

INFORME DEL PROYECTO REF.SV-24-GIJÓN-1-21

Optimización de biolubricantes de 3º generación (BIOLUB3G)

Fechas inicial y final del proyecto:

01 / 05 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Investigador/a Principal:

Eduardo Rodríguez Ordóñez

Otros investigadores:

Antolín Esteban Hernández Battez, Claudia Sanjurjo Muñiz, Guillermo Díez Valbuena.

Personal contratado:

Daniel Bengoa Álvarez.

Fechas inicial y final de contratación:

01 / 09 / 2024 al 31 / 12 / 2024

Empresas o instituciones colaboradoras:

NEOALGAE.

Redes sociales de investigadores y empresas:

<https://neoalgae.es/>

[linkedin.com/in/antolinhernandezbattez](https://www.linkedin.com/in/antolinhernandezbattez)

[linkedin.com/in/claudia-sanjurjo-muniz-06962114b](https://www.linkedin.com/in/claudia-sanjurjo-muniz-06962114b)

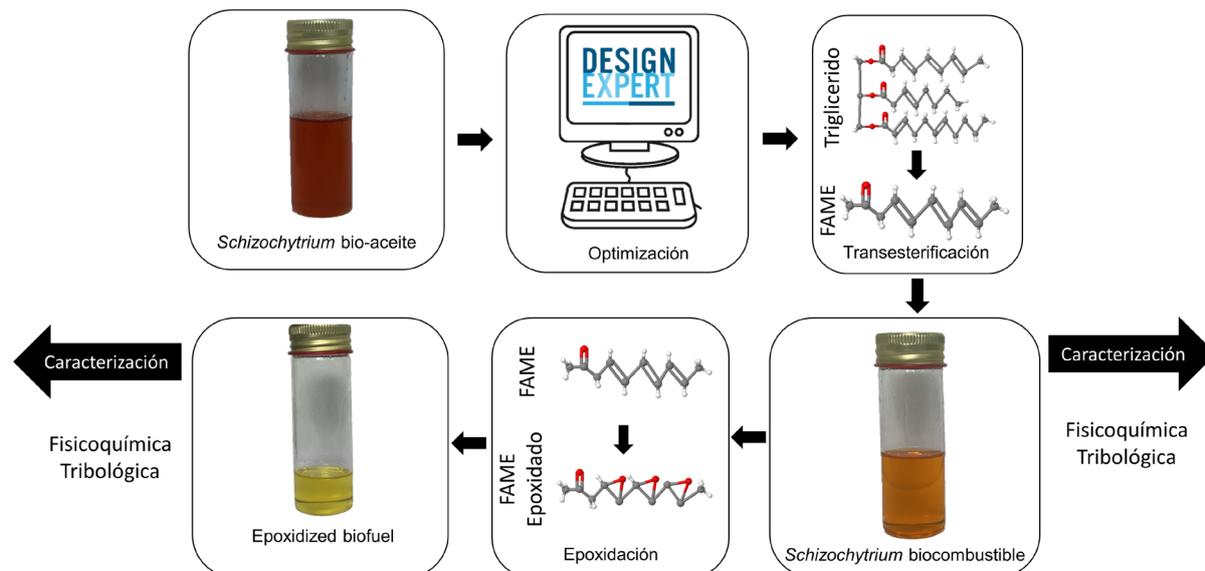
<https://es.linkedin.com/in/guillermo-d%C3%A9z-valbuena-524906283>

<https://portalinvestigacion.uniovi.es/investigadores/452983/detalle>

ÍNDICE

1. Resumen ejecutivo	3
2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución	6
3. Tareas realizadas:	7
4. Resultados obtenidos:	12
5. Trabajos o necesidades futuras	15
6. Divulgación de los resultados	16
7. Memoria económica:	16
8. Bibliografía:	17

Resumen Gráfico



Memoria descriptiva del proyecto

1. Resumen ejecutivo

La industria energética ha reflejado la necesidad de alternativas en la búsqueda de nuevas fuentes energéticas debido al impacto ambiental causado por el calentamiento global y la inflación de los precios de los combustibles actuales. Así mismo, estos combustibles son de origen fósil, por lo que estos bienes son de carácter escaso y limitado, por ello, surge la necesidad del uso de otras fuentes, es ahí, donde cobra importancia la búsqueda de otras alternativas como la obtención de biodiésel a partir de aceite de microalga.

