



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS AGRÓNOMOS Y DE MONTES

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA RURAL

TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO Y ENSAYO DE NUEVOS
BIOCOMBUSTIBLES PARA MOTORES DIESEL
PROCEDENTES DE DIVERSAS SEMILLAS
OLEAGINOSAS Y DE GRASAS VEGETALES
USADAS**



María del Pilar Dorado Pérez

CÓRDOBA, 2001

Evaristo A. Ballesteros Tribaldo y Fco. Jesús López Giménez, Directores de la Tesis Doctoral **DESARROLLO Y ENSAYO DE NUEVOS BIOCOMBUSTIBLES PARA MOTORES DIESEL PROCEDENTES DE DIVERSAS SEMILLAS OLEAGINOSAS Y DE GRASAS VEGETALES USADAS**

AUTORIZAN

a su autora, la doctoranda María del Pilar Dorado Pérez, a la presentación de la misma para la obtención del **Grado de Doctor**.

Fdo.: Evaristo A. Ballesteros Tribaldo
Profesor Titular de Universidad
Dpto. Química Física y Analítica
E.U.P. de Linares
Universidad de Jaén

Fdo.: Fco. Jesús López Giménez
Catedrático de Universidad
Dpto. de Ingeniería Rural
E.T.S.I.A.M.
Universidad de Córdoba

Fdo.: María del Pilar Dorado Pérez
Doctoranda

Córdoba a 16 de abril de 2001

A vosotros papás,
por haber llevado hasta sus últimas consecuencias
ese deseo tan imperioso de tener una niña

A mis nenes Gabriel, Manolo y Miguel A.,
porque no se puede tener mejores hermanos

A mis renacuajos Guillermo y Leticia,
por haber compartido conmigo la aventura
de vuestros primeros juegos y risas;
y a ti, que aún estás por nacer
como quiera que te llames

A los que ya no estáis,
pero que empezásteis a trabajar en esta Tesis
cuando os enamorásteis y tuvisteis dos preciosos niños,
que también se enamoraron a su vez
y tuvieron ese deseo imperioso de tener una niña,
tantos y tantos años atrás

AGRADECIMIENTOS

Un arduo trabajo se esconde tras estas líneas, entretejido con momentos de impotencia y con otros que sintonizaron una bonita melodía. Absurdo sería atribuirme en exclusiva la autoría de esta Tesis, que sin el respaldo de una serie de profesionales y el calor de muchos otros, en igual orden de importancia, nunca habría visto la luz.

Muchas gracias, Evaristo y Jesús. No sólo me habéis brindado el privilegio de disfrutar de vuestra tutela y vastos conocimientos, de iniciarme en el apasionante mundo de la investigación, de abrirme las puertas de todo un universo por explorar. Además, me habéis premiado con vuestra amistad, que vale más que cien sacos de oro.

Muchas gracias a vosotros, papá, mamá, Miguel, Manolo, Pilar, Victoria, Guillermo y Leticia. Con el apoyo y desvelos de unos, el juego y las risas de otros, y el amor de todos habéis contribuido a hacerme el trabajo más llevadero. Pero especialmente a ti, Gabriel. ¡Lo conseguimos! ¿Qué puedo decirte que no sepas ya? ¿Que la enésima generación sigue en deuda? ¿Que sin la Montaña de la Basura ni Tibu no lo habría logrado? Lo reitero, nunca podré compensarte lo que has hecho por mí, ni agradecértelo suficiente. 'Él con circulito'.

Un reconocimiento especial merece la inestimable ayuda proporcionada por REPSOL-YPF, así como por la Delegación Provincial de la Seguridad Social, en Córdoba, sin los cuales, la presente Tesis Doctoral se habría visto seriamente limitada.

Mil gracias a todos los organismos y personalidades que han colaborado en la consecución de esta Tesis Doctoral. Al Departamento AgrarTechnik de la Universidad de Kassel, Alemania, al Dr. Kimber del Reino Unido, al CIFA de Córdoba, con mención especial a Víctor Ortiz, su director, y a mis insustituibles Pepe, Juanma y Juan Carlos, a KOIPESOL, a la E.U.P. de Linares y todo su personal, especialmente a Mariano y a María Luisa, al Departamento de Ingeniería Rural de la ETSIAM de Córdoba, por todo su apoyo y finalmente al INTA de Madrid, especialmente a Miguel A. Robledo, Isidro Fraile y Roberto Suárez. Y a ti, Sebas, porque el último verano a 46 °C a la sombra y sin aire acondicionado, sin ti habría sido un infierno.

A Paco Luis, mi maestro de vida. Mi porteador de citas mágicas. Mi amigo.

Martin, für Dich. Für Alles. Trotz der gebrochenen Flügel und der unerfüllten Träume. Für Dich, trotz alledem.

Gracias a todos mis amigos, a los que os debo vuestro apoyo en los momentos difíciles, vuestro entusiasmo y el privilegio de una amistad única. Mis queridas e insustituibles Mari Luz y Lola, mi cuentacuentos multicolor, Manena, Ay, San Rafael, San Rafael... gracias, porque todos habéis contribuido en gran medida con vuestra ayuda, presencia y animosidad. Perdonad que no os ponga a todos, pero os aseguro que no falta ninguno en mi corazón.

RESUMEN

Diversos cambios socioeconómicos, medioambientales y políticos han auspiciado un creciente interés hacia el desarrollo de nuevas formas de energía, alternativas y renovables, entre las que los biocombustibles para motores Diesel son pieza vertebral. Un mercado de libre competencia requiere el cese paulatino de las Políticas Agrarias proteccionistas y la reducción de los excedentes agroalimentarios que las propician. Por ello, la Política Agrícola Comunitaria, en la UE, exige el barbecho obligatorio de un porcentaje de las tierras de cultivo, salvo que se destine a fines no alimentarios. El aprovechamiento de estos terrenos para producir biodiesel se erige como una medida medioambiental, que evita los riesgos de erosión que sufren los suelos desnudos, a la par que socioeconómica, ya que contribuye a incrementar la renta de los agricultores y a generar empleo en zonas rurales marginales. Por otro lado, los vertidos contaminantes a los acuíferos, entre los que se encuentran los aceites usados en las cocinas, destruyen irreversiblemente las reservas de agua. Puesto que se trata de residuos tóxicos de difícil eliminación, su conversión en biodiesel se antoja notablemente atractiva. En este sentido, en la presente Tesis Doctoral se definen los parámetros óptimos que permiten la conversión en ésteres metílicos, mediante transesterificación básica, con KOH y metanol, del aceite procedente de semillas oleaginosas de *Brassica carinata* y del aceite de desecho, procedente de procesos de fritura. Se observa que las variables que influyen en la optimización del proceso dependen de la materia prima utilizada, en concreto, del contenido de ácidos grasos. Por ello, resulta imposible efectuar una alcoholisis básica con aceite procedente de *Brassica carinata* con alto contenido de ácido erúxico, mientras que si la presencia de este ácido se anula, la reacción se produce sin dificultades. La optimización de los parámetros implicados en la elaboración del biodiesel requiere 1'26% (del peso de aceite) de KOH, 12% (del peso de aceite) de metanol, una temperatura entre 10 y 50 °C y agitar durante 1 h, en caso de utilizarse aceites de desecho. Si se pretende obtener el máximo rendimiento a partir de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúxico, se precisan 1'48% de KOH y 16% de metanol. La reacción se efectúa entre 20 y 45 °C, durante 30 min. Los ésteres resultantes precisan purificación adicional, para lo que se han de lavar con agua destilada. Las propiedades como combustible son adecuadas, en general. Los ensayos en motores Diesel, efectuados con el biodiesel procedente de aceite usado, proporcionan resultados satisfactorios, constatándose una leve disminución, del 7% de la potencia al freno, así como un aumento del consumo específico de combustible, de hasta el 26% en el caso más desfavorable. La viabilidad económica queda sobradamente avalada por el precio de los biocombustibles desarrollados, así como por el coste energético que conllevan. Por ello, se recomienda la utilización de ambas alternativas como sustitutas factibles de los combustibles de origen fósil que actualmente alimentan a los motores Diesel.

Palabras clave: Biodiesel, ésteres metílicos de aceites, *Brassica carinata*, aceite de desecho, energía alternativa, reciclado, transesterificación

ABSTRACT

Increased environmental concerns, market policies and several socioeconomic aspects are driving industry to come up with viable alternative fuels from renewable resources that are environmentally more acceptable. On the other hand, to reduce the food surplus, the EU Agricultural Policy obliges to leave a percentage of the land as set-aside, where can be grown, as an exception, only vegetables for non-food purposes. In this way, it can lead to increase the farmer incomes as well as creating new employment. Currently, fossil fuels are used in Diesel engines and are essential in industrialized places. In addition, petroleum-based Diesel increases environmental pollution. To solve this problem, transesterified vegetable oil, grown in set-aside lands can be considered a renewable energy resource. On the other hand, vegetable oil used for deep frying processes becomes a contaminating waste product after use. It represents a problem for disposal and for waste water systems. Among the possibilities for the recycling of used vegetable oil, the conversion into biofuel is very interesting and promising. In this sense, this work describes the optimization of the parameters involved in the transesterification process. Results revealed that Free Fatty Acid content is a notorious parameter to determine the viability of the vegetable oil transesterification process. The higher acidity of the oil, the smaller reaction efficiency. For this reason, it was not possible to carry out a basic transesterification using *Brassica carinata* oil with high erucic acid content. The waste vegetable oil transesterification process was carried out using 1.26% KOH and 12% methanol, in the range of 10 – 50 °C, after one hour stirring. The *Brassica carinata* transesterification process needed 1.48% KOH and 16% methanol, in the range of 20 – 45 °C, after 30 min stirring. A further purification step using distilled water was needed. Several fuel parameters were analyzed, concluding that methyl esters from used and non-used vegetable oils have adequate values compared to Diesel fuel. To determine the feasibility of the waste vegetable methyl esters, short-term tests in a Diesel engine were carried out. Performance tests revealed an approximately 7% power loss and specific fuel consumption increase up to 26.33%. Several economic feasibility tests were also carried out, revealing a positive energy/price ratio. It can be concluded from this field trial study that both biofuels could substitute the current Diesel fuels from fossil origin.

Keywords: Biofuel, biodiesel, methyl esters, Diesel, *Brassica carinata*, used frying oil, waste oil, renewable energy, recycling, transesterification

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	i
RESUMEN/ABSTRACT.....	iii
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN.....	7
3. ANTECEDENTES.....	11
3.1. La biomasa como fuente energética.....	13
3.1.1. Idoneidad de los cultivos energéticos para producir biocombustibles.....	14
3.1.2. Estructura molecular de los aceites vegetales.....	18
3.1.3. Propiedades físico-químicas y como combustible de los aceites vegetales.....	20
3.1.4. Disponibilidad mundial de los aceites vegetales.....	28
3.2. El aporte ambiental de la biomasa a los motores Diesel.....	29
3.3. Procesos físico-químicos durante la combustión.....	31
3.4. Utilización de los aceites vegetales como biocombustibles.....	32
3.4.1. Modificaciones de los motores de combustión interna.....	33
3.4.2. Aceites vegetales crudos y sus mezclas con gasoil como combustible.....	34
3.4.3. Microemulsión.....	37
3.4.4. Fumigación con propano.....	37
3.4.5. Pirólisis.....	38
3.4.6. Transesterificación.....	39
3.5. Transesterificación de los aceites para su uso como biocombustibles.....	39
3.5.1. Tratamientos previos a la transformación del aceite en biocombustible.....	43
3.5.1.1. Extracción del aceite de la semilla oleaginosa.....	43
3.5.1.2. Almacenamiento del combustible.....	43
3.5.1.3. Filtrado, refinado, descerado, desodorización, winterización, desgomado.....	44
3.5.1.4. Factores que afectan a la transformación de los aceites en biocombustibles.....	48
3.5.1.4.1. Efecto de los ácidos grasos libres.....	48
3.5.1.4.2. Efecto del agua.....	49
3.5.1.4.3. Índice de peróxidos.....	50
3.5.2. Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales sin usar.....	51
3.5.2.1. Selección del catalizador y efecto de su concentración.....	51
3.5.2.2. Selección del alcohol y efecto de su concentración.....	52

3.5.2.3. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción.....	55
3.5.2.4. Transesterificación. Purificación del biodiesel.....	56
3.5.2.5. Rendimiento y emisiones contaminantes del motor.....	61
3.5.3. Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales usados.....	67
3.5.3.1. Cambios químicos en la estructura de los aceites usados.....	68
3.5.3.2. Selección del catalizador.....	71
3.5.3.3. Selección del alcohol.....	71
3.5.3.4. Transesterificación. Purificación del biodiesel.....	72
3.5.3.5. Rendimiento y emisiones contaminantes del motor.....	75
3.6. Ventajas e inconvenientes del uso del biodiesel.....	76
3.6.1. Ventajas del biodiesel.....	76
3.6.2. Inconvenientes del biodiesel.....	78
3.6.2.1. Problemas derivados del uso del biodiesel en motores.....	80
3.6.2.1.1. Pulverización pobre.....	80
3.6.2.1.2. Arranque y comportamiento en frío.....	80
3.6.2.1.3. Retraso en la ignición.....	82
3.6.2.1.4. Compatibilidad del biodiesel con los materiales.....	82
3.7. Patentes para elaborar biodiesel mediante transesterificación.....	84
3.8. Controles y parámetros que definen la calidad del biodiesel.....	84
3.9. Situación actual de los biocombustibles.....	88
3.9.1. Experiencias a nivel mundial.....	88
3.9.2. Elaboración de una normativa para el biodiesel.....	90
3.9.3. Acciones gubernamentales versus la potenciación del biodiesel.....	94
3.9.3.1. Tratamiento fiscal.....	95
3.10. Aspecto económico. Comercialización de los biocombustibles y subproductos.....	97
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	103
4.1. Materia prima.....	105
4.2. Propiedades físicas y químicas de los aceites.....	106
4.2.1. Acidez libre.....	106
4.2.2. Índice de peróxidos.....	107
4.2.3. Análisis de estabilidad.....	108
4.2.4. Compuestos polares.....	108
4.2.5. Determinación de ácidos grasos en aceites vegetales por cromatografía de gases.....	109
4.2.6. Densidad.....	111
4.2.7. Viscosidad cinemática.....	112
4.2.8. Humedad y materias volátiles. Método de la estufa de aire.....	113
4.3. Tratamientos previos a la transformación de la materia prima.....	114
4.4. Reacción de transesterificación.....	114
4.4.1. Reactor.....	114
4.4.2. Reactivos utilizados en la reacción: catalizador y alcohol.....	115
4.4.3. Desarrollo de la reacción.....	115

