

INFORME DEL PROYECTO REF.SV-23-GIJÓN-1-05

Optimización del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceites naturales (OPTRANSESTERAL)

Fechas inicial y final del proyecto:

01 / 01 / 2023 al 31 / 12 / 2023

Investigador/a Principal:

José Luis Viesca Rodríguez

Otros investigadores:

Antolin Esteban Hernández Battez, Eduardo Rodríguez Ordóñez, Claudia Sanjurjo Muñiz,

Personal contratado:

Meritxell Villa Menéndez

Fechas inicial y final de contratación:

01 / 09 / 2023 al 30 / 12 / 2023

Empresas o instituciones colaboradoras:

NEOALGAE

Redes sociales de investigadores y empresas:

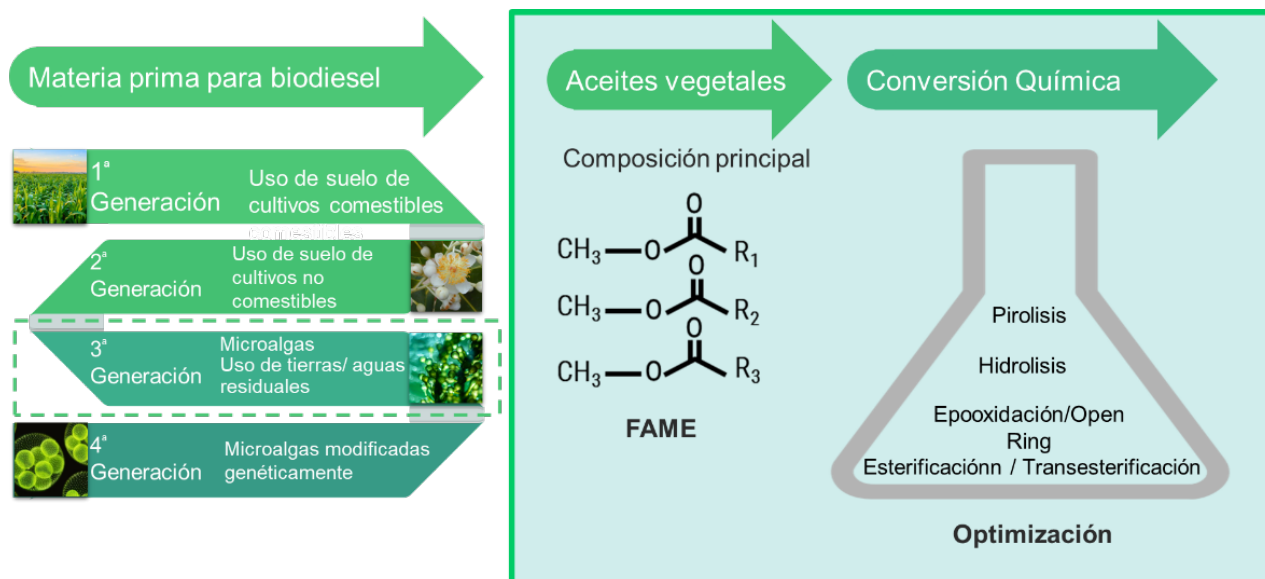
<https://neoalgae.es/>

<https://www.facebook.com/Neoalgae/>

<https://twitter.com/neoalgae>

<https://www.instagram.com/neoalgaebiotech>

Resumen Gráfico



Memoria descriptiva del proyecto

1. Resumen ejecutivo

El uso de las microalgas como fuente alternativa y sostenible en el sector industrial ha ganado atención como posible solución para reducir las emisiones de gases efecto invernadero y disminuir la dependencia tanto económica como material existente hacia los combustibles fósiles.