Los biocombustibles ofrecen numerosas ventajas respecto a los combustibles derivados del petróleo ya que son más eficientes, presentan bajos contenidos en azufre, son renovables, causan menores emisiones de gases de efecto invernadero, tienen mayor lubricidad o son biodegradables entre otras. Sin embargo, también constan de una serie de limitaciones como posibles emisiones de agentes NOx, dificultad en el almacenamiento debido a su baja estabilidad oxidativa o falta de fluidez ya que a bajas temperaturas pueden solidificarse.

Estos combustibles de origen natural se pueden clasificar dentro de cuatro bloques o generaciones, el primero se corresponde a la 1^o generación, al que pertenecen los cultivos comestibles. La 2^o generación, contiene los cultivos no comestibles que requieren de tierras cultivables. Seguidamente, están los de 3^o generación que engloba a las microalgas, bacterias, hongos, etc y finalmente estaría la 4^o generación correspondiente a microalgas modificadas genéticamente.

Las microalgas, son organismos unicelulares fotosintéticos que, modificando sus condiciones de cultivo, pueden variar su composición haciéndolas viables para la obtención de distintos productos de valor añadido. Estos microorganismos, no requieren de tierras de cultivo para su crecimiento, por lo que solucionaría la problemática que presentan otros vegetales. Dentro de la composición que presentan estas microalgas, destaca su elevado contenido en lípidos, principal materia prima para la obtención de biodiésel y biolubricantes.

Para la obtención de biodiésel a través de aceite de microalga, se emplean reacciones de transesterificación (Figura 1). En dicha reacción, los triglicéridos (lípidos) reaccionan en presencia de un catalizador básico al 1.5% (Metóxido de Sodio (CH_3ONa)) con un alcohol (Metanol (CH_3OH)) para la obtención de glicerina como producto secundario y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) procedente del inglés **Fatty Acid Methyl Esters**.

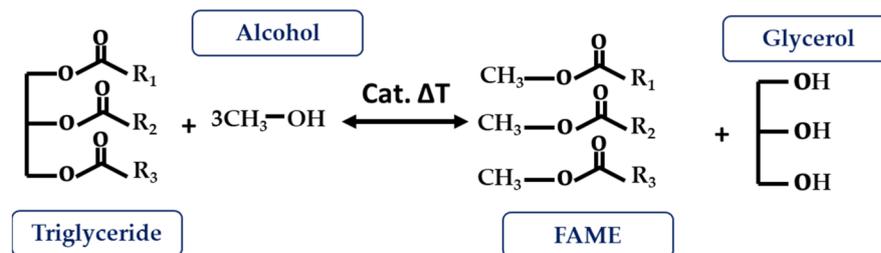


Figura 1. Reacción de transesterificación [1]

Para la optimización de esta reacción se tuvieron en cuenta una serie de variables independientes. Tradicionalmente, el proceso de optimización consistía en variar una única variable mientras el resto de parámetros se mantienen constantes. Sin embargo, esta metodología requiere de un gran número de ensayos que se traduce en un importante gasto de materia prima y elevados tiempos de experimentación. Por ende, surgen modelos alternativos como la metodología de respuesta de superficie (RSM) del inglés **Response Surface Methodology**. Esta técnica reduce considerablemente el número de ensayos a través de métodos matemáticos que evalúan el efecto de cada variable de entrada y la interacción entre estas, devolviendo una respuesta que, en nuestro caso, consiste en el rendimiento de FAME convertido (Ecuación 1).

$$Y (\text{FAME conversión } \%) = \frac{\text{Cantidad FAME transformado (g)}}{\text{Cantidad microalga empleada (g)}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Una vez optimizada la reacción de transesterificación, se procedió a la caracterización del FAME, estudiando su composición mediante cromatografía de gases (GC) con el fin de comprobar si el producto se adecua a uno de los requisitos de la norma (UNE EN 14214:2013) en caso de que el FAME quiera ser empleado como biocombustible. Como resultado de la cromatografía, se observó que nuestro FAME (C22:6) presentaba en su estructura un número de dobles enlaces C=C (6) superior al establecido por norma UNE EN 14214:2013, que establece “el contenido de compuestos con más de 4 dobles enlaces ha de constituir como mucho el 1% del combustible”. Por ende, surgió la necesidad del uso de una reacción denominada epoxidación (Figura 2), cuya finalidad consiste en la ruptura de estos dobles enlaces. Dicha reacción, consta de dos etapas, en la primera de ellas, tiene lugar la formación de ácido per fórmico (CH₂O₃) mediante la reacción del ácido fórmico (CH₂O₂) con peróxido de hidrogeno (H₂O₂) en presencia de un catalizador ácido (ácido sulfúrico (H₂SO₄)), una vez formado el CH₂O₃, este reacciona con el FAME dando lugar a la formación del FAME epoxidado (biodiésel) y CH₂O₂. Como se puede ver, la reacción es cíclica, ya que en todo momento se está generando CH₂O₂, por lo que el FAME y H₂O₂ actuarán como reactivos limitantes.