4.4.4. Optimización de los parámetros de la reacción de transesterificación.....	116
4.5. Purificación de los ésteres metílicos. Lavado y secado.....	118
4.6. Propiedades de los ésteres utilizados como biocombustibles.....	118
4.6.1. Volatilidad.....	119
4.6.2. Poder calorífico.....	120
4.6.3. Número de cetano. Índice Diesel.....	121
4.6.4. Punto de obturación del filtro en frío (POFF).....	121
4.6.5. Punto de niebla.....	122
4.6.6. Punto de vertido.....	122
4.6.7. Residuo carbonoso Conradson.....	122
4.6.8. Punto de inflamación o de ignición.....	122
4.6.9. Agua y sedimentos.....	123
4.6.10. Corrosión al cobre.....	123
4.6.11. Índice de yodo.....	123
4.7. Propiedades de los subproductos de la reacción.....	124
4.8. Preparación, a gran escala, del biocombustible para alimentar el motor.....	124
4.8.1. Instrumentación.....	124
4.8.2. Preparación de las muestras.....	125
4.8.3. Obtención del biocombustible.....	125
4.9. Ensayo en motores endotérmicos de encendido por compresión.....	126
4.9.1. Instrumentación.....	126
4.9.1.1. Motor de encendido por compresión.....	126
4.9.1.1.1. Esquemas del circuito de alimentación del motor.....	127
4.9.1.1.2. Instalación.....	128
4.9.1.1.3. Refrigeración.....	129
4.9.1.2. Freno.....	129
4.9.1.2.1. Tabla de potencia del freno.....	134
4.9.1.2.2. Errores de medida.....	135
4.9.1.3. Medidor de consumo de combustible.....	135
4.9.1.3.1. Principio de operación.....	136
4.9.1.3.2. Características técnicas.....	137
4.9.1.3.3. Consumo específico.....	137
4.9.1.4. Instalación del instrumental.....	138
4.9.2. Desarrollo de los ensayos realizados con el equipo.....	139
4.9.3. Ensayos realizados con el equipo instrumental.....	140
4.9.3.1. Ensayo al freno del motor. Obtención de las curvas características.....	140
4.9.3.1.1. Potencia al freno.....	142
4.9.3.1.2. Consumo horario y específico de combustible.....	144
4.9.3.1.3. Relación entre la energía obtenida y la suministrada.....	145
4.10. Estudio estadístico.....	146

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	147
5.1. Propiedades físicas y químicas de los aceites.....	149
5.1.1. Composición de ácidos grasos libres.....	149
5.1.2. Acidez libre.....	155
5.1.3. Índice de peróxidos.....	156
5.1.4. Análisis de estabilidad.....	157
5.1.5. Compuestos polares.....	158
5.1.6. Densidad.....	158
5.1.7. Viscosidad cinemática.....	159
5.1.8. Contenido de agua.....	160
5.2. Reacción de transesterificación. Optimación de los parámetros.....	161
5.2.1. Catalizador.....	162
5.2.1.1. Selección del catalizador.....	162
5.2.1.2. Optimación de la cantidad de catalizador.....	162
5.2.1.2.1. Aceites usados.....	162
5.2.1.2.2. Aceites de <i>Brassica carinata</i>	164
5.2.2. Alcohol.....	165
5.2.2.1. Selección del alcohol.....	165
5.2.2.2. Optimación de la cantidad de alcohol.....	166
5.2.2.2.1. Aceites usados.....	166
5.2.2.2.2. Aceites de <i>Brassica carinata</i>	168
5.2.3. Temperatura de reacción.....	169
5.2.3.1. Aceites usados.....	169
5.2.3.2. Aceites de <i>Brassica carinata</i>	170
5.2.4. Tiempo de reacción.....	171
5.2.4.1. Aceites usados.....	172
5.2.4.2. Aceites de <i>Brassica carinata</i>	173
5.2.5. Tiempo de decantación de las dos fases.....	173
5.2.6. Purificación de los ésteres metílicos.....	174
5.2.6.1. Aceites usados.....	174
5.2.6.2. Aceites de <i>Brassica carinata</i>	176
5.2.7. Comentarios finales sobre el desarrollo de las reacciones de transesterificación.....	177
5.3. Propiedades de los ésteres metílicos obtenidos.....	181
5.3.1. Composición de ácidos grasos libres.....	183
5.3.2. Acidez libre.....	185
5.3.3. Densidad.....	185
5.3.4. Viscosidad cinemática.....	186
5.3.5. Contenido de agua.....	187
5.3.6. Volatilidad.....	188
5.3.7. Poder calorífico superior e inferior.....	190
5.3.8. Índice de cetano e índice Diesel.....	190
5.3.9. Punto de obturación del filtro en frío (POFF).....	191

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general del proceso de conversión.....	5
Figura 2. Estructura molecular de un glicérido.....	18
Figura 3. Obtención de un triglicérido.....	19
Figura 4. Estructura molecular de los mono y diglicéridos.....	20
Figura 5. Hidrólisis de los ácidos grasos.....	20
Figura 6. Transesterificación de una grasa.....	40
Figura 7. Hidrogenación parcial.....	48
Figura 8. Previsiones de biocarburantes en España para el 2010.....	96
Figura 9. Valor de la constante C del viscosímetro Canon–Fenske Routine, modelo 4882, tamaño 200, en función de la temperatura.....	113
Figura 10. Esquema general del proceso de transesterificación.....	116
Figura 11. Secuencia e intervalo ensayado en la optimación de las variables de la reacción.....	117
Figura 12. Curva de destilación de varios hidrocarburos. Porcentaje vaporizado en función de la temperatura.....	119
Figura 13. Reactor.....	125
Figura 14. Filtrado mediante bomba de vacío.....	125
Figura 15. Motor Perkins modelo AD 3–152.....	126
Figura 16. Esquema del circuito de alimentación del motor.....	128
Figura 17. Motor y bancada.....	129
Figura 18. Elementos constituyentes del freno dinamométrico.....	130
Figura 19. Reductor que permite acoplar el eje del motor con el freno dinamométrico.....	131
Figura 20. Trailer con frenos inerciales.....	132
Figura 21. Capota del freno.....	132
Figura 22. Medidor de consumo de combustible.....	135
Figura 23. Esquema de funcionamiento del medidor de consumo.....	136
Figura 24. Banco de pruebas.....	138
Figura 25. Cromatograma del aceite de <i>Brassica carinata</i> sin ácido erúxico.....	150
Figura 26. Cromatograma del aceite de <i>Brassica carinata</i> con alto contenido de ácido erúxico.....	151
Figura 27. Cromatograma del aceite usado en las cocinas (año 1999).....	151
Figura 28. Cromatograma del aceite usado en las cocinas (año 1998).....	152
Figura 29. Cromatograma del aceite de oliva sin usar.....	152
Figura 30. Cromatograma del aceite de girasol sin usar.....	153
Figura 31. Relación entre el índice de peróxidos, el contenido de ácidos grasos insaturados y la viscosidad (a 20 °C y 40 °C) de los aceites ensayados.....	160
Figura 32. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de KOH utilizada en la transesterificación de los aceites de desecho (en % del peso del aceite).....	163
Figura 33. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de KOH utilizada en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico (en % del peso del aceite).....	164

Figura 34. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de metanol utilizada en la transesterificación de los aceites de desecho (en % del peso del aceite).....	167
Figura 35. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de metanol utilizada en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico (en % del peso del aceite).....	168
Figura 36. Relación entre el rendimiento y la temperatura de reacción utilizada (°C) en la transesterificación de los aceites usados.....	170
Figura 37. Relación entre el rendimiento y la temperatura de reacción utilizada (°C) en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico.....	171
Figura 38. Relación entre el rendimiento y la duración de la reacción (min) en la transesterificación de los aceites usados.....	172
Figura 39. Relación entre el rendimiento y la duración de la reacción (min) en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico.....	173
Figura 40. Relación entre el pH de la fase acuosa y el volumen de lavado (en % del peso de la masa de éster) de agua destilada, empleada en la purificación de los ésteres metílicos procedentes de los aceites usados.....	175
Figura 41. Relación entre el pH de la fase acuosa y el volumen de lavado (en % del peso de la masa de éster) de agua destilada, empleada en la purificación de los ésteres metílicos procedentes de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico.....	176
Figura 42. Muestras de aceite utilizadas.....	178
Figura 43. Comparación del aceite desechado en las cocinas con el aceite de oliva sin usar.....	179
Figura 44. Comparación del aceite de colza con alto y bajo contenido en ácido erúxico (cero erúxico).....	179
Figura 45. Productos de la reacción de transesterificación de los aceites usados y de los de colza etíope sin ácido erúxico (de izquierda a derecha).....	180
Figura 46. Cromatograma del biocombustible de aceite usado.....	183
Figura 47. Cromatograma del biocombustible de <i>Brassica carinata</i> sin ácido erúxico.....	184
Figura 48. Densidad (kg/m ³) de los ésteres metílicos del aceite usado y de colza etíope, sin ácido erúxico, en función de la temperatura, en °C.....	186
Figura 49. Curvas de destilación del gasoil y de los biocombustibles procedentes de aceite usado y de aceite de colza etíope, sin ácido erúxico.....	189
Figura 50. Saponificación del aceite en el reactor tras lavar los ésteres con agua destilada.....	197
Figura 51. Productos de la reacción. La glicerina se almacena en los bidones transparentes (izquierda); los ésteres metílicos en los bidones de acero (derecha).....	198
Figura 52. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	202
Figura 53. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	202
Figura 54. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	203
Figura 55. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	203

Figura 56. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de potencia de los ensayos al freno.....	206
Figura 57. Par motor suministrado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	207
Figura 58. Par motor suministrado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	207
Figura 59. Par motor suministrado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	208
Figura 60. Par motor suministrado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	208
Figura 61. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de par motor de los ensayos al freno.....	210
Figura 62. Consumo horario demandado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	211
Figura 63. Consumo horario demandado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	212
Figura 64. Consumo horario demandado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	212
Figura 65. Consumo horario demandado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	213
Figura 66. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de consumo horario de los ensayos al freno.....	215
Figura 67. Consumo específico del motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	216
Figura 68. Consumo específico del motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	216
Figura 69. Consumo específico del motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	217
Figura 70. Consumo específico del motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	217
Figura 71. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de consumo específico de los ensayos al freno.....	220
Figura 72. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	221
Figura 73. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas.....	221
Figura 74. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	222
Figura 75. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas.....	222
Figura 76. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de Eobt/Esum de los ensayos al freno.....	224

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas representativas de algunos aceites vegetales.....	27
Tabla 2. Producción mundial (10 ⁶ t) de aceite vegetal (FAO, 1999).....	28
Tabla 3. Experiencias realizadas en motores de combustión interna con aceites vegetales puros (sin mezclar).....	35
Tabla 4. Experiencias realizadas en motores de combustión interna con aceites vegetales mezclados con gasoil o alcoholes.....	36
Tabla 5. Características físico-químicas de los aceites vegetales más usados como combustibles y sus ésteres metílicos, en comparación con las del gasoil.....	42
Tabla 6. Tratamientos previos a la transesterificación de los aceites vegetales.....	45
Tabla 7. Selección del tipo y cantidad de catalizador para aceites nuevos.....	53
Tabla 8. Selección del tipo y cantidad de alcohol para aceites nuevos.....	54
Tabla 9. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la alcoholólisis de aceites nuevos.....	55
Tabla 10. Desarrollo de la reacción de transesterificación y etapas de purificación de los productos, a partir de aceite limpio.....	57
Tabla 11. Rendimiento y emisiones del motor alimentado con biodiesel de aceites nuevos.....	64
Tabla 12. Cambios que sufren los aceites vegetales durante su calentamiento.....	69
Tabla 13. Indicadores de los cambios sufridos por los aceites vegetales durante su calentamiento.....	70
Tabla 14. Desarrollo de la reacción de transesterificación y etapas de purificación de los productos, a partir de aceite usado.....	73
Tabla 15. Rendimiento y emisiones del motor alimentado con biodiesel de aceites usados.....	75
Tabla 16. Varias patentes para transesterificar ácidos grasos.....	86
Tabla 17. Parámetros que definen la calidad del biodiesel.....	87
Tabla 18. prEN xxx 2000 para 100% FAME.....	93
Tabla 19. Valores adoptados por cada uno de los parámetros en la optimación de la concentración de catalizador.....	117
Tabla 20. Inclinaciones de funcionamiento.....	129
Tabla 21. Potencia máxima en función de las revoluciones de la toma de fuerza.....	134
Tabla 22. Composición en ácidos grasos de los aceites (interpretación de los cromatogramas).....	154
Tabla 23. Tipos de enlaces presentes en los ácidos grasos de los aceites.....	155
Tabla 24. Grado de acidez de los aceites.....	155
Tabla 25. Índice de peróxidos de los aceites.....	156
Tabla 26. Densidad a 15 °C de los aceites ensayados (usados años 1998 y 1999, colza de alto y bajo contenido en ácido erúico), así como del aceite de oliva sin usar (año 2000), acidez 0'9°.....	158
Tabla 27. Viscosidad cinemática de las muestras de aceite ensayadas.....	159
Tabla 28. Contenido de agua (%) en los aceites.....	160
Tabla 29. Parámetros óptimos para la elaboración de biocombustibles procedentes de aceites de desecho y de colza etíope sin ácido erúico mediante transesterificación.....	181

Tabla 30. Comparación de las propiedades de los biocombustibles procedentes de aceite usado y de colza etíope, sin ácido erúxico, con la propuesta de normativa prEn xxx 2000 para 100% FAME (CEN, 2000) y con la Normativa Europea para gasóleos EN-590 y modificaciones posteriores (CEN, 1993; BOE, 1999).....	182
Tabla 31. Composición en ácidos grasos de los biocombustibles.....	184
Tabla 32. Densidad, viscosidad cinemática y poder calorífico superior e inferior de la glicerina, generada durante la transesterificación del aceite usado y del de colza etíope, sin ácido erúxico.....	196
Tabla 33. Plan de funcionamiento diario del motor Perkins.....	200
Tabla 34. Área encerrada por las curvas de potencia al freno a alimentación máxima y su comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas.....	204
Tabla 35. Análisis estadístico aplicado a los resultados de potencia obtenidos.....	206
Tabla 36. Análisis estadístico aplicado a los resultados de par motor obtenidos.....	210
Tabla 37. Área encerrada por las curvas de consumo horario a alimentación máxima respecto a la velocidad angular de giro del motor. Comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas.....	213
Tabla 38. Análisis estadístico aplicado a los resultados de consumo horario obtenidos.....	214
Tabla 39. Volumen encerrado por las curvas de consumo específico y su comparación con el ensayo con gasoil a las 50 horas.....	219
Tabla 40. Análisis estadístico aplicado a los resultados de consumo específico obtenidos.....	220
Tabla 41. Área encerrada por las curvas de Eobt/Esum a alimentación máxima respecto a la velocidad angular de giro del motor. Comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas.....	223
Tabla 42. Análisis estadístico aplicado a los resultados de Eobt/Esum obtenidos.....	224
Tabla 43. Costes en ptas./kg asociados a la producción y posterior comercialización de los biocombustibles desarrollados (16/2/01).....	226
Tabla 44. Costes en ptas./kg de la energía suministrada por el gasoil y los biocombustibles desarrollados (16/2/01).....	227

1. INTRODUCCIÓN

Perhaps already you button your shirt and comb your hair with milk from your own cows. Some of these days – not yet, but in time – you may run your tractor and automobile with your own grain and potatoes, paint your buildings with your own soybeans, read magazines and newspapers printed on your own cornstalks and straw and listen through radio horns and telephone receivers made out of your own corncobs and oat hulls

Wheeler McMillen, periodista
Farm and Fireside magazine, 1927.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando a principios del siglo XX Rudolf Diesel, inventor del motor que lleva su nombre, propuso el uso de aceite vegetal como combustible no podía imaginar los problemas energéticos, medioambientales y políticos que, a finales de siglo, convertirían su propuesta en una opción nada desdeñable.

Desde entonces la industria ha crecido notoriamente y con ella nuestras necesidades energéticas, que se traducen en una manifiesta dependencia hacia los combustibles de origen fósil, nuestra forma más valiosa de energía. Por desgracia, como ocurre en cualquier transacción económica, su disfrute nos exige un alto coste no sólo económico sino energético y ambiental.

Efectivamente, no podemos ignorar que el calentamiento terráqueo o la lluvia ácida, entre otras secuelas, son causados principalmente por las emisiones contaminantes producidas en las combustiones de la actividad industrial y en automoción. La preservación del medio ambiente ha dejado de sernos indiferente en tanto en cuanto hemos comprobado que su buena salud podría tener un fin, en cuyo caso el nuestro estaría próximo.