Las microalgas son organismos unicelulares fotosintéticos que en función de las condiciones de cultivo pueden variar la concentración de una gran variedad de productos de alto valor en la industria. Estos microorganismos no precisan de terrenos de cultivo para su crecimiento, y por tanto solucionarían la problemática que presentan otros vegetales al entrar en competencia con la alimentación humana. Además, la posibilidad de ser cultivadas en aguas residuales y su necesidad de captar nutrientes como potasio o fósforo hacen de ellas buenas candidatas para la recuperación de aguas contaminadas. De entre los compuestos de interés destaca su alta producción de lípidos, usados como materia prima para la producción de biodiésel y biolubricante.

Una forma sostenible de producir biolubricante a partir de una fuente vegetal es mediante las reacciones de transesterificación. Estas reacciones se basan en transformar los triglicéridos (lípidos) en ácidos grasos de ésteres metílicos o FAME (del inglés: Fatty Acid Methyl Esters). El proceso (Figura 1) consiste en la reacción del triglicérido con un alcohol (en este caso metanol) en presencia de un catalizador para agilizar la síntesis. Como producto principal se obtendrían los FAMES y como secundario la glicerina.

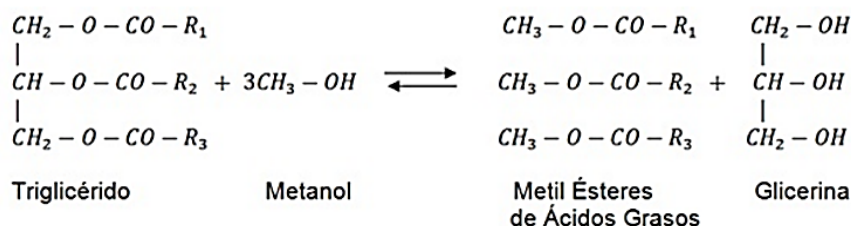


Figura 1. Reacción de transesterificación.

Para asegurar que todo el triglicérido presente en la muestra es transformado a FAME, es recomendable optimizar variables independientes de la reacción como: ratio de alcohol, temperatura o tiempo de reacción. La forma tradicional de optimización consiste en variar una única variable independiente mientras se mantienen fijos el resto de los parámetros, y repetir este proceso con todas las variables de interés. Esta metodología ha sido la empleada hasta el momento como medio de optimización de las transesterificaciones de aceites derivados de microalgas, pero presenta la desventaja de necesitar un número elevado de ensayos y por tanto el gasto de gran cantidad de materia prima.

Una alternativa emergente en otros procesos es la metodología de superficie de respuesta RSM (del inglés: Response Surface Methodology), la cual reduce el número de ensayos a través de técnicas matemáticas que evalúan el efecto de cada variable y la interacción entre las diferentes variables independientes sobre la respuesta final (en este caso el rendimiento). Esta metodología ha sido ampliamente utilizada en el proceso de optimización de aceites vegetales como el aceite de palma o de girasol, y presenta una novedad su aplicación en aceites derivados de microalgas. La diferencia entre estos aceites reside en que los aceites vegetales comunes tienden a ser en su totalidad triglicéridos, mientras que los aceites de microalgas suelen contener un contenido por debajo del 60%.

En base a lo descrito anteriormente, el presente proyecto busca la optimización de las reacciones de transesterificación mediante el empleo de RSM para la producción de biolubricantes, empleando como novedad aceite derivado de la microalga de *Nannochloropsis gaditana*.

Para la realización de este trabajo fue necesario establecer una serie de Fases principales tales como: estudio del arte, optimización de la reacción de transesterificación y caracterización del biolubricante. Estas Fases se subdividirán a su vez en las Tareas descritas en el apartado 3 del presente documento.