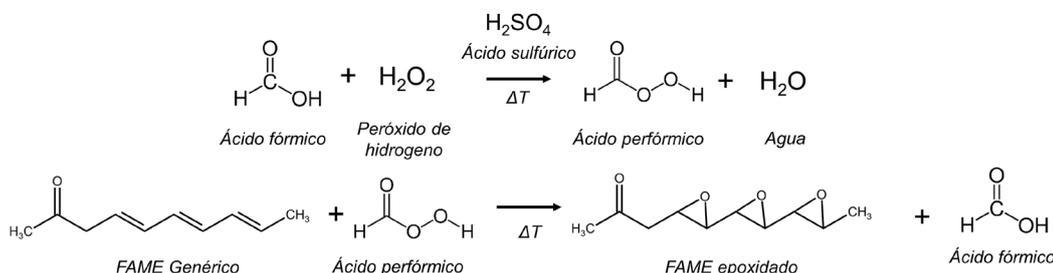


Figura 2. Reacción de epoxidación.

Al igual que para la transesterificación, fue necesario una optimización de la epoxidación en la que se varió la temperatura y el tiempo de reacción.

A continuación, en los dos siguientes apartados se describen las distintas etapas que van desde la búsqueda de una microalga, optimización en las reacciones de transesterificación y epoxidación y caracterización del FAME sin epoxidar y epoxidado.

2. Objetivos iniciales del proyecto y grado de consecución

Tipo	Objetivo	Imagen	Grado de consecución
Principal	Optimización y caracterización del biolubricante a partir de aceite de Schizochytrium	-	90%
Secundario/ Específico	Optimización de la reacción de transesterificación mediante el software <i>Design Expert</i>	-	100%
Secundario/ Específico	Selección de las variables óptimas de reacción	-	100%
Secundario/ Específico	Caracterización mediante GC y FTIR del FAME	-	100%
Secundario/ Específico	Optimización de la reacción de epoxidación	-	75%
Secundario/ Específico	Caracterización del FAME epoxidado	-	75%

3. Tareas realizadas:

ID	Descripción	Meses			
		1	2	3	4
Fase 1	Análisis previo				
Tarea 1.1	Búsqueda de microalga				
Tarea 1.2	Caracterización del aceite de microalga				
Fase 2	Optimización de la reacción de transesterificación				
Tarea 2.1	Diseño de los ensayos				
Tarea 2.2	Realización de los ensayos				
Tarea 2.3	Selección de las condiciones óptimas				
Fase 3	Caracterización del FAME				
Tarea 3.1	Producción del FAME				
Tarea 3.2	Caracterización del FAME				
Fase 4	Epoxidación del FAME				
Tarea 4.1	Optimización de la reacción				
Tarea 4.2	Producción FAME epoxidado				
Tarea 4.3	Caracterización del FAME epoxidado				

Figura 3. Planificación del proyecto.

- **Fase 1: Análisis previo.**

- **Tarea 1:** Búsqueda de microalga.

Para la selección de la microalga, se ha de escoger aquella que en cuya composición exista una elevada presencia de triglicéridos ya que son la materia prima.

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

Se realizó una reacción de transesterificación con un catalizador ácido que se llevó a cromatografía para la obtención del perfil lipídico.

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

- **Tarea 1:** Diseño de los ensayos.

El diseño del experimento se realizó mediante el software **Design Expert** con un diseño de CCD. Para ello, como se mencionó en el primer apartado, se introdujeron tres variables de entrada (ratio de aceite-alcohol, temperatura y tiempo de reacción) mostradas en la Tabla 1.