Por otro lado, la dependencia de los productos derivados del petróleo hace que los gobiernos de los países productores sean muy sensibles a las fluctuaciones de los precios y suministros de los países productores, agravado todo ello por la marcada inestabilidad política de muchos de estos. Todo ello sin olvidar que las reservas petrolíferas no son eternas. Periódicamente surgen voces alarmistas que predicen su fin para dentro de 20, 50 ó 100 años. Varios de estos plazos han vencido y seguimos explotando los yacimientos, pero nadie es ajeno a su futuro e ineludible agotamiento.

Como colofón, convenios como los del GATT, **Acuerdo General sobre Aranceles y Tarifas**, nos recuerdan que no estamos solos y que es preciso respetar los **convenios internacionales**, de modo que sea posible la convivencia en armonía. La libre competencia está reñida con el proteccionismo que muchos gobiernos, entre ellos los pertenecientes a la UE, han venido proporcionando a sus agricultores. Es preciso reducir los excedentes agrícolas y dejar de incentivar la sobreproducción, otrora necesaria, tras la Segunda Guerra Mundial, pero sin fundamento en nuestros días. Una de las medidas propuestas a través de la **Política Agrícola Común** de la UE, la PAC, ha sido la de dejar sin cultivar un porcentaje de las tierras arables, a cambio de lo cual los agricultores reciben unas subvenciones. Pero los terrenos sin cultivar se encuentran más expuestos a sufrir los devastadores efectos de la erosión, al carecer de la protección que les brindaría la implantación de un cultivo, y el suelo podría acabar perdiéndose, como consecuencia de las inclemencias del tiempo. Sin embargo, la PAC contempla la posibilidad de aprovechar las tierras de retirada para producir cultivos no alimentarios, entre los que se incluyen los energéticos, sin renunciar por ello al derecho de percepción de las subvenciones. Estos cultivos energéticos

incluyen a las plantas oleaginosas, cuyo aceite permite, con ciertas restricciones, la sustitución de cierta cantidad de productos petrolíferos utilizados como combustibles de motores Diesel. Todo ello, por supuesto, respetando los límites de producción de oleaginosas, con fines energéticos, contemplados en los **Acuerdos de Blair House**.

En zonas como Andalucía, considerada como una de las regiones más deprimidas de la UE, interesaría implantar cultivos energéticos en las tierras de retirada, a ser posible autóctonos, a fin de obtener la máxima producción posible gracias a su perfecta adaptación a las condiciones agronómicas y climáticas de la zona. Otro factor clave consistiría en la **selección de cultivos que requieran pocas labores** durante su desarrollo, como es el caso de la especie vegetal *Brassica carinata* o colza etíope, permitiendo que los agricultores, que constituyen un sector marginal, puedan obtener la máxima rentabilidad posible.

También hay que destacar la generación de empleo asociada a la producción y uso de estos biocombustibles, desde la mano de obra necesaria para cultivar y atender unos campos que, de otro modo, habrían quedado en barbecho, hasta la que participaría, con mayor o menor grado de especialización, en cada uno de los procesos que alumbrarían el nacimiento de estos nuevos combustibles (transporte de la materia prima, extracción del aceite de las semillas, conversión en biocombustible, comercialización, etc.).

Por otro lado, muchos países, entre ellos España, son grandes consumidores de aceite, usado como ingrediente en las cocinas para la fritura de ciertos alimentos. Una vez que éste es desechado, tras su uso repetitivo, generalmente es arrojado por los desagües, contaminando los acuíferos, nuestra reserva de agua. Esto es particularmente preceptivo en regiones como Andalucía, eminentemente agrícola, que sufre prolongados períodos de sequía. De este modo, se justifica la emisión de una Normativa Europea que, en todos los Estados miembros de la UE, impida la **eliminación de los aceites usados a través de las cañerías**. Una posible reutilización podría ser su reciclaje como combustible de motores Diesel.

El proceso completo que se propone en la presente Tesis Doctoral se presenta en el Figura 1, desde la extracción de los aceites, pasando por la transesterificación (proceso químico que posibilita su conversión en biocombustible) y posterior purificación del combustible, hasta que éste queda listo para ser quemado en motores Diesel.

Según se aprecia en el esquema correspondiente a la Figura 1, el CO₂ emitido por los vehículos coincide con el que previamente fijaron los cultivos oleaginosos, durante la fotosíntesis. La emisión global de anhídrido carbónico, por tanto, disminuiría, ya que de estas plantas se obtendría el aceite que posteriormente se transformaría en biocombustible. Esto permitiría que el petróleo, bienpreciado y escaso, pudiese utilizarse en el desarrollo de nuevas tecnologías, ralentizando su extinción al evitar que sea quemado en los motores en cantidades ingentes.

Las emisiones contaminantes se reducirían drásticamente, al igual que nuestra dependencia

hacia los países productores de petróleo, y como consecuencia se frenaría la sobreexplotación de las reservas fósiles, se paliaría el ataque sistemático que sufren los acuíferos, se incentivaría el crecimiento de la economía nacional y el uso de energías renovables, el sector agrícola mejoraría su situación actual, se combatiría la desertización y, en definitiva, por una vez en la historia, dejaríamos de ser esa especie destructora y egoísta preocupada sólo por el presente, nuestro presente, desoyendo los gritos desgarradores de la Madre Naturaleza.

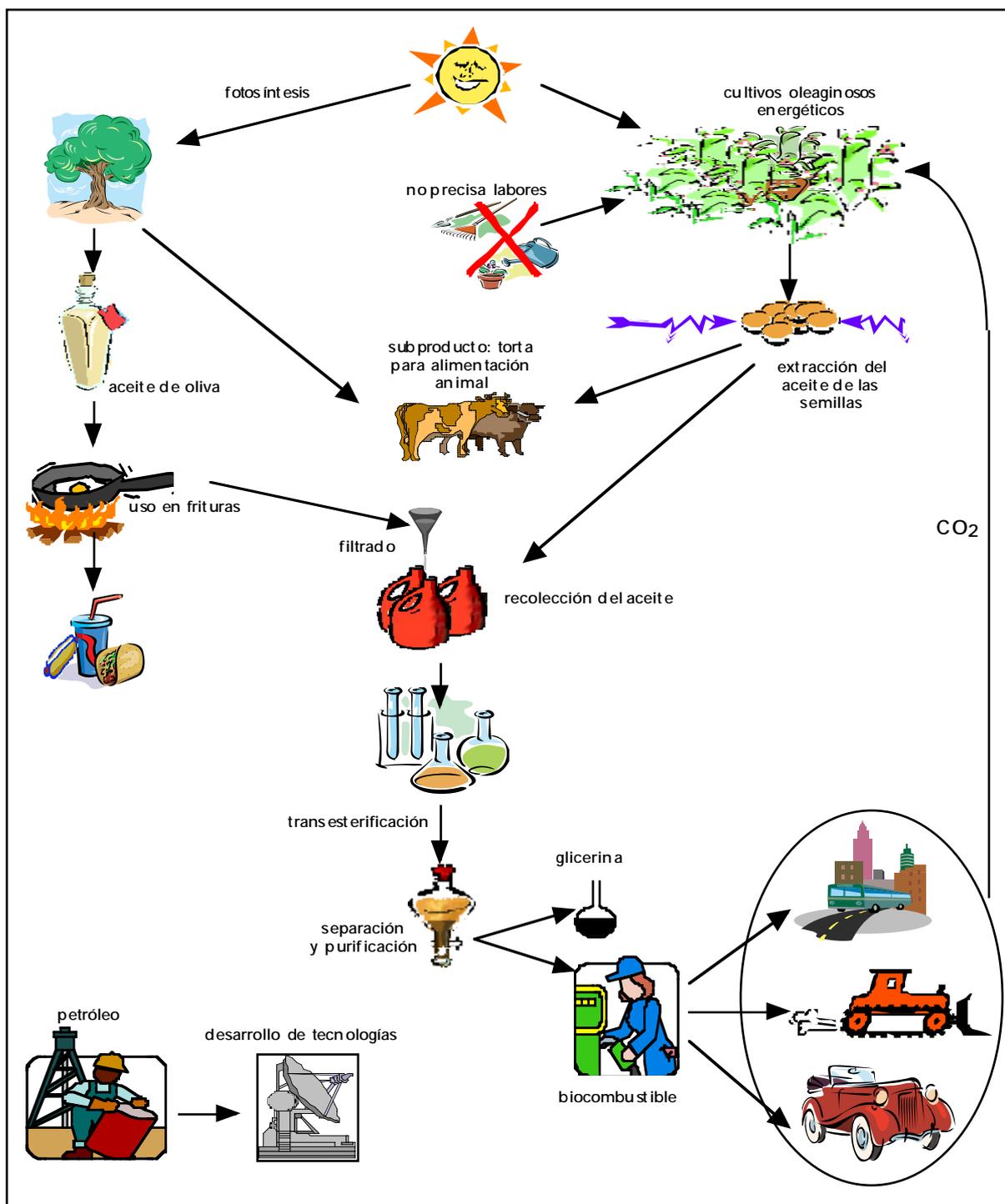


Figura 1. Esquema general del proceso de conversión

2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

*El motivo no existe siempre para ser alcanzado,
sino para servir de punto de mira.*
Joseph Joubert (1754 - 1824); moralista francés.

2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de nuevos combustibles para su empleo en motores Diesel a partir, por un lado, del aceite usado en las cocinas, y por otro, del de las semillas de *Brassica carinata*, conocida comúnmente como colza etíope.

Como ya se ha anticipado en el apartado Introducción, el aceite procedente de fritura no puede continuar siendo vertido a los acuíferos. Por ello, la solución que se propone en este trabajo es la de convertirlo en biocombustible. Aunque diversos países han investigado previamente esta posibilidad, en ningún caso han utilizado aceite de oliva usado, sino otras materias primas de desecho, lo cual conlleva diferencias en la optimización del proceso. Así mismo se seleccionó una procedencia común, las cocinas de los hospitales, para asegurar la homogeneidad de las muestras, en las que se presupone un menor deterioro por oxidación térmica, ya que por motivos de salud, estos aceites no sufren un calentamiento tan prolongado como el que experimentan, generalmente, los aceites usados para freír en las cocinas domésticas.

Por otro lado, *Brassica carinata* constituye un cultivo muy bien adaptado a las condiciones agronómicas andaluzas, lo cual lo hace idóneo para su implantación en las tierras de retirada y su posterior conversión en biocombustible. Esta posibilidad es innovadora, en tanto en cuanto nadie había abordado previamente el estudio de su transformación en biocombustible.

Para la consecución exitosa de estas metas se han desarrollado una serie de objetivos concatenados, a saber:

1. Determinación de las propiedades físico-químicas más importantes de las materias primas objeto de estudio.
2. Optimización de cada uno de los parámetros involucrados en el proceso de conversión de los aceites en biocombustibles. El estudio de estos se hará por separado para cada materia prima.
3. Caracterización de las propiedades físico-químicas más significativas de los biocombustibles obtenidos. Determinación de la factibilidad de su uso como combustibles para motores Diesel.
4. Estudio de las prestaciones de un motor Diesel alimentado con biocombustibles. Comparación de estos valores con los datos obtenidos al utilizar gasoil.
5. Estudio de la viabilidad económica del proceso de elaboración de los biocombustibles.

3. ANTECEDENTES

*La sabiduría consiste no sólo en ver lo que tienes ante ti,
sino en prever lo que va a venir.*

Terencio, P. Terentius Afer (195 – 159 a. C.); comediógrafo latino.

3. ANTECEDENTES

3.1. LA BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA

El término **biomasa**, aunque en realidad es mucho más amplio, se utiliza para definir a *la energía solar almacenada por fotosíntesis en la materia orgánica de los vegetales de la corteza terrestre*. Desde el punto de vista energético, se puede aprovechar quemándola para producir calor (proceso histórico) o transformándola en un combustible.

La biomasa siempre ha sido considerada como una importante fuente energética. Según Hall et al. (1993), el mayor uso lo hacen los países en vías de desarrollo (33% del total de su suministro energético), mientras que su contribución en los países industrializados se sitúa en torno al 3%. Según diversos estudios, se puede estimar que el potencial energético anual de la biomasa procedente de los bosques y de los residuos agrícolas satisface entre el 10% y el 14% del total demandado (Hall et al., 1993; Ahn et al., 1995; Peterson y Reece, 1997).

En los últimos 10 años se ha renovado el interés que siempre ha suscitado esta fuente energética. Las razones, que se citan a continuación, son obvias. En primer lugar, los **adelantos tecnológicos** de los últimos tiempos garantizan una buena producción agrícola y su posterior conversión en la forma energética más idónea con poca inversión económica. De este modo, los residuos agrícolas usados como combustible son competitivos con los de origen fósil.

El segundo estímulo, en este caso para el sector agrícola, lo propician los **excedentes alimentarios** que se están produciendo, especialmente en Europa Occidental y en EE.UU. Esto ha obligado a la implantación de una **Política Agraria Comunitaria**, PAC, que potencie el barbecho en parte de las tierras de labranza dedicadas a cultivos de cereales, oleaginosas y proteaginosas (COP). Problemas adicionales generados por esta medida son la despoblación de las zonas rurales, la pérdida de suelo por las inclemencias climáticas en las tierras de retirada y el pago de subsidios a los agricultores para compensar la pérdida económica por los terrenos abandonados. Esto hace que la implantación de cultivos energéticos en estas tierras, posibilidad que la PAC contempla, se erija como una opción muy atractiva. Según Venture (1995), un barbecho energético es más recomendable que uno desnudo, desde el punto de vista técnico y medioambiental. Problemas como la erosión, pérdida de nitratos, malas hierbas y difusión de parásitos podrían vencerse de esta manera.

Con una estrategia de transformación del exceso de tierras cultivables en productoras de combustible (el 10% en la UE), las ayudas agrícolas se podrían reducir considerablemente, incluso con los actuales precios de mercado (Scharmer et al., 1989).

En tercer lugar, pero no menos importante, se sitúa la **amenaza de cambio climático**

causado, en gran medida, por las elevadas emisiones de CO₂ y el efecto invernadero que provocan. El 13% del anhídrido carbónico total, causante del aumento de la temperatura atmosférica, es generado por los motores de los automóviles (en EE.UU. esta cifra se eleva al 27%), y si se mide en áreas de alta concentración urbana, aumenta significativamente (Joriajuria, 1992). Si la energía se obtiene de determinados cultivos, estos previamente han de fijar anhídrido carbónico para efectuar la fotosíntesis, con lo cual las emisiones disminuirían considerablemente e incluso se cerraría el ciclo de CO₂.

Volckens (1998) propuso varias posibles vías para reducir las emisiones de dióxido de carbono: usar energías alternativas, cargar con impuestos a las fósiles (esto reduciría el uso de éstas en un 50%), mejorar las instalaciones de calderas viejas (recuperaría un 30% de energía) y suministrar soporte financiero a las energías regenerativas¹.

Como último aliciente, no se puede olvidar que constituye una **fuerza energética autóctona** y que las reservas petrolíferas se agotarán algún día. Hay quien afirma que ocurrirá en un plazo de 25 – 30 años (Joriajuria, 1992; Sinha y Chandra Misra, 1997). De este modo, se diversificaría y se aseguraría el suministro, a la par que se generaría empleo, sustituyendo la agricultura intensiva por otra menos agresiva con el medio ambiente, se disminuirían los lixiviados por fertilizantes y pesticidas y se aumentaría la biodiversidad.

Se conocen como **biocarburantes** *al conjunto de combustibles líquidos proveniente de distintas transformaciones de la biomasa que pueden ser utilizados en motores de vehículos, en sustitución de los derivados de combustibles fósiles, empleados en la actualidad* (IDAE, 1996).