2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución

Tipo	Objetivo	Imagen	Grado de consecución
Principal	Optimización y caracterización de biolubricante a partir de aceite de <i>Nannochloropsis gaditana</i>		100%
Secundario/ Específico	Caracterización del aceite de microalga		100%
Secundario/ Específico	Diseño de experimento con Design Expert para la optimización de la reacción de transesterificación		100%
Secundario/ Específico	Optimización de la reacción de transesterificación con el diseño seleccionado		100%
Secundario/ Específico	Selección de las condiciones óptimas de ensayo		100%
Secundario/ Específico	Caracterización del biolubricante final		80%

3. Tareas realizadas:

ID	Descripción	MESES			
		1	2	3	4
Fase 1	Análisis previo				
Tarea 1.1	Estudio del estado del arte				
Tarea 1.2	Caracterización del aceite de microalga				
Fase 2	Optimización de la reacción de transesterificación				
Tarea 2.1	Diseño de experimento				
Tarea 2.2	Realización de los ensayos del diseño				
Tarea 2.3	Selección de las condiciones óptimas de ensayo				
Fase 3	Caracterización biolubricante				
Tarea 3.1	Producción de biolubricante optimizado				
Tarea 3.2	Caracterización del biolubricante optimizado				

Figura 2. Planificador del proyecto.

- **Fase 1:** Análisis previo
 - **Tarea 1:** Estudio del estado del arte

Toma de contacto con el material de trabajo, los procesos, y estudios previos realizados sobre la misma temática.

- **Tarea 2:** Caracterización del aceite de microalga

Medidas de acidez y contenido en agua del bio-aceite de *N. gaditana* (Figura 3). Las medidas de acidez se realizaron empleando el valorador potenciométrico 848 Tritino plus mostrado en la Figura 4-Derecha, mientras que las del contenido en agua fueron con el equipo 899 Coulometer de la Figura 4 – Izquierda.

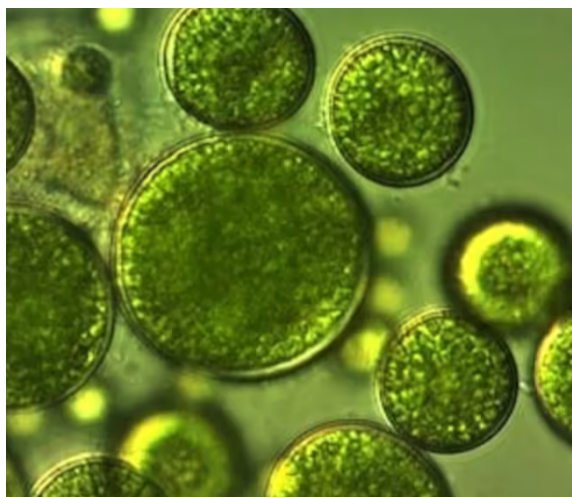


Figura 3. *Nannochloropsis gaditana*.



Figura 4: Izquierda. 899 Coulometer; Derecha. 848 Tritino plus.

- **Fase 2:** Optimización de la reacción de transesterificación

- **Tarea 1:** Diseño de experimento

Para el diseño de experimento se empleó el software Design Expert con un diseño de CCD. Las variables independientes seleccionadas para optimizar fueron el ratio de aceite-alcohol, la temperatura y el tiempo de reacción con los niveles de trabajo mostrados en la Tabla 1, mientras que el tipo y la concentración de catalizador se mantuvieron fijos (catalizador básico CH_3ONa al 1.5%).

Tabla 1. Variables independientes y niveles para la optimización de la reacción de transesterificación.

Variable independiente	Factor	Niveles				
		2(-α)	1	0	1	2
Ratio aceite:alcohol	A	1:3	1:6	1:9	1:12	1:15
Temperatura de reacción (°C)	B	30	50	70	90	110
Tiempo de reacción (min)	C	30	67.5	105	142.5	180

En la Tabla 2 se muestra la configuración del diseño dada por el software para tres variables independientes.

Tabla 2. Diseño de experimento configurado con Design Expert.