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

Variables Independientes	Factor Codificado	Niveles				
		-2 (- α)	-1	0	1	2 (α)
Ratio bioaceite-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 de los distintos ensayos dados por el software de los experimentos a realizar.

Tabla 2. Distintos ensayos diseñados por el software Design Expert.

Ensayo	Orden ejecución	Factorial Input variable			Respuesta Y		
		A	B	C	Actual	Predicho	
					Y (%)	Y (%)	Error (%)
4	1	1	1	-1	59,90	59,48	0,70
7	2	-1	1	1	58,44	57,55	1,52
8	3	1	1	1	55,03	55,98	1,73
9	4	-2	0	0	60,23	60,83	1,00
3	5	-1	1	-1	64,17	64,40	0,36
5	6	-1	-1	1	52,44	52,85	0,78
13	7	0	0	-2	69,86	69,98	0,17
15	8	0	0	0	60,69	59,64	1,73
14	9	0	0	2	59,90	59,78	0,20
10	10	2	0	0	61,12	60,52	0,98
17	11	0	0	0	59,57	59,64	0,12
2	12	1	-1	-1	59,90	60,79	1,49
19	13	0	0	0	57,98	59,64	2,86
16	14	0	0	0	60,31	59,64	1,11
6	15	1	-1	1	57,69	57,46	0,40
18	16	0	0	0	59,63	59,64	0,02
12	17	0	2	0	50,47	50,53	0,12
1	18	-1	-1	-1	60,50	59,54	1,59
11	19	0	-2	0	47,20	47,14	0,13

- **Tarea 2:** Realización de los ensayos.

Los ensayos tuvieron lugar en un matraz de 100 mL donde se adicionó 1 g del aceite de microalga para cada experimento, 2 mL de hexano y las proporciones correspondientes de catalizador y metanol. A continuación, en la Figura 4 se muestra el montaje del experimental.

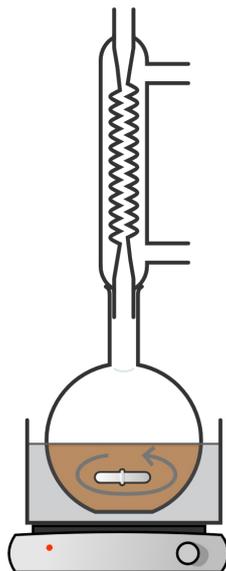


Figura 4 .Montaje experimental.

Tras terminar la reacción, el producto fue centrifugado para separar el FAME del glicerol, seguido de un lavado con agua desionizada hasta pH 7 con el fin de eliminar las impurezas restantes del aceite y finalmente, llevado a un rotavapor de vacío para eliminar las posibles trazas de agua y de metanol no reaccionado. A continuación, se muestra en la Figura 5 un esquema que refleja la secuencia de trabajo.