3.1.1. **Idoneidad de los cultivos energéticos para producir biocombustibles**

Numerosos son los cultivos susceptibles de ser utilizados con fines energéticos. Procedente de la caña de azúcar, en Brasil ya se usa *GASOHOL* y etanol puro en los motores Otto (Pischinger et al., 1982a). En cuanto a las características que marcan la idoneidad de los cultivos, se pueden resumir en los siguientes puntos (IDAE, 1996; Faaij, 1997):

- Que la producción de materia seca por hectárea sea considerable.
- Que requieran escasos inputs energéticos (nutrientes y fertilizantes incluidos). Esto manifiesta la necesidad de un desarrollo tecnológico acorde.
- Que el costo que conlleve su producción sea mínimo, de modo que puedan ser competitivos.
- Que sean resistentes a la sequía y a las plagas.
- Que las técnicas de cultivo requeridas sean mínimas y bien conocidas.

De forma más detallada, según Faaij (1997), los criterios que se han de utilizar para estudiar

¹ Las granjas y bosques pueden producir el 6% del consumo energético en Alemania.

la viabilidad energética de un cultivo son:

- **Proporción energética o relación entre el *output* e *input* energéticos.** Será favorable si el valor de la energía obtenida es el doble o triple de la utilizada para obtener el combustible. Esto se consigue en casos de mejoras tecnológicas significativas y escasos *inputs*, que permiten una producción considerable. En este sentido, la elaboración de éster metílico de colza europea presenta una proporción de 1'5 usualmente, mientras que si se hace con un sistema mejorado este valor podría ascender al doble (Ranney y Mann, 1994).
- **Producción por hectárea.** Es preciso considerar, además, la energía que precisa el cultivo, los fertilizantes, el transporte, etc.
- **Aspectos medioambientales.** Los cultivos perennes dan mayor producción energética y el impacto ambiental es menor. Sobre el sauce y el *Miscanthus sinensis* aún no se dispone de experiencias en motores de combustión interna, pero están suscitando el interés de la comunidad científica. Por otro lado, en cuanto a las plantas herbáceas, en el norte de Europa, el cáñamo se está estudiando como un cultivo prometedor.
- **Coste de la bioenergía.** Depende de diversos factores, como son la ubicación, el coste de la tierra, las ganancias de los agricultores y la producción obtenida. En este sentido, la **Agencia Internacional de Energía** ha calculado los precios de los biocombustibles en función de una expresión que permite su comparación con el coste del combustible convencional al que sustituyen.

Aunque la elección del cultivo dependerá, en última instancia, del **clima** y del **suelo**. Por ejemplo, en el centro y norte de Europa, la colza es el cultivo oleaginoso favorito, mientras que en el sur es el girasol, con la introducción de otros cultivos innovadores, como la *Cynara cardunculus* (Venture, 1995).

Bradin (1996) dijo que se podían utilizar triglicéridos en general, como los de los aceites y grasas (soja, maíz, coco, palma, colza, algodón, sebo, manteca de cerdo, mantequilla, tocino, etc.).

De los más de 350 cultivos oleaginosos conocidos, los de mayor potencial son el girasol, el cártamo, la soja, el algodón, la colza, el maíz y el cacahuete (De Zanche et al., 1996), erigiéndose la colza, el girasol y la soja como los más interesantes en Europa. Según Gettman (1996) unos de los cultivos más idóneos son lajojoba (que actualmente reemplaza el aceite de esperma de ballena), lesquerella (fuente de ácido ricinoleico), colza europea (fuente de ácido erúxico), canola (colza mejorada genéticamente) y cáñamo.

Pryor et al. (1983) propusieron, en primer lugar, la soja por ser más barato, estar disponible en mayor cantidad en todo el mundo y producir mayor energía por hectárea. Según estos autores, otros cultivos idóneos, aunque peores, serían el maíz, el algodón, el sésamo y la

colza.

Actualmente se está usando, principalmente, colza en Europa, palma en Malasia y colza y soja en EE.UU. para producir biodiesel. El sebo es más barato que la soja, pero plantea problemas para su uso en climas fríos (Nelson et al., 1996).

En Tailandia se estudió el potencial de 364 plantas oleaginosas, de las cuales 51 tenían un contenido en ácidos grasos superior al 15% y un número de cetano mayor de 50, incluso una veintena lo tenían mayor de 60. Tres de la familia Sapiendaceae presentaron, además, largas cadenas de ácidos grasos de 20 carbonos. El poder calorífico superior del biocombustible obtenido, una vez transformado, era algo superior al del aceite. Esto indicaba su gran potencial como combustible para motores Diesel (Kalayasiri et al., 1996). También Peterson (1986) aportó la referencia de 350 cultivos, de los cuales 70 eran oleaginosos, siendo los más notorios el girasol, el cártamo, la soja, el algodón, la colza, la canola y el cacahuete. Resaltó la necesidad de realizar mejora genética, de producción y de calidad.

Goering y Daugherty (1982) estudiaron los *inputs* y *outputs* energéticos correspondientes a once combustibles procedentes de aceites vegetales (ricino, maíz, algodón, crambe, lino, cacahuete, colza europea, cártamo, sésamo, soja y girasol). Todos los cultivos de secano tenían una proporción energética favorable, siendo la soja (el más extendido mundialmente), el cacahuete y el girasol los más idóneos. La colza europea lo sería en el caso de que se estableciera una producción significativa, a nivel mundial. Mejor aún sería si se pudiese utilizar la torta de colza europea, generada al extraer el aceite de las semillas. Según Frisby y Schumacher (1993), dicha torta no está indicada para alimentación animal debido al elevado contenido en ácido erúxico. En este sentido, en Canadá se ha conseguido un éxito notorio al eliminar compuestos perjudiciales (tiocianatos) que complicaban la utilización de la torta de colza en la alimentación del ganado. El nuevo nombre de la colza canadiense mejorada genéticamente es 'canola', la cual contiene menos del 2% de ácido erúxico y de $30 \mu\text{molg}^{-1}$ de glucosinolatos alifáticos (Canola Council of Canada, 1990).

En La India, se está estudiando el potencial que ofrece el aceite de honge. A su favor juega su precio y disponibilidad (Krishnaswamy, 1998). La empresa Bio-Energy (1995) afirmó que las semillas de las cucurbitáceas, particularmente el género *Digitata*, poseen cualidades como combustible superiores al resto. Otros cultivos muy idóneos son aquellos que demandan pocas labores y están muy bien adaptados a las condiciones climáticas y agronómicas de la zona, como *Sinapis alba* L. (conocida como jaramago o mostaza blanca, en Europa, y mostaza amarilla, en Norteamérica) y *Brassica carinata* Braun o colza etíope, en Andalucía (Gil Amores et al., 1996a; Gil Amores et al., 1996b).

Brassica carinata presenta un crecimiento relativamente lento. Su cultivo es oriundo de Etiopía y regiones adyacentes del este y norte de África, mientras que *Sinapis alba* es frecuente en zonas del Mediterráneo este. La primera es muy resistente a sequías y enfermedades, desarrollándose mejor bajo condiciones salinas y tras siembra tardía.

Además, tolera bien las temperaturas elevadas, lo que la hace especialmente idónea para su cultivo en Andalucía (Kimber y McGregor, 1995; Mendham y Salisbury, 1995).

En España, como consecuencia del déficit de aceite vegetal existente a principios de la segunda mitad del siglo pasado, se procedió al cultivo de especies oleaginosas, siendo el girasol el que se ha extendido más profusamente, cultivándose más de un millón de hectáreas (García Calvo et al., 1995).

Además de los factores abordados, la relación entre la estructura molecular de los hidrocarburos y sus características de ignición en motores de combustión pueden proporcionar una posible guía para seleccionar aceites vegetales como combustible (Harrington, 1986). Este autor propuso una guía de requisitos que deben cumplir los biocombustibles, en función de su contenido en hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos. Incluso comentó que las características de la estructura molecular de un combustible en un motor Diesel son contrarias a las requeridas en un Otto. La propuesta de estructura de ácidos ideal de un éster consistiría en **hidrocarburos de cadena larga, no ramificados, con un doble enlace (situado hacia el final de la molécula), que disminuiría el ruido. La presencia de un doble enlace es necesaria para que sea líquido. No debería poseer aromáticos, que provocan mal funcionamiento del motor.** Por tanto, recomendó a agrónomos y genetistas que manipulasen plantas para producir semillas de las que se extraigan aceites con las propiedades químicas requeridas.

Una granja se podría abastecer de todas sus necesidades de combustible líquido destinando menos del 10% de su superficie a producirlo. El problema es que la torta generada a partir de ciertos cultivos contiene productos tóxicos para el ganado (Peterson et al., 1983b). El contenido de glucosinolatos de la semilla puede ser un problema si se pretende destinar la torta resultante para alimentación animal. En cualquier caso, aquél se puede modificar en función de las prácticas agronómicas (nutrición, siembra y régimen de irrigación). Un contenido elevado está asociado con estrés hídrico, temperaturas elevadas durante el crecimiento y aplicaciones de azufre (Mendham y Salisbury, 1995). Otra opción podría ser el uso de canola o colza mejorada, en que se ha reducido la presencia de los glucosinolatos.

Según un informe del CIEMAT (1995), el 60% de las tierras arables en España proporciona el 4% de los carburantes para el transporte. De ella, 3/4 proporcionarían biodiesel, a partir de colza europea. En Bélgica, todas las tierras de retirada proporcionarían sólo el 1 - 2% del consumo de gasoil de este país (Pelkmans, 1997).

Actualmente, las tierras de retirada obligatoria sólo suponen un 10% de los terrenos dedicados a cultivos COP, lo cual es poco espacio. Esto ha hecho que se haya ido reduciendo la producción, desalentando a los investigadores (Scharmer, 1998).

Aunque en principio parece a todas luces lógica la imposición de la biomasa como fuente energética, el **World Watch Institute** (WWI) se muestra pesimista sobre el futuro suministro alimenticio mundial. La disminución de la tierra de cultivo *per capita*, de las

reservas de los acuíferos y el estancamiento de la productividad agrícola hacen que resulte irreal e irrisorio pensar en destinar suelo para obtener energía. Sin embargo, no se debe olvidar que los cultivos energéticos ayudan a la recuperación de terrenos dañados. De este modo se podría cultivar en ellos, con el único inconveniente de que al tener menor calidad, la producción de energía sería menor. Por otro lado, como estos cultivos aún no se consideran como una actividad comercial, los desechos (grupo que englobaría también los aceites usados en las cocinas) serían una buena fuente energética adicional. Sus costes son casi nulos o negativos, lo que permite compensar inversiones elevadas.

3.1.2. Estructura molecular de los aceites vegetales

Las plantas oleaginosas, a través de sus aceites, son susceptibles de ser aprovechadas como alternativa energética. Su abastecimiento está asegurado, ya que las grasas y los aceites, los lípidos, junto a las proteínas e hidratos de carbono, constituyen la principal materia orgánica de los seres vivos.

Las grasas animales, los aceites de pescado y vegetales tienen en común el ser ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga² y del triol denominado glicerina (Streitwieser y Heathcock, 1989a; Streitwieser y Heathcock, 1989b; Streitwieser y Heathcock, 1989c). También se denominan glicéridos y presentan la estructura representada en la Figura 2.

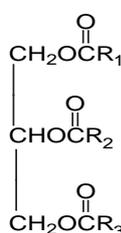


Figura 2. Estructura molecular de un glicérido

En ella, los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan las cadenas de hidrocarburos de ácidos grasos, pudiendo ser idénticos, dependiendo del tipo de aceite, aunque generalmente poseen distinta longitud y número de dobles enlaces.

Las grasas naturales son, por lo general, mezclas complejas de triésteres de la glicerina (triglicéridos), siendo estos los lípidos más importantes. De hecho, los aceites vegetales están compuestos casi en su totalidad por ellos. La reacción entre la glicerina y los ácidos grasos para formar un triglicérido se representa en la Figura 3.

² Los ácidos carboxílicos de cadena larga que pueden obtenerse de las grasas se denominan ácidos grasos, los cuales pueden ser saturados o insaturados.

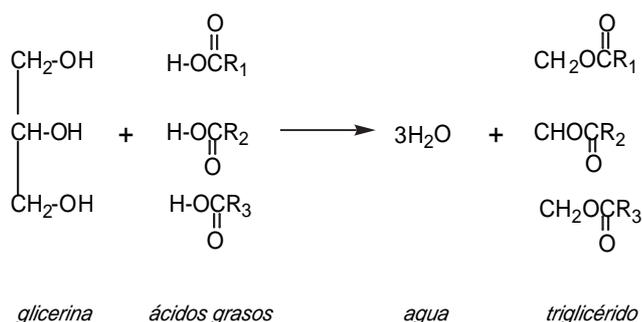


Figura 3. Obtención de un triglicérido

Los triglicéridos son, por tanto, ésteres de ácidos orgánicos compuestos por una molécula de glicerina y tres de ácidos grasos unidos por enlaces de éster.

Si los ácidos grasos son idénticos, obtenemos un triglicérido simple; en caso contrario, un triglicérido mixto. Dependiendo de que los grupos R estén o no formando parte de ácidos grasos saturados, tendremos sustancias sólidas o líquidas a temperatura ambiente. En general, las grasas están constituidas principalmente por triglicéridos de ácidos grasos saturados, mientras que en los aceites tales ácidos son insaturados en su mayoría (López Sastre et al., 1995).

Los ácidos grasos más comunes se encuentran presentes en distintas cantidades en la mayoría de los aceites vegetales. Como la mayor parte de la masa total de un triglicérido está formada por ácidos grasos, la proporción de estos determina las propiedades físico-químicas (viscosidad, poder calorífico, etc.) de un aceite.

En este sentido, mientras el gasoil está formado por hidrocarburos rectos saturados o ramificados insaturados, sólo con C e H, pudiendo tener estructura aromática, los aceites vegetales son triglicéridos consistentes en ésteres de glicerina y ácidos grasos. Estos varían en la longitud de la cadena de C y el número de dobles enlaces. Además, tienen mayor peso molecular, contenido en oxígeno e insaturaciones (Sinha y Chandra Misra, 1997).

Los aceites vegetales pueden contener, además, mono y diglicéridos, debido a la hidrólisis enzimática de los triglicéridos. Como consecuencia de dicha hidrólisis, los ácidos grasos libres estarán presentes en los aceites crudos en cantidades normalmente inferiores al 1%. La representación de los mono y diglicéridos responde a las estructuras de la Figura 4.

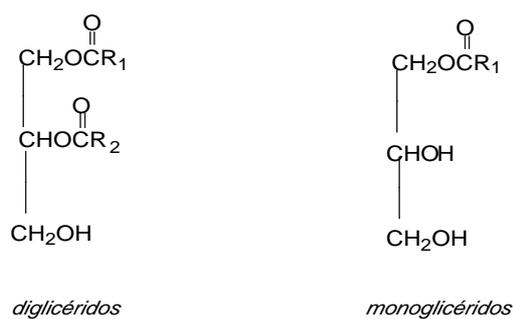


Figura 4. Estructura molecular de los mono y diglicéridos

Para que ocurra la hidrólisis, los aceites vegetales han de reaccionar con agua en presencia de un catalizador ácido, formando ácidos grasos libres y glicerina, según la reacción de la Figura 5.

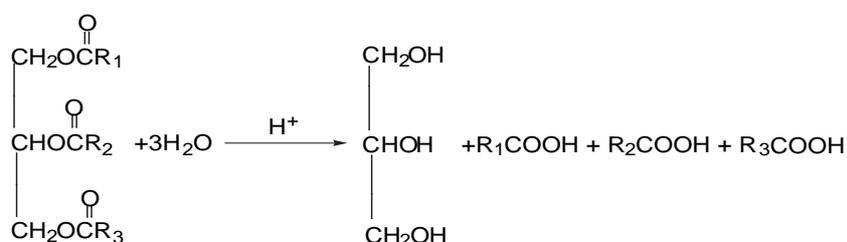


Figura 5. Hidrólisis de los ácidos grasos

Si el catalizador fuese alcalino y se usase en una cantidad al menos equiparable a la cantidad estequiométrica requerida, se produciría saponificación. Los mono y diglicéridos se forman si la hidrólisis es incompleta (Pryde, 1981).

