Posteriormente, se tomaron con ayuda de una micropipeta 160 μL de la fase oleosa (intermedia) y se llevaron a un vial de muestras para Cromatografía de Gases junto con 1,6 mL de la disolución patrón preparada previamente.

Finalmente, se toma la disolución resultante y se introduce en el Cromatógrafo de Gases.

3.7.- Elaboración de ésteres etílicos (FAEES)

El diseño escogido para los FAEES fue de Box-Behnken, que se muestra en la Tabla 12.

Para la realización de las experiencias operamos de un modo similar al de los FAMES, pero con una diferencia: en todos los experimentos añadimos siempre la misma cantidad de etanol (2.5 mL) con el objetivo de mantener siempre la cantidad de alcohol en exceso.

El resto de los procedimientos experimentales son semejantes respecto al diseño anterior.

3.8.-Cromatografía de gases

La cromatografía de gases (GC) es una técnica cromatográfica en la que la muestra a estudiar se volatiliza y se inyecta dentro de una columna cromatográfica, donde se separan cada uno de los elementos constituyentes de esa muestra quedando retenidos a diferentes tiempos. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte cuya única función es empujar a los analitos a través de la columna.

Cuando los analitos han atravesado la columna, llegan al detector. En nuestro caso se trata de un FID (Flame Ionization Detector) constituido por 2 placas metálicas entre las que se establece una diferencia de potencial y una llama que quema H_2 y O_2 . Durante el

tiempo en el que abandona la fase móvil la columna (N_2) no hay conductividad y no se registra corriente. Cuando un analito abandona la columna y llega al detector, se produce su pirólisis en la llama y su ionización sí que da lugar a corriente que es registrada.

Las magnitudes fundamentales a tener en cuenta en este tipo de cromatografía son:

- **Tiempo de retención:** Tiempo que transcurre desde que se inyecta la muestra hasta que es registrada por el detector.
- **Área de pico:** Área comprendida entre un pico y su base.
- **Simetría de pico:** Su valor es 1 para picos totalmente simétricos y su valor va aumentando a medida que crece la asimetría. [21]

Las condiciones de trabajo del GC son distintas para FAMES y para FAEES.

3.8.1.-FAMES

- T^a Portal de inyección: 220°C.
- Columna: SGE-BPX70 (70% Cianopropilpolisilfenilosiloxano) de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro x 0.25 μ m de espesor.
- T^a de separación (gradiente térmico): 50°C durante 4 minutos; Rampa de 10°C/min hasta 180°C y mantener durante 20 min.
- Gas portador: N_2 a un flujo de 0.5 mL/min.
- Flujo de los gases del detector: Aire 300 mL/min; H_2 40 mL/min
- T^a detector: 300°C
- Volumen de inyección: 0.2 μ L
 - Antes de inyección se realizan 3 lavados con hexano
 - Homogeneización por triplicado
 - 3 lavados post-inyección con hexano

3.8.2.-FAEES

- T^a Portal de inyección: 220°C.
- Columna: SGE-BPX70 (70% Cianopropilpolisilfenilosiloxano) de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro x 0.25 μ m de espesor.
- T^a de separación (gradiente térmico): 40°C durante 2 minutos; Rampa de 10°C/min hasta 230°C y mantener durante 5 min.

- Gas portador: N₂ a un flujo de 1 mL/min.
- Flujo de los gases del detector: Aire 300 mL/min; H₂ 40 mL/min
- T^a detector: 300°C
- Volumen de inyección: 0.2 µL
 - Antes de inyección se realizan 3 lavados con hexano
 - Homogeneización por triplicado
 - 3 lavados post-inyección con hexano

3.9.- Cristalografía de Rayos X

La **cristalografía de Rayos X** [22] es una técnica instrumental que estudia las propiedades de los materiales basándose en el fenómeno de difracción de Rayos X por sólidos en estado cristalino.

La **difracción de Rayos X** consiste en la dispersión coherente del haz de Rayos X por parte de la materia, produciéndose una interferencia constructiva de las ondas y cumpliéndose la Ley de Bragg.

Ley de Bragg: La condición de interferencia constructiva es que la diferencia entre caminos ópticos sea un múltiplo entero de la longitud de onda:

$$2d \operatorname{sen}\theta_{hkl} = n\lambda$$

Donde d es el espaciado real entre planos sucesivos.

La ecuación anterior se puede presentar de tal modo que nos permita entender que el poder difractor se encuentra extendido a todo el espacio del cristal.

$$2\left(\frac{d}{n}\right)\operatorname{sen}\theta_{hkl} = 2d_{hkl}\operatorname{sen}\theta_{hkl} = \lambda$$

Utilizando la condición de los cosenos directores, puede obtenerse el valor de la distancia entre dos planos paralelos, d_{hkl} a partir de las dimensiones de la celda elemental y de los índices del plano. Para un cristal cúbico esa distancia resulta ser:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

Obtenemos la ec. de Bragg:

$$\text{sen}\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Es importante tener en cuenta que no todos los posibles planos cristalinos producen difracción, sino solo donde existe una alta densidad atómica (o planos principales de difracción).

4.-EQUIPO Y REACTIVOS

- Aceite de uso doméstico usado
- Aceite refinado de girasol comercial "Gustensol"

Tabla 1: Reactivos del método oficial de obtención de ésteres metílicos:

REACTIVO	Metilato de sodio	Trifluoruro de boro
FABRICANTE	PANREAC	ACROS ORGANICS
FÓRMULA EMPÍRICA	CH ₃ ONa	BF ₃
ESTADO	Líquido	Líquido
PM (g/mol)	54.02	67.81
PUREZA	30%	12
P.F (°C)	entre 2-6	4
P.EB (°C)	92	65
NÚMERO CAS	124-41-4	373-57-9

Tabla 2: Reactivos del trabajo:

REACTIVO	Óxido de Calcio	Metanol	Etanol	Naftaleno	Hexano	Tamiz Molecular 4Å
FABRICANTE	SIGMA-ALDRICH	SIGMA-ALDRICH	SIGMA-ALDRICH	SCHARLAU	LABKEM	SCHARLAU
FÓRMULA EMPÍRICA	CaO	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	C ₁₀ H ₈	C ₆ H ₁₄	-
ESTADO	Sólido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Sólido
PM (g/mol)	56.05	32.04	46.07	128.16	80.18	-
PUREZA	Reagent grade	≥99.9%	≥99.8%	Para análisis	HPLC GGR	-
P.F(°C)	2.572	-98	-114	80	-95	-
P.EB. (°C)	2.850	64.7	78	218	69	-
NÚMERO CAS	1305-78-8	67-56-1	64-17-5	91-20-3	110-54-3	-

- **Fatty Acid Ethyl Esters (FAEES):** C₄-C₂₄ Even Carbon Saturated. 1000 µg/mL, each component in hexane.

- **F.A.M.E Mix:** C14-C22 100 mg, Neat. SUPELCO.
- **Cromatógrafo de Gases:** Agilent Technologies 6890N Network Gas Chromatograph System

Imagen 1: Cromatógrafo de Gases



- **Agitador oscilante *Vibromatic*:** Selecta [1]
- **Baño para agua:** Selecta Precistern [2]

Imagen 2: Montaje del agitador y el baño de agua



- **Centrífuga:** Annita III PK 120

Imagen 3: Centrífuga



- **Difractómetro de Rayos X:** Bruker D8 Discover A25 con radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 30 mA).

Equipo disponible en el LTI de la Universidad de Valladolid

OTRO MATERIAL

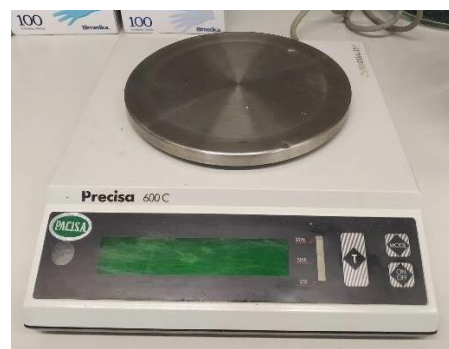
- **Espátula.**
- **Tubos Falcon para centrífuga de 45 mL**

Imagen 4: Tubo Falcon



- **Balanza de precisión:** Precisa 600C

Imagen 5: Balanza de precisión.



- **Matraces aforados de 50 mL**
- **Recipiente topacio de 50 mL**
- **Pipetas:**
 - **2 mL:** MBL ± 0.02
 - **5 mL:** Scharlau ± 0.03 ISO 835 AS
- **Matraz Kitasato 500 mL:** PYREX England
- **Filtro para Kitasato**
- **Bomba de vacío Torricelli:** Telstar Modelo G6.



Imagen 6: Bomba de vacío Torricelli

- **Placa calefactora**
- **Matraz de fondo redondo de 50 mL**
- **Refrigerante de bolas**
- **Pinzas**
- **Micropipeta de 100 μ L:** Pipetman Gilson
- **Puntas para micropipeta**
- **Viales para muestras de Cromatografía de Gases**

5.- RESULTADOS

5.1-OBTENCIÓN DE ÉSTERES METÍLICOS

5.1.1.-Diseño

Como se deduce de la exposición de las condiciones experimentales, para llevar a cabo el proceso debemos tratar el aceite usado con metanol en presencia de un catalizador capaz de provocar la metilación de los ácidos grasos. En consecuencia, la variable respuesta será **“maximizar la concentración del total de ésteres metílicos producto final del proceso”**.

En cuanto a los distintos factores que pueden afectar, en este caso y como todavía no tenemos datos del funcionamiento del proceso, decidimos trabajar con cuatro factores, como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros experimentales y niveles de estos

Parámetros/ Niveles	CaO (g)	MeOH (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Mínimo	0,10	0,7	40	1
Máximo	0,20	2,0	70	3

Dentro de los posibles diseños para estos grados de libertad, seleccionamos un diseño de parámetros de Taguchi $L_9(3)^4$, que se muestra en la Tabla 4. Este diseño nos permite experimentar los cuatro factores a tres niveles con únicamente 9 experiencias.

Tabla 4: Diseño de Taguchi $L_{9(3)^4}$ seleccionado

n	Bloque	CaO (g)	MetOH (g)	T (°C)	tiempo (h)
1	1	0,15	0,7	60	3
2	1	0,10	2,0	70	3
3	1	0,10	1,4	60	2
4	1	0,15	2,0	50	2
5	1	0,20	2,0	60	1
6	1	0,20	0,7	70	2
7	1	0,15	1,4	70	1
8	1	0,10	0,7	50	1
9	1	0,20	1,4	50	3
10	2	0,20	2,0	60	1
11	2	0,15	1,4	70	1
12	2	0,10	2,0	70	3
13	2	0,15	0,7	60	3
14	2	0,10	1,4	60	2
15	2	0,20	1,4	50	3
16	2	0,10	0,7	50	1
17	2	0,20	0,7	70	2
18	2	0,15	2,0	50	2

Se especifica, por tanto, 1 variable respuesta (maximizar la concentración total de ésteres metílicos en el producto final) y 4 factores experimentales. El diseño seleccionado tiene 18 ejecuciones, ya que cada combinación de niveles se ensaya por duplicado. El modelo, por defecto, es lineal.

De acuerdo con el Asistente de diseño del programa Statgraphics, la matriz de correlación muestra las correlaciones entre las columnas de la matriz de diseño.

Tabla 5: Matriz de correlación

	<i>bloque</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>AB</i>	<i>AC</i>	<i>BC</i>
<i>bloque</i>	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<i>A</i>	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6124
<i>B</i>	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6124	0,0000
<i>C</i>	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	-0,6124	0,0000	0,0000
<i>D</i>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	-0,6124	-0,6124	0,0000
<i>AB</i>	0,0000	0,0000	0,0000	-0,6124	-0,6124	1,0000	0,2500	0,2500
<i>AC</i>	0,0000	0,0000	-0,6124	0,0000	-0,6124	0,2500	1,0000	-0,2500
<i>BC</i>	0,0000	-0,6124	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	-0,2500	1,0000

De acuerdo con el Statgraphics, “La matriz de correlación muestra las correlaciones entre las columnas de la matriz de diseño. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con 1’s en la diagonal y 0’s fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarán correlacionados. En este caso, hay 8 pares de columnas con correlaciones diferentes de cero. Dado que uno o más pares son mayores o iguales que 0,5, puede ser que tenga alguna dificultad para separar los efectos unos de otros al analizar los datos. Debería considerar agregar ejecuciones adicionales al diseño para reducir las correlaciones.”

La Tabla 6 muestra lo que el Statgraphic denomina “Leverage”, es decir, el estadístico que mide la influencia de cada ejecución en la determinación de los coeficientes del modelo estimado. “En este caso, una ejecución media tendrá un leverage de 0,5. Ejecuciones con leverage alto tendrán un impacto alto inusual en el modelo ajustado comparado con o tras ejecuciones. No hay ejecuciones con más de 3 veces el leverage medio”.

Tabla 6: Influencia de cada experiencia en el resultado final

Ejecución	Leverage	Localización
1	0,4921	Otro
2	0,5516	Otro
3	0,3016	Estrella
4	0,4921	Otro
5	0,5397	Otro
6	0,5397	Otro
7	0,4921	Otro
8	0,5516	Otro
9	0,5397	Otro
10	0,5397	Otro
11	0,4921	Otro
12	0,5516	Otro
13	0,4921	Otro
14	0,3016	Estrella
15	0,5397	Otro
16	0,5516	Otro
17	0,5397	Otro
18	0,4921	Otro

Leverage medio = 0,5000

4.1.2.-Análisis de los resultados

La Tabla 7 muestra el total de ésteres metílicos obtenidos para cada una de las 18 combinaciones de los niveles de los factores

Tabla 7: Matriz de diseño y suma total de ésteres etílicos

n	Bloque	CaO (g)	MetOH (g)	T (°C)	tiempo (h)	TOTALES (Área)
1	1	0,15	0,7	60	3	108
2	1	0,10	2,0	70	3	107
3	1	0,10	1,4	60	2	61
4	1	0,15	2,0	50	2	99
5	1	0,20	2,0	60	1	141
6	1	0,20	0,7	70	2	186
7	1	0,15	1,4	70	1	84
8	1	0,10	0,7	50	1	60
9	1	0,20	1,4	50	3	62
10	2	0,20	2,0	60	1	131
11	2	0,15	1,4	70	1	88
12	2	0,10	2,0	70	3	96
13	2	0,15	0,7	60	3	112
14	2	0,10	1,4	60	2	62
15	2	0,20	1,4	50	3	58
16	2	0,10	0,7	50	1	64
17	2	0,20	0,7	70	2	186
18	2	0,15	2,0	50	2	95

De la simple observación de la Tabla no se deduce claramente el efecto de los factores, razón por la que hay que hacer uso de diferentes técnicas estadísticas para un análisis cuantitativo de los efectos.

La Tabla 8 muestra las estimaciones de los efectos promedio provocados en la concentración total de ésteres metílicos provocados por la variación de los niveles de cada factor. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo.

Tabla 8: Efectos estimados para Var_1

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	100,0	6,791	
A:CaO	52,33	16,64	1,0
B:MeOH	-7,833	16,64	1,0
C:Temperatura	51,5	16,64	1,0
D:Tiempo	-4,167	16,64	1,0

Errores estándar basados en el error total con 13 g.l.

La representación gráfica de esta tabla da origen al diagrama de Pareto, que se muestra en la Figura 7.

