



**Universidad
Zaragoza**



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

TRABAJO DE FIN DE GRADO EN INGENIERIA QUIMICA

IMPROVEMENT OF OXIDATION STABILITY OF BIODIESEL THROUGH
ADDITIVES PRODUCED FROM LIGNIN

**MEJORA DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL
MEDIANTE ADITIVOS PRODUCIDOS A PARTIR DE LIGNINA**

Autora

Gloria Clemente Macías

Director

Alberto Gonzalo Callejo

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

2019

MEJORA DE LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL MEDIANTE ADITIVOS PRODUCIDOS A PARTIR DE LIGNINA

RESUMEN

A diferencia del diésel petróleo, la estructura química del biodiésel lo hace propenso a la oxidación durante el tiempo que permanece almacenado, lo cual implica un deterioro de la calidad de este combustible. Para cumplir con los estándares de calidad para la comercialización del biodiésel, generalmente se requiere de la adición de antioxidantes. Los fenoles sintéticos se han usado como antioxidantes terminadores de radicales libres, sin embargo, los fenoles de origen natural resultan una opción más interesante porque, igual que el biodiésel, tienen carácter renovable. En este trabajo, los antioxidantes se obtuvieron de la despolimerización de la lignina, la cual se obtiene de la lejía negra (o licor negro), subproducto de la industria de producción la celulosa y el papel. La despolimerización se llevó a cabo a distintas temperaturas de reacción (250-350°C) durante 1 hora. Adicionalmente, se estudió la presencia de ácido fórmico en el medio de reacción con el objetivo de reducir la repolimerización de los radicales libres. El producto obtenido de la despolimerización de la lignina fue extraído usando acetato de isopropilo como disolvente y mezclado con biodiésel con una dosis de aditivo del 1%. La estabilidad a la oxidación del biodiésel mejoró entre 45 y 550%, dependiendo del experimento, después de incorporar dichos aditivos. El mejor resultado se obtuvo con el aditivo producido a 325°C en presencia de ácido fórmico.

INDICE

1	Introducción y objetivos	1
2	Antecedentes.....	3
2.1	Biodiésel	3
2.1.1	Contexto nacional e internacional.....	3
2.1.2	Producción de biodiésel	6
2.1.3	Propiedades del biodiésel.....	8
2.2	Lignina.....	11
2.2.1	Despolimerización de la lignina	12
3	Materiales y métodos.....	13
3.1	Materiales.....	13
3.1.1	Lignina.....	13
3.1.2	Biodiésel	15
3.2	Equipo experimental	15
3.2.1	Equipo para la despolimerización de la lignina	15
3.2.2	Equipo para el estudio de la estabilidad a la oxidación.....	16
3.3	Procedimiento experimental.....	17
3.3.1	Producción del aditivo	17
3.3.2	Preparación del biodiésel aditivado	20
3.4	Estudio de la estabilidad a la oxidación.....	21
3.5	Diseño de experimentos.....	24
3.5.1	Elección de las condiciones de operación	24
3.5.2	Experimentos realizados.....	24
4	Resultados	26
4.1	Resultados de la mejora de la oxidación	29
4.1.1	Sin ácido fórmico	29
4.1.2	Con 14 g de ácido fórmico	31
4.1.3	A 325°C según el medio de reacción empleado	32
4.2	Cantidad de aditivo formado en función de la temperatura	33
5	Conclusiones	36
6	Bibliografía.....	38
ANEXO I:	Antecedentes	1
Anexo I-1.	Características del biodiésel.....	1
ANEXO II:	Materiales y métodos	2
Anexo II-1.	Obtención y tipos de lejías negras	2
Anexo II-2.	Procedimiento experimental	3

Anexo II-2.1. Producción del biodiésel	3
Anexo II-2.2. Producción de lejías negras.....	4
Anexo II-3. Equipo experimental	5
Anexo II-3.1. Equipo para la producción del biodiésel y de las lejías negras	5
ANEXO III: Resultados.....	6



1 Introducción y objetivos

La energía es uno de los recursos más importantes para la humanidad y su desarrollo sostenible. Los principales recursos energéticos provienen de combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural. Muchos aspectos de la vida cotidiana dependen de ellos, en particular, el transporte de bienes y personas. En este momento, los combustibles fósiles satisfacen el 80% de las necesidades energéticas del mundo, lo que conduce a una fuerte dependencia de los mismos. Sin embargo, el consumo de tal cantidad de combustibles fósiles no va a poder mantenerse de forma ilimitada, ya que los combustibles fósiles son productos que provienen de la descomposición de seres vivos antiguos y microorganismos, por lo que su formación requiere millones de años. Es por eso por lo que los combustibles fósiles pertenecen a fuentes de energía no renovables. Basándose en la tecnología actual se estima que los recursos de combustibles fósiles se consumirán en sólo 65 años más [1]. Además, las emisiones producidas por la combustión de carburantes fósiles también contribuyen a la contaminación atmosférica y al calentamiento global, por lo que los combustibles alternativos renovables y limpios reciben una atención cada vez mayor para su utilización actual y futura.

El biodiésel ha llegado a ser cada vez más importante como una alternativa, o un complemento, al combustible fósil debido a las consecuencias ambientales de los motores alimentados por este último y de la disminución de los recursos petrolíferos. El biodiésel puede ser producido químicamente combinando cualquier aceite natural o grasa con un alcohol de cadena corta, tal como metanol o etanol. Este biocombustible produce una combustión correcta y completa sin requerir ningún tipo de modificación en los motores existentes debido a la similitud con las propiedades del diésel convencional [1].

En el caso particular del sector de la energía para el transporte y, de acuerdo con la Directiva (UE) 2018/2001, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, los Estados miembros velarán conjuntamente por que la cuota de energía procedente de fuentes renovables sea de al menos el 32 % del consumo final bruto de energía de la UE en 2030 [2].

Las especificaciones que debe cumplir el biodiésel para su uso en motores diésel están reguladas en Europa por la norma UNE-EN 14214:2013 [3]. En América, estos requisitos o especificaciones se encuentran recogidos en la norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751.

Una de las principales propiedades de los biocarburantes, que viene regulada por estos estándares, es la resistencia de los mismos a la descomposición en presencia de oxígeno o, dicho de otra forma, la estabilidad a la oxidación. La estabilidad natural del biodiésel, en general, depende de la composición de ácidos grasos de las diferentes materias primas y de los diferentes contenidos de antioxidantes naturales. Por ejemplo, altos contenidos de ácidos grasos insaturados son muy sensibles a la degradación oxidativa. Para retardar esta degeneración y garantizar una estabilidad específica, es necesario utilizar aditivos apropiados para el biodiésel [4].

Existen varios aditivos que mejoran la estabilidad a la oxidación, pero la mayoría son sintéticos y su precio es alto. Como el biodiésel tiene un origen renovable, es interesante obtener e incorporar al mismo, aditivos de origen natural para incrementar el carácter renovable del biocarburante.

Se conocen dos tipos de antioxidantes: los que detienen la reacción en cadena y los que descomponen el hidroperóxido formado. Los compuestos fenólicos y las aminas son ejemplos de antioxidantes que detienen la reacción en cadena [5], siendo los compuestos fenólicos los que han demostrado una mayor efectividad en la mejora de la estabilidad a la oxidación [6].

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado (TFG) es obtener aditivos a partir de lejías negras, el principal residuo de la industria papelera, que puedan mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Estas lejías contienen lignina, que es, después de la celulosa, el polímero natural más abundante en el mundo vegetal. Este material se encuentra en la pared celular de las plantas y está compuesto principalmente de derivados fenólicos [7]. Para este trabajo, la lejía negra se obtuvo de la digestión de soda de paja de cebada y, para obtener los aditivos, se sometió este material a altas temperaturas y presiones en presencia de disolventes.

Las tareas que se proponen para lograr el objetivo principal son las siguientes:

- Tratamiento de las lejías negras a diferentes condiciones de temperatura y presión, y en presencia de solventes para obtener aditivos antioxidantes.
- Adición del antioxidante al biodiésel.
- Análisis de la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

2 Antecedentes

2.1 Biodiésel

El biodiésel es un biocombustible producido a partir de grasas animales y aceites vegetales, como la soja, la colza y el girasol, las materias primas más utilizadas en todo el mundo para este fin. A raíz de la directiva ILUC¹, la Unión Europea está tratando de que se produzca una sustitución de las materias primas tradicionalmente empleadas para su producción, por aceites y grasas residuales, de forma que se disminuya la competencia con la alimentación humana.

Las propiedades del biodiésel son bastante similares a las del gasóleo de fuente fósil, en términos de densidad, número de átomos, eficiencia y rendimiento en los motores de gasóleo (diésel), destacando que el biodiésel tiene un punto de inflamación más alto, lo que supone una ventaja desde el punto de vista de la seguridad [8]. Debido a que sus propiedades son prácticamente las mismas, el biodiésel se puede mezclar con el gasóleo en los motores diésel en distintas proporciones o utilizarse en estado puro en la mayor parte de los mismos.

2.1.1 Contexto nacional e internacional

2.1.1.1 Producción global de biodiésel

En 2016, la producción mundial de biodiésel ascendió a más de 34 millones de toneladas, siendo la Unión Europea el productor más importante de biodiésel, que representa casi el 37% de la producción mundial. En el continente americano son los Estados Unidos, Brasil y Argentina los productores de biodiésel más relevantes, mientras que el sudeste de Asia está ganando cada vez más importancia en el mercado de biodiésel, concretamente en los principales países productores de aceite de palma: Indonesia y Malasia [9].

En la *Figura 1* se puede observar un mapa del mundo con los países más representativos en la producción de biodiésel y las respectivas cantidades producidas en millones de toneladas (excepto Europa, que se representa por países en la *Figura 2*).

¹ Se explica detenidamente esta directiva en el apartado “2.1.1.2 Recursos globales para el biodiésel”



Figura 1. Producción de biodiésel en países clave, en 2016, en millones de toneladas [9].

Como puede verse en la siguiente figura, España produjo en 2016 1,6 millones de toneladas, lo que representó el 12,7% del biodiésel total producido en la Unión Europea en ese año.

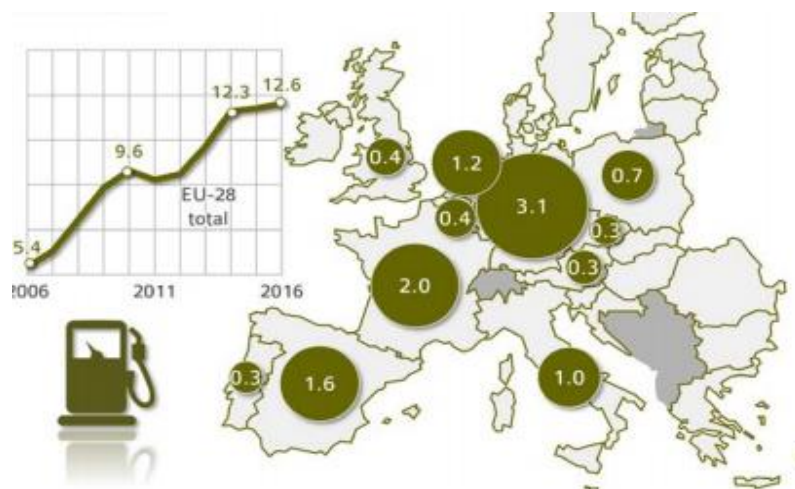


Figura 2. Producción de biodiésel en Europa, en 2016, en millones de toneladas [9].

2.1.1.2 Recursos globales para el biodiésel

Los aceites vegetales son la materia prima clave en la producción de biodiésel, siendo los más importantes: el aceite de palma en el este de Asia, el aceite de soja en América del Norte y América del Sur, y el aceite de colza en Europa [9].

En la *Figura 3* se puede observar que la materia prima más usada a nivel mundial para la producción del biodiésel, en 2016, fue el aceite de palma, con un 31%, seguido del aceite de soja y del aceite de colza con un 27% y 20% respectivamente. Como puede observarse, los aceites de cocina usados, UCO (por sus siglas en inglés: Used Cooking Oil), representaron el 10% del uso sobre el total de la producción, lo que indica que los materiales de segunda generación van adquiriendo cada vez más importancia.

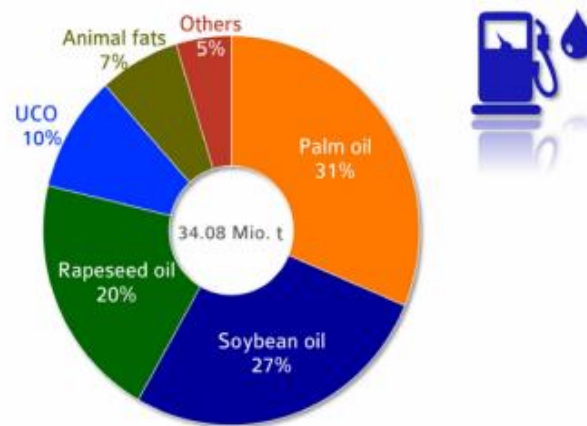


Figura 3. Uso de las materias primas en la producción de biodiésel, en todo el mundo, en 2016, en tanto por ciento [9].