3.1.3. Propiedades físico-químicas y como combustible de los aceites vegetales

Goering et al. (1982) propusieron la realización de unos tests ASTM (*American Standard Testing Materials*) para caracterizar, evaluar y comparar las propiedades como combustible de los aceites vegetales. También las relacionaron con la composición química de los mismos, mediante tests AOCS (*American Oil Chemist Society*). Entre las cualidades consideradas como idóneas resaltaron poseer un número de cetano elevado y una viscosidad, punto de niebla y punto de vertido reducidos. Esto lo cumplen el aceite de maíz, de colza, de sésamo, de algodón y de soja. El aceite de crambe (*Crambe abyssinica*), el de girasol y el de cacahuete resultan ligeramente menos favorables.

De las propiedades físico-químicas dependerá, en gran medida, el funcionamiento óptimo del aceite vegetal como combustible. Entre las más significativas destacan las siguientes:

- Punto de inflamación o ignición. Depende, entre otros factores, de la cantidad de ácidos grasos libres. **Un valor elevado de este parámetro, permite un almacenamiento, transporte y uso seguros.**

- Punto de congelación. **Determina el comportamiento del combustible en ambiente frío (fluidez, temperatura límite de filtrabilidad) y permite prever el funcionamiento del sistema de alimentación del motor y, más particularmente, de los filtros del combustible.** Lo determina la proporción de no triglicéridos (hidrocarburos, ceras y esteroides). Así, ciertos aceites (aráquico, palma) funcionan mal por debajo de 10 – 15 °C, por lo cual deben ser calentados antes de arrancar el motor (Camps et al., 1984; Vermeersch, 1988).

- Estabilidad a la oxidación. Marca la resistencia a la oxidación. El contenido de tocoferoles (antioxidante no triglicérido) define la estabilidad a la oxidación de los aceites vegetales (Camps et al., 1984; Belitz y Grosch, 1985a; Belitz y Grosch, 1985b; Streitwieser y Heathcock, 1989b). La resistencia a la oxidación está muy ligada con la composición de ácidos grasos de los aceites vegetales (Goering et al., 1982; Johnson y Hammond, 1996), sobretodo con el grado de insaturación de sus moléculas. Estos autores afirmaron que **al incrementarse la insaturación, también lo hace la inestabilidad oxidativa**. Los ácidos grasos con un doble enlace, como el erúcico, tienen tasas de oxidación en torno a diez veces más lentas que aquellos con dos y sobre 15 veces más lentas que los que tienen tres enlaces (Peterson, 1986).

- Índice de yodo. Este índice **depende del grado de insaturación de la molécula**. Al aumentar el contenido en dobles enlaces, su valor será mayor (Pryde, 1981). En este sentido, ya a principios del siglo pasado, Walton (1938) vio que guardaba una estrecha relación con **la acumulación de residuos en el interior del motor, de modo que aumentaba al hacerlo el índice de yodo**. Según Tinaut et al. (1997b), durante los calentamientos previos a la combustión de los aceites de girasol y sus ésteres, de índice de yodo es elevado, con lo cual se puede producir una mayor descomposición de los mismos en otros productos que presentan grandes dificultades de combustión y que dan origen a compuestos que no se queman y que quedan adheridos al interior de la cámara de combustión, pudiendo obturar parcialmente los inyectores del motor. Según Mittelbach (1996a) sólo depende del origen del aceite vegetal. Aunque se suele calcular mediante el método de Wijs (Schlautman et al., 1986), Kalayasiri et al. (1996) diseñaron la siguiente expresión para calcular el índice de yodo, II:

$$II = \frac{\sum(254DA_i)}{MW_i} \quad (1)$$

siendo:

D = número de dobles enlaces.

A_i = porcentaje de cada componente en el cromatograma de gases.

MW_i = masa molecular de cada componente.

Al acrecentarse el índice de yodo, más fácilmente se oxidan y polimerizan los biocombustibles. Esto disminuye su capacidad de almacenamiento y provoca la formación de gomas y carbonilla en el interior de la cámara de combustión.

Usualmente, los aceites de elevado grado de insaturación suelen ser beneficiosos para la salud humana y animal. Por este motivo, hasta ahora la investigación ha estado enfocada hacia los aceites con índice menor a 100, con contenido en ácidos grasos superior al 15% (Camps et al., 1984; Kalayasiri et al., 1996). De los aceites que estos autores estudiaron, los ésteres metílicos con índice de yodo inferior a 100 solían tener un número de cetano mayor de 50.

- Punto de solidificación. Al igual que el índice de yodo, depende del número de dobles enlaces presente en los ácidos grasos (Pryde, 1981). **Al aumentar la insaturación (mayor contenido en dobles enlaces) menor será el punto de solidificación. Además, se ve afectado por la longitud de la cadena de ácidos grasos.** En este sentido, el aceite de coco, saturado, con una cadena de 12 carbonos tiene menor punto de solidificación que el aceite de palma, también saturado, con 16 carbonos, a pesar de que este último tiene mayor índice de yodo.

Mittelbach et al. (1992) afirmaron que la temperatura de solidificación del aceite usado y sus ésteres dependía fuertemente del contenido de ácidos grasos saturados, que son los principales constituyentes de los aceites de desecho. En este sentido, con 9'6% y 47'5% de ácidos grasos saturados, la temperatura de solidificación es de -12 y +8 °C, respectivamente. En base a esto, dichos investigadores confirmaron que este combustible cumplía con las especificaciones de la Normativa Austriaca para biodiesel (ÖNORM, 1991), salvo en lo referente al punto de obstrucción del filtro en frío (POFF).

- Densidad. La mayoría de los aceites vegetales tienen densidades del orden de 0'92 g/cm³ a 15 °C, mientras que la del gasoil responde al rango definido entre 0'81 - 0'86 g/cm³. Según López Sastre et al. (1995), este dato no entraña ningún problema de funcionamiento. Ésta disminuye con la transesterificación o bien mezclando con gasoil (Sims, 1985). **Influye en el sistema de inyección** (Casanova y Valdés, 1994).

Rodenbush et al. (1999) desarrollaron un método de cálculo matemático, basado en la temperatura y el peso molecular, para estimar la densidad de los aceites vegetales y los ácidos grasos. Asimismo, esta expresión permite predecir la viscosidad a partir de los datos de densidad. Encontraron que **la densidad se**

incrementa al aumentar la insaturación y disminuir el peso molecular.

- **Viscosidad.** **Influye sobre el funcionamiento del sistema de inyección, la mecánica de ruptura, atomización y pulverización de los inyectores** (Peterson, 1986). Prácticamente constituye el mayor obstáculo para el empleo de aceites vegetales como combustible de motores Diesel, ya que su valor es más de 10 veces superior al que presenta el gasóleo. Esto acarrea serios inconvenientes en el sistema de inyección del combustible, así como en el mecanismo de ruptura y pulverización de las gotas líquidas (López Sastre et al., 1995). Si su valor es elevado, el bombeo y la atomización en los inyectores serán peores, disminuyendo el rendimiento, con lo cual la durabilidad del sistema de inyección disminuirá (Casanova y Valdés, 1994; Navarro, 1997).

Si la viscosidad es elevada, se requiere calentar los aceites hasta 80 – 90 °C, mediante una resistencia, antes de introducirlos en el sistema de inyección (aunque los resultados son decepcionantes, pues se eleva el consumo de combustible, la emisión de humos aumenta, etc.). También se contemplan otras medidas auxiliares, como calentar los filtros, diluir o mezclar los aceites en gasoil o alcohol (aunque empeorarían las características de ignición), modificar los inyectores dotándolos de secciones de paso superiores (aunque esto resuelve el problema parcialmente) o bien transformar los aceites mediante transesterificación (Sims, 1985; Casanova y Valdés, 1994; López Sastre et al., 1995).

Por otro lado, los aceites insaturados (soja, colza) son líquidos cerca de 0 °C (Vermeersch, 1988; López Sastre et al., 1995), aunque cuanto mayor sea la longitud de la cadena de carbonos y/o mayor grado de insaturación, más elevada resulta la viscosidad (Harrington, 1986; Peterson, 1986). Sin embargo, los ésteres de cadenas ramificadas pueden exhibir el efecto opuesto. Así mismo, la presencia de agua es un factor influyente, ya que la viscosidad es inversamente proporcional a su contenido.

Rodenbush et al. (1999) desarrollaron un método matemático para predecir la viscosidad de los aceites en función de la densidad. En este sentido, observaron que ésta era función de la temperatura y del peso molecular, al igual que la densidad.

- **Tensión superficial.** **Influye en la formación del chorro de inyección y tamaño de gota. Cuanto mayor sea la temperatura, menor será su valor** (Casanova y Valdés, 1994).

- **Punto de fusión.** Es la temperatura a la que la grasa líquida llega a ser clara (Zheng y Hanna, 1996). **Depende del índice de insaturación de los ácidos grasos.** Los no saturados poseen, normalmente, puntos de fusión más bajos que sus análogos saturados, ya que los dobles enlaces evitan que las moléculas se agrupen

estrechamente en la red cristalina, como lo hacen los ácidos grasos saturados. Las grasas con preponderancia de ácidos grasos insaturados tienen puntos de fusión por debajo de la temperatura ambiente y se denominan **aceites**. Las que tienen pocas insaturaciones son sólidas a temperaturas normales.

El punto de fusión de una grasa natural puede incrementarse mediante hidrogenación, técnica que disminuye el grado de insaturación. Industrialmente, el proceso se denomina **endurecimiento** (Streitwieser y Heathcock, 1989b; Johnson y Hammond, 1996). Según Sims (1985) los aceites de coco y sebo son saturados, y por tanto, están en disposición de proporcionar buenos combustibles. El problema de estos sería su elevado punto de fusión, que se mejoraría calentando el combustible, lo cual no resulta práctico.

Examinando el punto de fusión de los ácidos grasos, sus ésteres y sus triglicéridos se observan las siguientes tendencias:

1. El punto de fusión de los ácidos grasos saturados aumenta al crecer la longitud de la cadena.
2. A mayor número de dobles enlaces menor es el punto de fusión.
3. Los ésteres tienen menor punto de fusión que los triglicéridos.
4. Para los ésteres, el punto de fusión aumenta en el siguiente sentido: butil→etil→metil.
5. El punto de fusión se incrementa con la conversión de un doble enlace cis en uno trans.
6. El punto de fusión para cadenas rectas y saturadas crece al aumentar la longitud de la cadena, acompañado de un aumento de la viscosidad (Goering et al., 1982).

- Punto de ebullición. El valor que presentan los ácidos grasos libres o sus ésteres es notablemente inferior al que caracteriza a los triglicéridos y los aceites vegetales en general. Bradin (1996) afirmó que, preferiblemente, **los aceites han de tener un elevado punto de ebullición**.

- Punto de niebla. Indica la temperatura más baja a la cual un fluido puede mantenerse líquido, sin empezar a cristalizar y volverse turbio. **Al disminuir la concentración de ésteres saturados, menor resulta su valor** (Harrington, 1986).

- Punto de vertido. Indica los niveles de baja temperatura ambiente a la cual se puede esperar que el flujo de combustible presente problemas. **Disminuye al aumentar la longitud de la cadena de alcohol**. La temperatura de licuefacción es menor si se mezcla con gasoil, como ocurre con el punto de niebla (Sims, 1985). Como el sebo de vaca tiene un elevado contenido en ácidos grasos saturados, su punto de niebla también lo será, mientras que la soja, que tiene un alto contenido de ácidos grasos insaturados, tiene un punto de niebla bajo (Muniyappa et al.,

1996).

- Rango de destilación. La volatilidad mide su capacidad de vaporización y **condiciona la emisión de humos**. Conocer la curva de destilación es útil para predecir el tiempo de evaporación de las gotas y su combustión, lo cual afecta a la coquización de toberas de inyección y emisión de humos (Casanova y Valdés, 1994).

El intervalo de destilación condiciona la facilidad de vaporización del carburante a la salida del inyector. En los aceites vegetales, la temperatura final es excesivamente elevada (sobretudo en los decadenas con más de 18 carbonos), por lo que la mayor parte se descompone antes de alcanzar la temperatura de destilación. Además, como las gotitas tardan en vaporizarse, puede producirse una mezcla incompleta con el oxígeno, sobretudo cuando el motor está a plena carga. A medio plazo esto conduce a la **formación de depósitos carbonosos, así como a la presencia de humos negros en el escape** (López Sastre et al., 1995).

Los aceites vegetales son poco volátiles y sólo pueden destilarse bajo gran vacío (Bradin, 1996). Los ésteres de los aceites tienen un valor inicial reducido, que se debe a los alcoholes residuales presentes al principio. Por otro lado, si tuviesen mayor punto de ebullición que el gasoil podría ocasionar problemas en el arranque del motor (Sims, 1985).

- Poder calorífico. Lague et al. (1987) observaron que el poder calorífico de los aceites vegetales es **función directa de su contenido en ácidos grasos**.

El valor que ostentan los aceites vegetales suele ser un 10% inferior al del gasoil. Si se tiene en cuenta que el trabajo proporcionado por el motor es función del calor de combustión disponible, al usar aceites vegetales, el consumo se acrecentará (López Sastre et al., 1995).

Al aumentar el poder calorífico, menor será el consumo de combustible, mayor la potencia y viceversa (Fuentes, 1985; Camps, 1993; Casanova y Valdés, 1994; Gil Amores et al., 1995). Pero al ser reducido, si la relación estequiométrica fuese menor, se podría inyectar más cantidad por masa de aire, con lo cual quedaría compensado (Casanova y Valdés, 1994).

Según Goering et al. (1982) y McDonnell et al. (1999), el poder calorífico está directamente relacionado con el contenido en carbonos e hidrógenos, presentes en la estructura molecular de los aceites, así como con la proporción de estos respecto al oxígeno. Si es pequeño, indica gran insaturación, pues hay pocos H presentes en la molécula. Interesa que su contenido sea próximo al que presenta el gasoil.

- Tiempo de retraso. Es el periodo temporal que transcurre desde que comienza la

inyección hasta que aparece un brusco aumento de presión en el cilindro. Está caracterizado, en primer lugar, por el **retraso físico**, que es el tiempo necesario para la formación de las gotas y su posterior calentamiento y vaporización, y en segundo lugar por el **retraso químico**, que es el tiempo necesario para que se den las prereacciones precisas para que el combustible se autoinflame. Depende de las características del chorro, las propiedades físicas del combustible (viscosidad, volatilidad, etc.), presión, temperatura y movimiento del aire en el cilindro (Muñoz y Payri, 1983).

- Índice de cetano. Depende de factores como la densidad, el peso molecular, la estructura (resultan más idóneas las cadenas lineales, largas, de 16 a 30 carbonos y alifáticas frente a las ramificadas y aromáticas), dobles enlaces y volatilidad o punto de ebullición (Goering et al., 1982; Harrington, 1986; Casanova y Valdés, 1994; Chang et al., 1996). **De este parámetro dependen el funcionamiento y las emisiones del motor, e incluso el ruido**. Según Chang et al. (1996) y Navarro (1997), al acrecentarse el valor de este parámetro, menor será el retraso de la ignición, la temperatura de combustión y la presión, con lo cual, mejorará la combustión en los cilindros y se reducirá la emisión de hidrocarburos que no han sido quemados durante la combustión.

Este valor varía significativamente con el almacenamiento, debido a ciertos procesos químicos (Kern et al., 1996). Según Harrington (1986), el número de cetano de los ésteres de los aceites es mayor cuando la cadena lateral carbonilo está más cerca del final de la molécula, y menor cuanto más se acerca a la mitad de ésta.