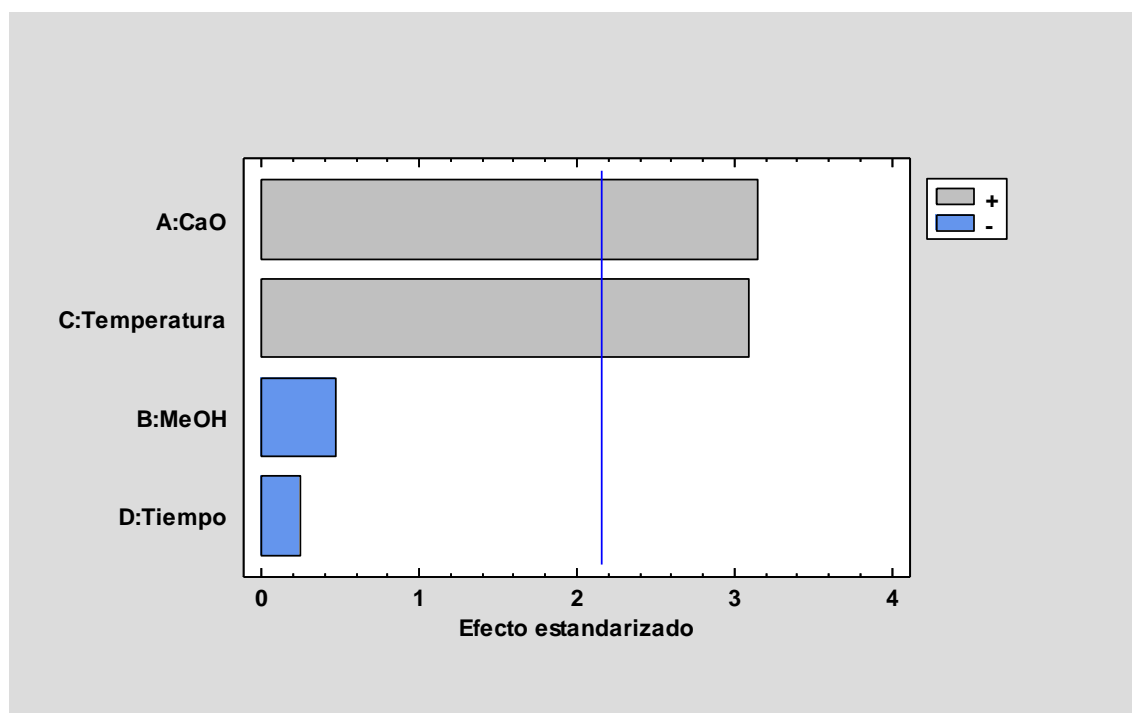


Figura 7: Diagrama de Pareto de los efectos de los factores y sus interacciones

Claramente se observa que los factores más influyentes son la cantidad de CaO y la Temperatura.

La Tabla 9 muestra el análisis de varianza generado con los resultados de la Tabla 7, mostrando que los factores más significativos son la cantidad de CaO y la Temperatura, tal y como habíamos deducido.

Tabla 9: Análisis de Varianza para el total de ésteres metílicos

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:CaO	8216,	1	8216,	9,90	0,0077
B:MeOH	184,1	1	184,1	0,22	0,6455
C:Temperatura	7957,	1	7957,	9,58	0,0085
D:Tiempo	52,08	1	52,08	0,06	0,8061
Error total	1,079E4	13	830,2		
Total (corr.)	2,72E4	17			

Esto significa que la ecuación que rige el modelo ajustado del proceso sería:

$$\text{Total ésteres metílicos} = -120,7 + 523,3 \cdot \text{CaO} - 6,026 \cdot \text{MeOH} + 2,575 \cdot \text{Temperatura} - 2,083 \cdot \text{Tiempo}$$

donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

La Figura 8 muestra cómo efectivamente los factores que más influyen en el resultado son la cantidad de CaO y la Temperatura, que aumentan la formación de ésteres, mientras el efecto del MeOH y el tiempo disminuyen ligeramente el resultado.

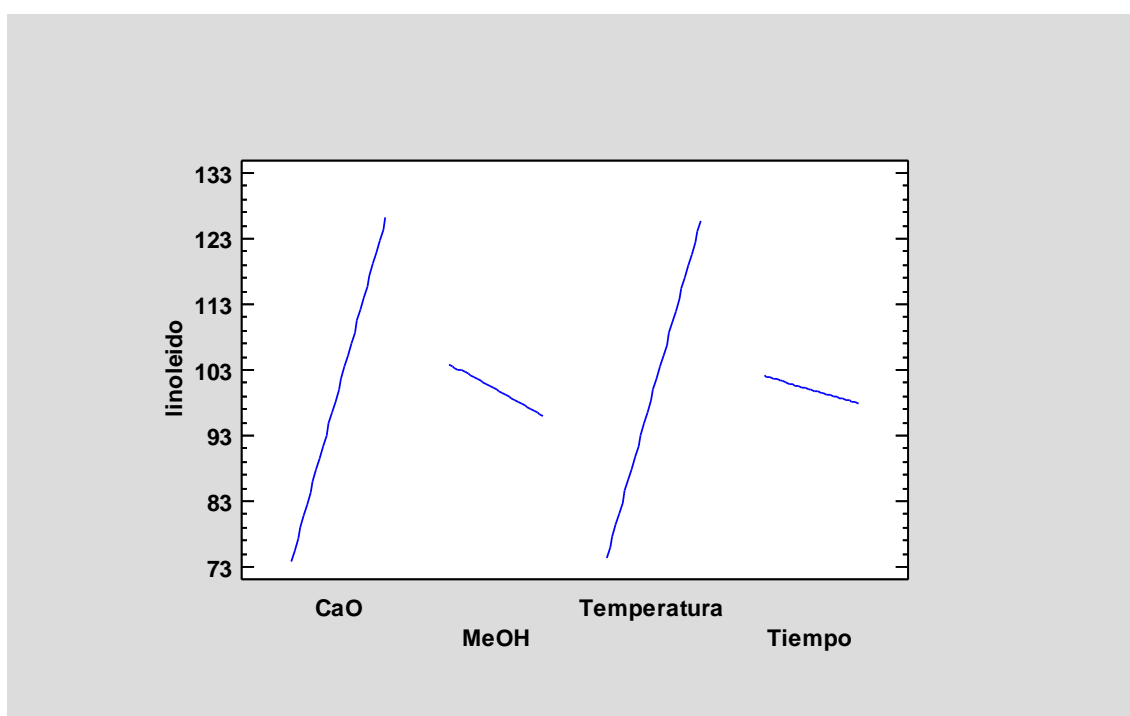


Figura 8: Evolución de la respuesta con los niveles de los factores seleccionados.

Con todos estos datos, el programa estadístico considera que la respuesta óptima es 142,9 y puede conseguirse utilizando los niveles de los factores que aparecen en la Tabla 10.

Tabla 10: Niveles de los factores para conseguir la respuesta óptima

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
CaO	0,1	0,2	0,1999
MeOH	3,0	10,0	3,0
Temperatura	50,0	70,0	70,0
Tiempo	1,0	3,0	1,523

5.1.3.-Experimento confirmatorio

Se realizaron tres experiencias, utilizando los niveles 0,20-3,0-70,0 y 1,5 horas, obteniendo un valor de 152 con una desviación típica de 27.

Se confirman, pues, las condiciones, si bien la varianza de los datos es muy elevada, lo que indica que no controlamos perfectamente todas las variables del proceso.

5.2-OBTENCIÓN DE ÉSTERES ETÍLICOS

5.2.1.-Diseño

Teniendo en cuenta los resultados previos de la obtención de los ésteres metílicos, hemos considerado oportuno fijar en el máximo la concentración presente de etanol y evaluar el efecto de los otros tres factores, cantidad de catalizador, temperatura y tiempo, tal y como se observa en la Tabla 11. Como antes, la variable respuesta será **“maximizar la concentración del total de ésteres etílicos producto final del proceso”**.

Tabla 11: Parámetros y experimentales y niveles de los mismos

Parámetros/ Niveles	CaO (mg)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Mínimo	0,10	40	1
Máximo	0,20	70	3

Dentro de los posibles diseños para estos grados de libertad, seleccionamos un Box-Benhen, que se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12: Diseño de Box-Benhen seleccionado

Nº	Bloque	CaO	T	t
1	1	0,15	55	2
2	1	0,10	40	2
3	1	0,20	40	2
4	1	0,10	70	2
5	1	0,20	70	2
6	1	0,10	55	1
7	1	0,20	55	1
8	1	0,15	55	2
9	1	0,10	55	3
10	1	0,20	55	3
11	1	0,15	40	1
12	1	0,15	70	1
13	1	0,15	40	3
14	1	0,15	70	3
15	1	0,15	55	2

Se especifica, por tanto, 1 variable respuesta (maximizar la concentración total de ésteres etílicos en el producto final) y 3 factores experimentales. El diseño seleccionado tiene 15 ejecuciones, con 1 una muestra para ser tomada en cada ejecución. El modelo por defecto es Interacciones de 2 factores con 7 coeficientes.

En la Figura 9 pueden observarse los puntos del diseño, que están centrados en las caras (12 en total) y el punto central que se replica 3 veces, para un total de 15 experiencias.

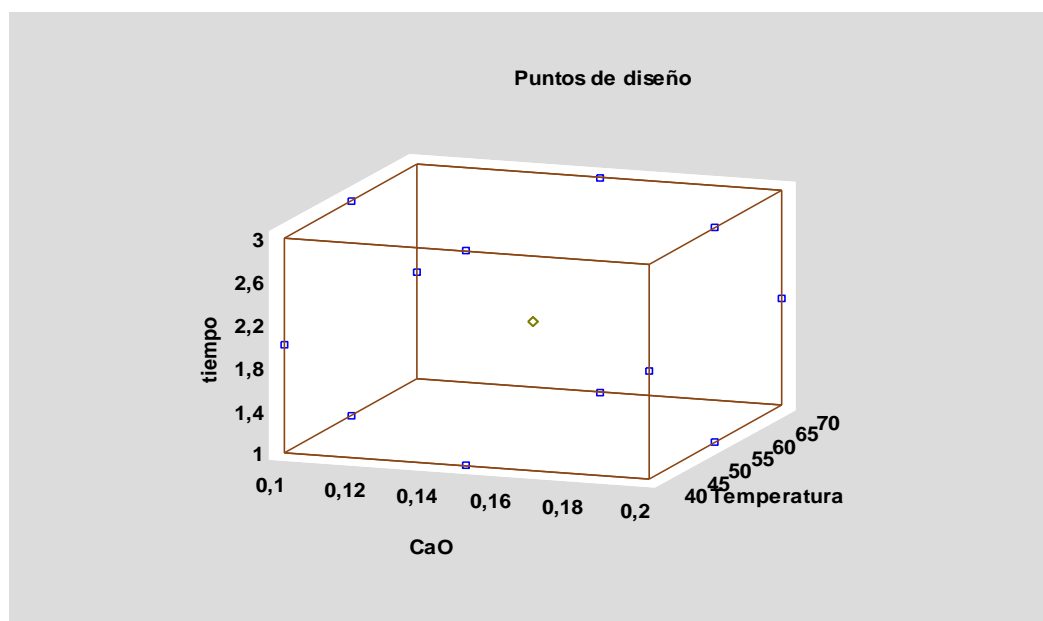


Figura 9: Puntos del diseño

De acuerdo con el Asistente de diseño del programa Statgraphics, *la matriz de correlación muestra las correlaciones entre las columnas de la matriz de diseño. Un diseño perfectamente ortogonal mostrará una matriz diagonal con unos en la diagonal y ceros fuera de ella. Cualquier término distinto de cero implica que los efectos de los factores correspondientes a es fila y columna estarán correlacionados.* En nuestro caso, como se observa en la Tabla 13, tenemos una matriz perfectamente ortogonal. Esto significa que se los resultados estimados para el efecto de cada uno de los factores sobre la respuesta estarán exentos de “confusión”.

Tabla 13: Matriz de Correlación

	A	B	C	AB	AC	BC
A	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
B	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
AB	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
AC	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
BC	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000

La Tabla 14 muestra lo que el Statgraphic denomina “Leverage”, es decir, el estadístico que mide la influencia de cada ejecución en la determinación de los coeficientes del modelo estimado. Una ejecución media tendrá un leverage de 0,4667. Hay tres puntos centrales con un leverage menor, pero el resto de las experiencias influyen por igual en el resultado final.

Tabla 14: Influencia de cada experiencia en el resultado final

Ejecución	Leverage	Localización
1	0,06667	Estrella
2	0,5667	Otro
3	0,5667	Otro
4	0,5667	Otro
5	0,5667	Otro
6	0,5667	Otro
7	0,5667	Otro
8	0,06667	Estrella
9	0,5667	Otro
10	0,5667	Otro
11	0,5667	Otro
12	0,5667	Otro
13	0,5667	Otro
14	0,5667	Otro
15	0,06667	Estrella

Leverage medio = 0,4667

5.2.2.-Análisis de los resultados

La Tabla 15 muestra el total de ésteres etílicos obtenidos para cada una de las 15 combinaciones de los niveles de los factores

Tabla 15: Matriz de diseño y total de ésteres etílicos

Nº	Bloque	CaO	T	t	TOTALES
1	1	0,15	55	2	88,8
2	1	0,10	40	2	41,3
3	1	0,20	40	2	35,4
4	1	0,10	70	2	119,0
5	1	0,20	70	2	105,1
6	1	0,10	55	1	45,8
7	1	0,20	55	1	32,1
8	1	0,15	55	2	90,6
9	1	0,10	55	3	20,5
10	1	0,20	55	3	38,8
11	1	0,15	40	1	67,4
12	1	0,15	70	1	80,0
13	1	0,15	40	3	44,5
14	1	0,15	70	3	156,9
15	1	0,15	55	2	92,9

De la simple observación de la Tabla se deduce que la temperatura juega un papel esencial, obteniendo los mejores resultados a 70°C.

No obstante, para un análisis cuantitativo de los efectos y las interacciones usamos diferentes técnicas estadísticas.

La Tabla 16 muestra las estimaciones de los efectos promedio provocados en la concentración total de ésteres etílicos provocados por la variación de los niveles de cada factor y de las interacciones entre los mismos. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Nótese también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1,011. Para un diseño

perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1. Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

Tabla 16: Efectos estimados para Var_1

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	90,76	7,32	
A:CaO	-3,808	8,965	1,0
B:Temperatura	68,09	8,965	1,0
C:tiempo	8,863	8,965	1,0
AA	-68,49	13,2	1,011
AB	-3,99	12,68	1,0
AC	15,99	12,68	1,0
BB	37,37	13,2	1,011
BC	49,9	12,68	1,0
CC	-44,44	13,2	1,011

Errores estándar basados en el error total con 5 g.l.

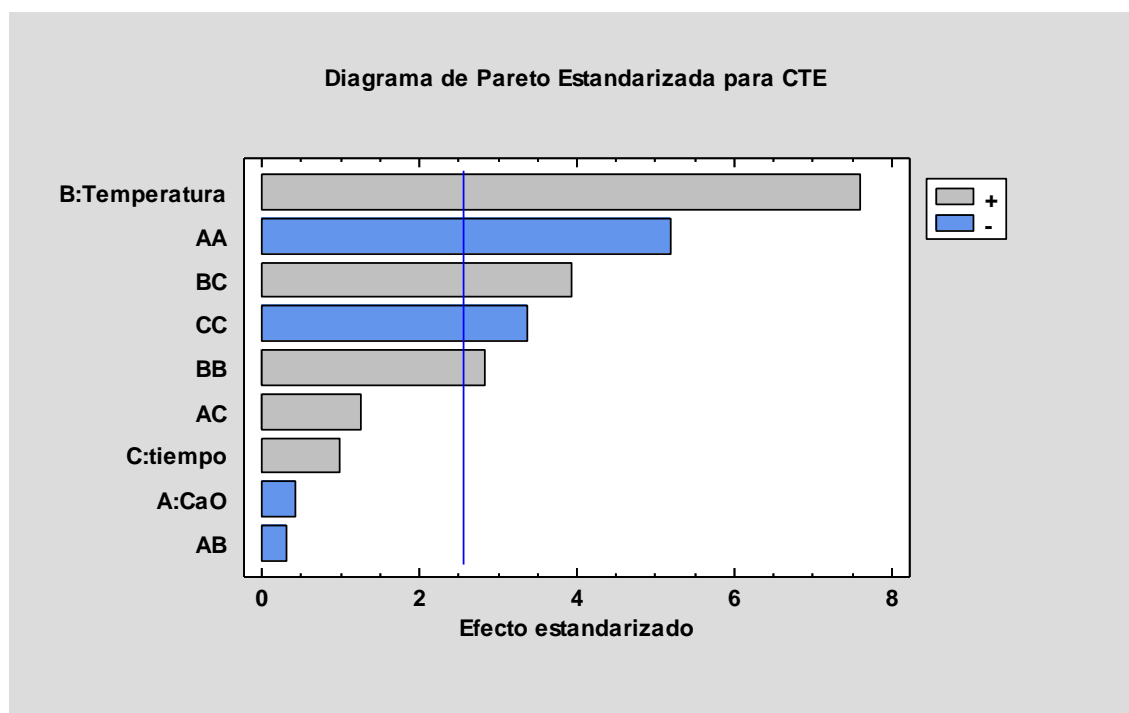


Figura 10: Diagrama de Pareto de los efectos de los factores y sus interacciones

Tal y como previmos, el factor que más afecta al resultado es la temperatura, pero también los términos cuadráticos del óxido de calcio, el tiempo y la temperatura.

Esto se debe a que la relación entre el resultado final y los factores no es simple.

El diagrama de Pareto nos muestra estos mismos efectos de forma gráfica, de tal modo que es más fácil visualizar lo que venimos indicando.