Por su parte, la *Figura 4* muestra que ese mismo año, en Europa el uso de aceite de colza para producir biodiésel fue de un 48%, mientras que el aceite de palma fue el segundo más usado con un 27%, y con un 14% los UCO.

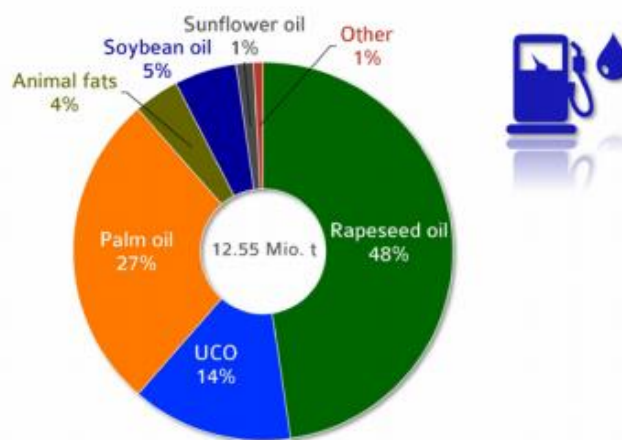


Figura 4. Uso de las materias primas en la producción de biodiésel, en Europa, en 2016, en tanto por ciento [9].

La obtención de estos aceites vegetales como materia prima de primera generación para la producción de biodiésel generalmente se lleva a cabo en tierras de cultivo que antes se utilizaban para otras actividades agrícolas, como el cultivo de alimentos o piensos. Dado que esta producción agrícola es aún necesaria, puede ser parcialmente desplazada a tierras no cultivadas anteriormente, como pastizales y bosques. Este proceso se conoce como cambio indirecto del uso de la tierra, ILUC (por sus siglas en inglés: Indirect Land Use Change).

El cambio indirecto del uso de la tierra supone un riesgo al aumentar la generación neta de los gases de efecto invernadero, ya que los pastizales y los bosques suelen absorber altos niveles de CO₂. Al convertir estos tipos de tierras en tierras de cultivo, los niveles de CO₂ atmosférico pueden aumentar [10].

En 2015 entró en vigor la Directiva (UE) 2015/1513, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de septiembre de 2015, por la que se modifican la Directiva 98/70/CE, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, y la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Esta directiva (Directiva ILUC) tiene como objetivo reducir el riesgo de cambio indirecto del uso de la tierra y preparar la transición hacia biocombustibles avanzados, entendiendo éstos como aquellos procedentes de materias primas que no compitan con los cultivos alimentarios, como los producidos a partir de residuos y algas, con un impacto reducido en términos de cambio indirecto del uso de la tierra y con una elevada reducción global de emisiones de gases de efecto invernadero [11].

Así, esta Directiva ILUC, está fomentando el uso de biocombustibles producidos a partir de materias primas de segunda generación para evitar el uso de superficies de cultivo, habiéndose producido en los últimos años un incremento constante de la utilización de aceites de cocina usados o grasas animales de desecho en la producción. Si bien esta utilización de residuos como materias primas es muy beneficiosa desde el punto de vista medioambiental, el empleo de este tipo de materiales afecta de forma negativa a la calidad del biodiésel producido.

2.1.2 Producción de biodiésel

El proceso de transesterificación, el más utilizado industrialmente para la producción de biodiésel, consiste en la reacción de un aceite (triglicérido) con un alcohol de cadena corta para formar ésteres

(biodiésel) y glicerol. Los triglicéridos están formados por diferentes cadenas de ácidos grasos unidos a una molécula de glicerina. En la producción de biodiésel, cuando se produce la ruptura de los enlaces estéricos de los triglicéridos, se forman nuevos ésteres lineales, obteniéndose también la glicerina como subproducto. La variedad de materias primas que es posible utilizar en este proceso, con diferentes perfiles de ácidos grasos, da como resultados combustibles con diferentes propiedades, lo cual afecta la calidad general del combustible biodiésel.

En la industria, la reacción de transesterificación es catalizada normalmente por bases que suelen ser hidróxido de potasio o de sodio y, generalmente, los alcoholes utilizados son metanol y etanol. El uso de metanol como alcohol tiene la ventaja de que los principales productos de reacción, los ésteres metílicos o FAME (Fatty Acid Methyl Ester) y el glicerol, son poco miscibles, por lo que forman dos fases fácilmente separables [12]. Este alcohol no sólo tiene una buena capacidad para llevar a cabo la reacción, sino que su coste es bajo.

La siguiente figura muestra el proceso químico para la producción del biodiésel a partir de metanol. La reacción entre la grasa o aceite y el alcohol es una reacción reversible, por lo que el alcohol debe agregarse en exceso para desplazar la reacción hacia la derecha y garantizar la conversión completa.

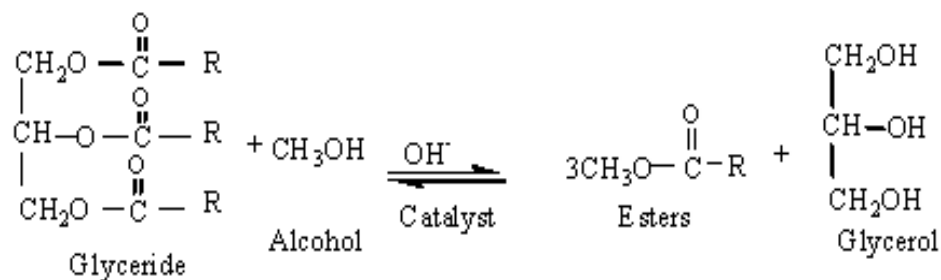


Figura 5. Reacción de transesterificación [13].

En realidad, la transesterificación se produce en tres reacciones reversibles en serie, en las que el triglicérido se convierte consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina, liberándose en cada reacción un mol de éster metílico. La Figura 6 muestra las reacciones individuales que tienen lugar en la transesterificación siendo metanol el alcohol utilizado [14].

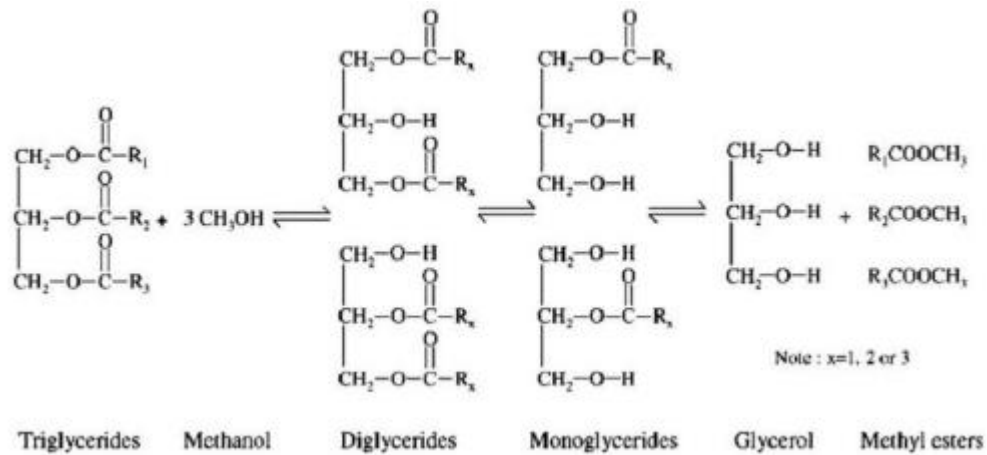


Figura 6. Producción de ésteres mono-alquílicos por transesterificación [12].

2.1.3 Propiedades del biodiésel

En el Anexo I-1 se muestran los valores de las características del biodiésel requeridos por las normas EN 14214 y ASTM D6751. Algunas de las propiedades más importantes especificados por estas son: contenido en ésteres, viscosidad, punto de inflamación y estabilidad a la oxidación. En esta última propiedad es en la que se centra este trabajo.

2.1.3.1 Estabilidad a la oxidación del biodiésel

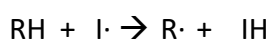
Como ya se ha comentado, las propiedades del biodiésel y del diésel de petróleo son, en general, muy parecidas, pero la estabilidad a la oxidación sí que resulta tener valores diferentes ya que el biodiésel se oxida mucho más fácilmente que el diésel de origen fósil.

La estabilidad de un combustible es la resistencia a los procesos de degradación que pueden cambiar sus propiedades y formar especies indeseables. Un combustible se considera inestable cuando se somete fácilmente a estos cambios. El biodiésel puede degradarse por uno o más de los siguientes mecanismos: (i) oxidación o auto-oxidación por contacto con el oxígeno presente en el aire del ambiente; (ii) descomposición térmica o termo-oxidativa por exceso de calor; (iii) hidrólisis por contacto con agua o humedad en tanques y líneas de combustible; o (iv) contaminación microbiana por la migración de partículas de polvo o gotas de agua que contienen bacterias u hongos en el combustible [5].

La degradación por oxidación da lugar a productos que pueden comprometer las propiedades del combustible, deteriorar la calidad del mismo y disminuir el rendimiento del motor, por lo que esta propiedad es un tema importante que la investigación acerca del biodiésel debe abordar.

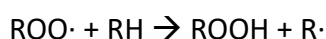
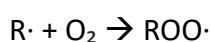
El mecanismo general mediante el cual se produce la oxidación de ácidos grasos insaturados es por etapas de reacción en cadena de radicales libres; inicialmente formando los peróxidos que van a degradarse, por una serie de vías, a productos de oxidación secundarios, como ácidos, aldehídos, dímeros y polímeros [12]. La reacción en cadena tiene lugar en tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Las reacciones pueden ser secuenciales y superpuestas. Los ejemplos generales de estas reacciones son los siguientes:

Etapas 1: Iniciación



Los radicales iniciadores ($I\cdot$) reaccionan con el sustrato de ácido graso (RH) eliminando el hidrógeno de un átomo de carbono de la cadena de ácido graso (éster metílico), para formar un nuevo radical de ácido graso basado en carbono ($R\cdot$).

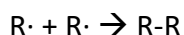
Etapas 2: Propagación



El radical de ácido graso ($R\cdot$) reacciona fácilmente con el oxígeno para formar un radical de peróxido de ácido graso ($ROO\cdot$), que es inestable y reacciona con el sustrato original RH , captando el hidrógeno, para formar un hidroperóxido de ácido graso ($ROOH$) así como otro radical de ácido graso nuevo ($R\cdot$). Estos eventos son la base de una reacción en cadena radical, por la cual el nuevo radical de ácido graso ($R\cdot$), nuevamente reacciona con oxígeno, dando como resultado una reacción en cadena autosostenida y una acumulación de hidroperóxido de ácido graso ($ROOH$).

Esta es la reacción de oxidación más extendida; formando hidroperóxidos como el producto primario fundamental de la oxidación. La reacción de formación de hidroperóxido determina la velocidad de oxidación.

Etapa 3: Terminación

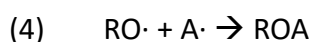
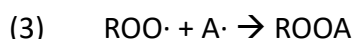


En la etapa de terminación, la reacción en cadena finaliza cuando dos radicales libres se encuentran y reaccionan para producir una especie no radical. Esto ocurre solo cuando la concentración de especies radicales es suficiente para que exista una alta probabilidad de que dos radicales colisionen [5].

Los antioxidantes actúan para inhibir este proceso de oxidación, considerándose dos tipos principales por su mecanismo de acción (I y II). Los primarios (tipo I) son aquellos que rompen la reacción de la cadena de oxidación a través de la donación de hidrógeno y la generación de radicales más estables. Por el contrario, los antioxidantes secundarios (tipo II) son aquellos que retardan la oxidación con otros mecanismos, como la eliminación de oxígeno [15].

El trabajo de desarrollo de antioxidantes para biodiésel se ha limitado a aquellos que detienen la reacción en cadena (antioxidantes primarios o tipo I), siendo los dos tipos de compuestos más comúnmente utilizados para este propósito los fenoles y en mucha menor medida las aminas, [5].

Los antioxidantes fenólicos (AH) son reconocidos como terminadores de radicales libres y contienen un hidrógeno altamente lábil, que se dona rápidamente al radical peróxilo, y que interfiere con el proceso de oxidación de los lípidos (reacción (1) y (2)). Las últimas reacciones (reacciones (3) y (4)) compiten con la reacción de propagación de la cadena [16].



En los aceites grasos y sus ésteres, los antioxidantes pueden estar presentes de forma natural o pueden agregarse por parte de los productores. Además, estos últimos pueden ser naturales o sintéticos. Algunos ejemplos de antioxidantes fenólicos sintéticos utilizados para mejorar las

propiedades del biodiésel son terbutil-hidroquinona (TBHQ), butil-hidroxianol (BHA) y butil-hidroxitolueno (BHT). Los mejores resultados con biodiésel de origen vegetal se han obtenido con TBHQ, siendo muy similares los resultados de BHA y BHT [17].

2.2 Lignina

Como se ha comentado anteriormente, los antioxidantes fenólicos son reconocidos como terminadores de radicales libres, por lo que son muy efectivos. La lignina, polímero presente en las plantas leñosas, contiene fenoles en su estructura, por lo que representa una opción atractiva para la obtención de aditivos antioxidantes, además de ser de origen natural.