Varía entre 30 y 40, según sea la cadena de los ácidos grasos más o menos saturada y larga, disminuyendo al aumentar el grado de insaturación. Estos valores bastan para motores rústicos, pero no para camiones o automóviles, que requieren buena aptitud frente a la autoinflamación (Vermeersch, 1988). En general, su valor es adecuado para los aceites vegetales, pues alcanza valores superiores al mínimo requerido por la Norma Alemana, DIN 51601, que es una de las más restrictivas, para un correcto funcionamiento (López Sastre et al., 1995).

Es una medida de la calidad de la ignición de los combustibles fósiles, pero aún no ha sido establecido el significado de su valor aplicado a los aceites vegetales (Goering et al., 1982; Kern et al., 1996).

- Residuo carbonoso. Indica la tendencia a formar depósitos carbonosos. Los dos métodos más extendidos son Conradson (RCC) y Ramsbottom (RCR). Según Sims (1985), existe una **relación entre el contenido de carbonos del combustible y los depósitos carbonosos que se forman en el inyector**.

Mittelbach et al. (1992) encontraron una relación entre RCC y el grado de transesterificación obtenido. Según estos autores, este índice predice muy

certeramente la calidad de un éster como combustible. Los ésteres más puros presentaron un valor de este parámetro en torno al 0'01%, lo cual indica que el contenido en glicéridos, jabones y otras impurezas inorgánicas es muy reducido. Sin embargo, un valor de RCC de 0'08% supone que el contenido de ésteres no supera el 90%.

En definitiva, los problemas asociados a los aceites vegetales se deben, principalmente, a su **elevada viscosidad** (provoca pobre atomización e ineficiente mezcla con el aire, causando una combustión incompleta), **menor volatilidad pero mayor meso molecular** (provoca problemas de durabilidad y operatividad por calidad de ignición: arranque en frío, depósitos carbonosos, quemado de inyectores, pegado de segmentos, dilución del aceite lubricante) y el **mayor grado de insaturación**, que polimeriza el lubricante, dañando el motor (Sinha y Chandra Misra, 1997).

Parece ser que **los aceites saturados dan mejores combustibles**. Según Peterson (1986) la estructura molecular y la reactividad del aceite son más importantes que la viscosidad como factores causantes de la formación de depósitos carbonosos. **Los aceites insaturados provocan el deterioro del motor por polimerización y formación de depósitos carbonosos**.

Para concluir con este apartado, en la Tabla 1 se resumen algunas propiedades de los aceites vegetales más conocidos (Pryde, 1981).

Tabla 1. Propiedades físicas representativas de algunos aceites vegetales

Aceite vegetal	Punto de solidificación (°C)	Índice de saponificación	Índice de yodo	Densidad a 15 °C (g/ml)
Babassu	24 a 26	247 a 251	14 a 18	0'893 (a 60 °C)
Ricino	-17 a -18	175 a 183	84	0'960 a 0'967
Coco	14 a 22	253 a 262	6 a 10	0'926
Maíz	-10 a -20	187 a 193	111 a 128	0'921 a 0'928
Algodón	12 a -13	194 a 196	103 a 111	0'917 (a 25 °C)
Lino	-19 a -27	188 a 195	175 a 202	0'930 a 0'938
Oliva	-6	185 a 196	79 a 88	0'914 a 0'918
Palma	35 a 42	200 a 205	49 a 59	0'8858 (a 100 °C)
Almendra de palma	27	220 a 231	26 a 32	0'923
Cacahuete	3	186 a 194	88 a 98	0'917 a 0'926
Colza bajo erúxico (Canola)	-	188 a 192	112	0'917
Colza alto erúxico	-10	168 a 179	94 a 105	0'913 a 0'917
Cártamo (linoleico)	-13 a -18	188 a 203	122 a 141	0'925 a 0'928
Soja	-10 a -16	189 a 194	122 a 134	0'924 a 0'927
Girasol (alto linoleico)	-17	188 a 193	129 a 136	0'924 a 0'926

3.1.4. Disponibilidad mundial de los aceites vegetales

En relación a la producción mundial de los aceites vegetales más conocidos, se observa que la soja es el más abundante, produciéndose en gran parte de los países, en contraste con otros aceites, que son específicos de determinadas zonas. Los aceites más producidos a nivel mundial, en 1999, fueron el de soja, seguido muy de cerca por el de palma (FAO, 1999). El tercer lugar lo ocupó el de colza y el cuarto correspondió al de girasol (Tabla 2).

Los aceites de coco, de maíz, de oliva y de algodón ocupan puestos muy cercanos entre sí, con excelentes producciones. El aceite de girasol está creciendo en importancia, puesto que además su producción por hectárea duplica al de soja. El aceite de cacahuete, junto al de palma, presenta también una buena producción por hectárea. En cualquier caso, y ya que se aborda una utilización distinta a la que tradicionalmente se le ha dado a estos aceites, sería muy conveniente fomentar su manipulación genética que, además de permitir obtener materia prima adaptada a las especificaciones de los combustibles para motores Diesel, potenciase las propiedades de los mismos que más interesen para su uso como combustible.

Tabla 2. Producción mundial (10⁶t) de aceite vegetal (FAO, 1999)

Aceites vegetales	Producción mundial (10 ⁶ t)
Aceite de Stillingia	1.185
Aceite de cáñamo	1.516
Aceite de Citronella	2.531
Aceite de Kapok	32.326
Aceite de mostaza	64.713
Aceite de Tung	90.725
Aceite de residuos del olivo	189.908
Aceite de cártamo	230.149
Aceites vegetales	460.993
Aceite de ricino	462.916
Aceite de sésamo	692.654
Aceite de lino	702.828
Aceite de salvado de arroz	754.307
Aceite de maíz	1.904.908
Aceite de oliva	2.092.072
Aceite de cáscara de palma	2.527.859
Aceite de coco	2.776.098
Aceite de algodón	3.821.072
Aceite de <i>Apios americana</i>	5.027.310
Aceite de girasol	9.341.943
Aceite de colza	12.670.110
Aceite de palma	20.704.640
Aceite de soja	22.973.370
Total aceites vegetales y grasas	102.229.500

Como se aprecia en la Tabla 2, en el año 1999, la producción mundial anual de aceites vegetales y grasas, según datos de la FAO, fue de 102.229.500 Mt. EE.UU. es el mayor productor a nivel mundial (Peterson, 1986). Este país consume más de la cuarta parte de la producción mundial de aceite, pero produce sólo la décima parte del aceite (NBB, 1992).

Según Pryde (1981), a favor de los aceites vegetales está su disponibilidad mundial y el contenido energético (más del 90% del que aporta el gasoil), pero en su contra se erige la gran extensión de terreno que precisa su cultivo, la tendencia de los aceites a formar geles y barnices por autooxidación, la viscosidad elevada y la baja volatilidad, que ocasionan una combustión incompleta en los motores y, finalmente, el elevado coste en comparación con el combustible fósil al que sustituirían.

3.2. EL APORTE AMBIENTAL DE LA BIOMASA A LOS MOTORES DIESEL

Desde su nacimiento en 1893, los motores Diesel, considerados como los de combustión más económica, pueden funcionar con combustibles gaseosos, líquidos y, en circunstancias especiales, sólidos. Su mayor energía por volumen, mayor eficiencia al convertirse en energía mecánica (lo cual también implica unas emisiones de CO₂ reducidas), menores problemas durante el almacenaje y el transporte, así como la facilidad con que permite repostar a los motores convierte a los combustibles líquidos en los más idóneos para aquellos vehículos que tengan que transportar su propio combustible. Estos combustibles cumplen con la norma EN 590 y modificaciones posteriores (CEN, 1993; BOE, 1999).

A lo largo de los últimos veinte años, el parque automovilístico mundial se ha más que multiplicado, hasta superar los quinientos millones de automóviles (Miró, 1997). Sin embargo, las reservas de combustibles fósiles, que constituyen la principal fuente de energía en automoción, son limitadas, sin olvidar el daño que propician al medio ambiente.

Según un informe de la **Environmental Protection Agency** de EE.UU., EPA (1998), de entre los contaminantes de los vehículos, el CO, el ozono (O₃) y las partículas son los 'humos nocivos' que más afectan a las grandes ciudades.

En EE.UU., el **CO** emitido por los coches equivale al 60% del nacional y al 90% del que se produce en sus ciudades. **Resultado de la combustión incompleta, causa un problema de enfriamiento climático** y es más notorio en climas fríos y altas latitudes. Su presencia hace que disminuya la capacidad de la sangre de llevar oxígeno a los tejidos. Es especialmente dañino para enfermos cardiovasculares y fetos. Causa pérdida de destreza manual, visual y de capacidad de aprendizaje. En gran cantidad, incluso, puede causar la muerte por asfixia (EPA, 1998). El **ozono** es uno de los principales constituyentes de los humos tóxicos, **responsable en parte del calentamiento climático**. Causa problemas respiratorios (infección pulmonar e inflamación, dolor de espalda, tos y mayor susceptibilidad a enfermedades respiratorias), disminuye la producción agrícola y aumenta

la susceptibilidad de las plantas y bosques a enfermedades, ataque de insectos e inclemencias climáticas (EPA, 1998). El NO_x también causa enfermedades respiratorias (Schumacher et al., 1996). Las **partículas** son una mezcla de sustancias sólidas y gotitas en el aire. Son la principal causa de pérdida de visibilidad, conocida como 'humos nocivos, neblina o calima'. Provocan problemas respiratorios y disfunción pulmonar. Una forma especialmente peligrosa la constituyen las partículas carbonosas procedentes de combustión incompleta en motores Diesel, las cuales pueden ser cancerígenas (EPA, 1998). De hecho, en experimentos con animales de laboratorio incrementó la aparición de cáncer (Schumacher et al., 1996).

Según un comunicado de la **Agencia Europea de Medio Ambiente**, en 1996, la calidad del aire ha mejorado en los últimos años. Los vehículos emiten un 90% menos de CO, HC y NO_x que hace 20 años. Esto se debe a que la composición de los carburantes se ha modificado sustancialmente para satisfacer nuestras necesidades medioambientales. Sin embargo, las **medidas fáciles** se han agotado, y las futuras medidas son más costosas y menos eficaces. Estamos en la parte asintótica de la curva (Miró, 1997). Es el momento de pensar en la alternativa que brinda el biodiesel. Si se usa gasoil totalmente desulfurado, se pierde lubricidad. Este problema se podría solucionar añadiéndole 2 - 5% de biocombustible de aceites vegetales (TÜV, 1996).

En este sentido, el clima europeo proporciona condiciones excelentes para el desarrollo de plantas oleaginosas como la colza europea y el girasol, alternativas energéticas más saludables. En esta parte del mundo, estas plantas, además de crecer sin dañar el entorno presentan un balance energético favorable. De hecho, la relación *input* : *output* es de 1:7 si se considera la producción total de biomasa (TÜV, 1996). En esta línea, Brasil ha enfocado la investigación sobre energías renovables hacia los motores Otto, produciendo enormes cantidades de alcohol de caña de azúcar para su uso como combustible.

En principio, los aceites vegetales son excelentes combustibles para motores Diesel. Muchos años atrás, el visionario Rudolf Diesel predijo el incremento de su uso. Como broche, baste considerar la cita que aparece en su patente de 1912: '*el uso de los aceites vegetales como combustible puede ser hoy insignificante. A lo largo de los años, sin embargo, estos productos llegarán a ser tan importantes como actualmente lo son el petróleo o sus derivados*' (TÜV, 1996). Aunque él usó aceite de cacahuete para alimentar uno de sus motores en la Exposición de París de 1900, su precio era muy superior al del gasoil, lo que lo convertía en una alternativa inaceptable (Nitscke y Wilson, 1965).

Los estudios sobre el uso de los aceites vegetales se sucedieron durante los primeros años del siglo XX y se desarrollaron con mayor intensidad durante la Segunda Guerra Mundial, debido a las restricciones petrolíferas. En 1934, Francia los usó en motores de menos de 500 rpm (Casado Fernández y Sobrino Vesperina, 1995). Pero con la llegada de la paz y la abundancia de unos combustibles fósiles baratos, la búsqueda de biocombustibles resultó innecesaria. Durante el embargo de la OPEP a finales de los años 70, el fuerte incremento del precio del petróleo volvió a reavivar el interés en los aceites vegetales como combustible de motores Diesel. En 1979 se ensayó en la República de Sudáfrica aceite de

girasol en maquinaria agrícola y motores con precámara, precisando una bomba de alimentación de mayor potencia por la elevada viscosidad del aceite (Casado Fernández y Sobrino Vesperina, 1995). A principios de los 80, Francia, Alemania y Austria potenciaron las investigaciones, naciendo la primera planta de producción en este último. Pero la investigación volvió a caer a finales de los 80 al descender nuevamente el precio del petróleo. Con la Guerra del Golfo, en 1991, EE.UU. reconoció su vulnerabilidad al confiar en el suministro exterior de combustible para su desarrollo, ya que mientras sus propias reservas eran sólo el 4'4% de las mundiales, consumía el 25% de la aportación mundial. Por ello comenzó a invertir más esfuerzos y medios en esta búsqueda (Frisby y Schumacher, 1993). En nuestros días, el fuerte incremento de precios que ha experimentado el crudo ha vuelto a replantear esta posibilidad.

Es una agradable coincidencia que los combustibles procedentes de aceites vegetales ligeramente modificados constituyan hoy el 'gasoil ideal'. A través de un proceso químico muy simple, llamado **transesterificación**, se obtienen los ésteres de los aceites vegetales o lo que más comúnmente se conoce como **biodiesel**. Éste ayuda a resolver tres problemas importantísimos: protege el medio ambiente, preserva los recursos naturales y evita los problemas que conlleva la sobreproducción agrícola. Además, la producción del biodiesel contribuye a crear más puestos de trabajo. Sin embargo, los combustibles líquidos renovables dudosamente representan, en la actualidad, nuestra forma más valiosa de energía alternativa.

3.3. PROCESOS FÍSICO-QUÍMICOS DURANTE LA COMBUSTIÓN

Cuando el combustible es inyectado en la cámara de combustión del motor, antes de que se desprenda alguna fracción significativa de energía, se suceden diversos procesos físicos y químicos. Los primeros incluyen la atomización del fluido, la vaporización de las gotitas y la mezcla del vapor del combustible con el aire. Los procesos químicos consisten en las reacciones previas al quemado del combustible, del aire y las mezclas de gas residuales que conducen a la autoignición del gasóleo. En estos procesos influye el diseño del motor de combustión interna alternativo (MCIA), las variables de operación y las características del combustible.

Las tres fases de la combustión consisten en el **tiempo de retraso** (suficientemente largo para que, cuando se produzca la inflamación, haya un volumen apreciable de combustible gasificado y bien mezclado con el aire), el **período de rápida combustión** (en que se quema la parte de combustible gasificado y mezclado con el aire que ha sido inyectado durante el tiempo de retraso) y la **fase final de combustión** (en ella, el combustible que aún no se ha quemado, junto con el que se inyecta posteriormente, se quema con una velocidad que será función del oxígeno que pueda encontrar para su combustión). La tercera fase se puede subdividir en dos partes. La primera se da mientras dura la inyección y la segunda corresponde al tiempo en el que, habiendo combustión, la inyección ha finalizado.

La combustión en los MCIAs consiste en una reacción química de oxidación entre un combustible y el oxígeno del aire, dando lugar a una liberación de energía (reacción exotérmica). Para que se lleve a cabo una reacción de este tipo es necesario aportar la **energía de activación** correspondiente.