En todo caso estas observaciones y las que no pueden deducirse a simple vista pueden extraerse de forma cuantitativa mediante un ANOVA (Análisis de Varianza), que estima y distribuye la varianza entre los distintos factores y sus interacciones. En nuestro caso hemos seleccionado un modelo de análisis cuadrático este caso, Tabla 17, observándose 5 efectos que tienen un valor de P (nivel de significación a posteriori) menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%: La Temperatura, y los coeficientes de cuadrado del óxido de Calcio, la temperatura y el tiempo, además del término cuadrático del producto temperatura x tiempo.

Tabla 17.-Análisis de Varianza para Var_1

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:CaO	28,99	1	28,99	0,18	0,6887
B:Temperatura	9274,0	1	9274,0	57,70	0,0006
C:tiempo	157,1	1	157,1	0,98	0,3683
AA	4330,5	1	4330,5	26,94	0,0035
AB	15,92	1	15,92	0,10	0,7657
AC	255,8	1	255,8	1,59	0,2627
BB	1289,1	1	1289,1	8,02	0,0366
BC	2490,4	1	2490,4	15,49	0,0110
CC	1823,5	1	1823,5	11,34	0,0199
Error total	803,6	5	160,7		
Total (corr.)	2,071E4	14			

Esto significa que la ecuación que rige el modelo ajustado del proceso sería:

$$\text{Total ésteres etílicos} = 25,87 + 3898,0 * \text{CaO} - 9,792 * T - 22,17 * t - 1,37 E4 * \text{CaO}^2 - 2,66 * \text{CaO} * T + 160,0 * \text{CaO} * t + 0,08304 * T^2 + 1,663 * T * t - 22,22 * t^2$$

en donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales.

De acuerdo con el El StatAdvisor, "Se obtiene el estadístico R-Cuadrada que indica que el modelo, así ajustado, explica 96,12% de la variabilidad en Var_1. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 89,13%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 12,68. El error medio absoluto (MAE) de 5,933 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5%."

La Figura 11 muestra cómo el efecto de los factores principales no es lineal en los intervalos de niveles estudiados. Puede observarse cómo la cantidad de CaO hace aumentar la respuesta hasta que alcanza un valor de 0,15 g, pero posteriormente reduce el resultado final.

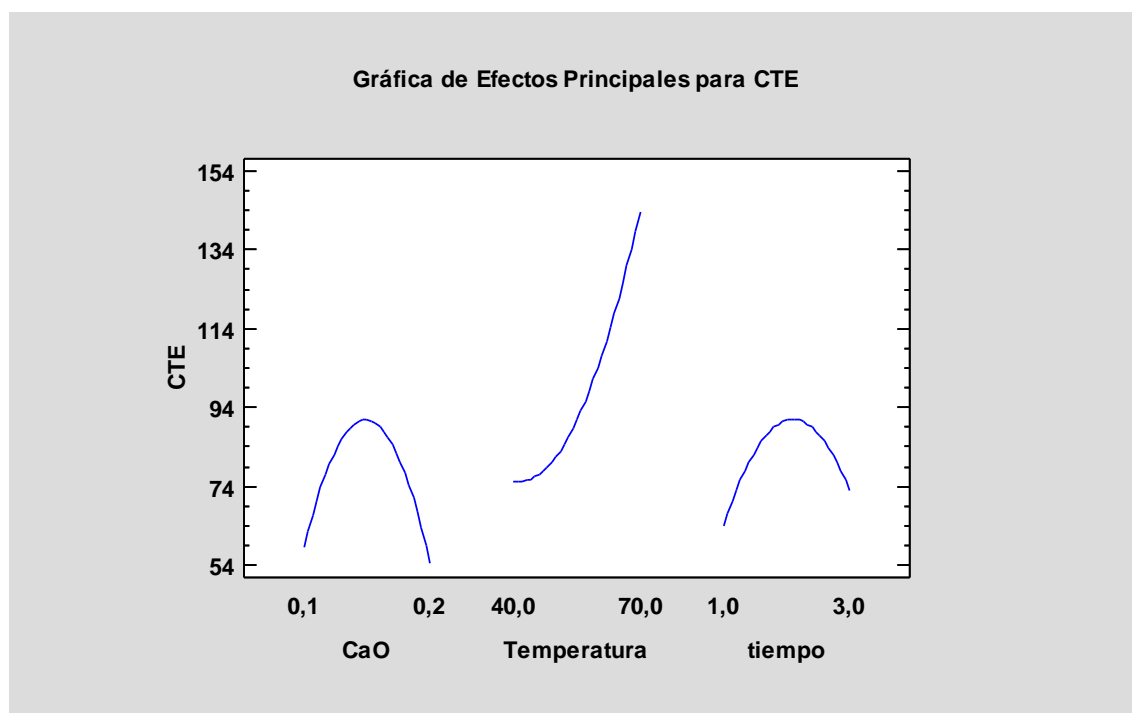


Figura 11: Efecto de los factores principales sobre la respuesta

El efecto de la Temperatura es más importante, aumentado de forma exponencial el resultado final. El efecto del tiempo es similar al del óxido de calcio, si bien es menos acusado.

Además, hay que considerar que el efecto de los factores no es independiente uno de otro, ya que como se observa en la Figura 12 hay interacciones entre los mismos, como ya se puso de manifiesto en la tabla 17 del ANOVA.

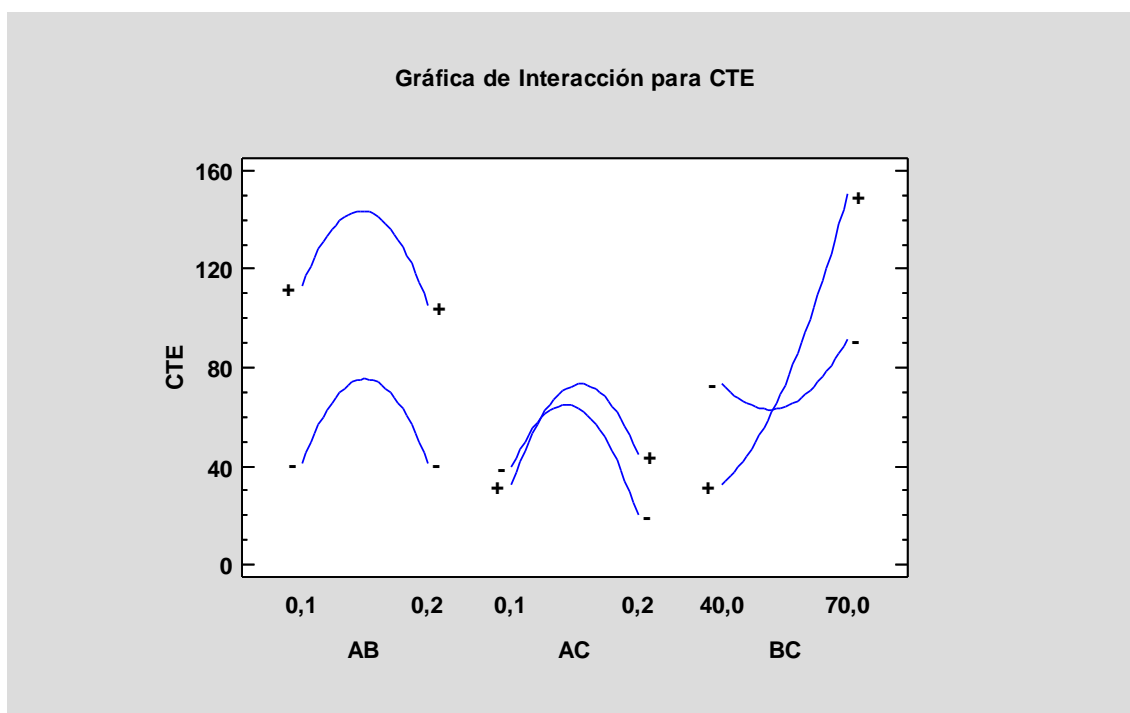


Figura 12: Interacción entre los factores

Para completar este estudio podemos observar cómo varía la superficie de respuesta (cantidad total de ésteres etílicos) cuando a un tiempo fijo de 2 horas se varían los niveles de óxido de calcio y la temperatura, Figura 13.

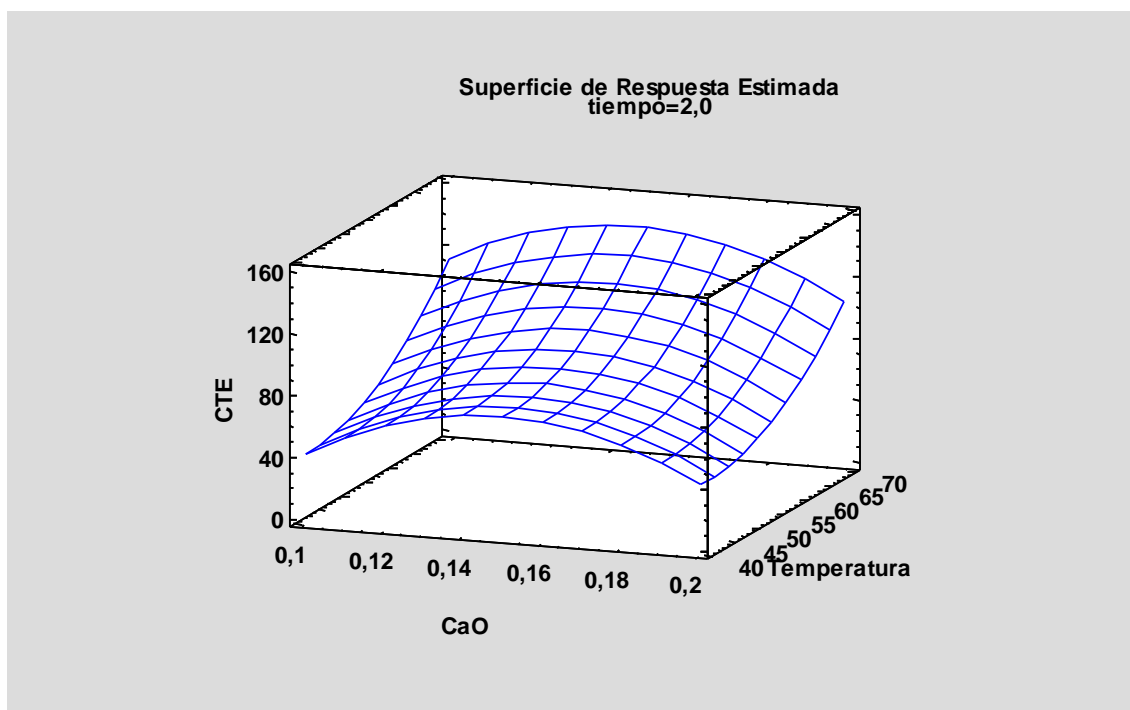


Figura 13: Variación de la superficie de respuesta con el CaO y la Temperatura.

Con todos estos datos, el programa estadístico considera que la respuesta óptima es 153,2 y que para conseguirla deben imprimirse a los factores los niveles que aparecen en la Tabla 18.

Tabla 18: Niveles de los factores para conseguir la respuesta óptima.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
CaO	0,1	0,2	0,151
Temperatura	40,0	70,0	70,0
tiempo	1,0	3,0	2,664

5.1.3.-Experimento confirmatorio

Se realizaron tres experiencias, utilizando los niveles 0,15-70,0 y 2,0 horas, obteniendo un valor de 156,9 con una desviación típica de 25.

Se confirman, pues, las condiciones, si bien la varianza de los datos es muy elevada, lo que indica que no controlamos perfectamente todas las variables del proceso.

5.3- MÉTODO OFICIAL

En el desarrollo del método oficial descrito en el apartado experimental, se analizaron dos muestras distintas: una de aceite de girasol “nuevo”, es decir, sin haber sido utilizado en cocina y otra correspondiente a nuestra muestra de aceite usado. Se realizó una experiencia por cada muestra, con el único objetivo de comparar los resultados del método oficial con el método propuesto por nosotros.

Para el aceite nuevo se obtuvo una suma total de las áreas de ésteres etílicos de 529,26 y para la muestra de aceite usado una suma de 355,43.

5.4-DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Finalmente, se analizó por medio de la técnica de difracción de Rayos X el óxido de calcio que se utilizaba como catalizador con el objetivo de comparar si había ocurrido algún cambio en la composición del CaO tras la realización de la experimentación.

Por tanto, se tomaron muestras de catalizador “limpio”, es decir, sin haber sido utilizado para ningún proceso experimental y se tomaron también muestras de CaO de los Tubos Falcon tras haber realizado las experiencias.

La información que ofrece el detector PSD después de haber llevado las muestras al difractómetro de rayos X del LTI es la siguiente:

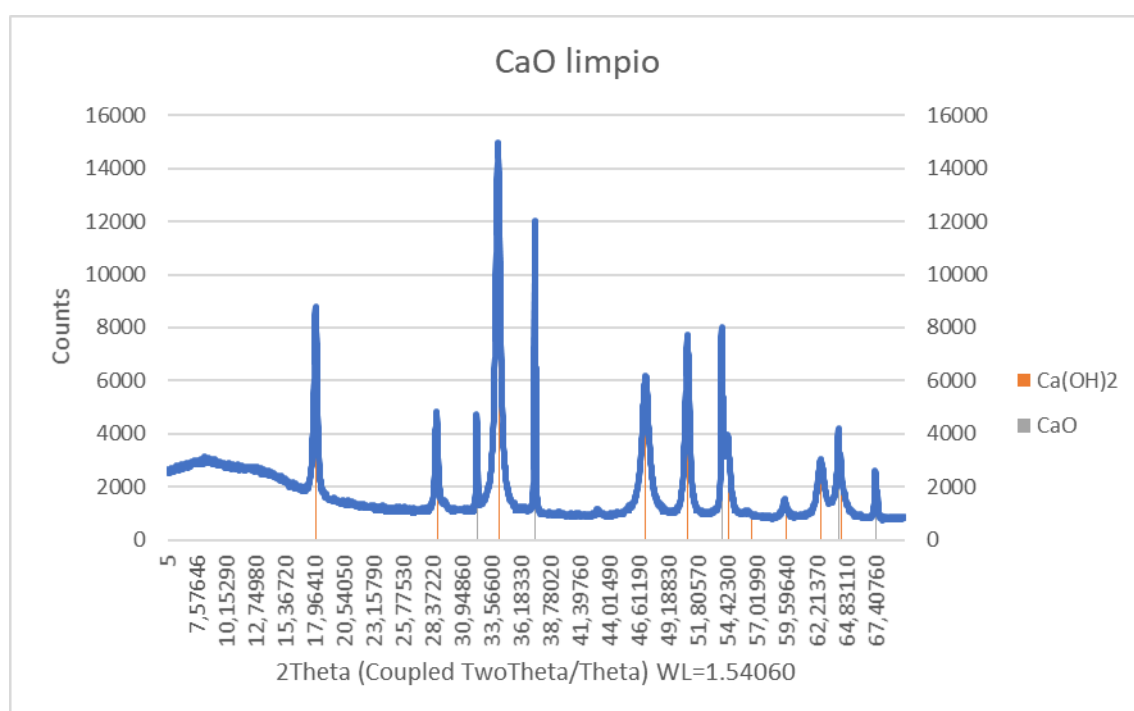


Figura 14: Difractograma CaO limpio

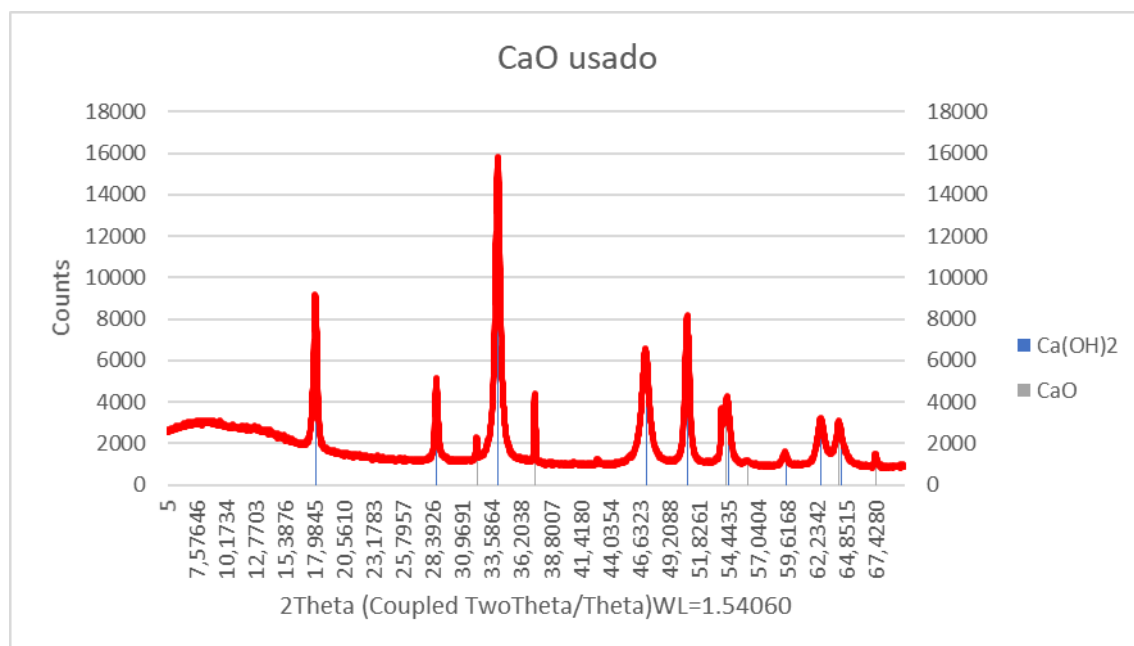


Figura 15: Difractograma CaO usado

Como se puede observar, el equipo ofrece una representación Intensidad vs 2θ y asocia cada uno de los picos al compuesto derivado del CaO correspondiente.