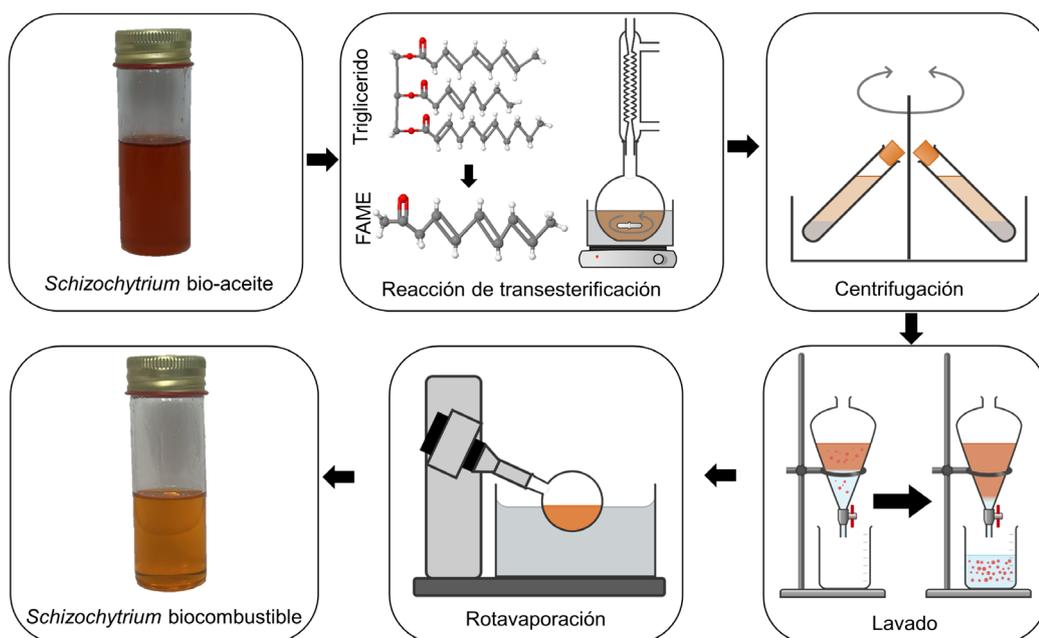


Figura 5. Secuencia de trabajo para la producción del biocombustible.

Finalmente, la cantidad de FAME obtenida es determinada mediante diferencia de pesadas y su concentración a través de GC siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 14103.

- **Tarea 3:** Selección de las condiciones óptimas.

Tras introducir los resultados de los diversos ensayos en el programa, el software devolvió una serie de posibles opciones, se terminó optando por aquella que requiriera de una baja cantidad de metanol y el menor tiempo de reacción posible.

- **Fase 3: Caracterización del FAME.**

Una vez elegida las condiciones óptimas se procedió a la producción con el fin de obtener el volumen necesario de muestra para los respectivos ensayos:

- Análisis de la estructura mediante FTIR
- Estabilidad oxidativa
- Punto de inflamación
- Pour Point
- Densidad
- Viscosidad
- Estabilidad térmica
- Lubricidad HFRR

- **Fase 4: Epoxidación del FAME.**

Como se comentó previamente, debido al alto contenido en dobles enlaces, se requirió de una reacción de epoxidación. En la Figura 6 se muestra la secuencia de operación, para ello, 5 g FAME se depositaron en un matraz de 250 mL al que se le adicionó 0,20 mL de H₂SO₄ seguido de 1,65 mL de CH₂O₂ y 15 mL de H₂O₂ mediante goteo. La reacción se desarrolló bajo 4 posibles condiciones de reacción recogidos en la Tabla 3:

Tabla 3. Condiciones de la reacción de epoxidación.

Condición	Parámetros	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	45	3
2	45	4,5
3	75	3
4	75	4,5

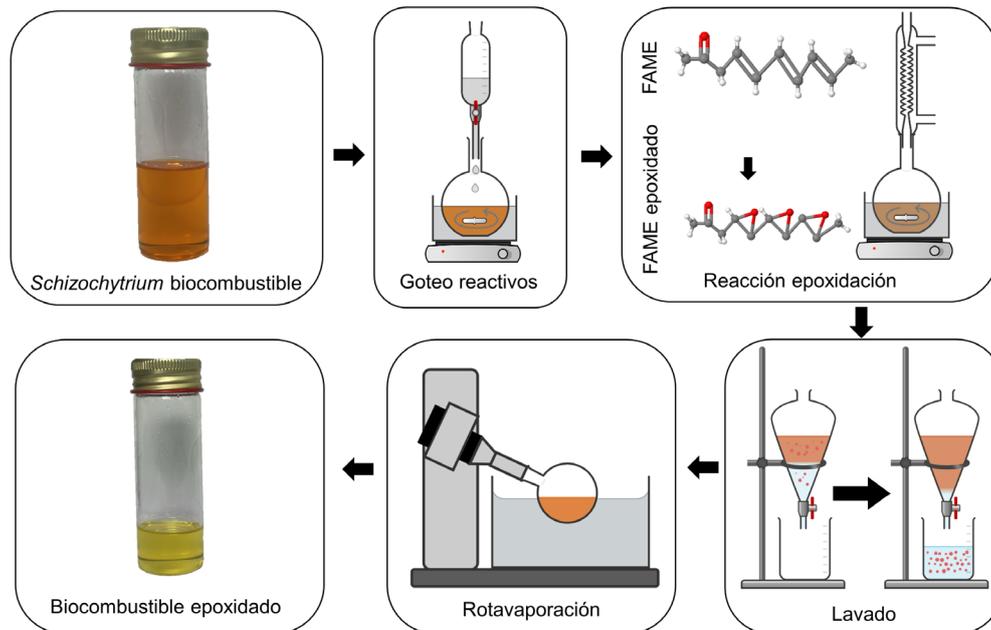


Figura 6. Secuencia de trabajo para la producción del biocombustible epoxidado.