Los principales constituyentes de los gasóleos son el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el azufre. Otros elementos que a veces se encuentran presentes en la composición, no intervienen en la oxidación. La ruptura de las moléculas de combustible y la formación de productos de combustión acontecen a través de largas secuencias de pasos, denominados **reacciones elementales**. Las diversas moléculas formadas a lo largo de la secuencia se llaman **intermedios de reacción** y la serie de todas las reacciones elementales, que en conjunto explican la transformación química neta, es el **mecanismo de reacción** que da lugar a la ecuación que describe la reacción completa (Muñoz y Payri, 1983).

Aunque las reacciones elementales constituyen la clave que conduce al conocimiento del proceso de combustión, también se ha de conocer la probabilidad de que las moléculas implicadas en las reacciones elementales reaccionen efectivamente cuando sus trayectorias se crucen. Esta propiedad depende de la velocidad relativa de choque de las moléculas. La probabilidad de reacción aumenta con el incremento de temperatura, ya que tanto la frecuencia como la velocidad de los encuentros moleculares dependen de la temperatura del gas. Dichas probabilidades se expresan en términos de constantes de proporcionalidad, que dependen de la temperatura, llamadas **constantes cinéticas**. La velocidad de reacción resulta de multiplicar la constante cinética por la concentración de cada una de las moléculas reaccionantes.

Un proceso de combustión ideal supone que las sustancias reaccionantes estén en fase gaseosa formando una mezcla homogénea. Sin embargo, el proceso de combustión real en un motor de combustión interna se desvía de lo que se entiende por reacción ideal. Las causas principales son: mezcla rica (con menos oxígeno del que precisa la reacción), mala homogeneización de la mezcla (conduce a dosados locales ricos) y disociación de los productos de la reacción. En este sentido, en las condiciones normales del escape, los equilibrios químicos están desplazados hacia los productos finales. Sin embargo, a las elevadas temperaturas existentes en el interior de la cámara de combustión, el equilibrio puede estar desplazado hacia especies y radicales intermedios, los cuales pueden reaccionar de nuevo entre sí y conducir a productos diferentes de los correspondientes a la combustión completa (Muñoz y Payri, 1983).

3.4. UTILIZACIÓN DE LOS ACEITES VEGETALES COMO BIOCOMBUSTIBLES

Diversas son las alternativas que se han ido enumerando desde que se planteó la posibilidad de quemar los aceites vegetales en los motores Diesel. Entre ellas destacan su uso sin sufrir ninguna modificación, su mezcla con gasoil o la alteración química de estos aceites mediante dilución, microemulsión, pirólisis, hidrocrackeo o transesterificación

(De Filippis et al., 1995). Otra posibilidad la constituye la modificación de los motores para que puedan usar los aceites vegetales puros. Existe una revisión exhaustiva de las técnicas empleadas al respecto hasta 1995, que se comentarán someramente en los sucesivos epígrafes (Ali y Hanna, 1994; Dorado, 1995).

Otra alternativa relacionada con la alteración química podría ser la conversión de los aceites vegetales y ácidos grasos en hidrocarburos líquidos (principalmente mono-olefinas), con un gran rendimiento, usando alúmina activada a 450 °C (Boocock, 1996). Con escaso refinado, según este autor, estos líquidos son excelentes sustitutos del gasoil.

3.4.1. **Modificaciones de los motores de combustión interna**

Una alternativa podría ser la adaptación del motor, de modo que permita la combustión de los aceites vegetales sin transformar. El **National Biodiesel Board**, NBB, en EE.UU., aconseja usar coches preparados para trabajar con los biocombustibles, indicando una extensa relación de marcas estadounidenses que ya han adaptado sus vehículos (NBB, 1992). Es el caso del **motor Elsbett**, que puede funcionar con cualquier combustible sin precisar modificaciones, o el '**motor mágico**' de Berliet, presentado en 1958 por Man, con la idea de que pudiese funcionar directamente con el petróleo crudo, sin refinar (Joriajuria, 1992).

No obstante, la empresa Valmet Diesel encontró que los motores Elsbett eran lentos y caros, proponiendo una mejora mediante modificación de las culatas, pistones y sistema de refrigeración por agua para alcanzar altas temperaturas de combustión (VD, 1992). Según Joriajuria (1992), no obstante, la eficiencia térmica de los Elsbett es del orden del 40%, lo cual supone un 10% por encima del rendimiento suministrado por el mejor motor Diesel, en la conversión de la energía térmica del combustible en mecánica. Según este autor, la ventaja principal radica en la posibilidad de 'Elsbettizar' cualquier motor convencional de combustión interna. Para ello se anula la cámara de agua del bloque, se cambian la tapa de los cilindros, los pistones y se agrega un pequeño radiador de aceite. Con este *kit* de conversión, cualquier motor puede transformarse en policarburante, con las ventajas que conlleva. También se ha propuesto usar motores cerámicos de alta resistencia (Joriajuria, 1992). Esto, aparte de encarecer los costes, supondría abandonar toda la tecnología y equipos que se han desarrollado hasta ahora. Esta idea tiene más detractores que seguidores. Carling (1997) propuso un modelo para simular su comportamiento y seleccionar la opción más idónea.

3.4.2. Aceites vegetales crudos y sus mezclas con gasoil como combustible

Al principio se estudió la posibilidad de usar los aceites vegetales crudos, ya que requerían escaso o nulo procesado previo³ a su uso como combustibles (Tabla 3).

Para disminuir la formación de carbonilla en los inyectores se puede elegir el aceite vegetal en función de los ácidos grasos que lo componen (o mediante selección por mejora genética), fumigar con propano o transesterificar (Peterson, 1986). Del mismo modo, para reducir los depósitos carbonosos, se debe elegir el aceite vegetal con pocos dobles y triples enlaces, ya que los menos insaturados reducen su tendencia a la polimerización. Tras su uso en motores, se detecta un contenido excesivo de cromo, silicio y aluminio en el aceite lubricante, indicativo del desgaste del pistón y segmentos. El silicio en cantidades excesivas es indicativo de suciedad (Schlautman et al., 1986).

Un ejemplo de la necesidad de mejora genética lo constituye el estudio realizado con *Cuphea viscosissima*. Tras varias mutaciones, su aceite presenta propiedades muy similares a las de los ésteres metílicos. Su viscosidad es de $1'617 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, la investigación aún no ha finalizado, y para conseguir usar su aceite sin transformar se precisa hacer mejora genética, no costosa, que elimine o reduzca las cadenas cortas de triglicéridos (Geller et al., 1999).

Diversos autores, intentando paliar los problemas que suponía el uso de los aceites vegetales puros, sin modificar, propusieron su uso mezclado en distintas proporciones con gasoil. Los resultados más representativos se recogen en la Tabla 4.

El uso potencial de los aceites vegetales puros, sin modificaciones, ha sido reconocido por algunos fabricantes. El fabricante de motores Perkins de Sudáfrica, así como el de Klöckner-Humbolt-Deutz, en su Deutz 912W con precámara, garantizan el uso de aceite de girasol desgomado en sus motores, al igual que si es transesterificado (Fuls et al., 1984). Otros fabricantes que han llevado a cabo ensayos con biocombustibles en sus motores son Deere, Volkswagen y Cummings (Peterson et al., 1983b). Éste último, incluso, publicó las especificaciones que deben cumplir los aceites vegetales, en 1980, en caso de que una emergencia recomendase su uso como combustibles.

Otro de los fabricantes que garantiza el uso de aceites vegetales en sus motores con precámara, aunque en este caso exige que sea mezclado al menos con el 90% de gasoil, es Carterpillar (Peterson et al., 1983a). También garantiza el uso de ciertos aceites en sus motores de inyección indirecta, aunque sólo en Brasil (Peterson, 1986).

³ Se ha estudiado la posibilidad de desgomado, winterizado, filtrado, etc.

Tabla 3. Experiencias realizadas en motores de combustión interna con aceites vegetales puros (sin mezclar)

Ensayos de corta duración			Ensayos de larga duración		
Tipo de motor (inyección)	Observaciones	Referencias	Tipo de motor (inyección)	Observaciones	Referencias
Directa	Con aceite de soja filtrado, desgomado o no, durante 32 horas, aumentó el consumo específico, la potencia y la temperatura de escape. Descenso, en cambio, de la eficiencia térmica.	(Pryor et al., 1983)	Indirecta y directa	Aceite desgomado de girasol. Buen funcionamiento en inyección indirecta por el efecto autolimpiante de los inyectores en estos motores. En los de inyección directa se formó carbonilla, pegado de segmentos y polimerización del lubricante. Tras 50 h aumentaron los humos, disminuyó la potencia y entorpeció la atomización. La formación de carbonilla podía evitarse con una temperatura punta de 80 °C.	(Fuls et al., 1984)
Directa	Se observaron depósitos carbonosos en los asientos de las válvulas y en las ranuras de los segmentos de los pistones. Su uso en motores de inyección directa requiere que previamente sean mezclados con gran cantidad de gasoil.	(Adams et al., 1983)	Directa	Depósitos carbonosos en los asientos de las válvulas y en las ranuras de los segmentos de los pistones. Se atribuyó a la elevada viscosidad de los aceites, que propició una atomización inadecuada, dificultando la pulverización, lo que condujo a una combustión incompleta y a la obturación de los inyectores. Sólo se pueden usar mezclados. No recomiendan su uso en larga duración, ya que los depósitos carbonosos son severos, disminuye la potencia y la eficiencia térmica.	(Pryor et al., 1983; Fuls et al., 1984; Ryan et al., 1984)
Con precámara	Sin problemas, siempre y cuando se filtren previamente los aceites vegetales.	(Vermeersch, 1988)	Directa	Aceites de cártamo (baja viscosidad) y canola (con poco ácido erúico, con un doble enlace, lo cual disminuye oxidación y polimerización). Tras 830 h, el aceite de cártamo provocó doble desgaste, más carbonilla, rayado de inyectores, gomas, espesamiento lubricante y alto contenido de Fe, Al, Cr, Mb, Sn y Pb. El aceite de canola era más similar al gasoil salvo por producir gomas en un pistón. Se sugirió hacer tests a par máximo como parte de los ensayos de resistencia.	(Peterson et al., 1983b)
Directa	Como el poder calorífico del combustible es menor que el del gasoil, puede haber pérdida de potencia, aunque como la viscosidad es mayor, puede compensarse. Depósitos carbonosos, sobretodo en las boquillas de los inyectores. Dilución del lubricante. Disminución del rendimiento.	(Vermeersch, 1988)	Directa	Con aceite de girasol no hubo problemas de arranque a 0 °C, pero se perdió 3% de potencia, aumentó el consumo específico 10% debido al 6'5% menor poder calorífico y 3% menor eficiencia de combustión. Se formó carbonilla en inyectores y cámara de combustión. Combustión incompleta. Contaminación lubricante por peor atomización. Precisó lubricantes de alta calidad y aumentar la frecuencia de cambio.	(Bruwer et al., 1980)
Directa	No suele haber problemas, salvo en lo que a viscosidad respecta, que es muy elevada.	(Peterson, 1986)	Directa	Disminuyeron las emisiones de HC en 52'4%, CO en 47'6% y NO _x en 10% (inversamente proporcional al contenido de partículas). Aumentaron las de CO ₂ en 0'9% y partículas en 9'9%.	(Peterson y Reece, 1996)
Directa	Mejoró la eficiencia térmica y aumentó la temperatura de escape al usar aceite de algodón o girasol, respecto a sus ésteres metílicos. La emisiones eran iguales o mayores. Los aldehídos aumentaron al usar los aceites.	(Geyer et al., 1984)	Indirecta	Problemas menos severos que con inyección directa, pero los motores son menos económicos. Requiere modificar sistema de alimentación debido a la alta viscosidad del aceite. Problemas de arranque en frío y fuerte olor de los gases de escape. Se forman depósitos, pegado de segmentos, carbonilla en inyectores, se espesa el lubricante y se polimeriza el aceite vegetal.	(Peterson, 1986)

Tabla 4. Experiencias realizadas en motores de combustión interna con aceites vegetales mezclados con gasoil o alcoholes

Ensayos de corta duración			Ensayos de larga duración		
Tipo de motor (inyección)	Observaciones	Referencias	Tipo de motor (inyección)	Observaciones	Referencias
Indirecta	Mezcla óptima: 20% aceite usado/80% gasoil. El desgaste de los metales en contacto con los gases de combustión era menor al aumentar el porcentaje de aceite, ya que actuaba de lubricante. Sustituye energéticamente el doble de lo que se consigue con los motores de inyección directa.	(Lague et al., 1987)	Directa	Ensayaron mezclas al 10, 30 y 50% de distintos aceites con gasoil. La potencia y el par disminuían en igual proporción en que el consumo específico aumentaba. El rendimiento económico aumentó para el aceite de soja pero disminuyó para el de oliva y el de algodón. El poder calorífico, relación estequiométrica e índice Diesel fueron menores. La densidad y viscosidad se incrementaron.	(Camps et al., 1984)
Directa	Los problemas de los aceites vegetales se solucionan si se usa sólo un 20% de aceite de girasol mezclado con gasoil, o bien si se transesterifica. Disminuye la carbonilla, los gases de escape y aumenta la eficiencia térmica incluso más que con gasoil.	(Bruwer et al., 1980)	Directa	Ensayaron 70% aceite de oliva/30% gasoil durante 250 h. La potencia disminuyó y aumentó el consumo específico con el tiempo de uso. La zona de consumos mínimos se desplazó a un régimen más alto de revoluciones. Aumento de la densidad del lubricante. Depósitos carbonosos elevados.	(Fuentes et al., 1985)
Directa	Mezclaron volumétricamente el sebo de vaca con el gasoil, en proporción 1/3. La viscosidad seguía siendo muy elevada. Los insaturados son muy reactivos y tienden a oxidar y polimerizar. Pueden espesar el lubricante, que hay que cambiar con frecuencia.	(Sinha y Chandra Misra, 1997)	Directa	Se ha de mezclar no más del 25% de aceite vegetal con gasoil, para evitar que se polimerice, aunque siempre disminuye la vida del motor. La emisión de NO _x y aldehídos aumentó, mientras que las de CO y humos disminuyeron.	(Peterson, 1986)
Directa	Mezcló volumétricamente 20% de aceite usado en las cocinas con 80% de gasoil n° 1. Las emisiones de humos aumentaron levemente, al igual que la viscosidad. No se puede usar con temperaturas inferiores a -7 °C.	(Fishinger, 1980)	Directa	Se usó 75% de soja filtrado. A las 90 h se rompió el motor por contaminación del lubricante, que presentó Cr y Al. Potencia similar. Consumo específico y poder calorífico superiores. Depósitos y gomas anormales. Pegado de segmentos.	(Schlautman et al., 1986)
Directa	Con mezclas del 10, 30 y 50% de aceite de coco con gasoil la potencia disminuía hasta un 23%, igual que el consumo específico. La eficiencia térmica aumentaba más que el valor del gasoil. Recomiendan su uso con porcentajes de aceite inferiores al 50%.	(Loreto et al., 1994)	Directa	8% girasol/92% gasoil provocó una disminución leve de la potencia y aumento del consumo específico. Depósitos idénticos al gasoil. Un cilindro gripó.	(Dorado, 1995)
			Directa	10% aceite usado/90% gasoil provocó descenso del 10% de potencia y aumento del 5% del consumo específico.	(Dorado et al., 1998)
			Directa	Alimentaron 3 años unos tractores con 25 y 50% de aceite de girasol winterizado y álcali-refinado. La potencia no disminuyó. Se rompió el árbol de levas de un motor. Depósitos más pesados a mayor porcentaje de aceite. Pegado de válvulas debido al barniz y depósito formado por el aceite de girasol. Rayado de cilindros. No recomendaron su uso salvo en emergencia y no más del 25% de aceite de girasol. Se reduce la vida del motor.	(Kaufman et al., 1986)

Los aceites crudos son más caros que el gasoil, y la actual estructura de mercado hace que estos combustibles sólo sean interesantes en caso de emergencia o de fuertes restricciones de combustibles fósiles. Sin embargo, los aceites usados son, por el momento, prácticamente gratuitos. Según Lague et al. (1987), si se desea que los aceites de fritura sigan disfrutando de esta ventaja económica sobre los aceites sin usar, es preciso que el procesado al que se les someta sea mínimo. Se debe intentar, por tanto, utilizarlos en motores sin modificar y conseguir que ofrezcan la máxima sustitución energética posible. Es más, al usarlos durante largos periodos de tiempo, estos combustibles procedentes de aceites usados no deberían causar excesivo desgaste u ocasionar depósitos carbonosos que produjesen la rotura del motor.