Superponiendo ambas gráficas:

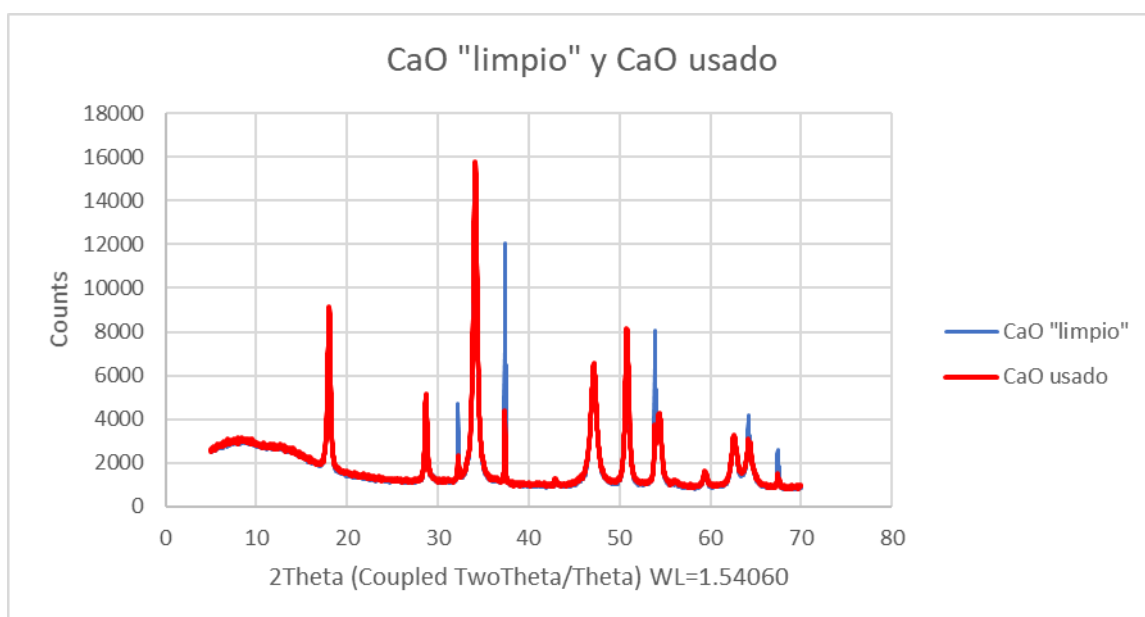


Figura 16: Superposición de las Figuras 14 y 15

Se observa que, claramente, ha habido una disminución de la proporción de CaO presente en el catalizador tras haber sido utilizado respecto al óxido de calcio “limpio”.

Este hecho es consecuente con el mecanismo de reacción propuesto anteriormente, ya que transcurre gracias al Ca(OH)_2 que actúa como base para deprotonar el alcohol correspondiente y producir el RO^- necesario para la esterificación.

6.- CONCLUSIONES

Para poder concluir y terminar este trabajo, este apartado recoge las conclusiones obtenidas de este proyecto y las compara con los objetivos fijados al inicio de este.

- El objetivo general ha sido superado de manera altamente satisfactoria, pues con este trabajo se ha desarrollado una vía alternativa de síntesis tanto de ésteres metílicos (FAMES) como etílicos (FAEES) de ácidos grasos para obtener biodiésel a partir de aceite de girasol usado.

Profundizando en los objetivos específicos:

- Se ha logrado obtener biodiésel mediante metilación de ácidos grasos, encontrando en la siguiente expresión la ecuación que rige el modelo ajustado del proceso:

$$\text{Total ésteres metílicos} = -120,7 + 523,3 * \text{CaO} - 6,026 * \text{MeOH} + 2,575 * \text{Temperatura} - 2,083 * \text{Tiempo}$$

Se observa que, claramente, los factores que aumentan la cantidad de ésteres de manera significativa son la cantidad de CaO y la Temperatura; mientras que la cantidad de MeOH y el Tiempo disminuyen el resultado.

- Se ha conseguido obtener biodiésel mediante etilación de ácidos grasos, con su correspondiente ecuación del modelo:

$$\text{Total ésteres etílicos} = 25,87 + 3898,0 * \text{CaO} - 9,792 * \text{T} - 22,17 * \text{t} - 1,37 \text{E}4 * \text{CaO}^2 - 2,66 * \text{CaO} * \text{T} + 160,0 * \text{CaO} * \text{t} + 0,08304 * \text{T}^2 + 1,663 * \text{T} * \text{t} - 22,22 * \text{t}^2$$

Este modelo ya no es lineal y se observa que la cantidad de CaO hace aumentar la respuesta hasta los 0.15 g, pero a partir de ahí la disminuye. Algo similar ocurre con el tiempo, aunque con un efecto más ligero. La influencia de la Temperatura aumenta de forma exponencial el resultado final.

Se debe tener en cuenta también que los factores ya no son independientes, tal y como se ha descrito anteriormente.

- En el uso de CaO como catalizador para acelerar el proceso se ha encontrado una posible alternativa para la obtención de biodiésel a partir de ácidos grasos. Gracias a la técnica de DRX se ha concluido que el método reduce la proporción de CaO debido

al propio mecanismo de la reacción, ya que ésta transcurre a través del correspondiente hidróxido de calcio.

- Los diferentes diseños de experimentos empleados han ofrecido las condiciones óptimas tanto para la obtención de FAMES como para la obtención de FAES. Sin embargo, a la hora de su realización experimental se ha descubierto que la desviación estándar entre todas las muestras por triplicado para ambos modelos es muy elevada. Para el futuro convendría estudiar más en profundidad el proceso con el objetivo de descubrir cuál de las variables que influye en el proceso no ha sido estudiada o los posibles errores sistemáticos que se han podido producir.
- Del método oficial podemos concluir que la reacción llevada a cabo con aceite usado es menos eficiente que con aceite nuevo, esto no ocurre con nuestro diseño en el que únicamente se obtienen resultados con aceites usados.

De manera general, podemos concluir que se han alcanzado la mayoría de los objetivos propuestos inicialmente.

Cabe destacar que, durante la realización de este trabajo, he podido desarrollar y llevar a cabo los diferentes conocimientos, competencias y experiencias adquiridos durante las diferentes asignaturas del Grado. Ha sido un proyecto muy enriquecedor que me ha permitido aplicar mi aprendizaje en técnicas y equipos, tanto en los que acostumbraba a utilizar en prácticas como los que no había utilizado hasta este momento.

He aprendido a desenvolverme con ingenio y de forma resolutiva para poder superar las diferentes situaciones de adversidad que han surgido a lo largo del desarrollo del trabajo. Por todo ello me siento preparado para superar en el futuro nuevas dificultades de forma eficaz, sin olvidar todos los aprendizajes adquiridos gracias al equipo humano que ha compartido su tiempo y paciencia conmigo.

7.- AGRADECIMIENTOS

Antes de los agradecimientos, una descripción de la entidad donde se ha realizado el TFG: En el departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, con el tutor Enrique Barrado de forma presencial y con José Antonio Rodríguez Ávila de manera telemática.

Quiero agradecer a cada una de las personas que, con su ayuda, ánimo y consejo han hecho posible que yo pudiera realizar este trabajo:

En primer lugar, me gustaría destacar a los tutores: Enrique Barrado y José Antonio Rodríguez, dos excelentes personas tanto a nivel profesional como personal, que han sido capaces de nutrirme con su experiencia y me han guiado en este trabajo de forma cercana y atenta.

Dentro del laboratorio, agradecer su servicio y dedicación a los técnicos de laboratorio Rosario Gómez y Rodrigo García, por la ayuda prestada para el equipamiento y soporte de material y por la paciencia a la hora de enseñar el modo de uso de estos.

Agradecer también al resto de profesionales científicos que han contribuido de uno u otro modo a la realización de este trabajo.

Fuera del ámbito académico, agradecer a mi familia el apoyo, el cariño y el soporte emocional durante la realización de este proyecto, gracias también por haber guiado y construido al joven que hoy escribe este trabajo.

No podría faltar también el agradecimiento a mis compañeros y amigos del Grado en Química. Gracias por la ayuda, por la escucha y por el consejo. Gracias por haber hecho tan fácil la realización de este trabajo construyendo un ambiente de familia durante estos años.

Gracias también a los miembros de mi Peña, que me han acompañado en todos estos años y han contribuido a ser quien soy hoy. Buena parte de los logros de mi vida corre a su cargo. No olvido tampoco al resto de amigos de Arévalo, bien saben que les tengo siempre presentes en cada paso y durante la realización de este trabajo no iba a ser la excepción.

Agradecer también al Centro Juvenil BoscoArévalo y a sus miembros (muchos de ellos, amigos) por enseñarme que no existe conflicto entre la vocación científica y la fe, es más, gracias por enseñarme que el diálogo entre ambas maneras de observar el mundo nos

enriquece y que se pueden utilizar como herramientas para construir un mundo mejor del que nos encontramos.

8.-BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASTM. «Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels», s. f., 11.
- [2] «(EX)UNE-EN_14214=2013_V2+A1=2018.pdf», s. f.
- [3] Demirbas, A., “Progress and Recent Trends in Biodiesel Fuels”. *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 14-34.
- [4] Benjumea, P.N.; Agudelo, J. R.; Cano, G. J., “Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de trans-esterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel”, *Scientia et Técnica*. Año X, No. 24 (2004) 169-174.
- [5] Yu, C.W. Bari, S. Ameen, A., “A comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine”, *Proc Inst Mech Eng Part D: J Autom Eng* 216 (2002) 237–243
- [6] Biodiesel del plata, Que es el biodiesel? [en línea].
[http://www.biodieseldelplata.com.ar/index.php?option=com_content&task=view&id=32 &Itemid=47](http://www.biodieseldelplata.com.ar/index.php?option=com_content&task=view&id=32&Itemid=47) (acceso 30 de septiembre 2007)
- [7] Ugolini, J., “Biodiesel: el futuro lo está esperando”. *Aposgran*. 3 (2013) 69.
- [8] Biodiesel: algo más que un proyecto. *El Litoral*, suplemento Economía y Agro. Santa Fe, sábado 5 de Agosto de 2000, pag 4.
- [9] Quiñones, L., Mateus, O., “Dimensionamiento y Montaje de un Reactor Piloto Para la Obtención de Biodiesel a Partir de Aceites Vegetales Gastados”. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá, Colombia, 2003.

- [10] Ciria, Ignacio. Propiedades y Características de Combustibles Diesel y Biodiesel Wearcheck Ibérica
- [11] Chivall, D., Berstan, R., Bull, I.D., Evershed, P., “Isotope effects associated with the preparation and methylation of fatty acids by boron trifluoride in methanol for compound-specific stable hydrogen isotope analysis via gas chromatography/thermal conversion/isotope ratio mass spectrometry”, *Rapid communications in mass spectrometry: RCM (2012-04-14)*
- [12] Darnoko, D., & Cheryan, M. (2000). *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*. 77, 1263-1267.
- [13] Portha, J.-F., Allain, F. H. T., Coupard, V., Dandreu, A., Girot, E., Schaer, E., & Falk, L. (2012). *Simulation and kinetic study of transesterification of triolein to biodiesel using modular reactors*. 207-208, 287-298.
- [14] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. 87, 216-221.
- [15] Genichi Taguchi, Chowdhury Subir, y Yuin Wu. *Taguchi's Quality Engineering Handbook*. John Wiley&Sons, Inc. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [16] Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., “Statistics for Experimenters: An introduction to Design, Data Analysis and Model Building”, Willey Interscience, New York, 1978.
- [17] Aziz, A. & Aziz, S., “Application of Box Behnken Design to Optimize the Parameters for Kenaf-Epoxy as Noise Absorber”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 454. 012001. 10.1088/1757-899X/454/1/012001. 2018

[18] Barrado, E., Garcia, S., Rodriguez, J. A., & Castrillejo, Y. (2018). Electrodeposition of indium on W and Cu electrodes in the deep eutectic solvent choline chloride-ethylene glycol (1:2). 823, 106-120.

[19] Konzu, M, J-S Hidaka, K Wakabayashi, y M Tsunomori. «Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters», n.º 390 (2010): 11-18.

[20] Kouzu, M, T Kasuno, M Tajika, S Yamanaka, y J Hidaka. «Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol», n.º 334 (2008): 357-65.

[21] H. M. McNair, J. M. Miller, "Basic Gas Chromatography" Ed. Wiley-VCH, 2009.

[22] Principles of Instrumental Analysis. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. CENGAGE Learning Custom Publishing, 2018.