Finalmente, el producto reaccionado, se llevó a FTIR para comprobar la desaparición de los dobles enlaces. Así mismo, también se realizaron los mismos ensayos de caracterización y tribología que en el caso del FAME.

4. Resultados obtenidos:

- El perfil de ácidos grasos del aceite de microalga como se comentó en apartados anteriores mostró un elevado porcentaje de dobles enlaces del tipo C=C en su estructura. A continuación, se muestra en la Figura 7 un cromatograma del perfil lipídico de la microalga *Schizochytrium* y la distribución en el alga sin contar el patrón interno (C19:0)

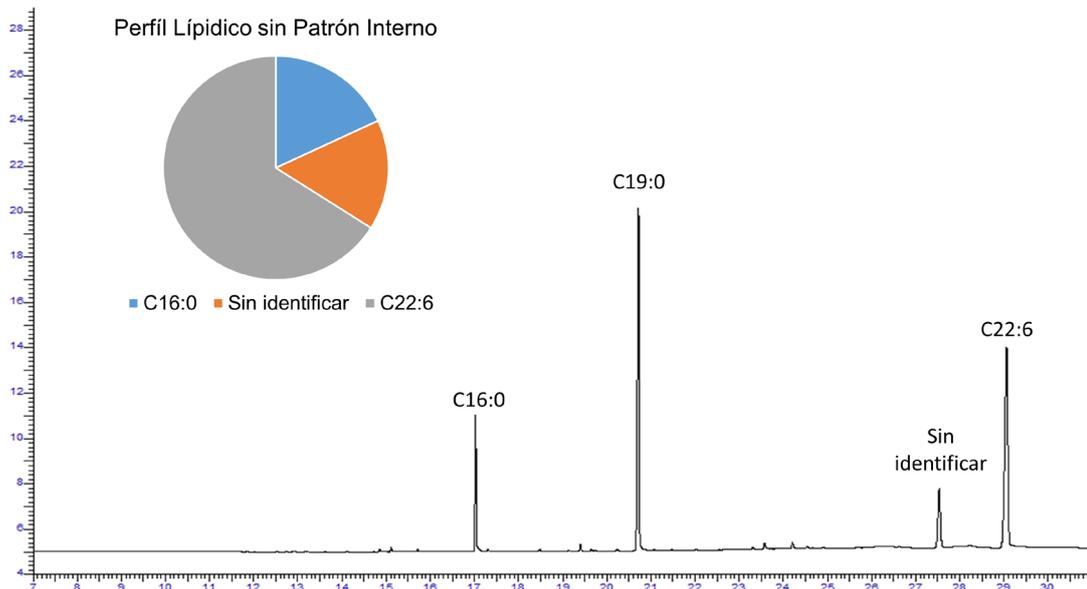


Figura 7. Cromatograma del perfil lipídico de la microalga *Schizochytrium*.

- Las condiciones óptimas de ensayo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones óptimas de ensayo.

Variable Independiente	Valor codificado	Valor Real
A-(Ratio)	-2	1:3
B(Tiempo)	0,0649	107 min
C(Temperatura)	-2	30 °C
Y (%)	74,0318	74,0318
Model summary	R ²	R ² (adj.)
	0,9794	0,9587

- Para determinar el punto de inflamación se siguieron las directrices que dicta la norma UNE EN 7155:1961. A continuación, se recoge en la Tabla 5 las temperaturas para el FAME epoxidado con sus respectivas variantes en tiempo y temperatura y el FAME sin epoxidar.

Tabla 5. Puntos de inflamación para los distintos biocombustibles obtenidos.

Biocombustible	Temperatura de inflamación (°C)
FAME sin epoxidar	120,0
3 h 45 °C	110,0
FAME Epoxidado	140,0
4,5 h 45 °C	117,5
3 h 75 °C	112,0
4,5 h 75 °C	112,0

De acuerdo con la norma UNE EN 14214:2013, se establece que el biodiésel ha de presentar una temperatura mínima de 101 (°C) que, en cualquiera de los cinco biocombustibles, se cumple.

- Además, también se han llevado a espectroscopía de infrarrojo (FTIR) las distintas condiciones de reacción en la epoxidación (temperatura y tiempo de reacción). A continuación, se muestran en las Figura 7 y Figura 8 los espectros obtenidos.