En general, las ligninas son copolímeros que se derivan principalmente de tres unidades fenilpropanomonoméricas (monolignoles) básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, cuyas estructuras se muestran en la *Figura 7* [18].

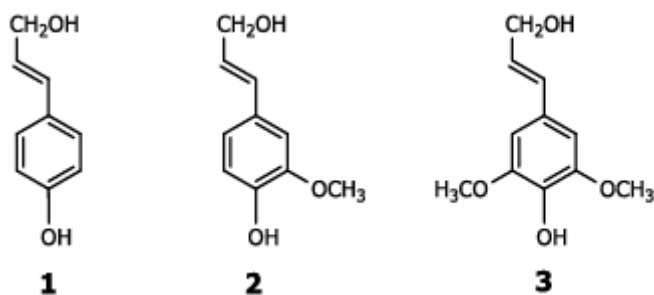


Figura 7. Tipos de monolignoles más comunes encontrados en los bloques de construcción de la lignina: (1) alcohol p-cumarílico, (2) alcohol coniferílico, (3) alcohol sinapílico.

La lignina es un heteropolímero amorfo, complejo, orgánico e insoluble. No se puede definir de forma clara su estructura, ya que los alcoholes que la forman están entrelazados entre sí de forma aleatoria. La función principal de la lignina es proporcionar a las plantas soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra agentes microbianos y estrés oxidativo [19]. Sin embargo, su estructura es muy estable y la despolimerización (descomposición de la cadena del polímero hasta sus monómeros u oligómeros) de la misma es una difícil tarea [20].

2.2.1 Despolimerización de la lignina

Existen diferentes vías de despolimerización, entre las que destacan la solvólisis, pirolisis, despolimerización oxidativa e hidrogenólisis.

La solvólisis es un tipo de sustitución nucleófila o reacción de eliminación, en la que el nucleófilo es una molécula del disolvente. Se le da diferentes nombres según el disolvente aplicado, así en el caso en que el disolvente es agua, se llama hidrólisis y, si es un alcohol, se llama alcoholólisis [21]. Uno de los alcoholes más utilizados es el etanol. Se trata de un disolvente polar que además actúa como medio dispersante, mejora la solubilidad de la lignina y los fenoles formando una fase homogénea y facilitando la despolimerización [22]. La hidrólisis se puede realizar en presencia de catalizadores o solamente el disolvente. Como catalizador básico se puede emplear hidróxido sódico (NaOH) y como catalizador ácido el sulfúrico (H_2SO_4) [23].

La pirolisis es la descomposición de un material a alta temperatura en una atmósfera inerte. Mediante este proceso se obtiene una fase líquida, un sólido y una fase gaseosa. Los compuestos fenólicos se encuentran en la fase líquida o bio-oil [24].

La despolimerización oxidativa consiste en tratar la lignina a presiones y temperaturas moderadas en presencia de un agente oxidante, preferentemente O_2 o aire y un catalizador de oxidación (por ejemplo, metiltrioxorenio) [25].

Por su parte, la hidrogenólisis o hidrogenación consiste en someter a la lignina a unas condiciones de presión y temperatura moderadas - altas, en presencia de hidrógeno (o disolventes donores de hidrógeno, como puede ser el ácido fórmico) en un medio acuoso. En este trabajo, el proceso de despolimerización se ha llevado a cabo en algunos casos sólo con agua y en otros casos con ácido fórmico o gases (CO_2 y H_2). El hidrógeno generado por el ácido fórmico reacciona con el oxígeno presente en la lignina, rompiendo los enlaces y facilitando la despolimerización [22] [25].

Adicionalmente, la hidrogenólisis da solución a uno de los problemas más importantes de la despolimerización: la repolimerización de los radicales libres formados que dan lugar a sólidos carbonosos (residuos). Esto se debe a que el hidrógeno es altamente reactivo, siendo capaz de reaccionar con el oxígeno e hidrogenar los radicales durante la reacción [26] [22].

Por otra parte, el ácido fórmico es un disolvente donador de hidrógeno que se descompone según las siguientes reacciones:

- (1) Deshidratación: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- (2) Deshidrogenación: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

La deshidratación (1) no está favorecida en medio acuoso. La deshidrogenación (2) es la reacción que aporta el hidrógeno necesario para la hidrogenólisis. El ácido fórmico juega el papel de donador de hidrógeno, generando hidrógeno atómico y dióxido de carbono.

En condiciones hidrotermales (entre 320°C y 500°C) la mayoría de los productos de descomposición del ácido fórmico son dióxido de carbono e hidrógeno con trazas de monóxido de carbono. Esto sugiere que el aumento de la temperatura convierte la deshidrogenación en una reacción dominante sobre la deshidratación, aunque ambas vías de reacción permanecen disponibles. [26] [22].

3 Materiales y métodos

3.1 Materiales

3.1.1 Lignina

Existen principalmente cuatro tipos de lejía negra según las diferentes formas de obtención de la pasta de papel: kraft, sulfito, soda y otras experimentales, como la Organosolv. El proceso tipo Kraft es la forma más frecuente de obtención de pasta de papel a partir de madera, aunque el proceso tipo soda es fácil de realizar a nivel de laboratorio y, además, la lignina obtenida no contiene azufre, a diferencia del tipo kraft y sulfito. Más información sobre los distintos tipos de lejía negra obtenida como subproducto en la producción de papel se encuentra en el *Anexo II-1*.

Para la realización de este trabajo, la lejía negra se ha obtenido mediante un proceso tipo soda, el cual es un proceso semiquímico de producción de pasta de papel en el que se utiliza una etapa inicial de tratamiento químico para reblandecer la estructura de la pasta, y una segunda etapa de tratamiento mecánico en el que se completa la individualización de las fibras [27].

El proceso de producción a la soda se ha usado de forma tradicional en fibras no madereras tales como paja de cereal. El proceso consiste en digerir la paja en una disolución acuosa de hidróxido de

sodio. Como la paja contiene fibras con una estructura más accesible, la temperatura puede ser próxima a la de ebullición del agua. La lignina tipo soda es soluble en agua, tiene bajos niveles de azúcares y contaminantes y posee un bajo peso molecular [28].

En este caso, la paja de cebada que se ha utilizado, ha sido recolectada en Sabiñánigo (norte de España), y fue digerida con hidróxido de sodio de pureza 98% (de la marca PANREAC) y agua corriente. Para la digestión, previamente la paja se lavó con agua para eliminar la suciedad y las partículas, y después, se digirió durante 3 horas con una disolución acuosa de hidróxido de sodio, con una relación de masa líquido a sólido de 10 a 1, usando 9,5% en peso de NaOH con respecto al peso seco de la paja. Las condiciones experimentales se seleccionaron de acuerdo con experiencias previas [29].

La pulpa de celulosa así obtenida se descartó (este sería el material utilizado para la producción de papel), mientras que el licor negro (BL) se centrifugó y se evaporó para obtener un producto sólido con alto contenido en lignina (BLS: Black Liquor Solid) que se utilizó para los experimentos de despolimerización del presente trabajo.

La *Tabla 1* muestra el análisis elemental (realizado con un equipo de la marca LECO), el contenido de Na, K y Ca (analizado mediante ICP) y el poder calorífico superior (HHV).

Tabla 1. Análisis del BLS [29].

SÓLIDOS LEJÍA NEGRA	PROMEDIO
C (% seco)	38.62± 0.01
H (% seco)	4.22± 0.06
N (% seco)	0.93± 0.01
S (% seco)	0.35± 0.03
Ceniza (% seco)	33.11± 0.09
O (% seco)	22.78
Na (mg/g)	99.8
K (mg/g)	22.8
Ca (mg/g)	2.0
HHV (kJ/kg, seco)	14760± 10

3.1.2 Biodiésel

El aceite usado como materia prima en la preparación del biodiésel suele contener ácidos grasos libres (acidez). Para que tenga lugar la reacción completa de esterificación, la acidez debe ser menor al 3% ya que los ácidos grasos libres pueden consumir parte de la base empleada como catalizador por reacciones de neutralización, generando jabones y agua [30].

En este caso, para la producción de biodiésel en el laboratorio se utilizó como materia prima aceite de girasol con una acidez inferior al 0,5% en peso. Se utilizó este aceite porque los triglicéridos que lo forman tienen una gran cantidad de dobles enlaces que hacen que se oxide fácilmente, permitiendo obtener un buen biodiésel para el estudio de antioxidantes. En la reacción de transesterificación se usaron metanol de pureza mayor al 99,8% (de la marca PANREAC) e hidróxido de potasio en pellets de pureza 85% (Carlo Erba Reagents) como catalizador del proceso. Para el lavado del biodiésel se usó agua con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico con una pureza del 96% [30].

3.2 Equipo experimental

3.2.1 Equipo para la despolimerización de la lignina

3.2.1.1 Reactor

En la *Figura 8* se muestra el reactor que se usó para llevar a cabo la despolimerización de la lignina. El modelo del reactor es el 4576A Parr Autoclave, de 500 ml y tipo Batch (Reactor discontinuo de tanque agitado).



Figura 8. Reactor tipo Batch usado para la despolimerización de la lignina.

3.2.1.2 Centrífuga

La centrífuga utilizada (*Figura 9*) es de la marca Thermo Fisher Scientific y modelo Heraeus Megafuge 16. La velocidad máxima que alcanza es de 15.200 rpm y tiene una capacidad de 4 x 400 ml.



Figura 9. Centrífuga Thermo Fisher.

3.2.2 Equipo para el estudio de la estabilidad a la oxidación

La estabilidad a la oxidación del biodiésel se midió en un equipo Oxidation Stability PetroOXY (petrotest), que se muestra en la *Figura 10*.



Figura 10. Equipo Oxidation Stability PetroOXY.

Este equipo permite envejecer artificialmente las muestras para evaluar la estabilidad a la oxidación. Para realizar el análisis se introducen 5 ml de muestra en el equipo. El equipo aumenta su presión hasta 700 kPa en atmósfera de oxígeno y se calienta hasta 140 °C. Debido al consumo de oxígeno por parte de la muestra mientras se oxida, la presión disminuye. Esta pérdida de presión es registrada y se muestra en la pantalla. El análisis termina cuando la caída de presión alcanza el 10%, tiempo denominado tiempo de inducción [31].

3.3 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental para la producción de biodiésel y lejías negras se encuentra detallado en el Anexo II-2.1 y Anexo II-2.2 respectivamente, ya que se han llevado a cabo previamente a la realización de este TFG.

3.3.1 Producción del aditivo

A continuación, se detalla el procedimiento llevado a cabo para producir los distintos aditivos antioxidantes para el biodiésel.

3.3.1.1 Preparación y filtración de la mezcla del reactor

Para cada experimento, inicialmente se pesaron 14 g de BLS dentro de un vaso precipitado tarado y luego se añadieron 186 g de agua destilada. En el caso de los experimentos con ácido fórmico (Sigma-Aldrich 98-100%), se añadió primero la cantidad de éste, adicionalmente a la cantidad de BLS y agua destilada. En ambos casos la mezcla se volvió turbia y difícil de mezclar, así que se llevó junto con una espátula a ultrasonidos para mejorar la dispersión de la lignina. Una vez se observó una mezcla homogénea, el vaso junto con la espátula y la mezcla se pesaron en la balanza.

La mezcla se introdujo dentro del reactor y después se pesó de nuevo el vaso de precipitado con la espátula para saber la masa exacta de mezcla que se estaba introduciendo en el reactor.

Tras cerrar el reactor, éste se purgó tres veces con nitrógeno para eliminar el oxígeno, procediéndose a continuación a introducir los parámetros de las condiciones de trabajo de cada experimento en el programa del reactor: tiempo de reacción (1 hora) y temperatura (250, 275, 300, 325 o 350°C). Seguidamente se colocó el horno y se encendió.

El horno se calentó con una rampa de 2°C/min. Cuando alcanzó la temperatura correspondiente a cada experimento, se mantuvo esa temperatura durante una hora. Después de eso, se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Una vez enfriado el reactor, éste se abrió y se procedió a arrastrar el máximo producto posible del agitador y de las paredes del reactor con metanol (previamente pesado) para facilitar el proceso, evitando perder lo que podía quedar adherido para tratar de cerrar el balance de materia del experimento. Una vez recuperada la mayor parte del material, se pesó la mezcla y también el metanol restante en el bote.

La mezcla se centrifugó y filtró posteriormente en un Büchner. Se pesó la fiola y el Büchner antes de filtrar y se añadió un papel de filtro también pesado. Una vez filtrada la mezcla, se lavó el filtro con metanol para tratar de arrastrar partículas solubles. Se volvieron a pesar la fiola y el Büchner. El filtro se llevó a la estufa y se pesó una vez seco. También se volvió a pesar el metanol que se usó para lavar el filtro.

El líquido obtenido mediante este procedimiento se denominó como producto A. Una alícuota de este producto se separó para ser utilizado directamente como aditivo.

Cabe añadir que a lo largo de este trabajo se han evaluado todas las cantidades de líquido y sólido recuperadas con el fin de realizar un balance de materia, estos datos pueden encontrarse en la Tabla 8 del Anexo III.