9.- ANEXOS

9.1- CROMATOGRAMAS FAMES

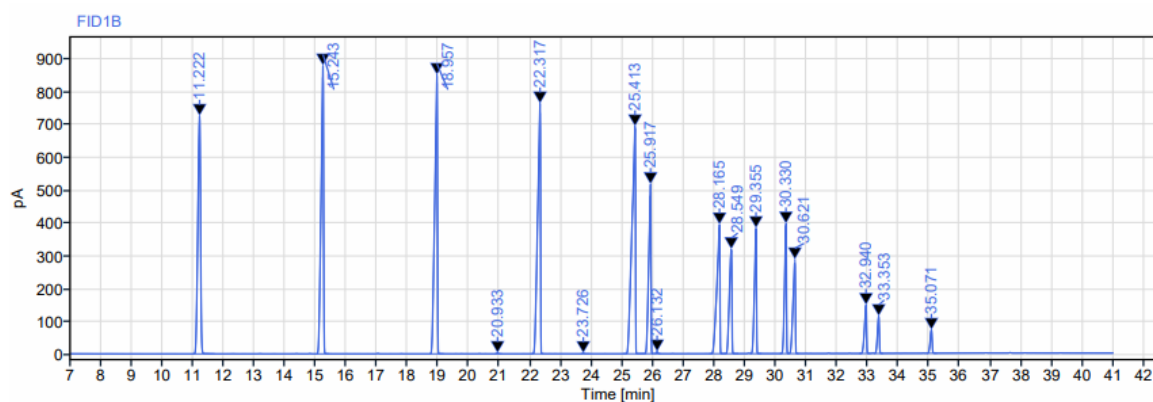


Figura 17: Cromatograma patrones FAMES

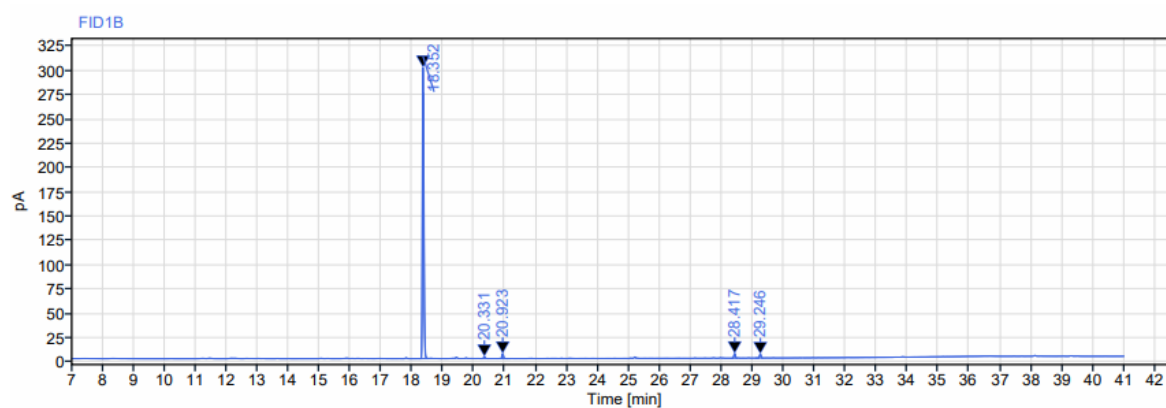


Figura 18: Cromatograma n 1

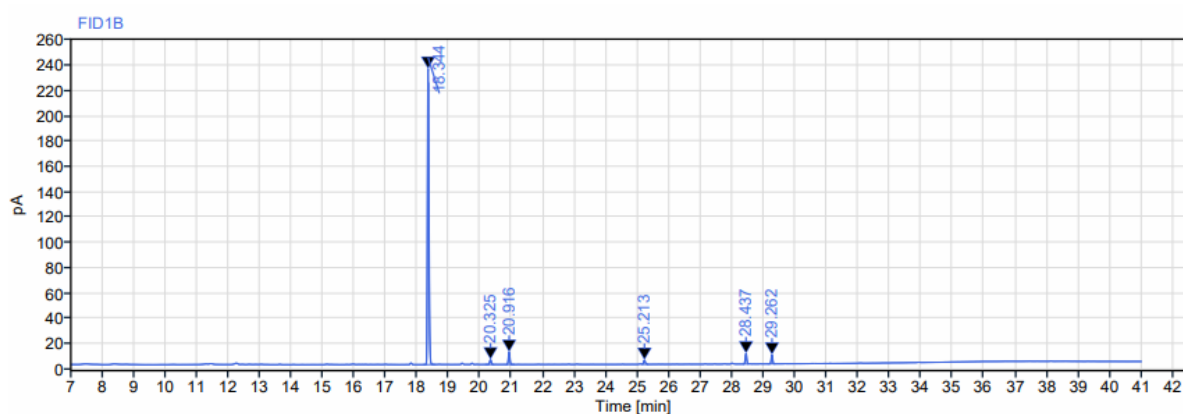


Figura 19: Cromatograma n 2

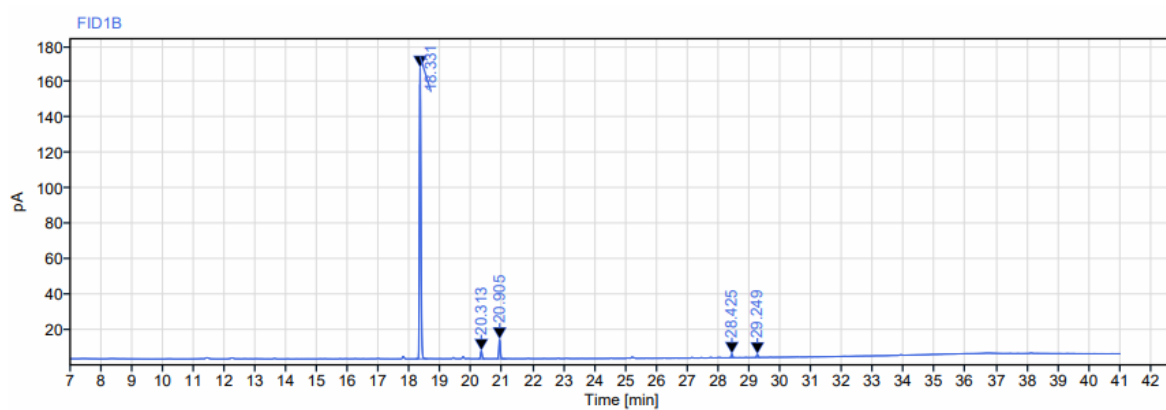


Figura 20: Cromatograma n 3

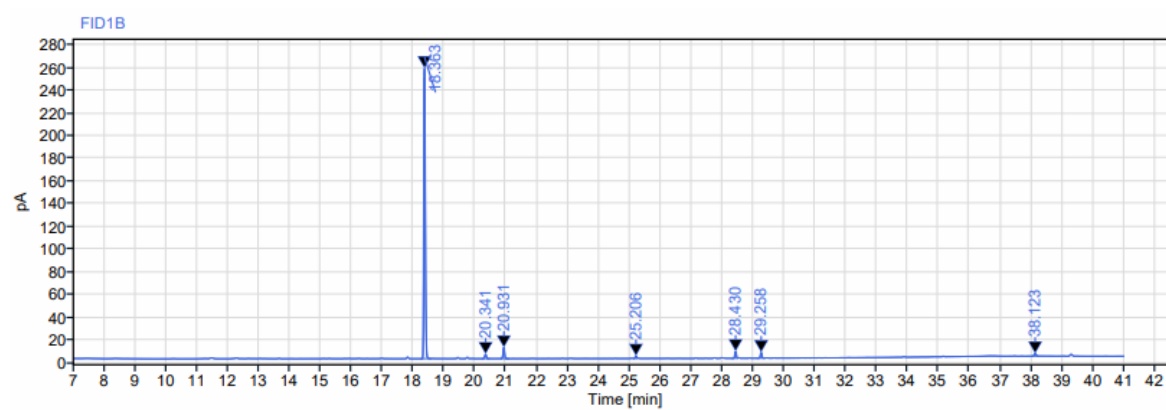


Figura 21: Cromatograma n 4

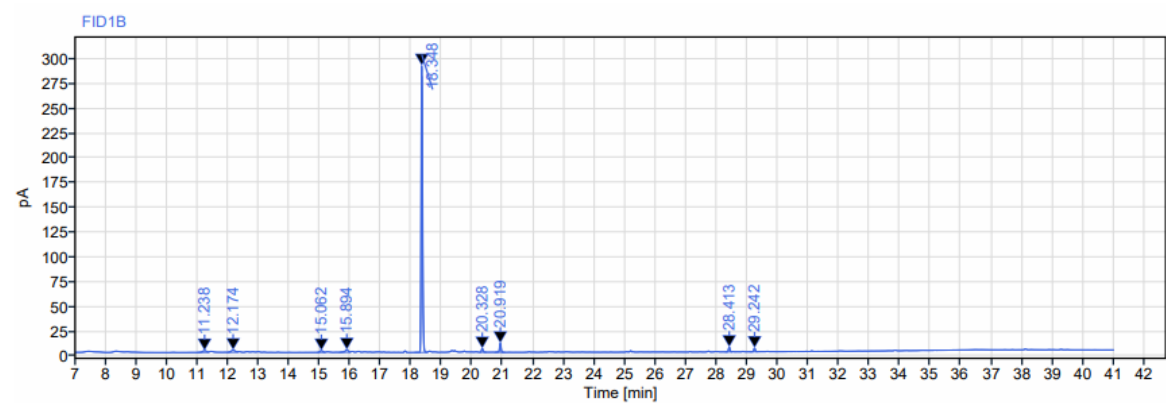


Figura 22: Cromatograma n 5

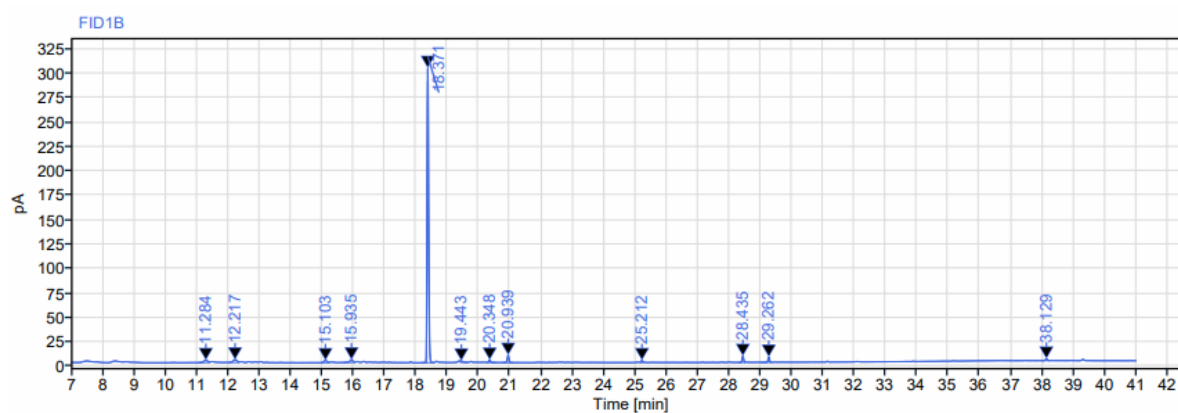


Figura 23: Cromatograma n 6

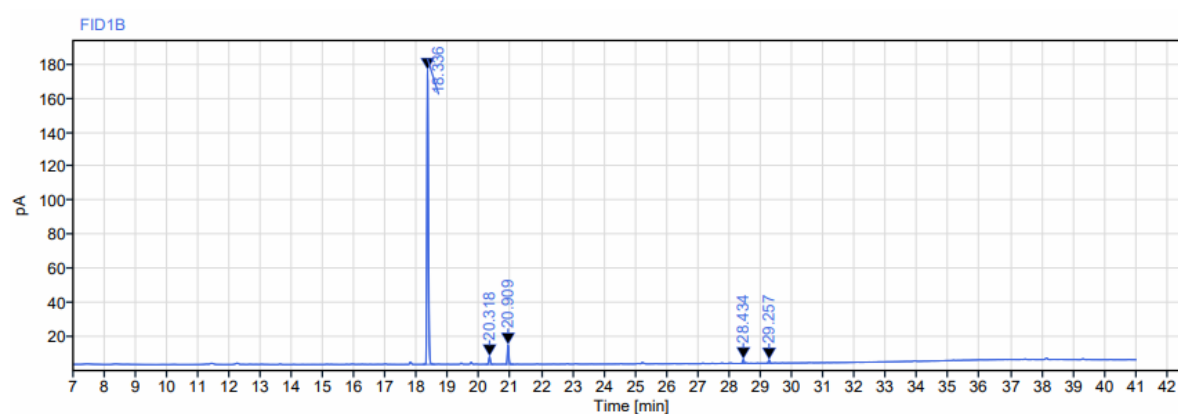


Figura 24: Cromatograma n 7

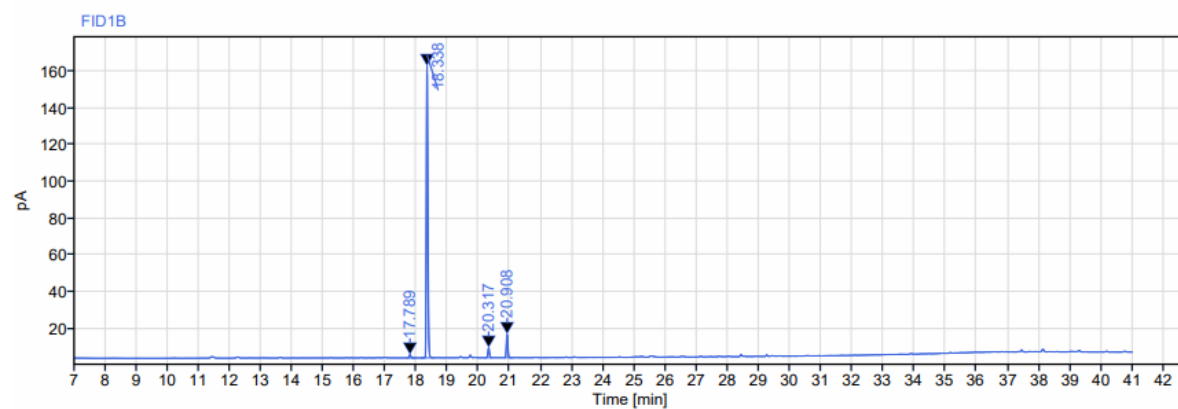


Figura 25: Cromatograma n 8

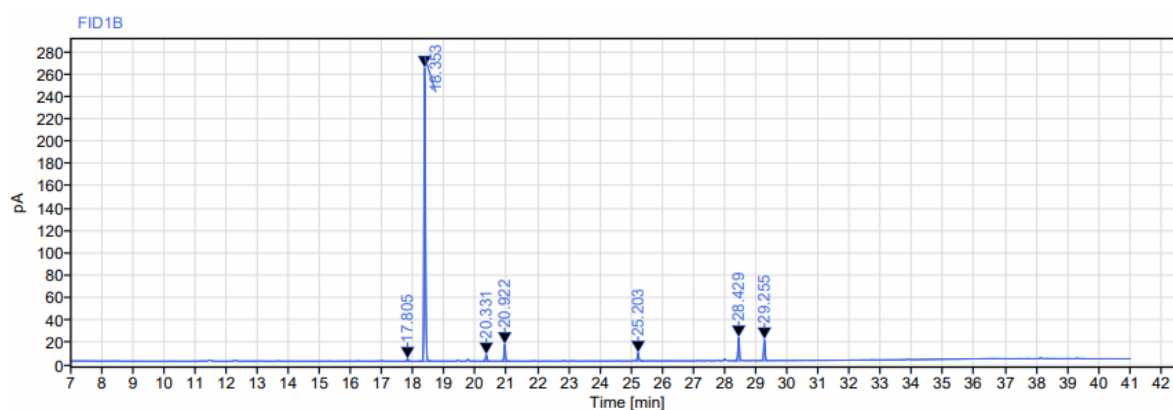


Figura 26: Cromatograma n 9

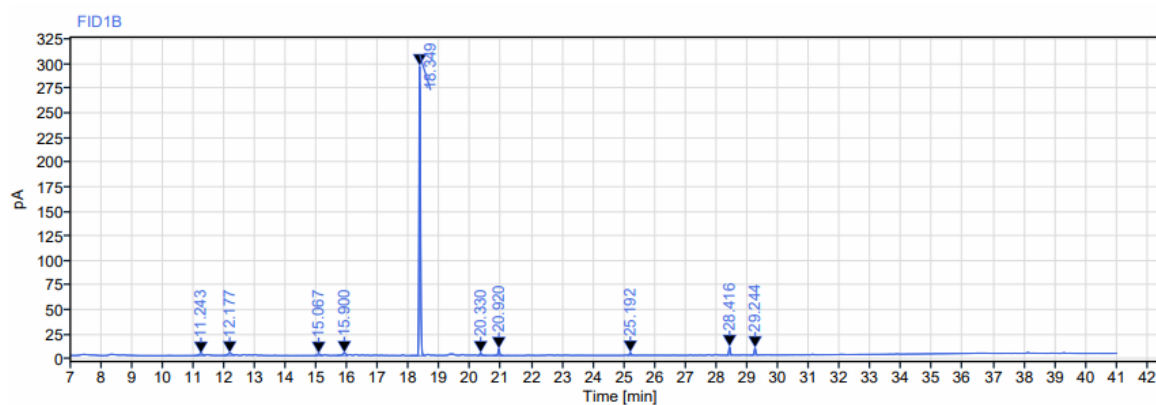


Figura 27: Cromatograma n 10