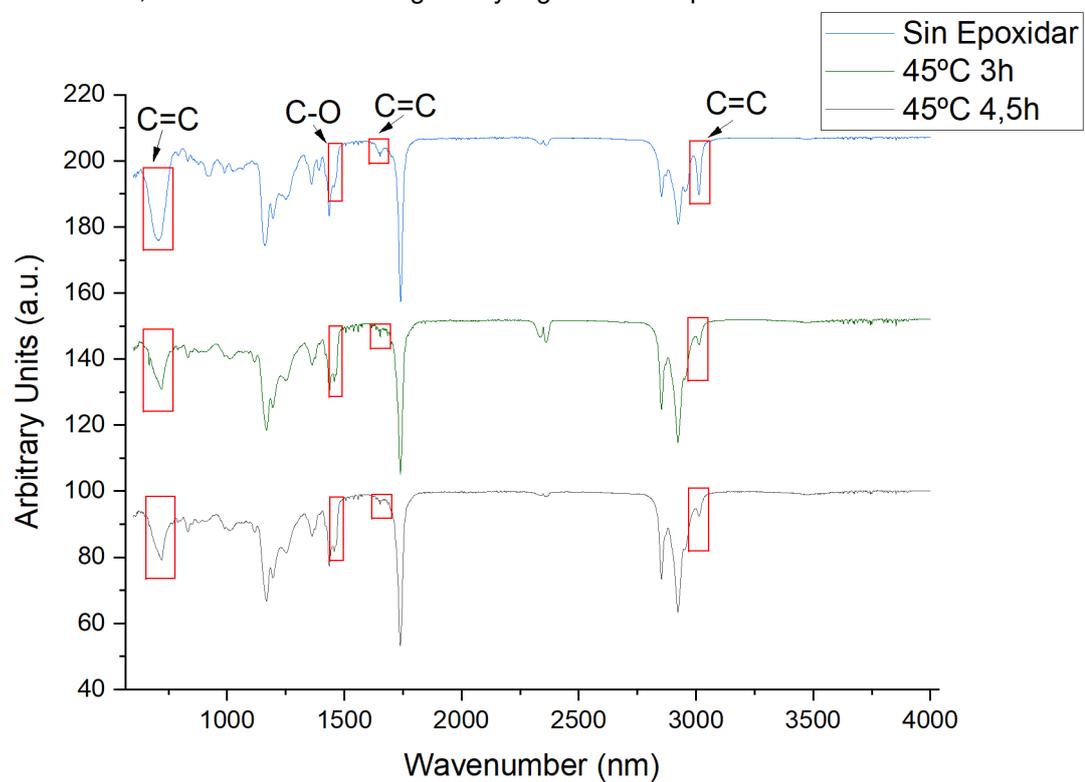


Figura 7. Epoxidación a 45 °C y dos tiempos de reacción.