3.3.1.2 Acidificación del líquido A

Con el objetivo de separar los compuestos derivados de la lignina, obtenidos tras la reacción, en dos fracciones correspondientes a la fracción de mayor peso molecular y a la de menor peso molecular, y estudiar su efecto sobre la estabilidad a la oxidación del biodiésel por separado, se procedió a acidificar el resto del producto A. Esta acidificación produce la precipitación de los compuestos de mayor peso molecular, dejando en disolución los de menor peso. Inicialmente se pesaron por separado 4 tubos numerados. Se introdujeron dentro de cada uno aproximadamente 30 ml de líquido A y se pesaron nuevamente. A continuación, se agregó ácido clorhídrico 2 N hasta que el pH bajó a 1. Durante el proceso de adición de ácido se fue agitando la disolución y retirando el CO₂ que se formaba.

A continuación, se pesaron de nuevo los tubos con el ácido añadido y se pusieron en agua a 70°C con un agitador magnético durante 15 minutos (como puede verse en la *Figura 11*), para luego llevarlos a la centrífuga (5000 rpm durante 10 minutos).

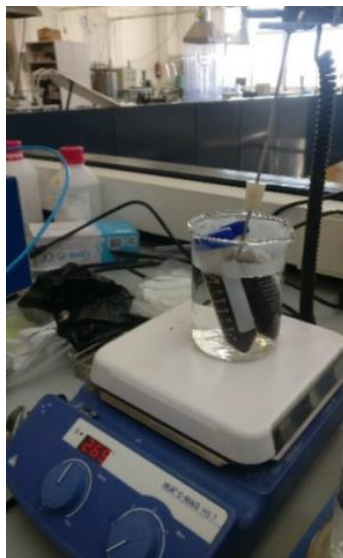


Figura 11. Tubos de la acidificación del líquido A situados en agua caliente con un agitador magnético.

Una vez centrifugados los tubos, se filtró el líquido contenido en éstos en un Büchner de la misma forma que se había realizado previamente con el líquido del reactor, y se dejaron los sólidos (que incluían los compuestos fenólicos de mayor peso) en los tubos. El líquido filtrado se denominó producto G.

El sólido restante en los tubos se lavó con metanol y se recogió en un vial. El vial se dejó abierto en la estufa para que se secase y se volvió a pesar una vez seco. El sólido restante se denominó producto B.

3.3.1.3 Extracción de los líquidos A y G

Con el fin de preparar el aditivo a partir de los productos líquidos (A y G), se añadió una cantidad de los mismos en un embudo de decantación (50 g) y luego, en el mismo embudo, se añadió el doble de cantidad de acetato de isopropilo² (100 g). Se agitó todo durante 10 minutos y después se dejó reposar para que se separaran dos fases. La parte inferior (fase acuosa) se desechó, recogándose

² En trabajos anteriores se demostró que el acetato de isopropilo es el disolvente orgánico que mejor funciona para incorporar los compuestos antioxidantes al biodiésel [32].

en un recipiente, y la parte superior (fase orgánica) se filtró en un balón (previamente pesado) como se observa en la *Figura 12*.



Figura 12. Filtración de la fase orgánica durante el proceso de extracción.

Una vez terminada la filtración se llevó el balón al rotavapor a 40 °C, donde se evaporó el acetato de isopropilo. En la *Figura 13* puede observarse el resultado final al evaporarse el acetato. Una vez evaporado, se pesó el balón cuando estuvo a temperatura ambiente y se recogió el producto con un poco de acetato de isopropilo y la ayuda de ultrasonidos para pasar el contenido a un vial pequeño (el cual se pesó antes y después), que se almacenó convenientemente.



Figura 13. Fase orgánica restante en el balón después de la evaporación del acetato de isopropilo.

3.3.2 Preparación del biodiésel aditivado

Como ya se ha visto en los apartados anteriores, se asignaron diferentes nombres para cada producto. El producto A es la solución obtenida una vez filtrada la mezcla del reactor, el producto G es el líquido A después de la acidificación y, finalmente, el producto B es el sólido obtenido de la

acidificación del producto A. Para la obtención del biodiésel aditivado a partir de cada uno de los tres productos, en las diferentes condiciones experimentales de producción, se siguió el siguiente procedimiento:

De los viales pequeños en los que se almacenaron las fases orgánicas extraídas de los productos A y G, y del vial que contenía el producto B, se tomó una cantidad de líquido tal que contuviera entre 0,07 y 0,08 gramos de material procedente de la descomposición de la lignina.

Este material se introdujo en un balón de 100 ml previamente pesado, se taró la balanza, se llevó al rotavapor a 40°C (para evaporar el acetato de isopropilo) y se volvió a pesar.

La norma UNE-EN 14214:2013 [3] especifica que el contenido en esteres metílicos de ácidos grasos (FAME) debe ser al menos un 96,5%, pudiendo ser el resto aditivos o impurezas. En el presente TFG se añadió un 1% de aditivo para respetar dicha norma, por lo que la cantidad de biodiésel adicionada fue 99 veces los gramos de fase orgánica utilizados. Se añadió esa cantidad de biodiésel al balón que ya contenía la fase orgánica, se anotó el peso exacto de biodiésel añadido y el peso del conjunto. Luego se añadió la misma cantidad de acetato de isopropilo (para mejorar la incorporación del aditivo al biodiésel) y se anotó. Se llevó a ultrasonidos para que se mezclara todo bien y después se llevó al rotavapor con el baño a 60°C para evaporar el acetato de isopropilo. Una vez evaporado, se anotó el peso de lo que quedó en el balón y se echó en un tubo previamente pesado. El tubo se llevó a la centrífuga durante 5 minutos (5000 rpm) para que los posibles sólidos no disueltos quedaran en la parte inferior y se volvió a pesar.

3.4 Estudio de la estabilidad a la oxidación

Para estudiar la estabilidad a la oxidación del biodiésel, ésta se midió antes (blanco) y después de mezclar el biocombustible con el aditivo. Esta medida se realizó con el equipo PetroOXY detallado en el apartado 3.2.2. Para hacer los blancos, se cogieron 5 ml de biodiésel y se añadieron en el equipo PetroOXY. El valor obtenido fue la estabilidad a la oxidación del biodiésel sin aditivar. El biodiésel usado durante todo el trabajo se almacenó congelado ya que en trabajos previos se demostró que de esta manera se conserva sin una degradación apreciable.

Para medir la oxidación del biodiésel aditivado se cogieron 5 ml de los biodiéselos aditivados con los productos A, B y G obtenidos en cada una de las condiciones experimentales ensayadas y se



añadieron al PetroOXY. El resto se añadió a un vial para guardar. El balón que contenía algún sólido precipitado se lavó con hexano y se llevó a la estufa, donde una vez seco se anotó el peso. El sólido que quedó en el tubo también se lavó con hexano y se llevó a la estufa. De esta forma, se pudo conocer la cantidad exacta de derivado de la lignina que realmente se disolvió en la muestra de biodiésel.

A continuación, se muestra un esquema del procedimiento comentado para la obtención de los distintos aditivos (*Figura 14*):

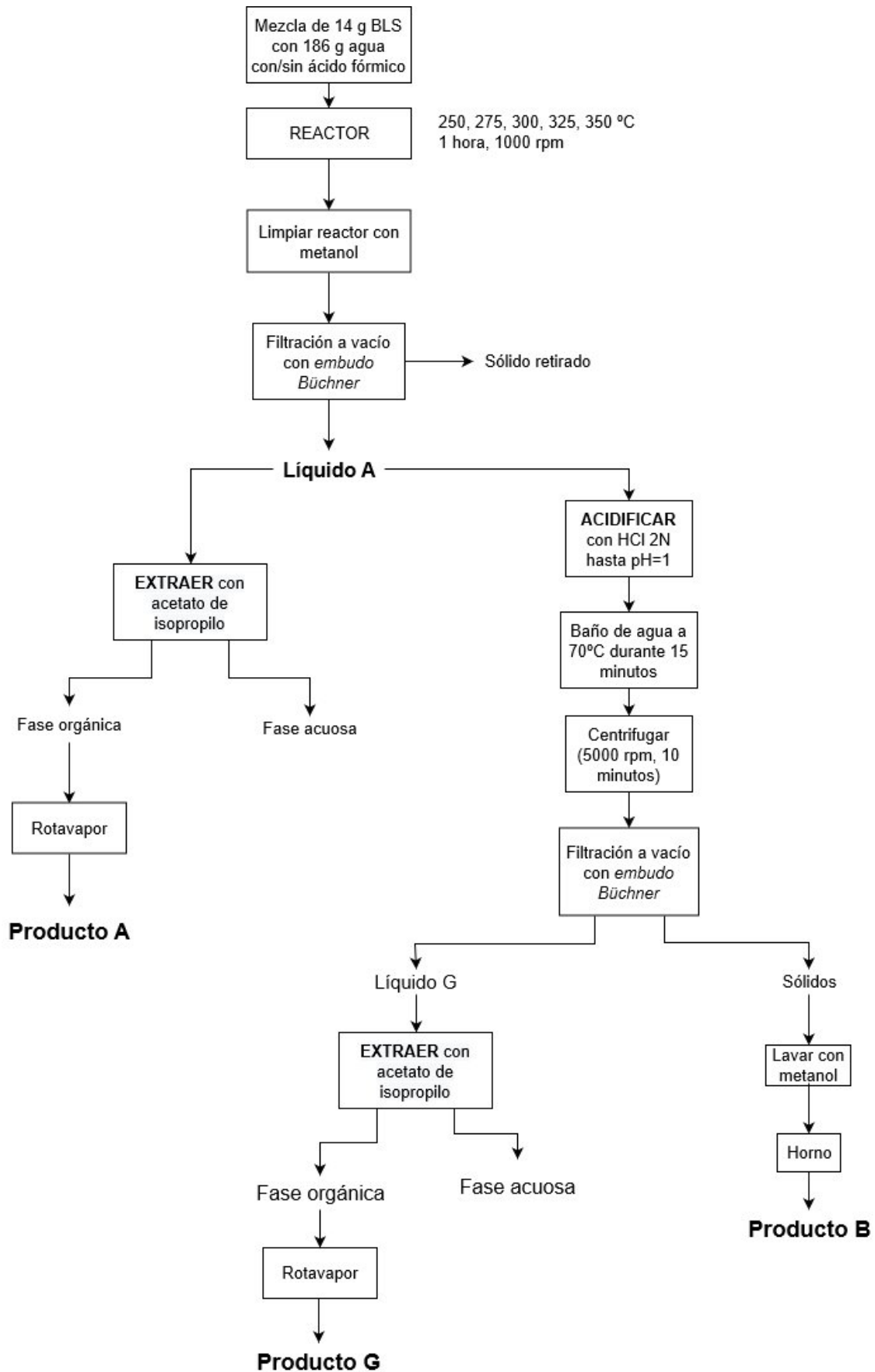


Figura 14. Esquema del procedimiento seguido para la obtención de los aditivos para el biodiésel.

3.5 Diseño de experimentos

3.5.1 Elección de las condiciones de operación

En este trabajo se estudió el efecto de dos factores, la cantidad de ácido fórmico y la temperatura del hidrot ratamiento, sobre el efecto antioxidante de los aditivos producidos para el biodiésel, manteniendo el tiempo de reacción en 1 hora y la concentración de lignina en el reactor en 7% sobre la disolución final.

Los valores de la concentración de la lignina y del tiempo de reacción se han escogido en función de los resultados obtenidos en otros trabajos de fin de grado realizados en el grupo de investigación dentro de la misma línea de trabajo [30] [33].

La elección del ácido fórmico como disolvente se debe a que es el ácido orgánico más simple, y actúa como donador de hidrógeno, evitando la repolimerización de la lignina (como se ha visto en el apartado 2.2.1), por lo que se pensó que podría tener un efecto beneficioso para la obtención de fenoles de bajo peso molecular.

La temperatura a la que se produce la degradación de la lignina está alrededor de 280°C [34]. Honkanen [24] realizó experimentos de despolimerización de lignina entre 250 y 300°C y consiguiendo obtener monómeros (fenoles) de la lignina a estas temperaturas. Como se obtuvieron buenos rendimientos a fenoles trabajando por debajo de la temperatura de la descomposición de la lignina, se eligió 250°C como temperatura inferior en este TFG.

Yoshikawa et al. [35] estudiaron la despolimerización de la lignina entre 200 y 350°C. Estos autores observaron que el rendimiento a fenoles aumentaba entre 200 y 300°C y disminuía de 300 a 350°C. Estas temperaturas se encuentran muy por debajo del límite del reactor (500°C), permitiendo trabajar con seguridad durante los experimentos, por lo que se escogió 350°C como la temperatura superior del presente TFG.

3.5.2 Experimentos realizados

Como se ha comentado, para la obtención de aditivos antioxidantes para el biodiésel, se somete a las lejías negras (BLS) a un tratamiento a alta presión y temperatura, en presencia de disolventes: agua y ácido fórmico.