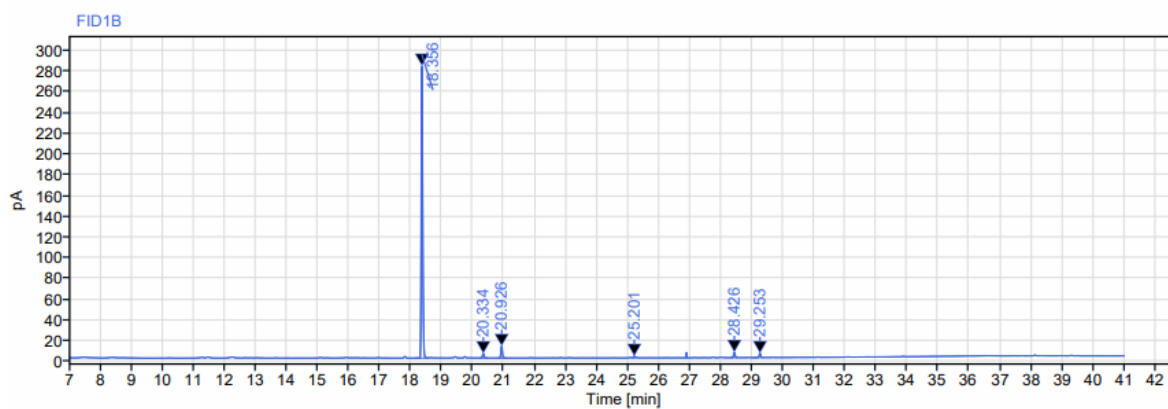


Figura 28: Cromatograma n 11

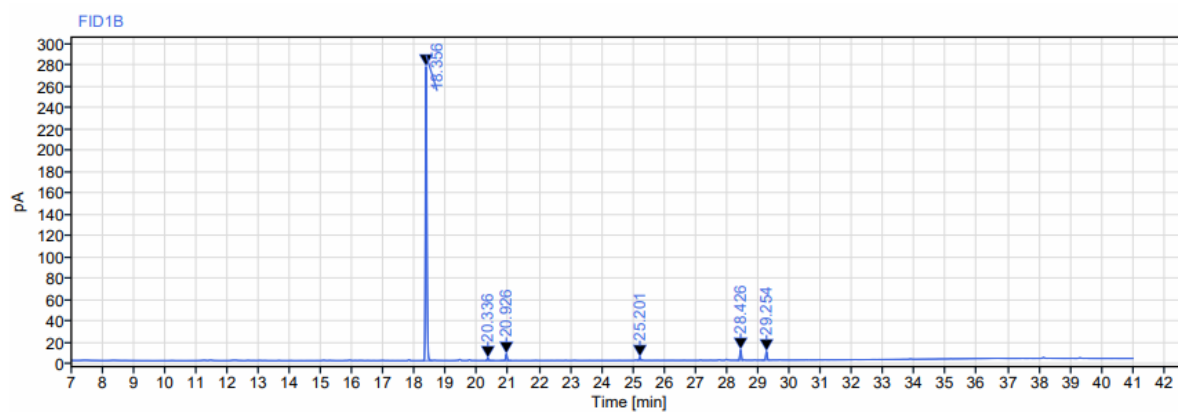


Figura 29: Cromatograma n 12

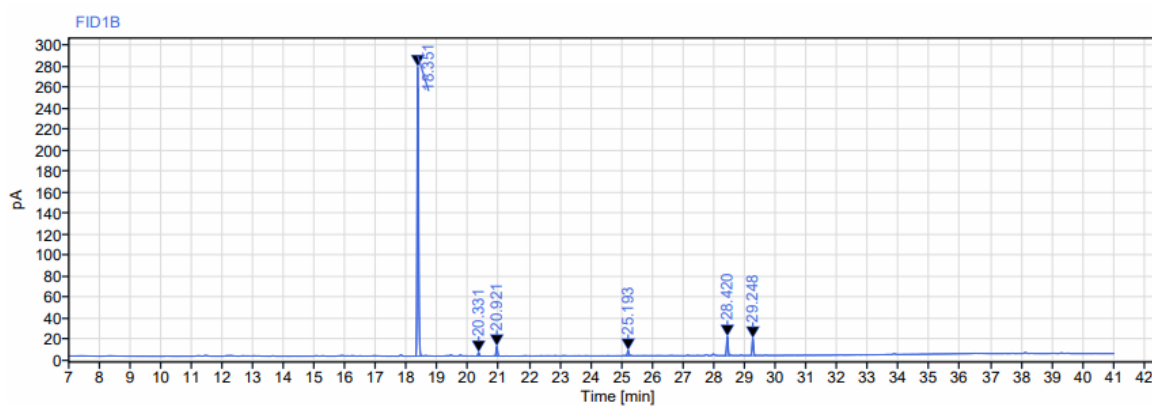


Figura 30: Cromatograma n 13

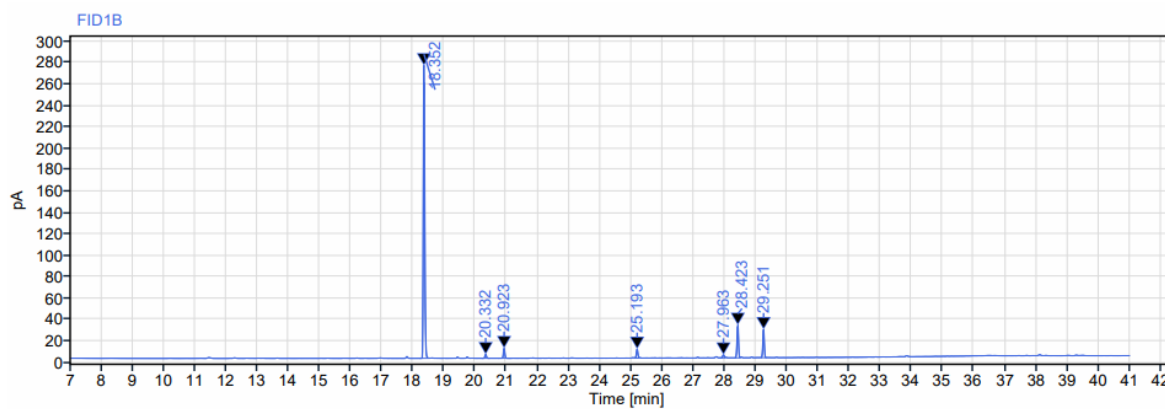


Figura 31: Cromatograma n 14

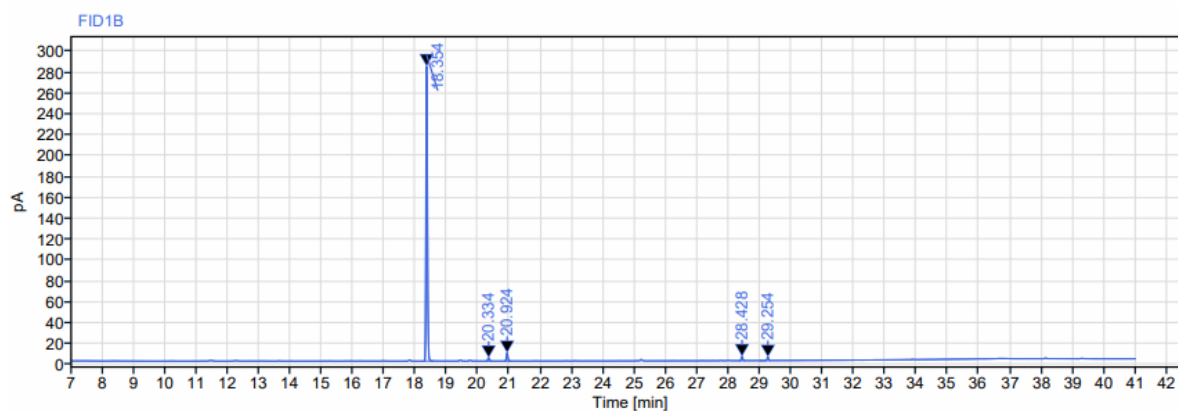


Figura 32: Cromatograma n 15

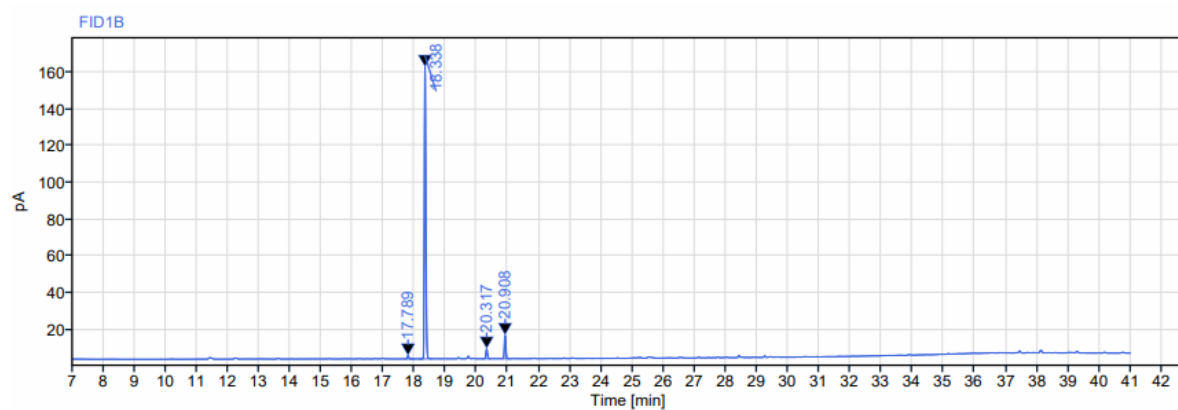


Figura 33: Cromatograma n 16

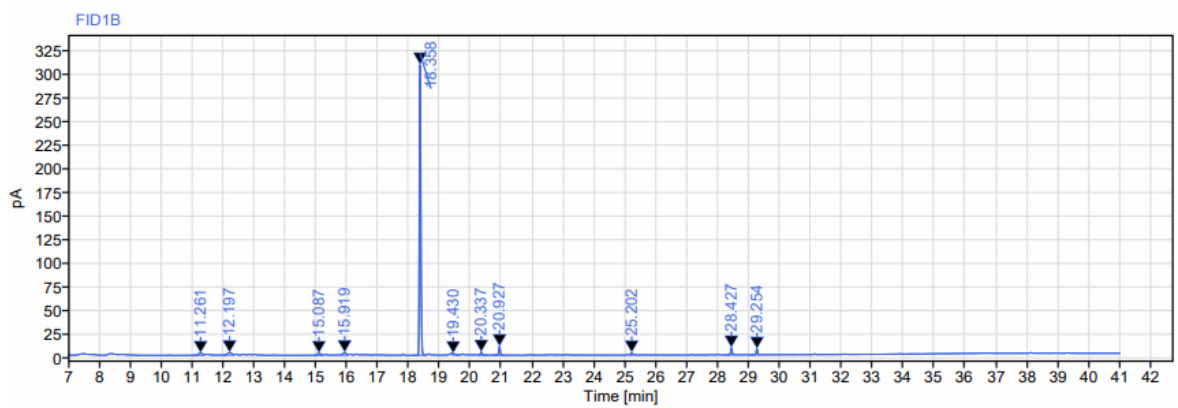


Figura 34: Cromatograma n 17

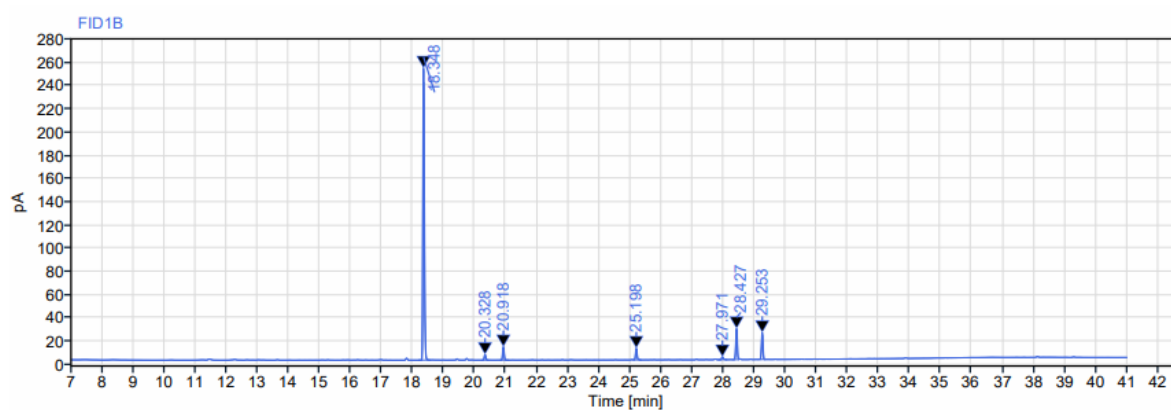


Figura 35: Cromatograma n 18

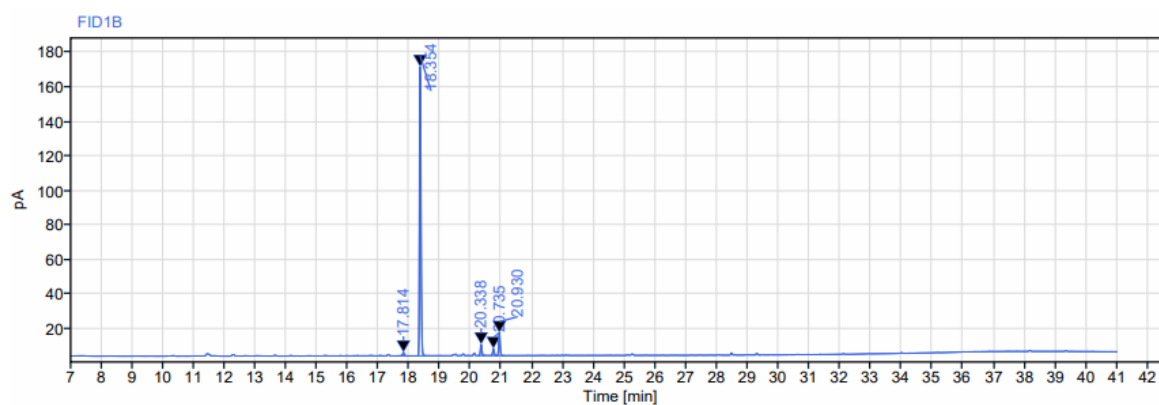


Figura 36: Cromatograma Condiciones Óptimas 1

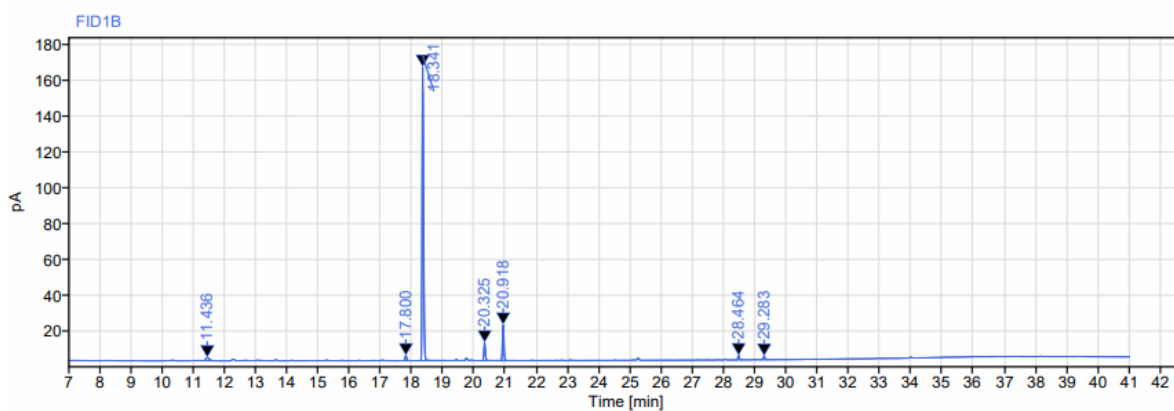


Figura 37: Cromatograma Condiciones Óptimas 2

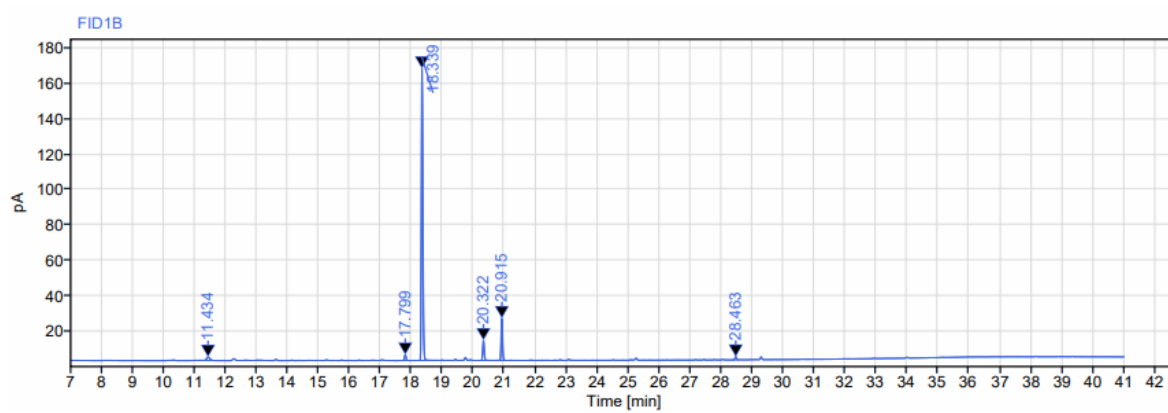


Figura 38: Cromatograma Condiciones Óptimas 3.