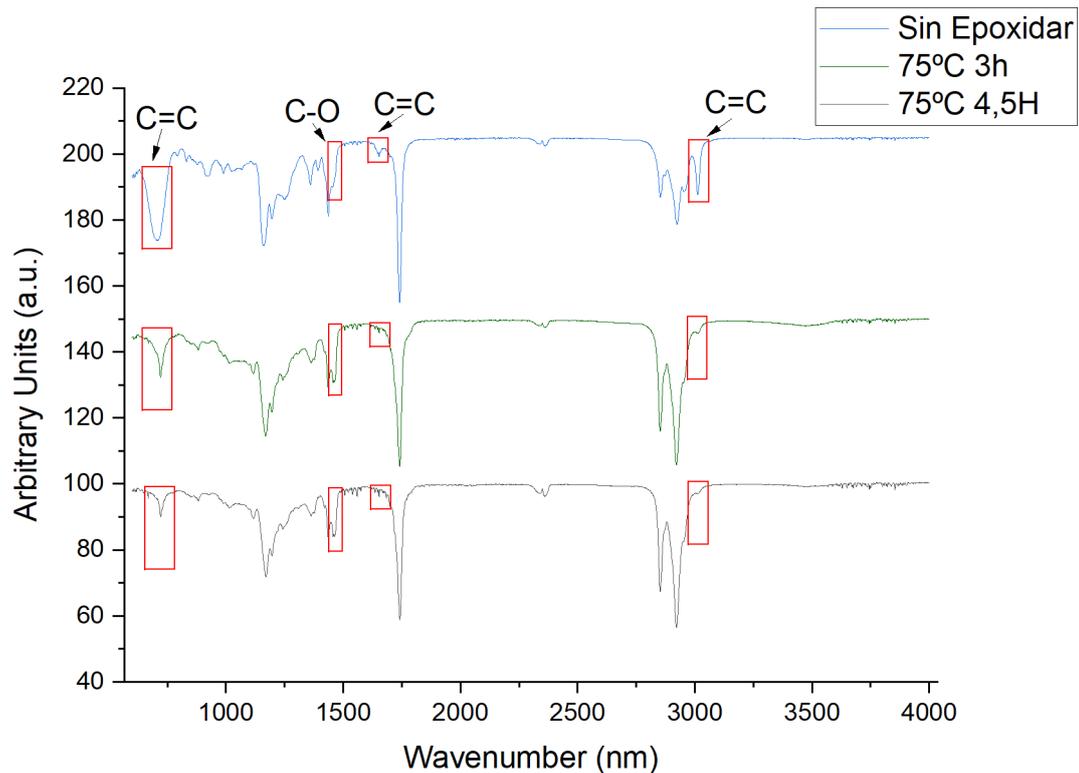


Figura 8. Epoxidación a 75 °C y dos tiempos de reacción.

En sendas imágenes, podemos observar como para las longitudes de onda correspondientes a 3000, 1600 y 470 nm, las señales causadas por los enlaces C=C tienden a disminuir en ambas temperaturas a medida que aumenta el tiempo de reacción, llegando a la conclusión de que la epoxidación es más eficaz a largos tiempos de reacción. Así mismo, al igual que desaparecen las señales de los dobles enlaces, también aparece un pico correspondiente al enlace C-O, concluyendo así que la epoxidación se ha ejecutado exitosamente.

5. Trabajos o necesidades futuras

Respecto al trabajo con este alga, por falta de tiempo se proponen las siguientes metas:

- Ensayos tribológicos (Lubricidad HFRR).
- Caracterización fisicoquímica (Viscosidad, densidad, estabilidad oxidativa, estabilidad térmica).
- Optimización del proceso de epoxidación ya que hasta el momento no se han obtenido rendimientos superiores al 50%.

Así mismo, de cara a futuras investigaciones, se propone la búsqueda de otras microalgas con elevados contenidos en lípidos o el uso de biocombustibles de 4^o generación procedente de microalgas modificadas genéticamente.

También, es de gran interés profundizar más en el tema de las prestaciones que pueden presentar estas microalgas como lubricantes y biocombustibles mezclados con combustibles ya existentes, especialmente, en aquellos con bajos contenidos en azufre.

6. Divulgación de los resultados

Título	Autores	PTT	Congreso	Lugar y fecha
Optimización de biolubricantes de 3 ^o generación (BIOLUB3G)	Daniel Bengoa Álvarez	Charla Invitada	<i>Jornadas de proyectos IUTA</i>	Gijón (España), Mayo 2025

Figura 9. Divulgación de resultados

7. Memoria económica:

1. Gastos:

Añade los gastos finales que has tenido a lo largo del proyecto.

Concepto	Gasto
Personal (IUTA)	3.650 €
Fungibles	2.000 €
Amortización	
Otros (Desplazamientos, Inscripciones a Congresos, etc)	
TOTAL GASTOS	5.650 €

2. Ingresos:

Añade los ingresos finales que has tenido a lo largo del proyecto. Indica las empresas y las referencias de los proyectos/contratos.

Entidad/Empresa financiadora Ref. Proyecto/Contrato	Concepto	Ingreso
IUTA	Ayuda IUTA: Contratación de personal	3.650 €
Ministerio de Ciencia e Innovación / MCINN-23-PID2022-136656NB-I00	Adquisición de biomasa y fungibles	2.000 €
Financiación propia		
TOTAL INGRESOS		5.650 €



8. Bibliografía:

- [1] Sanjurjo, C., Rivera, N., Rodríguez, E., Fernández-González, A., Hernandez Battez, A., Biodiesel derived from the microalgae *Nannochloropsis gaditana* and *Haematococcus pluvialis*: Physicochemical and tribological properties, *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 408, 125391 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125391>