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la cantidad de ácido fórmico y la temperatura sobre los aditivos obtenidos a partir de la despolimerización de la lignina se plantearon 13 experimentos distintos. Estos experimentos se muestran en la *Tabla 2*. La concentración de lignina se mantuvo constante en todos los experimentos, con un valor del 7% en la disolución final, siendo el tiempo de reacción de 1 hora con agitación de 1000 rpm a distintas temperaturas (250, 275, 300, 325 y 350°C).

Tabla 2. Características de los experimentos.

Nº experimento	Temperatura (°C)	Masa de ácido fórmico (g)	Tiempo de reacción (h)
2	250	0	1
4	275	0	1
1	300	0	1
5	325	0	1
11	350	0	1
6	250	14	1
9	275	14	1
8	300	14	1
7	325	14	1
10	350	14	1
12	325	(20,2 bar CO ₂)	1
13	325	(24,2 bar H ₂)	1
14	325	28	1

Los 5 primeros experimentos (2, 4, 1, 5 y 11) se realizaron con 14 gramos (g) de BLS y 186 g de agua destilada a temperaturas distintas. Los 5 siguientes (6, 9, 8, 7 y 10) contienen la misma cantidad de BLS y agua destilada que los anteriores, y además se añadieron 14 g de ácido fórmico. Los experimentos 12 y 13 se llevaron a cabo sin añadir ácido fórmico. En ellos, se introdujeron directamente 20,2 bares de presión de dióxido de carbono (Air Liquide 99,98%) y 24,2 bares de hidrógeno (Air Liquide 99,99%) respectivamente, que son las cantidades de gas que se formarían en la descomposición teórica de los 14 g de ácido fórmico. Estos dos últimos experimentos comentados se realizan a 325°C. El objetivo de estos dos experimentos era estudiar si el posible efecto beneficioso del ácido fórmico al descomponerse se podría deber a la presencia del CO₂ o del hidrógeno, comparándolos con los resultados del experimento 7. Y, finalmente, un experimento (el 14) a 325°C con 28 g de ácido fórmico.

Con el fin de prevenir la intervención de sesgos en los resultados de los experimentos, estos se han realizado de forma aleatoria. La lignina utilizada procede de un mismo lote preparado del mismo modo y siempre se ha usado la misma báscula, de esta forma todos los experimentos se realizan bajo condiciones experimentales lo más similares posibles para evitar desviaciones de origen desconocido.

4 Resultados

La mejora de la estabilidad de la oxidación es el parámetro que se usa para comparar la eficiencia de los aditivos obtenidos. Se calculó según la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$\% \text{ Mejora de la estabilidad a la oxidación} = \frac{\text{OXY aditivado (min)} - \text{OXY blanco (min)}}{\text{OXY blanco (min)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

En las siguientes tablas se encuentran recogidos los resultados de la mejora de la estabilidad a la oxidación de los experimentos realizados.

Tabla 3. Resultados obtenidos de los experimentos realizados con el producto A.

Experimento	Temperatura (°C)	Ácido fórmico (g)	OXY blanco (min)	OXY aditivado (min)	Mejora (%)
BLS0001	300	0	10,93	60,26	451,33
BLS0002	250	0	10,03	36,4	262,91
BLS0004	275	0	10,46	43,71	317,88
BLS0005	325	0	10,53	59,13	461,54
BLS0006	250	14	10,33	31,7	206,87
BLS0007	325	14	10,43	67,61	548,23
BLS0008	300	14	10,43	60,6	481,02
BLS0009	275	14	10,6	55,28	421,51
BLS0010	350	14	10,4	58,6	463,46
BLS0011	350	0	10,03	60,86	506,78
BLS0012	325	20,2 bar CO2	9,73	61,2	528,98
BLS0013	325	24,2 bar H2	10,61	65,51	517,44
BLS0014	325	28	10,38	64,2	518,50

Tabla 4. Resultados obtenidos de los experimentos realizados con el producto G.

Experimento	Temperatura (°C)	Ácido fórmico (g)	OXY blanco (min)	OXY aditivado (min)	Mejora (%)
BLS0001	300	0	10,46	15,26	45,89
BLS0002	250	0	10,46	33,31	218,45
BLS0004	275	0	10,11	32,31	219,58
BLS0005	325	0	10,53	54,38	416,43
BLS0006	250	14	10,33	30,48	195,06
BLS0007	325	14	10,43	57,85	454,65
BLS0008	300	14	10,43	55,36	430,78
BLS0009	275	14	10,6	48,46	357,17
BLS0010	350	14	10,4	49,43	375,29
BLS0011	350	0	10,03	42,45	323,23
BLS0012	325	20,2 bar CO2	9,73	54,45	459,61
BLS0013	325	24,2 bar H2	10,61	51,61	386,43
BLS0014	325	28	10,38	58,98	468,21

Tabla 5. Resultados obtenidos de los experimentos realizados con el producto B.

Experimento	Temperatura (°C)	Ácido fórmico (g)	OXY blanco (min)	OXY aditivado (min)	Mejora (%)
BLS0001	300	0	10,18	15,4	51,28
BLS0002	250	0	10,18	15,4	51,28
BLS0004	275	0	10,5	12,35	17,62
BLS0005	325	0	10,11	33,51	231,45
BLS0006	250	14	10,43	21,56	106,71
BLS0007	325	14	10,6	34,08	221,51
BLS0008	300	14	10,43	24,68	136,63
BLS0009	275	14	10,78	31,76	194,62
BLS0010	350	14	10,4	17	63,46
BLS0011	350	0	10,03	17,73	76,77
BLS0012	325	20,2 bar CO2	9,73	36,78	278,01
BLS0013	325	24,2 bar H2	10,61	31,66	198,40
BLS0014	325	28	10,38	26,38	154,14

La *Tabla 6* muestra el % de los distintos aditivos formados en los experimentos.

Tabla 6. Cantidad de aditivos formados en los experimentos.

Experimento	Temperatura (°C)	Ácido fórmico (g)	Aditivo A formado (%)	Aditivo G formado (%)	Aditivo B formado (%)
BLS0001	300	0	12,9	30,3	17,4
BLS0002	250	0	11,1	16,0	9,5
BLS0004	275	0	13,1	10,3	3,2
BLS0005	325	0	12,6	22,9	3,9
BLS0006	250	14	26,8	24,8	3,5
BLS0007	325	14	17,5	17,6	8,4
BLS0008	300	14	20,3	19,0	3,1
BLS0009	275	14	20,1	19,9	4,2
BLS0010	350	14	6,6	10,9	1,4
BLS0011	350	0	7,8	16,5	1,1
BLS0012	325	20,2 bar CO2	10,6	20,0	3,2
BLS0013	325	24,2 bar H2	9,7	22,0	3,5
BLS0014	325	28	27,8	20,9	7,6

Las fórmulas utilizadas para obtener los datos de la tabla anterior son las siguientes:

$$\text{Aditivo A (\%)} = \frac{\text{Fase orgánica extraída (g)} \cdot \text{peso líquido filtrado (g)}}{\text{peso líquido usado (g)} \cdot \text{peso BLS alimentado (g)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Aditivo G (%) =

$$\frac{\text{fase organica extraída (g)} \cdot \text{peso líquido G obtenido (g)} \cdot \text{peso líquido filtrado (g)}}{\text{peso líquido G usado en la extracción (g)} \cdot \text{peso líquido acidificado (g)} \cdot \text{peso BLS alimentado (g)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\text{Aditivo B (\%)} = \frac{\text{peso sólido recuperado (g)} \cdot \text{peso líquido filtrado (g)}}{\text{peso líquido acidificado (g)} \cdot \text{peso BLS alimentado (g)}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Los datos utilizados en las ecuaciones 2,3 y 4 se encuentran recogidos en ANEXO III.

El objetivo principal de este trabajo era conseguir un aditivo que permitiera aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiésel derivado de aceite de girasol hasta los límites establecidos en la norma UNE-EN 14214:2013. Según dicha norma, la estabilidad a la oxidación a 110°C debe ser mayor a 8 horas, determinada usando el método Rancimat. En el presente trabajo, este análisis se ha realizado con el equipo PetroOXY, cuyas principales ventajas son un tiempo de análisis inferior y una menor dispersión de los resultados. En un trabajo previo del Grupo de Procesos Termoquímicos [31], se

estableció la siguiente relación lineal (ecuación 5) entre los valores de estabilidad a la oxidación obtenidos por ambos métodos.

$$\text{Racimat (min)} = (31,89 - 20,63 \cdot f) \cdot \text{PetroOXY}(\text{min}) + (-214,65 + 319,68 \cdot f) \quad (\text{Ec. 5})$$

Siendo f un factor que vale 0 para el biodiésel sin aditivo y 1 para el biodiésel aditivado.

Para que la estabilidad a la oxidación se encuentre por encima del límite establecido en la norma UNE-EN 14214:2013, el valor obtenido en el equipo PetroOXY debe ser superior a 33,30 minutos cuando se usen aditivos, calculado a partir de la ecuación 5.

4.1 Resultados de la mejora de la oxidación

4.1.1 Sin ácido fórmico

En la *Figura 15* se observan los resultados sin ácido fórmico de cómo varía la mejora de la estabilidad a la oxidación según la temperatura y el tipo de aditivo utilizado.

Los resultados obtenidos con el sólido B siguen aproximadamente la tendencia esperada: aumenta el % de mejora hasta los 325°C (231,45%), y a 350°C vuelve a bajar.

En los experimentos realizados con el líquido G, hay un descenso brusco del % de mejora a los 300°C (se obtiene un 50% aproximadamente), cuando en realidad se esperaba que fuera mayor que el resultado obtenido a los 250°C (219,58%), ya que a los 325°C vuelve a subir (416,43%).

Con el líquido A, el % de mejora aumenta progresivamente hasta llegar al 506,78% a los 350 °C.

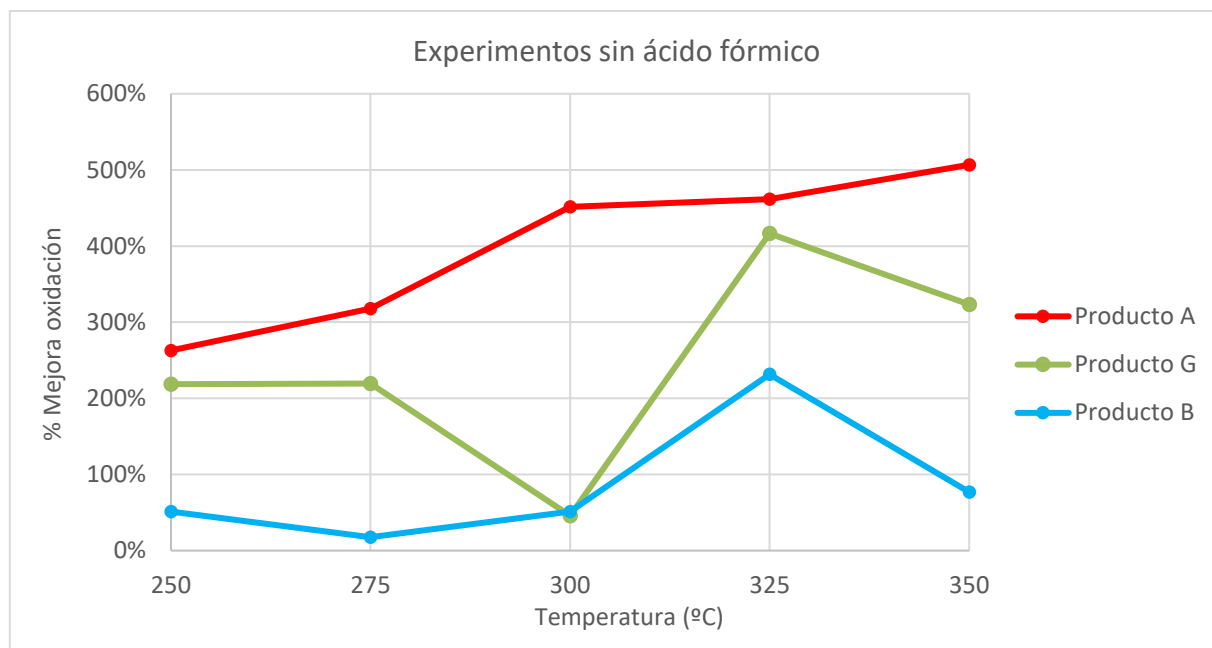


Figura 15. Resultados de la mejora de la oxidación frente a la temperatura para los experimentos realizados sin ácido fórmico.

La separación del líquido A en dos productos mediante la adición de ácido da lugar a un empeoramiento de las propiedades tanto en el aditivo correspondiente a los menores pesos moleculares (G) como el que da lugar a los mayores (B), por lo que se deduce que la adición del ácido para precipitar, produce alguna modificación en los compuestos. Este resultado no es el esperado ya que se esperaba que los compuestos fenólicos de menor peso molecular que contiene el líquido G, resultasen más activos.

Los resultados que se alejan de la tendencia pueden ser debidos a errores experimentales o a que la lignina no se disuelve siguiendo un patrón bien definido. Cabe destacar que cada experimento realizado conlleva mucho tiempo y trabajo invertidos por lo que ha resultado complicado realizar repeticiones. A pesar de eso, en trabajos anteriores se realizó un estudio de repetitividad de procedimientos similares, obteniendo un coeficiente de variación de un 3,76% [30].