9.2- CROMATOGRAMAS FAEES

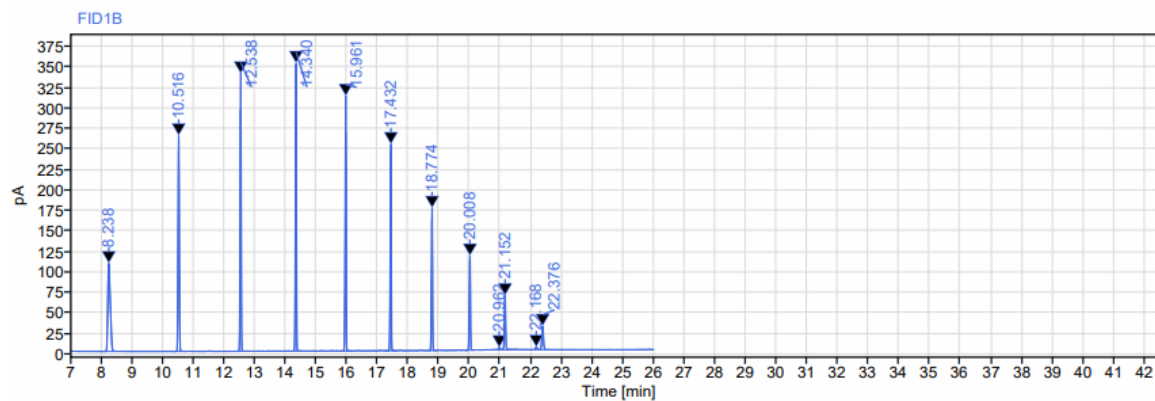


Figura 39: Cromatograma patrones FAEES

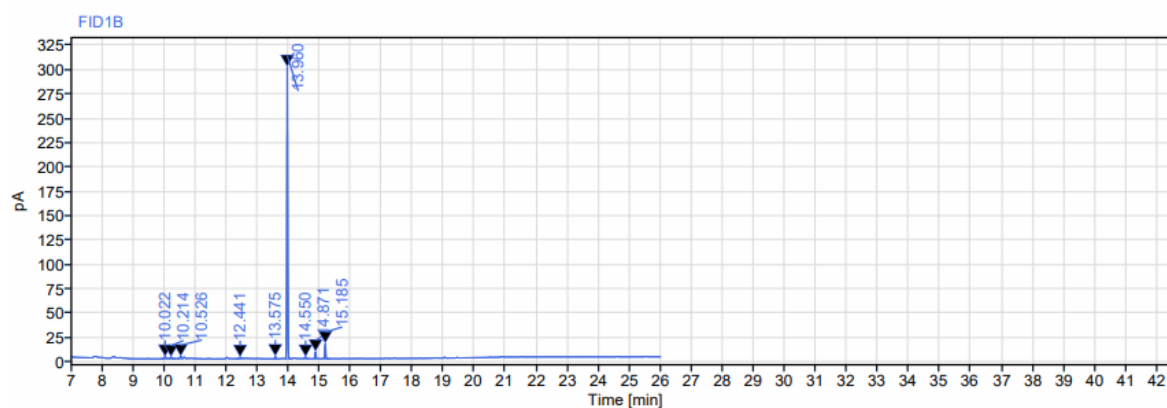


Figura 40: Cromatograma n 1

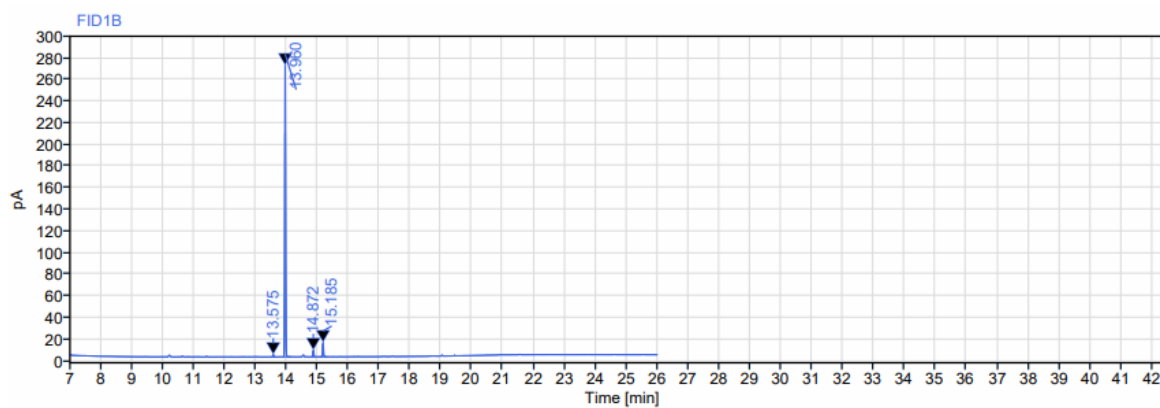


Figura 41: Cromatograma n 2

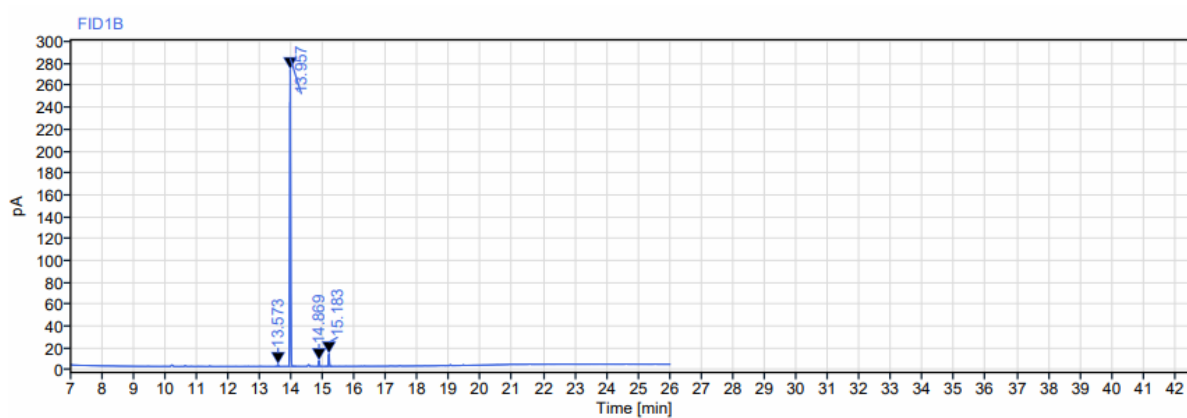


Figura 42: Cromatograma n 3

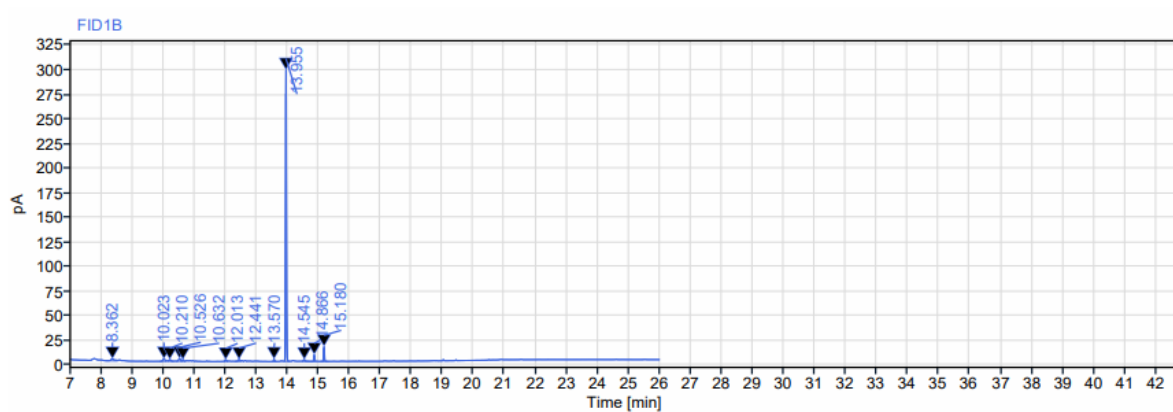


Figura 43: Cromatograma n 4

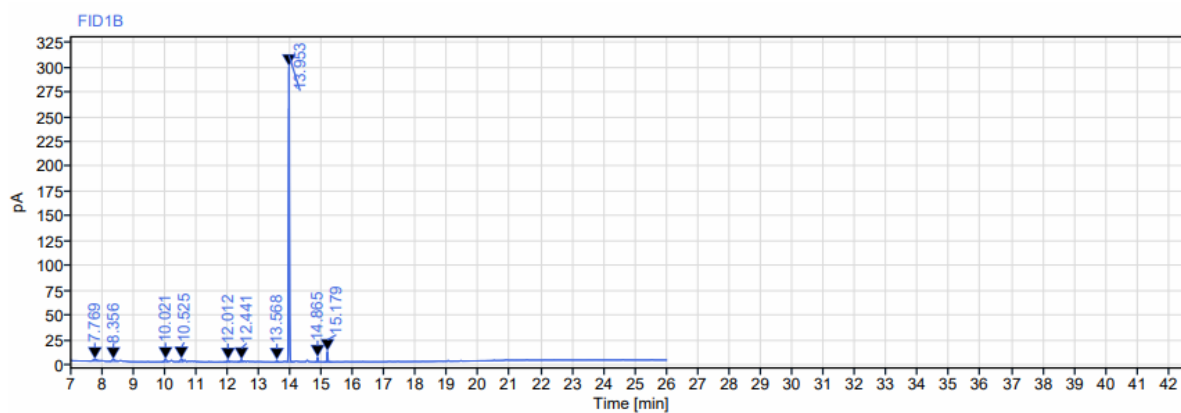


Figura 44: Cromatograma n 5

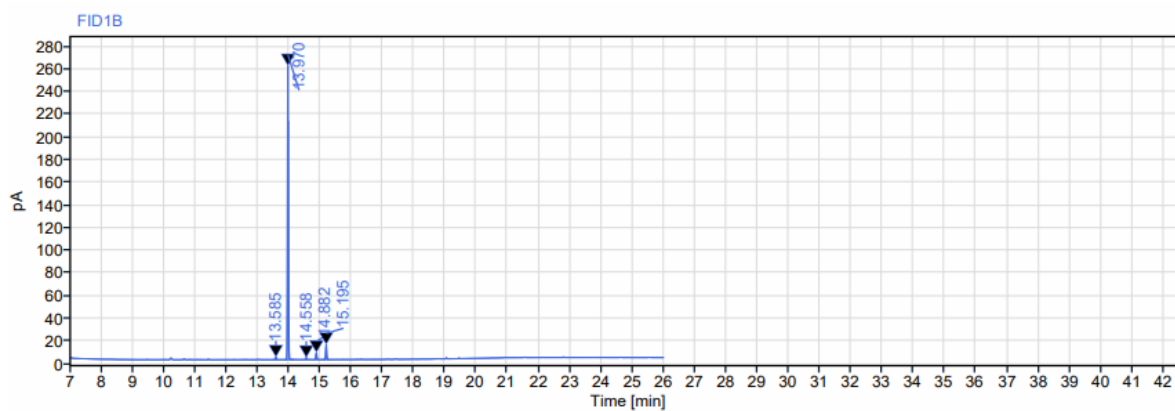


Figura 45: Cromatograma n 6

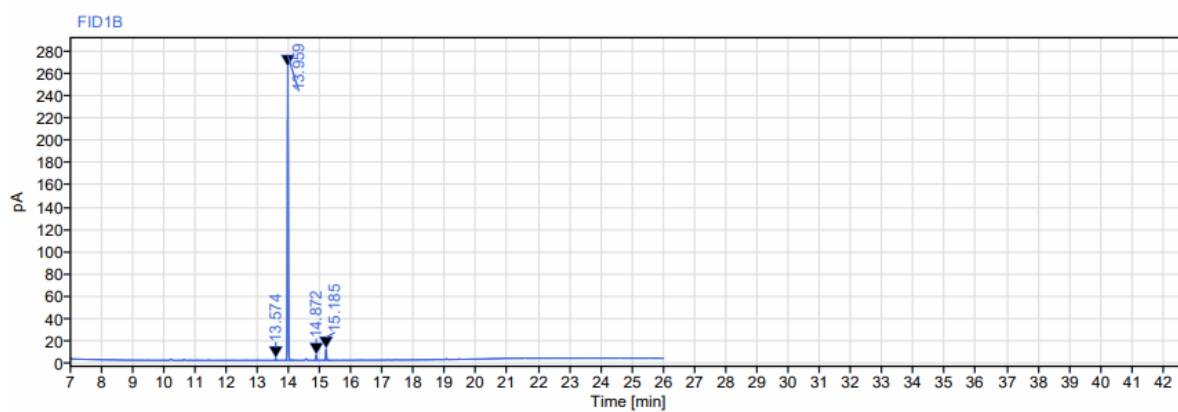


Figura 46: Cromatograma n 7

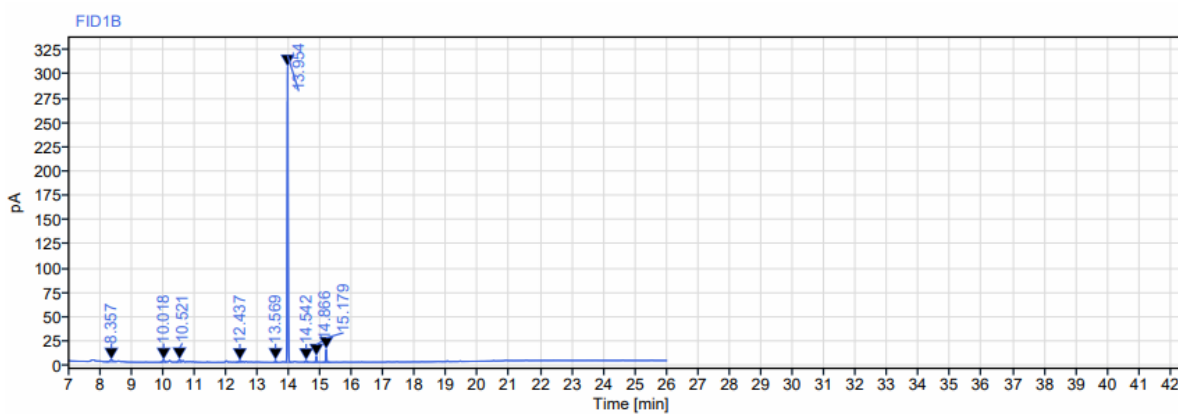


Figura 47: Cromatograma n 8

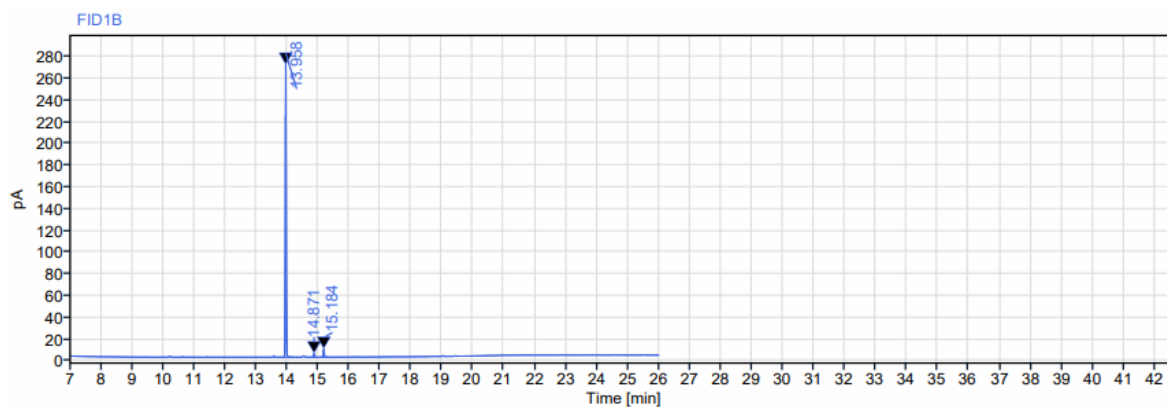


Figura 48: Cromatograma n 9

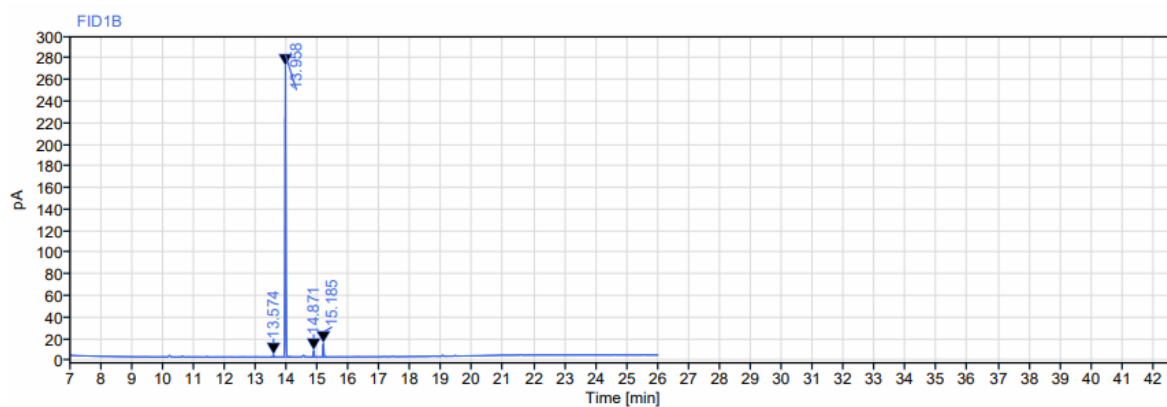


Figura 49: Cromatograma n 10