Std. order	Nº Ensayo	Variables independientes		
		A	B	C
11	1	0	-2	0
18	2	0	0	0
2	3	1	-1	-1
6	4	1	-1	1
10	5	2	0	0
4	6	1	1	-1
9	7	-2	0	0
13	8	0	0	-2
3	9	-1	1	-1
8	10	1	1	1
1	11	-1	-1	-1
7	12	-1	1	1
14	13	0	0	2
12	14	0	2	0
5	15	-1	-1	1
15	16	0	0	0
17	17	0	0	0
16	18	0	0	0

○ **Tarea 2:** Realización de los ensayos del diseño

Para llevar a cabo las reacciones se mezcló en un matraz de 100 ml: 1 g de aceite de *N. gaditana* con la concentración correspondiente de metanol, catalizador y 2 ml de hexano (Figura 5).



Figura 5. Dispositivo para las reacciones de transesterificación.

Tras la reacción, el material fue retirado y enfriado a temperatura ambiente para finalizar la reacción. El producto se sometió después a un proceso de lavado para eliminar subproductos e impurezas presentes en el material de partida. En una primera etapa se centrifuga el producto recién salido de la reacción a temperatura ambiente para eliminar la glicerina (subproducto de la reacción). En una segunda etapa el biolubricante es lavado con agua ultrapura hasta alcanzar un pH neutro, verificando así la eliminación de alcohol sobrante y posibles trazas de catalizadores e impurezas. Finalmente se lleva al evaporador rotativo para la eliminación del hexano y posibles restos de agua y alcohol.

El producto final obtenido es pesado y el contenido de FAME es medido siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14103 empleando un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama.

○ **Tarea 3:** Selección de las condiciones óptimas de ensayo

Tras introducir los resultados en el modelo generado, es necesario seleccionar las condiciones de ensayo óptimas entre las alternativas propuestas por el Design Expert, así como la comprobación del mismo.

● **Fase 3:** Caracterización del biolubricante

Tras la selección de las condiciones óptimas será necesario producir la cantidad necesaria de biolubricante para una caracterización completa. Dicha caracterización está compuesta por los siguientes ensayos:

- Contenido de agua y acidez, empleando el equipo descrito en la Tarea 1.2.

- Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier: este ensayo se emplea para la obtención de la estructura molecular, vibraciones u otras características moleculares propias de los enlaces presentes en el compuesto.
- Estabilidad térmica: Este ensayo se realiza por análisis de termogravimetría para obtener la variación de pérdida de masa de la muestra frente al aumento de la temperatura para obtener la temperatura de descomposición.
- Punto de congelación: Calorimetría diferencial de barrida es la técnica empleada para la obtención de la temperatura mínima de flujo del fluido.
- Punto de inflamación: La norma EN ISO 2592 fue la seleccionada para la obtención de la temperatura de inflamación

4. Resultados obtenidos:

- El perfil de ácidos grasos de la muestra indicó un alto porcentaje de enlaces dobles en la estructura molecular del compuesto (Figura 6).

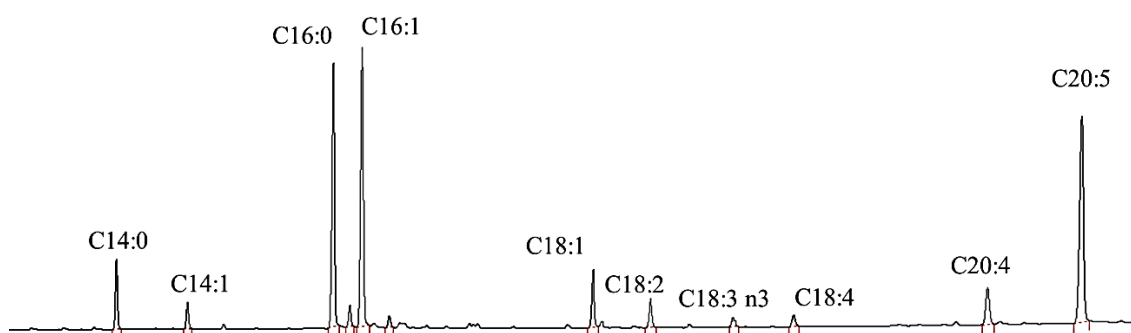


Figura 6. Cromatograma del perfil lipídico de la microalga de *Nannochloropsis gaditana*.