En todos los casos se obtienen grandes mejoras para adiciones muy pequeñas (menor al 1%).

4.1.2 Con 14 g de ácido fórmico

En la *Figura 16* puede verse que, con ácido fórmico, la tendencia de los puntos es la misma tanto para los experimentos con líquido A como para los del líquido G. El % de mejora de la oxidación incrementa con la temperatura hasta llegar a los 325°C, donde vuelve a disminuir.

En el caso de los experimentos con el sólido B, sigue la tendencia comentada anteriormente exceptuando el resultado a 300°C, que disminuye el % de mejora con respecto a los 275°C.

El hecho de que la mejora de la estabilidad a la oxidación disminuya a partir de 325°C puede ser debido a que el rendimiento a fenoles disminuye a partir de dicha temperatura, disminuyendo el carácter aditivo del producto utilizado.

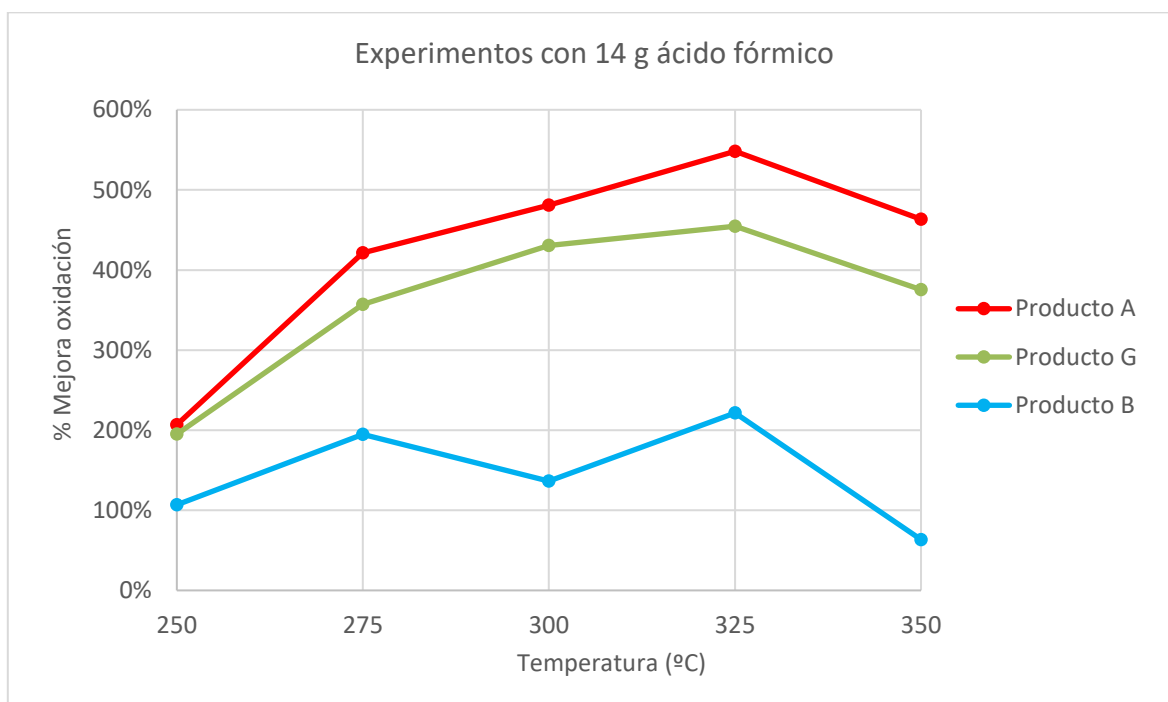


Figura 16. Resultados de la mejora de la oxidación frente a la temperatura para los experimentos realizados con 14 g de ácido fórmico.

El mejor resultado con el producto G se obtiene con 14 g de ácido fórmico a 325°C con una mejora de la oxidación del 454,65%.

Con el sólido B, tanto con ácido fórmico como sin él, se alcanzan los mejores resultados a 325°C, obteniéndose un resultado muy similar en ambos casos (aproximadamente un 230% de mejora en

la oxidación). En este caso, el biodiésel se mezcla con fracciones de sólido más pesadas y lo primero que se observa son mejoras, pero muy inferiores a las que se obtienen en los otros dos casos.

Sin ácido fórmico, el mejor resultado se obtiene con el producto A, llegando a una mejora de la oxidación del 506,78% a 350°C.

El mejor resultado se obtiene usando el producto A a 325°C y 14 g de ácido fórmico, con una mejora en la oxidación del 548,23%.

4.1.3 A 325°C según el medio de reacción empleado

En la *Figura 17* se representan los valores correspondientes a experimentos llevados a cabo en las mismas condiciones de temperatura, modificando el medio de reacción empleado. Así, en todos ellos la temperatura ha sido de 325°C y los medios de reacción han sido: agua (BLS0005), 14 g de ácido fórmico (BLS0007), CO₂ (BLS0012), H₂ (BLS0013), y 28 g de ácido fórmico (BLS0014).

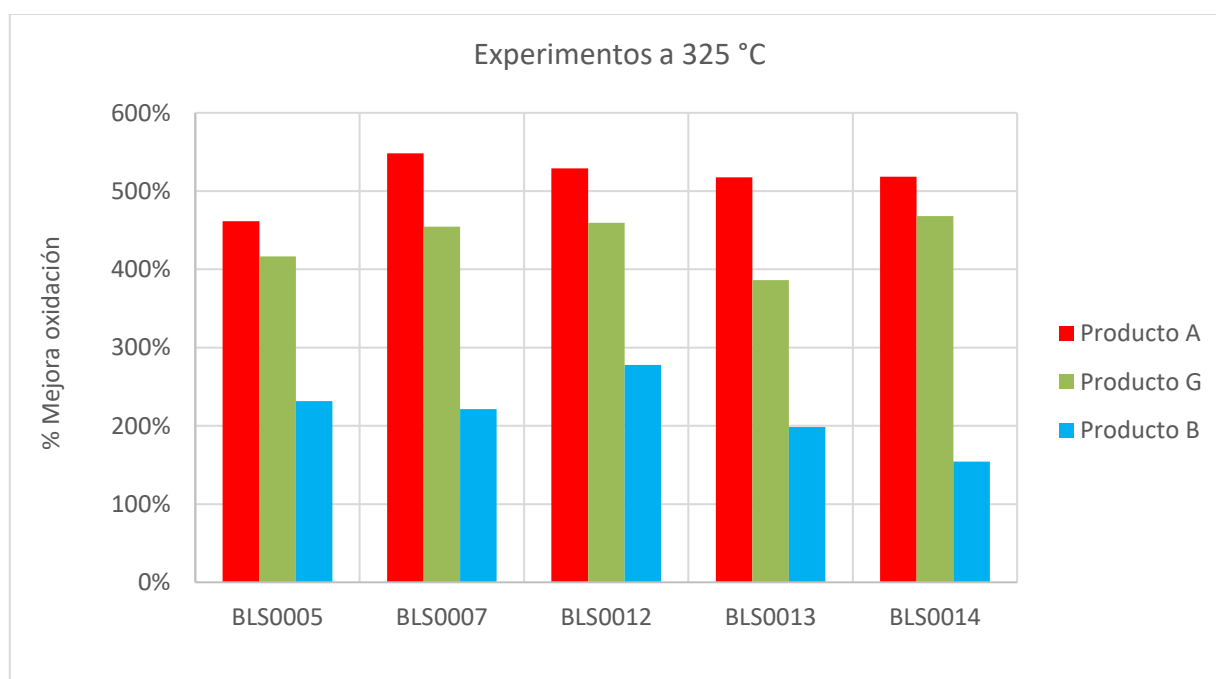


Figura 17. Resultados de la mejora de la oxidación frente a la cantidad de ácido fórmico usada a 325°C.

Como puede observarse, la incorporación de 14 g de ácido fórmico al medio de reacción produce una mejora en los resultados respecto a los resultados obtenidos sólo con agua para el caso de los aditivos producidos a partir de líquido A y G, pero cuando se usa sólido B, el % de mejora de la

oxidación es algo más bajo cuando se introducen en el medio de reacción los 14 g de ácido fórmico (pasa de 231,45% usando sólo agua a 221,51% usando 14 g de ácido fórmico), aunque esta diferencia no es muy notable. Se puede afirmar que la adición de ácido fórmico es efectiva para mejorar el efecto del aditivo.

Cuando se usa CO_2 o H_2 en vez de 14 g de ácido fórmico, la única mejora que se produce es usando CO_2 , donde se obtienen mejores resultados para los aditivos producidos a partir del producto G (pasa de 454,65% con 14 g de ácido fórmico a 459,61% con CO_2) y del producto B (pasa de 221,51% con 14 g de ácido fórmico a 278,01% con CO_2), pero como la diferencia no es muy grande, se puede concluir que, tanto usando CO_2 como H_2 , los resultados son inferiores respecto al caso de la adición de ácido fórmico, aunque claramente mejores que los del aditivo producido con agua como medio único de disolución de la lignina.

Con 28 g de ácido fórmico, sólo se obtienen mejores resultados con el producto G, comparándolo con los resultados obtenidos con 14 g (468,21% de mejora con 28 g respecto a 454,65% con 14 g). Estos resultados pueden ser debidos a que, al añadir más cantidad de ácido fórmico, la concentración de lignina disminuye.

Se consideran positivos los resultados obtenidos en este TFG si se comparan con resultados obtenidos en trabajos anteriores con aditivos comerciales. Por ejemplo, en un trabajo anterior, se realizaron experimentos con dos tipos distintos de biodiésel (colza y soja) y de aditivos comerciales (catecol y 4-alil-2,6-dimetoxifenol). El mejor resultado obtenido en PetroOXY fue una mejora de 682,34% usando biodiésel producido a partir de soja, y catecol como aditivo, con un contenido de aditivo del 0,3%. [31]. Aunque, la dosis incorporada es mayor que en dicho trabajo, y la mejora en la estabilidad es algo menor, los resultados mejoran lo obtenido anteriormente y lo obtenido por la mayor parte de autores con materiales del mismo tipo.

Para conocer la cantidad de fenoles que contiene el aditivo incorporado al biodiésel y su influencia sobre la mejora de la estabilidad a la oxidación, se propone la realización de un trabajo futuro.

4.2 Cantidad de aditivo formado en función de la temperatura

Otro parámetro importante en la producción de aditivos, es la cantidad que es posible producir en cada una de las condiciones.

Como se muestra en la *Figura 18*, en los experimentos realizados sin adicionar ácido fórmico, no se observa una tendencia clara. Aunque para los productos G y B se observa un máximo a los 300°C, la cantidad del producto A formado se mantiene casi constante con la temperatura.

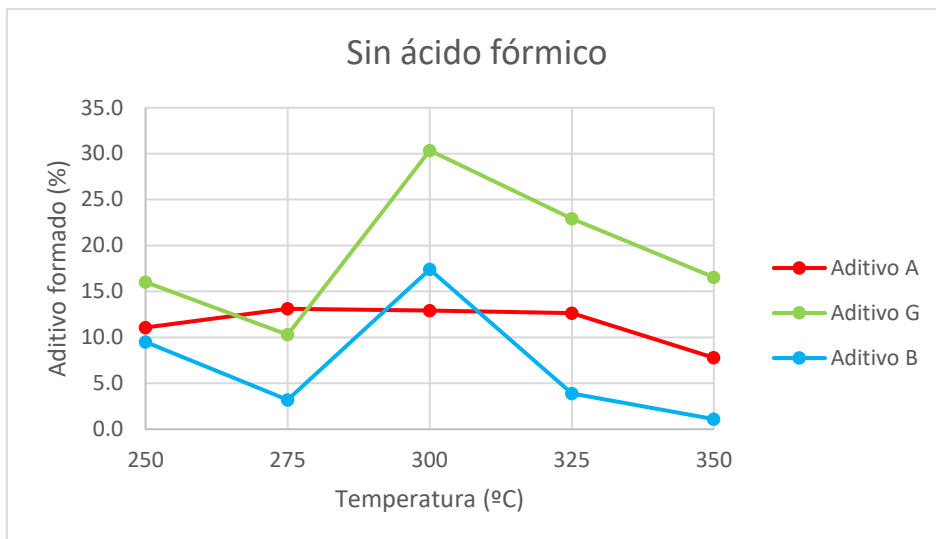


Figura 18. Porcentaje de los distintos aditivos formados en función de la temperatura para los experimentos realizados sin ácido fórmico.

En la *Figura 19*, correspondiente a los experimentos con ácido fórmico, se puede observar que para los productos A y G, el % de aditivo formado disminuye a medida que aumenta la temperatura, pero para el producto B, sin embargo, aparece un pico a los 325°C.