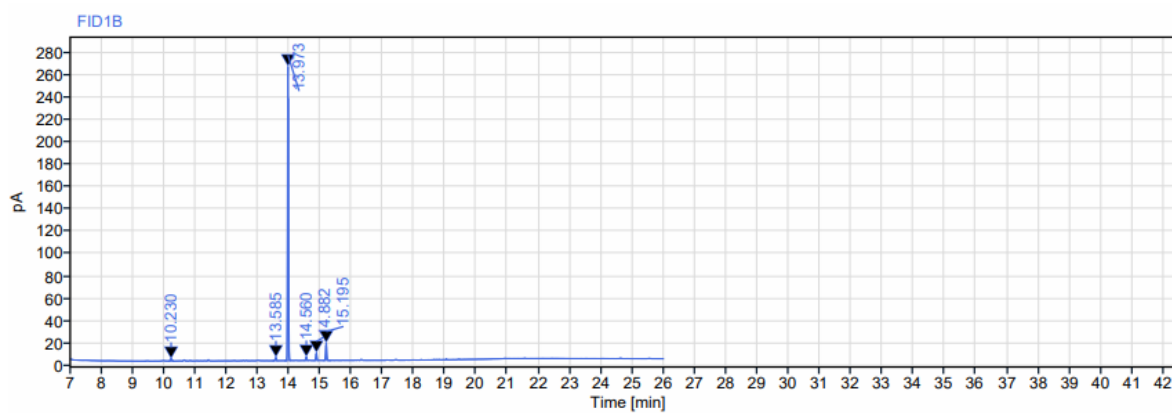


Figura 50: Cromatograma n 11

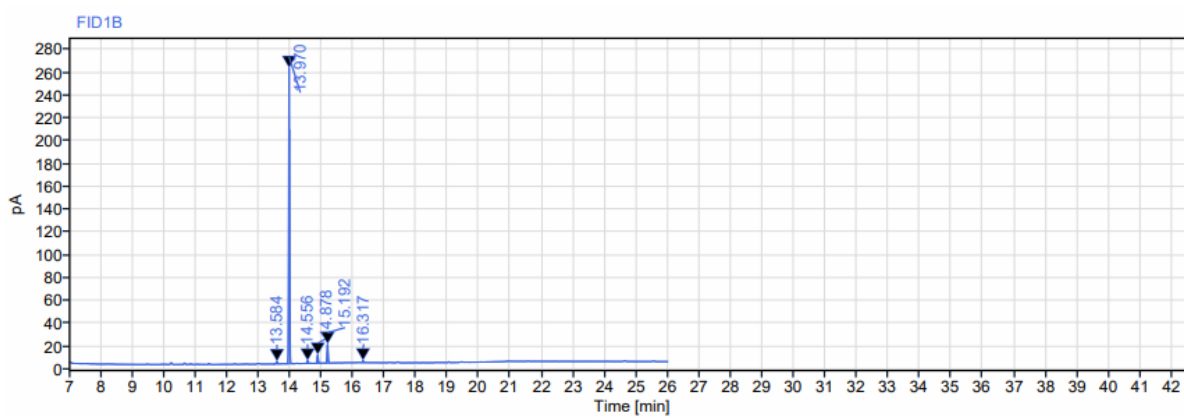


Figura 51: Cromatograma n 12

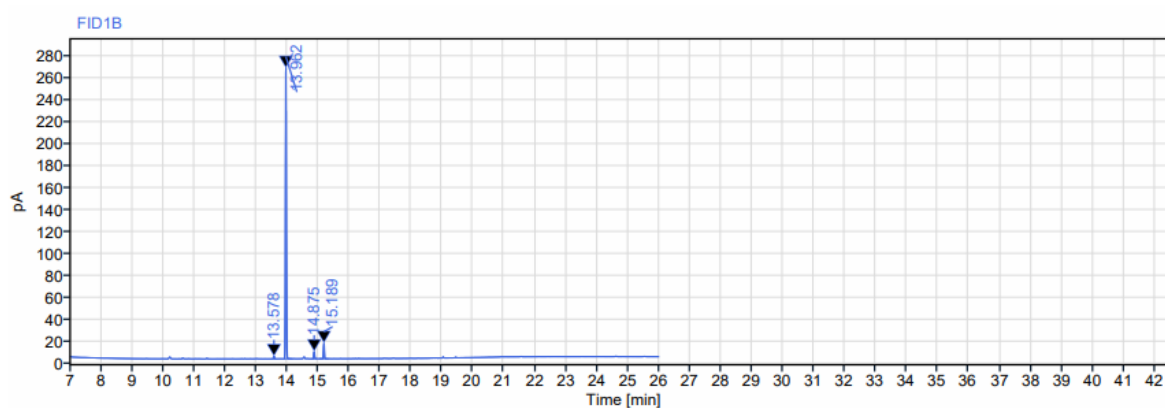


Figura 52: Cromatograma n 13

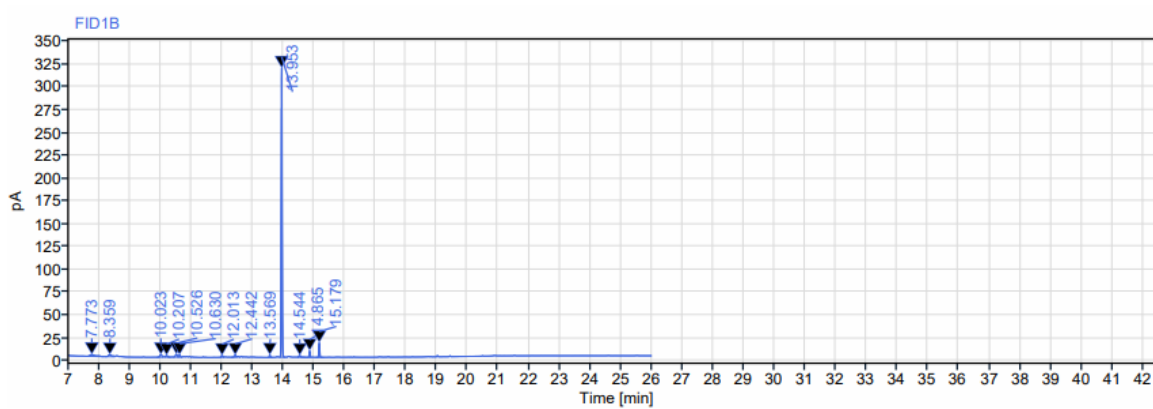
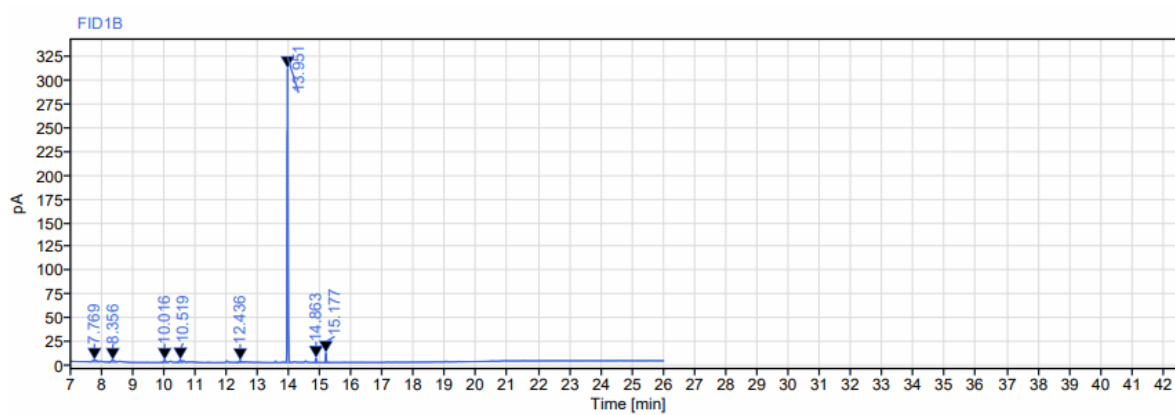
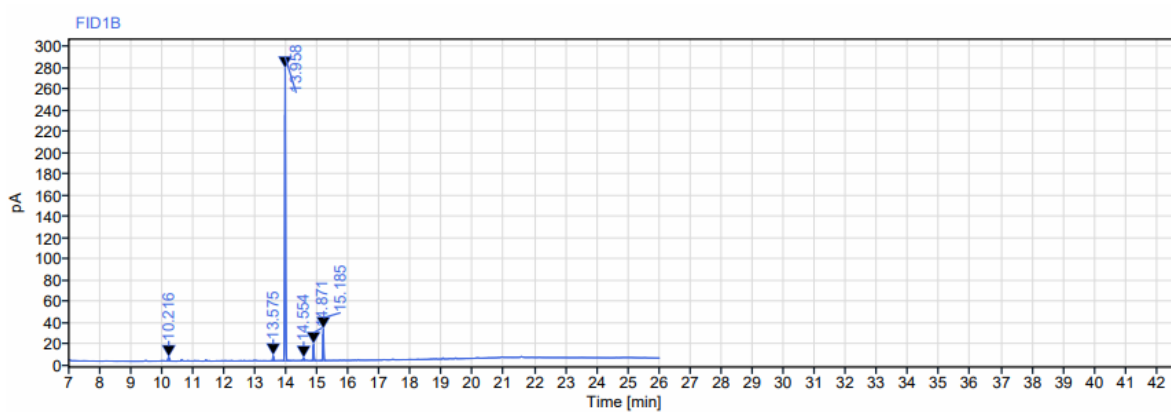
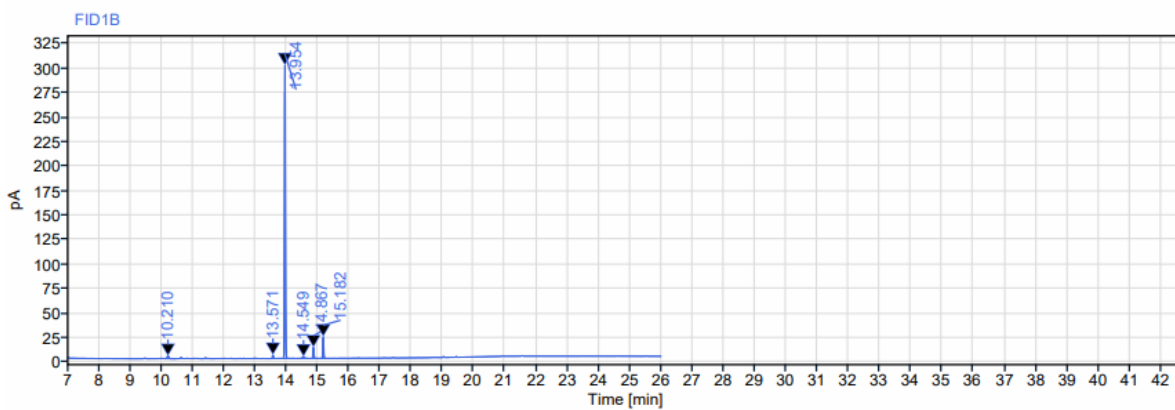


Figura 53: Cromatograma n 14

*Figura 54: Cromatograma n 15**Figura 55: Cromatograma Condiciones Óptimas 1**Figura 56: Cromatograma Condiciones Óptimas 2*

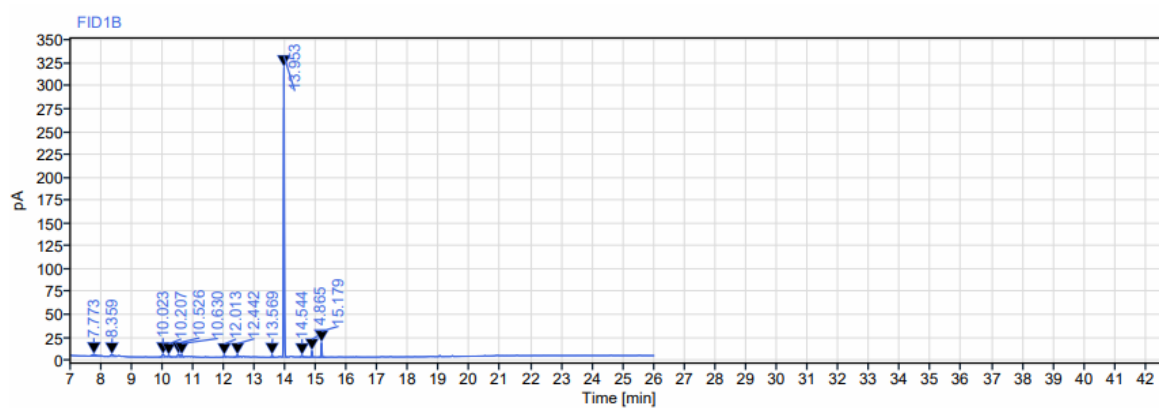


Figura 57: Cromatograma Condiciones Óptimas 3

9.3- CROMATOGRAMAS MÉTODO OFICIAL

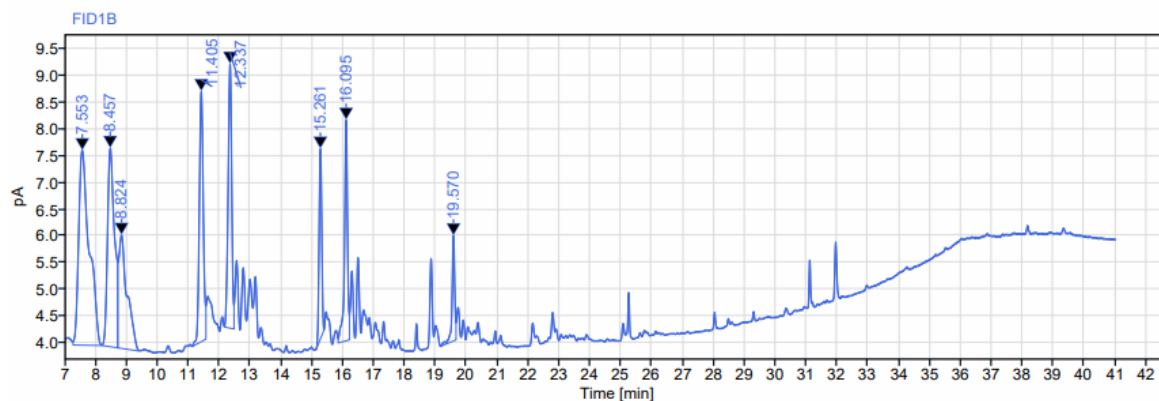


Figura 58: Cromatograma aceite nuevo

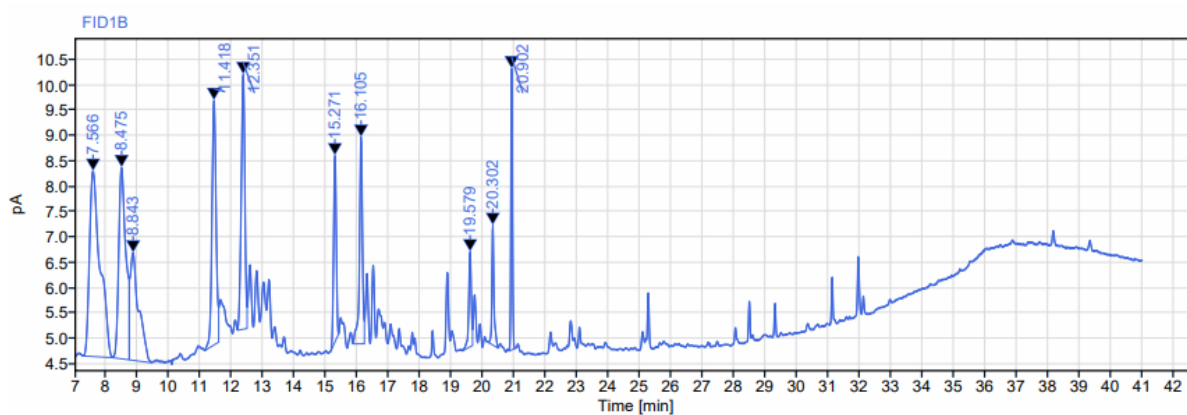


Figura 59: Cromatograma aceite usado