- El diseño de experimento empleando metodología de superficie de respuesta resultó ser eficaz a la hora de optimizar reacciones de transesterificación para un material de baja homogeneidad como es el caso de los aceites de microalga. Los resultados obtenidos del diseño se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3. Resultados del diseño de experimento.

Std. order	Nº Ensayo	Respuestas, Y		
		Actual	Predicha	Error (%)
11	1	81.81	84.18	2.90
18	2	78.52	78.90	0.49
2	3	86.99	88.87	2.16
6	4	72.69	68.89	5.24
10	5	70.35	69.88	0.67
4	6	70.37	67.05	4.72

9	7	33.44	37.44	11.95
13	8	50.90	52.80	3.74
3	9	35.21	35.45	0.66
8	10	62.08	64.63	4.11
1	11	67.09	60.95	9.15
7	12	65.57	60.11	8.33
14	13	55.80	57.48	3.02
12	14	53.22	54.42	2.25
5	15	68.31	68.05	0.37
15	16	77.44	78.90	1.88
17	17	77.72	78.90	1.52
16	18	78.35	78.90	0.70
R²	R²_{Adj.}	R²_{Pred.}	Adeq. Precision	
0.9647	0.9250	0.7366	17.3292	

- Las condiciones óptimas de ensayo se encontraron para las condiciones descritas en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones óptimas de ensayo.

Variable independiente	Valor codificado	Valor real
A (ratio)	0.99996	1:12
B (°C)	-1	50
C (min)	-0.841143	75
Y (%)	89.0223	89.0223

- Las propiedades fisicoquímicas se muestran en la Tabla 5. El rango de temperatura de trabajo se encuentra definido entre el punto de fluidez y el punto de inflamación. El biolubricante sintetizado a partir de aceite de microalgas muestra un rango de temperatura menor que otros aceites vegetales, comprendido entre -8.7 y 150 °C. Sin embargo, antes de los 150 °C, el fluido ya presenta una degradación completa a 135 °C.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas del biolubricante.

Propiedad	Valor	Unidad
Acidez	0.42	mg KOH/g
Humedad	850	ppm
Punto de fluidez	-8.7	°C
Punto de inflamación	150	°C
Estabilidad térmica	135	°C

5. Trabajos o necesidades futuras

Nos gustaría en un futuro, una vez obtenida una cantidad suficiente de biolubricante, medir las propiedades tribológicas para poder compararlo con otros tipos de lubricantes y ver sus diferentes comportamientos.

También nos gustaría trabajar con más microalgas para ver las diferencias entre ellas desde el punto de vista del comportamiento tribológico.

Esperamos poder profundizar más en el estudio de los biolubricantes usando microalgas modificadas genéticamente que prometen ser el futuro de muchas aplicaciones.

6. Divulgación de los resultados

Título	Autores	PTT	Congreso	Lugar y fecha
Optimización del proceso de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceites naturales (OPTRANSESTERAL)	Meritxell Villa Menéndez	Charla Invitada	Jornadas de Proyectos IUTA	Gijón (España), Mayo 2024

Memoria económica:

1. Gastos:

Concepto	Gasto
Personal (IUTA)	4.900 €
Fungibles	1.500 €
Amortización	
Otros (Desplazamientos, Inscripciones a Congresos, etc)	3.000 €
TOTAL GASTOS	9.400 €

2. Ingresos:

Entidad/Empresa financiadora Ref. Proyecto/Contrato	Concepto	Ingreso
IUTA	Ayuda IUTA: Contratación de personal	4.900 €
Principado de Asturias. Ref: SV-PA-21-AYUD/2021/50987	Gastos derivados del proyecto	4.500 €
Financiación propia		
TOTAL INGRESOS		9.400 €