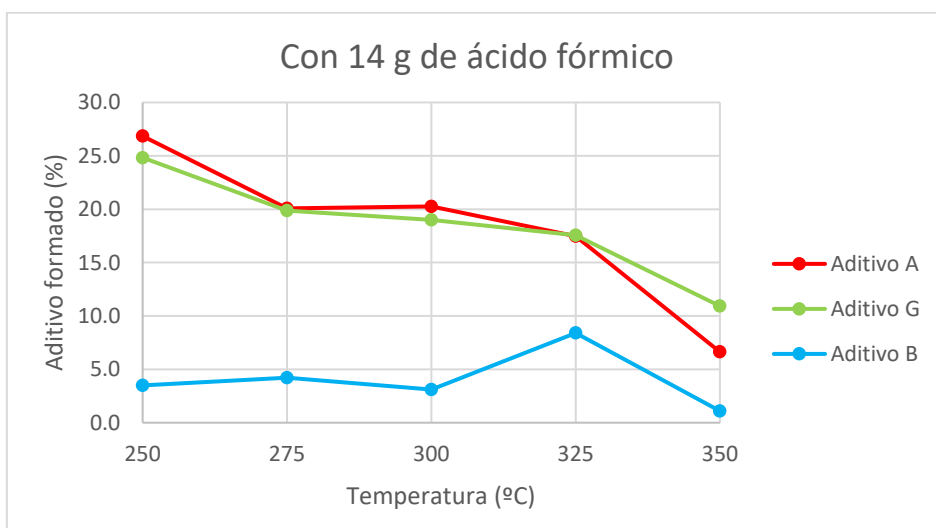


Figura 19. Porcentaje de los distintos aditivos formados en función de la temperatura para los experimentos realizados con ácido fórmico.



Con las gráficas anteriores, se llega a la conclusión de que la cantidad de aditivo formado en función de la temperatura no sigue una tendencia clara, aunque para los experimentos realizados con ácido fórmico, parece que dicha cantidad disminuye a medida que aumenta la temperatura exceptuando el caso de los aditivos producidos con el producto de fracciones pesadas.

5 Conclusiones

En el presente TFG se ha estudiado la obtención de diferentes aditivos a partir de lejía negra para mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel. La lejía negra se sometió a distintas temperaturas (250 – 350°C) durante 1 h, en presencia de una cierta cantidad de ácido fórmico (0, 14 o 28 g) o H₂ y CO₂ como productos de la descomposición del ácido fórmico, con el fin de despolimerizar la lignina y obtener los aditivos. Los aditivos se obtuvieron de la parte orgánica del líquido extraído en el hidrotreamiento de la lignina en las diferentes condiciones. Adicionalmente, se realizó un posterior fraccionamiento de una parte de este líquido para obtener un líquido enriquecido en compuestos de menor peso molecular, y un sólido con un mayor peso molecular medio:

- En todos los casos se ha conseguido obtener mejoras significativas de la estabilidad a la oxidación con aditivos producidos a partir de residuos (mayormente de las industrias papeleras) con alto contenido en lignina, en pequeñas cantidades. Se consigue mejorar la estabilidad de la oxidación hasta un 550%.
- Los valores más altos de mejora de la estabilidad de oxidación se obtienen con los aditivos extraídos del líquido A, tanto si se usa ácido fórmico como si no. Seguido del líquido G y finalmente, en la última posición, el sólido B. Por lo que se deduce que el hecho de acidificar el líquido obtenido después de filtrar la mezcla del reactor para separar las fracciones ligeras de las pesadas no da lugar a mejoras en los resultados.
- Los experimentos realizados con 14 g de ácido fórmico siguen una tendencia similar para los tres tipos de aditivos usados: aumenta la estabilidad a la oxidación progresivamente hasta los 325°C, donde se alcanza el máximo, y luego vuelve a disminuir. El único punto que no sigue esta tendencia es con el sólido B a 300°C, que se obtiene un resultado más bajo de lo esperado. Esto puede ser debido a que el rendimiento a fenoles disminuye a partir de los 325°C.
- Sin ácido fórmico, los resultados no siguen un patrón bien definido. Puede ser debido a que la lignina no se solubiliza de forma eficaz con el biodiésel o a algún error en la realización de algunos de los experimentos.

- Los mejores resultados se obtienen a 325°C excepto para el experimento realizado con el líquido A sin ácido fórmico, que se obtiene mayor mejora de la estabilidad a la oxidación a 350°C.
- De forma general, se obtienen mejores resultados con ácido fórmico que sin él.
- Se obtienen mejores resultados con 14 g de ácido fórmico que usando 28 g. Sería interesante como trabajo futuro estudiar con un mayor detalle el efecto de la concentración de ácido fórmico sobre el efecto antioxidante de las fracciones fenólicas producidas.
- Inyectar H₂ o CO₂ directamente no favorece los resultados respecto a adicionar 14 g de ácido fórmico, pero sí que los favorece respecto al experimento base sin ácido fórmico.

6 Bibliografía

- [1] Daming, H., Haining, Z. y Lin, L. (2012). “Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel” en *Energy Procedia*, vol. 16, part C, p. 1874 – 1885.
- [2] España. Directiva (UE) 2018/2001 del parlamento europeo y del consejo. *BOE*, 21 de diciembre de 2018. <<https://www.boe.es/doue/2018/328/L00082-00209.pdf>> [Consulta: 12 de agosto de 2019]
- [3] AENOR (2013). *Productos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diesel y equipos de calefacción. Requisitos y métodos de ensayo. UNE-EN 14214:2013.*
- [4] Schober, S. y Mittelbach, M. (2004). “The Impact of Antioxidants on Biodiesel Oxidation Stability” en *European Journal of Lipid Science and Technology*, p. 382 – 389.
- [5] Pullen, J. y Khizer, S. (2012). “An overview of biodiesel oxidation stability” en *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 5924 – 5950.
- [6] Supriyono, Sulisty, H., Almeida M.F. y Dias, J.M. (2015). “Influence of synthetic antioxidants on the oxidation stability of biodiesel” en *Fuel Processing Technology*, vol. 132, p. 133 – 138.
- [7] Alberts B., Johnson A. y Lewis J. (2002) *Molecular Biology of the Cell*. 4th edition. New York: Garland Science; *The Plant Cell Wall*.
- [8] Universidad de Palermo. *Biodiesel*.
http://www.palermo.edu/economicas/pdf_economicas/Presentacion_biocom_Steinberg.pdf
[Consulta: 24 de Julio de 2018]
- [9] UFOP Report on Global Market Supply (2017/2018). “European and world demand for biomass for the purpose of biofuel production in relation to supply in the food and feedstuff markets” en *Union zur Förderung von Oel – und Proteinpflanzen e.v.*
<https://www.ufop.de/files/3515/1515/2657/UFOP_Report_on_Global_Market_Supply_2017-2018.pdf> [Consulta: 24 de julio de 2018]

[10] EUROPEAN COMMISSION. *Biofuels*. <<https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels/land-use-change>> [Consulta: 24 de Julio de 2018]

[11] Ministerio para la Transición Ecológica. *Proyecto de Real Decreto por el que se establecen métodos de cálculo y requisitos de información en relación con la intensidad de las emisiones de gases de efecto invernadero de los combustibles y la energía en el transporte*. <<http://www.mincotur.gob.es/energia/es-ES/Participacion/Documents/Proyecto-RD-gases-invernadero/18-05-2017-Memoria-Proyecto-RD.pdf>> [Consulta: 31 de julio de 2018]

[12] Franco, M. (2013). *Simulación del proceso de producción de biodiésel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-criticas*. Trabajo Fin de Máster. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya.

[13] *What is Biodiesel*. <http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/02-03/biofuels/what_biodiesel.htm> [Consulta: 3 de septiembre del 2018]

[14] Biodisol <<http://www.biodisol.com/biodiésel-que-es-el-biodiésel-definicion-de-biodiésel-materias-primas-mas-comunes/la-produccion-de-biodiésel-materias-primas-procesos-calidad/>> [Consulta: 24 de julio de 2018]

[15] BTSA. *Clasificación de antioxidantes alimentarios: Antioxidantes primarios*. <<https://natural.btsa-es.com/blog/clasificacion-de-los-antioxidantes-alimentarios-antioxidantes-primarios#>> [Consulta 30 de Julio de 2018]

[16] Rizwanul, I. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A, Hazrat, M. A. y Masum, B. M. (2014). "Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks" en *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, p. 356 – 370.

[17] Menegon Buosi, G., Tavares da Silva, E., Spacino, E., Ramazzoti Chanan, I., Denobi Ferreira, B. A., y Borsato, D. (2016). "Oxidative stability of biodiesel from soybean oil: Comparison between synthetic and natural antioxidants" en *Fuel*, vol. 181, p. 759 – 764.

- [18] Chávez-Sifontes, M. y Domine, M. (2013). “Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial” en *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, nº 4, p. 15 – 46.
- [19] Kleinert, M. y Barth, T. (2008). “Phenols from Lignin” en *Chemical Engineering and Technology*, vol. 31, nº 5, p. 736 – 745.
- [20] Yuan, Q. y Huang, F. (2011). “Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins” en *BioResources*, vol. 6, nº 3, p. 2647 – 2662.
- [21] Honkanen, M. (2016). *Depolymerization of lignin: Significance of formic acid*. Tesis. Oulun Yliopisto: University of Oulu.
- [22] Ouyang, X., Huang, X., Zhu, Y. y Qiu, X. (2015). “Ethanol-Enhanced Liquefaction of Lignin with Formic Acid as an in Situ Hydrogen Donor” en *Energy Fuels*, vol. 29, p. 5835 – 5840.
- [23] Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J. y Xu, C. (2015). “Hydrolytic depolymerization of hydrolysis lignin: Effects of catalysts and solvents” en *Bioresource Technology*, vol. 190, p. 416 – 419.
- [24] Fele Zilnik, L. y Jazbinsek, A. (2012) “Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil” en *Separation and Purification Technology*, vol. 86, p. 157 – 170.
- [25] Chávez-Sifontess, M. y Domine, M. E. (2013). “Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial” en *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 4, p. 15 – 46.
- [26] Onwudili, J. A. y Williams, P. T. (2014). “Catalytic depolymerization of alkali lignin in subcritical water: influence of formic acid and Pd/C catalyst on the yields of liquid monomeric aromatic products” en *Green Chemistry*, vol. 16, p. 4740 – 4748.
- [27] Real Academia de Ingeniería. *Proceso semiquímico*.
<<http://diccionario.raing.es/es/lema/proceso-semiqu%C3%ADmico>> [Consulta 31 de Julio de 2018]

- [28] Lora, J. (2008). "Industrial commercial Lignins: Sources, Properties and Applications" en *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, p. 225 – 241.
- [29] Marín, F., Sánchez, J.L., Arauzo, J., Fuertes, R. y Gonzalo, A. (2009). "Semichemical pulping of *Miscanthus giganteus*. Effect of pulping conditions on some pulp and paper properties" en *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 3933 – 3940.
- [30] Martínez Tauler, C. (2016). *Obtención de aditivos antioxidantes para biodiesel a partir de lignina mediante su procesado a alta presión y temperatura en presencia de disolventes*. Trabajo final de grado. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- [31] Botella, L., Bimbela, F., Martín, L., Arauzo, J. y Sánchez, J.L. (2014). "Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2,6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability" en *Frontiers in Chemistry*.
- [32] García, M., Botella, L., Gil-Lalaguna, N., Arauzo, J., Gonzalo, A. y Sánchez, J.L. (2016). "Antioxidants for biodiesel: Additives prepared from extracted fractions" en *Fuel Processing Technology*, vol. 156, p. 407 – 414.
- [33] Palomo de la Fuente, J.F. (2016). *Despolimerización de lignina procedente de lejías negras para la obtención de aditivos antioxidantes para biodiésel*. Trabajo final de grado. Zaragoza: Universidad de Zaragoza.
- [34] Betancourt, S., Gañan, P., Jiménez, A. y Cruz, L.J. (2009). "Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano. (Estudio cinético)" en *Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 1, p. 215 – 219.
- [35] Yoshikawa, T., Yagi, T., Fukunaga, S. S. T., Nakasaka, Y., Tago, T. y Masuda, T. (2013). "Production of phenols from lignin via despolimerization and catalytic cracking" en *Fuel Processing*, nº 108, p. 69 – 75.



[36] Lora, J. (2008). “Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications” en *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, p. 225 – 241.

ANEXO I: Antecedentes

Anexo I-1. Características del biodiésel

UNE-EN 14214:2013 es la norma de la Unión Europea que describe los requisitos y los métodos de ensayo para que el biodiésel pueda ser comercial. La *Tabla 7* muestra los valores de las propiedades del biodiésel requeridas por dicha norma.

Tabla 7. Características del biodiésel en la norma europea [3].

Propiedad	Límite		Unidad	Método de prueba
	Min	Max		
Contenido de éster	96.5			en 14103
Punto de inflamación	101		°C	en ISO 2719 en ISO 3679
Contenido de metanol		0.20	% (m/m)	en 14110
Contenido de agua		500	mg/kg	en ISO 12937
Valor ácido		0.50	mg KOH / g	en 14104
Ceniza sulfatada		0.02	% (m/m)	ISO 3987
Corrosión lámina de cobre	No. 1			en ISO 2160
Residuo de carbono (10% residuo dist.)		0.30	% (m/m)	en ISO 10370
Contaminación total		24	mg/kg	en 12662
Densidad a 15°C	860	900	kg/m ³	en ISO 3675 en ISO 12185
Viscosidad cinemática	3.5	5.0	mm ² /s	en ISO 3104
Número de cetano	51			en ISO 5165
Estabilidad de oxidación, 110°C	6		horas	en 14112
Glicerina libre		0.020	% (m/m)	en 14105 en 14106
Glicerina total		0.240	% (m/m)	en 14105
Contenido de monoglicéridos		0.80	% (m/m)	en 14105
Contenido de diglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Contenido de triglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Índice de yodo		120	g yodo / 100 g	en 14111
Contenido de ácido linoléico		12	% (m/m)	en 14103
Contenido de fame con ≥ 4 enlaces dobles		1	% (m/m)	
Metales Grupo I (Na + K)		5	mg/g	en 14108 en 14109 en 14538
Metales Grupo II (Ca + Mg)		5	mg/g	en 14538
Azufre		10	mg/kg	en ISO 20846 en ISO 20884
Contenido de fósforo		4	mg/kg	en 14107



ANEXO II: Materiales y métodos

Anexo II-1. Obtención y tipos de lejías negras

A continuación, se describen los diferentes métodos para la obtención de la lejía negra en función de los procesos de producción empleado para la obtención de la pulpa de madera y, en consecuencia, de lignina (como subproducto obtenido), mencionados en el apartado 3.1.

El proceso de obtención de pasta al sulfito era el más utilizado hace 80 años. Este proceso consiste en digerir la madera a 140-170°C con una disolución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio. De esta forma se separa la lignina de los carbohidratos. Tras el proceso, alrededor del 4-8 % del azufre se incorpora a la molécula de lignina. Por eso, esta es soluble en agua en todo el rango de pH e insoluble en disolventes orgánicos. Asimismo, viene acompañado de diversos productos de la degradación (azúcares) y tiene un elevado peso molecular [36].

El proceso Kraft consiste en someter la materia prima (madera) a un calentamiento a 170°C durante 2 horas en presencia de sulfuro de sodio e hidróxido de sodio. La lejía negra obtenida contiene lignina y hemicelulosa. Para separar la lignina basta con bajar el pH de la lejía para que precipite. Esta lignina contiene entre un 1,5 y un 3 % de azufre. Además, tiene bajos niveles de contaminantes de azúcares y cenizas y un bajo peso molecular [36].

La desventaja de estos dos tipos de lignina es que contienen azufre. Por eso ha crecido el interés en otras fuentes de lignina tales como los procesos tipo soda u Organosolv.

El proceso Organosolv consiste en la separación de la celulosa, hemicelulosa y lignina mediante la utilización de disolventes orgánicos, normalmente alcoholes orgánicos de bajo peso molecular. El proceso se puede realizar en medio ácido o básico a una temperatura de 140-200°C. Debido a la novedad de este proceso, solo se realiza actualmente a escala de laboratorio [36].

Las principales ventajas del proceso tipo soda es que la lignina no contiene azufre, lo que proporciona ventajas en aplicaciones en las que la estabilidad térmica es importante y se evitan las emisiones sulfurosas indeseadas. Además, es un proceso fácil de realizar en el laboratorio, ya que no son necesarias condiciones extremas. La desventaja de este método es que no es capaz de extraer la lignina de las fibras madereras, sólo de vegetales estacionales, como la paja.

Anexo II-2. Procedimiento experimental

Anexo II-2.1. Producción del biodiésel

El procedimiento seguido en la preparación del biodiésel fue el siguiente:

En los reactores de vidrio utilizados se introdujeron 300 y 200 g (en el grande y el pequeño, respectivamente) de aceite de girasol. A continuación, se cerraron con las tapas esmeriladas y se introdujeron las varillas de agitación y las sondas de temperatura. En uno de los orificios superiores de la tapa se conectaron los condensadores. El equipo empleado para este experimento se encuentra descrito en el *Anexo II-3*.

Una vez montado el sistema, se encendió la manta calefactora y se fijó la consigna en 60°C. Cuando la temperatura alcanzó unos 45°C, se adicionó una mezcla compuesta por 110 g de metanol y 5 g de hidróxido de potasio, que actuó como catalizador. Se trabajó con un exceso de metanol (relación molar metanol:aceite 6:1) para favorecer el desplazamiento del equilibrio de la reacción de transesterificación hacia la formación de ésteres metílicos. Del mismo modo, para asegurar la conversión completa del aceite se seleccionó un tiempo de reacción de 3 horas.

Una vez transcurrido ese tiempo, se apagó la manta calefactora y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se vertió el producto obtenido en un embudo de decantación. Se observó una separación clara en dos fases. La fase pesada, recogida en la parte inferior, corresponde a la glicerina, mientras que el biodiésel, menos denso, permaneció en la parte superior, tal y como se muestra en la *Figura 20*.



Figura 20. Biodiésel y glicerina.



Para eliminar el exceso de metanol del biodiésel, se calentó a 45°C y 0,1 bar de presión absoluta en un rotavapor durante aproximadamente 45 minutos. Posteriormente, para eliminar los jabones, se lavó el biodiésel con agua caliente acidulada con unas gotas de ácido sulfúrico, manteniendo una relación másica agua-biodiésel 1:1. La mezcla se agitó y se dejó en un embudo de decantación para que se separasen las dos fases: la fase superior correspondía al biodiésel y la fase inferior estaba compuesta de agua y los jabones eliminados del biodiésel. Este proceso se repitió varias veces hasta que la parte acuosa quedó transparente (4-5 lavados).

El producto se llevó a un rotavapor durante unos 90 minutos a 60°C y 0,1 bares de presión. La norma UNE-EN 14214:2013 especifica que el contenido de agua en el biodiésel no debe superar las 500 ppm. El proceso se repitió tantas veces como fue necesario hasta que el contenido en agua del biodiésel estuvo por debajo del valor especificado en la norma.

Anexo II-2.2. Producción de lejías negras

Las lejías negras se han obtenido por digestión de paja de cereal (cebada) mediante el proceso a la soda. Para ello se ha utilizado la misma instalación que se usaba para la producción del biodiésel.

El procedimiento que se siguió para la obtención de las lejías negras es el que se detalla a continuación. En primer lugar, se introdujeron 80 g de paja en cada reactor, habiendo introducido la varilla de agitación previamente. Se comprobó el correcto giro de la varilla y se cerraron los reactores con sus correspondientes tapas esmeriladas. Se preparó una disolución de agua y NaOH, utilizando una cantidad de sosa equivalente al 9 % del peso de la paja, y una masa total de disolución de 15 veces la de la paja. Se introdujeron las disoluciones en ambos reactores y, una vez cerrados, se introdujo la sonda de temperatura y se conectó el condensador. Se comprobó que el cierre de los reactores era completamente hermético, se fijó el set-point de las mantas calefactoras en 98 °C y, una vez alcanzada dicha temperatura, se contabilizaron 3 horas de reacción. Transcurrido este tiempo, se apagaron las mantas calefactoras y se dejaron enfriar los reactores. Cuando los reactores se enfriaron, se recuperó la lejía negra filtrando la mezcla en un recipiente y prensando los restos sólidos de paja cocida para recuperar la mayor cantidad posible de líquido. La lejía negra es rica en lignina, mientras que el sólido se compone principalmente de celulosa y hemicelulosa [18]. Por último, el líquido obtenido se centrifugó a 4500 rpm durante 5 minutos para eliminar los restos de sólido no solubles en la lejía negra y se concentró eliminando parte del agua en un rotavapor.



Para producir una mayor cantidad de lejías negras, se utilizó también un digestor metálico de 5 L de capacidad, en el que se podían introducir hasta unos 300 g de paja junto a la disolución correspondiente de NaOH en agua (misma concentración y proporción que en los reactores de vidrio). En el digestor se controló la temperatura mediante calentamiento directo con llama, manteniendo una temperatura próxima a los 100 °C durante 3 horas, con agitación manual y adicionando agua de forma periódica para reponer las pérdidas por evaporación. Transcurrido el periodo de reacción establecido, la lejía negra se recuperó filtrando la mezcla y prensando la paja cocida, concentrándose posteriormente el líquido resultante hasta obtener un volumen de 1 L. Por último, el líquido concentrado se centrifugó para eliminar los sólidos insolubles que todavía pudiese contener.

Toda la lejía negra producida en ambas instalaciones se mezcló para tener una muestra homogénea para todos los experimentos. La concentración de lignina en la disolución final se determinó mediante secado en una estufa. Para ello, se introdujo una cantidad perfectamente conocida de lejía negra en un vaso y se dejó secar a 40 °C durante varias horas. Una vez seco, y por diferencia de pesada del vaso, se pudo conocer la concentración de lignina en la lejía negra, que resultó ser del 15,2 % en peso.

Anexo II-3. Equipo experimental

Anexo II-3.1. Equipo para la producción del biodiésel y de las lejías negras

La producción de biodiésel se llevó a cabo en un reactor discontinuo cerrado.

El sistema experimental (puede observarse en la *Figura 21*) consta de:

- Dos reactores de vidrio de 600 y 400 ml de capacidad, que trabajan a presión atmosférica.
- Agitadores Heidolph RZR 1, que permiten mantener la mezcla del reactor en continua agitación. La varilla de agitación se introduce en el reactor a través de uno de los orificios de su tapa de cierre.
- Mantas calefactoras P-Selecta “Fibroman-N” con sus respectivos termómetros de contacto electrónico Sensoterm II, para calentar y mantener la temperatura deseada en el reactor. La sonda para la medida de la temperatura se introduce en el reactor a través de otro de los orificios de su tapa de cierre.

- Condensadores de vidrio de tipo serpentín, refrigerados con agua mediante un baño criotermostato de circulación P-Selecta Frigiterm -10. El condensador se conecta a la tapa del reactor mediante una unión esmerilada. Permiten recuperar el metanol evaporado durante la reacción, ya que se trabaja a una temperatura cercana al punto de ebullición de este alcohol (65°C).



Figura 21. Sistema de reacción R1.

ANEXO III: Resultados

La *Tabla 8* muestra los valores obtenidos en las distintas fases de los experimentos: cantidades de líquido A y G obtenidas y usadas, cantidad acidificada, cantidad de fase orgánica obtenida, etc.

Tabla 8. Datos obtenidos de los experimentos realizados

Experimento	Temperatura (°C)	BLS (g)	Ácido fórmico (g)	Líquido A filtrado (g)	Líquido A usado (g)	A orgánico (g)	Líquido acidificado (g)	Líquido G obtenido (g)	Líquido G usado (g)	G orgánico (g)	Sólido filtrado (g)	Sólido filtrado (%)	Sólido disuelto (%)	Sólido recuperado (g)
BLS0001	300	13.9	0	355.2	231.6	1.2	56.5	64.9	52.7	0.5	1.2	8.5	69.4	0.4
BLS0002	250	13.9	0	240.4	50.3	0.3	53.8	63.2	48.2	0.4	0.8	6.0	69.9	0.3
BLS0004	275	13.9	0	340.7	59.2	0.3	108.4	63.2	50.5	0.4	1.3	9.1	36.5	0.1
BLS0005	325	13.9	0	255.3	57.4	0.4	114.7	135.5	50.2	0.5	1.3	9.2	64.0	0.2
BLS0006	250	13.9	14	316.1	50.0	0.6	100.6	134.6	52.4	0.4	1.9	14.0	76.1	0.2
BLS0007	325	13.9	14	274.7	50.4	0.4	116.2	138.6	58.0	0.4	0.3	2.5	47.5	0.5
BLS0008	300	13.9	14	301.9	70.1	0.7	130.7	151.4	69.6	0.5	1.6	11.6	68.9	0.2
BLS0009	275	13.9	14	273.2	51.5	0.5	133.7	156.1	51.3	0.4	1.7	12.4	66.8	0.3
BLS0010	350	14.0	14	229.9	66.0	0.3	118.0	157.3	51.0	0.3	0.7	4.8	52.5	0.1
BLS0011	350	14.0	0	285.3	71.7	0.3	113.5	152.3	72.2	0.4	1.5	10.9	54.5	0.1
BLS0012	325	14.0	20.2 bar CO2	269.5	73.6	0.4	130.4	153.1	67.1	0.6	1.5	11.1	63.6	0.2
BLS0013	325	13.9	24.2 bar H2	319.0	76.2	0.3	126.9	149.8	67.8	0.6	1.3	9.2	64.4	0.2
BLS0014	325	13.9	28	321.2	61.1	0.7	128.9	156.5	71.1	0.5	0.7	5.0	71.8	0.4



A continuación, se detallan las fórmulas para la obtención de los distintos valores encontrados en la tabla anterior:

$$\text{Sólido filtrado (\%)} = \frac{\text{peso sólido filtrado (g)}}{\text{peso BLS alimentado (g)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\text{Sólido disuelto (\%)} = \frac{\text{sólido disuelto (g)}}{\text{peso BLS alimentado (g)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde la cantidad de sólido disuelto se obtiene con las siguientes ecuaciones:

$$\text{Sólido disuelto (g)} = \frac{\% \text{ sólido obtenido en acidificación}}{100} \times \text{peso líquido filtrado (g)} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$\text{Sólido obtenido en acidificación (\%)} = \frac{\text{peso vial seco (g)} - \text{peso vial limpio (g)}}{\text{peso vial con líquido (g)} - \text{peso vial limpio (g)}} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$