3.4.3. **Microemulsión**

Consiste en una dispersión termodinámicamente estable, formada por la suspensión de dos líquidos inmiscibles, con o sin emulsivo, uno de ellos muy finamente dividido, normalmente en gotitas superiores al tamaño coloidal (Ali y Hanna, 1994; López Sastre et al., 1995). El tamaño adecuado de la gotita debe estar comprendido entre 0'01 y 0'2 μm .

El alcohol ligero se dispersa en el aceite como una microemulsión por medio de un único aditivo no corrosivo (octanol surfactante). Provoca menor desgaste que el gasoil, pero da lugar a mayores depósitos de carbón y laca en boquillas de inyectores (Peterson, 1986). El problema es que el alcohol hace que disminuya el poder calorífico (López Sastre et al., 1995).

Ali y Hanna (1994) encontraron que la mezcla de aceite de girasol o soja con etanol acuoso microemulsionaba espontáneamente. El resultado fue un combustible tan bueno como el gasoil, con menor poder calorífico y número de cetano. Por ello, se erigió como una alternativa prometedora.

Si las microemulsiones son no iónicas, la potencia es bastante similar a la que proporciona el gasoil, a pesar de tener un poder calorífico 19% menor. La eficiencia térmica es mayor y el consumo específico es menor que las iónicas. La temperatura de escape es menor, los humos, el CO y el NO_x también (Sinha y Chandra Misra, 1997). Se queman antes que el gasoil, formándose gomas y contaminando el lubricante, con indicios de fallo tras corto periodo de funcionamiento.

3.4.4. **Fumigación con propano**

Consiste en la inyección de una mezcla de combustibles líquidos, a través del sistema de inyección convencional y la inducción de un combustible gaseoso, con el aire de admisión. La mayor parte de la energía del combustible está en forma líquida, con un bajo

porcentaje de energía entrante en forma de gas inducido. Esto proporciona una combustión más completa sin aumentar la potencia (Peterson et al., 1987).

Se investigó una tasa nominal del 10% de fumigación con propano, a fin de reducir la carbonilla en inyectores al usar aceite de cártamo con alto contenido en ácido oleico y linoleico (Peterson et al., 1987). Si se usaba colza europea, la fumigación seleccionada oscilaba entre un 5 - 10 - 15%. En el caso del cártamo oleico, redujo en un 64% la carbonilla en los inyectores, como si se hubiese usado gasoil. El cártamo linoleico no presentó ninguna mejora. La presencia del 10% de propano en colza europea redujo la carbonilla en un 21%, mientras que la adición del 15% no tuvo efectos significativos. El 5% aumentó la aparición de carbonilla.

3.4.5. Pirólisis

Algunos autores han ensayado con otros métodos para romper la molécula y mejorar las características como combustible. Las mezclas no disminuyen la viscosidad excesivamente y el proceso de transesterificación tiene mucha complejidad para una granja. La descomposición térmica o *cracking*, en cambio, rompe la molécula de hidrocarburos en pequeños fragmentos, produciendo un líquido de menor peso molecular y viscosidad.

La pirólisis consiste en un cambio químico debido a la ruptura de las moléculas, por acción del calor. Como se reduce la longitud de las cadenas, también lo hace la viscosidad (Ali y Hanna, 1994). En la revisión que hicieron estos autores al respecto vieron que, para el aceite de soja y de cártamo, las propiedades mejoraban tras la pirólisis, aumentando el número de cetano y disminuyendo la viscosidad.

Los aceites se empiezan a descomponer a una temperatura de aproximadamente 250 °C, probablemente debido a que los dobles enlaces sufren ciertas reacciones térmicas. La escisión ocurre si la temperatura excede los 300 °C. Así, el *cracking* del aceite de algodón a 445 - 485 °C produce el 59% de gasolina y el 11% de gasoil. En detrimento del proceso, el contenido en aromáticos es elevado y requiere un sustancioso gasto energético para llevarlo a cabo. Proporciona una mezcla variable de distintos compuestos, mientras que los que produce la transesterificación son más uniformes (Pryde, 1981).

Los combustibles así obtenidos presentan una acidez elevada, la cual provoca la corrosión de aceros en contacto con el biocombustible, siendo poco estables con el tiempo. Su contenido en agua está próximo al 20%, lo cual provoca dificultad en la ignición y peor poder calorífico, debido al calor latente de vaporización del agua y su calor específico. El agua durante su evaporación consume entre el 3 y 4% de la energía liberada en la combustión. Por otra parte, el agua tiene mucha influencia sobre la viscosidad. Si su contenido alcanzase el 15%, junto a un emulsionante, reduciría la temperatura de combustión y las emisiones de NO_x (Casanova y Valdés, 1994; López Sastre et al., 1995). Por

ello, su uso fue desaconsejado, salvo en el caso de que se hagan modificaciones en el motor y en los bio-óleos. Los principales problemas detectados fueron la elevada viscosidad, la aparición de olefinas y la pérdida de estabilidad con el aumento de temperatura, que se podría solucionar usando inyectores autolimpiantes.

En este sentido, Niehaus et al. (1986) descompusieron térmicamente aceite de soja refinado y clarificado. Como el poder calorífico era menor, el consumo específico se acrecentó, al igual que la proporción combustible/aire, mientras que la potencia que suministró descendió ligeramente. La combustión se desarrolló en un medio relativamente rico, por lo que la emisión de óxidos de nitrógeno disminuyó⁴, mientras que la de hidrocarburos fue más elevada, debido a una combustión incompleta⁵. La emisión de CO se incrementó al disponer de una relación combustible/aire rica. Por otro lado, para una relación mayor, cercana al valor estequiométrico, se produce una mayor emisión de óxidos de nitrógeno, próxima al máximo.

3.4.6. Transesterificación

La transesterificación nació en 1853, gracias a los científicos E. Duffy y J. Patrick (Summers, 1998), y se comenzó a usar en 1864, cuando Rochieder describió la preparación de glicerina a través de la etanolisis del aceite de ricino (Peterson, 1994). Otros investigadores han estudiado, con posterioridad, las condiciones de la reacción y los parámetros implicados.

Se ha considerado oportuno realizar un estudio más exhaustivo de este proceso debido a que la metodología que se propone en esta Memoria se basa en reacciones de transesterificación. Para ello se ha incluido el siguiente apartado, en el que se hace una revisión bibliográfica del uso de los procesos de transesterificación, así como de los tratamientos previos recomendados para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales nuevos y usados.

3.5. TRANSESTERIFICACIÓN DE LOS ACEITES PARA SU USO COMO BIOCOMBUSTIBLES

Los objetivos de la transesterificación son los de eliminar los glicéridos, disminuir el punto de ebullición, de inflamación, punto de vertido y viscosidad (Karaosmanoglu et al., 1996b). La glicerina de los aceites contribuye a la formación de depósitos y al fuerte olor de los gases de escape, en caso de usarlos como combustible. Si se transesterifican, disminuye la viscosidad y la densidad, ya que la raíz dglicerina se elimina al sustituirla

⁴ Ya que ésta es función de la temperatura y composición de la mezcla de combustión.

⁵ Eso podría haber ocurrido, bien por disponer de una proporción combustible/aire muy pobre para autoignición y apoyo de avance de llama, bien por ser muy rico para ello.

por un monoalcohol (Pischinger et al., 1982b).

Es un proceso químico que **convierte un éster de ácido orgánico (aceite) en otro éster del mismo ácido**. Este método permite romper las moléculas en otras menores sin un coste excesivo. La reacción se muestra en la Figura 6.

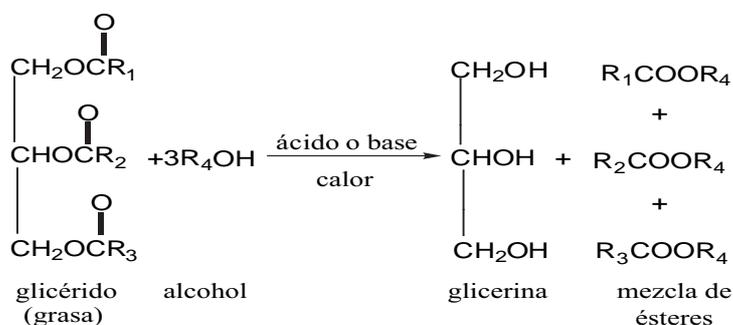


Figura 6. Transesterificación de una grasa

Generalmente, cuando reaccionan alcoholes o fenoles con ácidos y sus derivados se obtienen ésteres. Los métodos más comunes para la obtención de estos últimos son la reacción con ácidos, con cloruros o anhídridos de ácido y con ésteres, que es lo que se conoce como **transesterificación**. Esta reacción tiene distintos usos industriales (pinturas, poliéster), así como en laboratorio (Otera, 1993).

La transesterificación, también conocida como **alcohólisis**, es bastante parecida a la hidrólisis, salvo en que precisa el uso de un alcohol sencillo en lugar de agua. Si en la hidrólisis de un éster un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol, en la transesterificación es un alcohol el que desplaza a otro de un éster. **Sería la alcohólisis (escisión mediante un alcohol) de un éster.**

La transesterificación se basa en un equilibrio, que para ser desplazado hacia la derecha precisa utilizar un gran exceso del alcohol cuyo éster queremos obtener (Pryde, 1981), o bien eliminar uno de los productos de la mezcla reaccionante. Este último enfoque es preferible siempre que sea aplicable; de esta manera puede llevarse la reacción hasta la conversión total (Morrison y Boyd, 1998). Aunque se pueden usar otros alcoholes, el más frecuente es el metanol, entre otros motivos porque, gracias a él, la separación de la glicerina como subproducto se facilita considerablemente (Pryde, 1981). Para aumentar la eficacia y rapidez del proceso, se suele calentar la mezcla. Para un buen rendimiento, se precisa eliminar continuamente el alcohol (Otera, 1993). La alcohólisis completa de los aceites vegetales depende de la eficacia en la separación de la glicerina formada (Du Plessis et al., 1983).

Vicente (1997) estudió las distintas posibilidades de acelerar la reacción mediante catálisis. Ésta puede ser homogénea y heterogénea, y a su vez, ácida, básica o neutra. La heterogénea, además, puede ser enzimática. Usualmente, se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido (ácido sulfúrico, sulfónico, clorhídrico, etc.), salvo que la materia prima o los componentes sean sensibles al ácido.

Otra forma convencional y popular la constituye el uso de catalizadores básicos (NaOH, KOH, NaOCH₃) en absoluta ausencia de agua (Otera, 1993). Los catalizadores básicos se conocen desde 1880, pero hasta principios de 1920 no aparecieron estudios sistemáticos de forma comprensible. Los catalizadores más populares son NaOH y KOH, aunque se dispone de una gran gama de hidróxidos de diversos metales, e incluso a veces se usan acetatos, óxidos y carbonatos. En el caso de disponer de compuestos sensibles a condiciones fuertemente ácidas o básicas, se usa la cianamida potásica (Otera, 1993). Se han de usar en absoluta ausencia de agua, aunque esto no siempre supone que la reacción sea altamente eficaz y selectiva. Por eso se buscan nuevos catalizadores (enzimas, anticuerpos, etc.).

Coteron et al. (1997) estudiaron distintos catalizadores. Dentro de los alcalinos, el hidróxido y el metóxido sódicos son muy usados porque proporcionan una reacción rápida a temperatura y presión suaves. Comprobaron que en aceites con muchos ácidos grasos libres se forma gran cantidad de jabones, se pierde producto y hay problemas de separación y de purificación. Si se usa un catalizador ácido, como el H₂SO₄ concentrado, no se forma jabón, pero requiere temperaturas y presiones elevadas, así como un tiempo de reacción prolongado. Éste se ha usado mucho con aceite de girasol, soja y cáscara de arroz.

La ventaja de los catalizadores homogéneos es que permiten trabajar a temperaturas moderadas (25 – 35 °C) y a presión atmosférica. No obstante, existe un interés creciente hacia los catalizadores heterogéneos, siendo muy usadas las enzimas inmovilizadas, aunque las más extendidas son las resinas intercambiadoras de iones, ya que no forman jabones y facilitan la separación y purificación. Lo más importante al usar biocatalizadores es tener en cuenta el tamaño de la cadena del alcohol (Coteron et al., 1997; Aracil, 1998b).

Según Aracil (1998c), las ventajas de las enzimas (las más usadas son las lipasas *triacilglicerol acidolasas*), como biocatalizadores para sintetizar ésteres, frente a los catalizadores convencionales, se resumen en los siguientes puntos:

- Son muy específicas y selectivas hacia el producto buscado, simplificando los procesos de purificación tras la reacción.
- Proporcionan un rendimiento elevado.
- No se forma jabón (Coteron et al., 1997).
- Se pueden usar temperaturas suaves, gracias a lo cual los productos obtenidos tienen mejores características, olor y color más adecuados y menor riesgo de degradación.
- Se usan cantidades limitadas.
- Son fácilmente recuperables (Nelson et al., 1996).
- Permiten transesterificar aceites de elevado contenido en ácidos grasos libres (Nelson et al., 1996).

No obstante, el uso de estas enzimas presenta algunas limitaciones, entre las que destacan:

- Su inestabilidad en disoluciones acuosas, lo que hace que pierdan actividad

catalítica.

- Los costes de aislamiento y purificación son muy elevados.
- Precisan mucho tiempo de reacción y disolventes, como el hexano o el éter de petróleo, que son muy caros (Coteron et al., 1997).

Una comparación entre las propiedades físico-químicas de los aceites netos y transesterificados más usados como combustibles, en relación al gasoil, se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Características físico-químicas de los aceites vegetales más usados como combustibles y sus ésteres metílicos, en comparación con las del gasoil

	Gasoil EN-590 (CEN, 1993; BOE, 1999)	Aceite de colza	Éster metílico de aceite de colza	Aceite de girasol	Éster metílico de aceite de girasol
Densidad 20 °C (g/ml)	0'820 – 0'845	0'92	0'88	0'924	0'895 (a 15 °C)
Viscosidad 20 °C (cSt)	2 – 4'5 (40 °C)	78	7'5	65'8	12'27
POFF (°C)	verano: 0 invierno: -10	+20	-12	-	0
Índice cetano	46 mínimo	32 – 36	49	33	50
Poder calorífico superior (MJ/kg)	-	35 mínimo	40	34'1	40'3
Índice de yodo	-	-	110 – 115	-	128
Residuo carbonoso Conradson (% m/m)	0'30 máximo	0'5 máximo	-	0'42	0'05
Punto de inflamación (°C)	55 mínimo	285	188	215	164

Fuente: (Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Navarro, 1997).

Las ventajas que presenta la transesterificación frente a otros procesos de tratamiento de aceites radican en la disminución de la viscosidad (aunque sigue siendo el doble que la del gasoil), aumento de la volatilidad y del número de cetano, incluso superando al del gasoil (con lo cual tanto la inyección como la combustión son más eficientes, aunque el índice de yodo permanezca inalterable) y disminución del peso molecular resultante, aproximadamente un tercio del que presenta el aceite. Como su punto de inflamación es más elevado, proporcionan más seguridad durante la manipulación. El principal inconveniente estriba en que se requiere un elevado rendimiento de la reacción (aproximadamente del 90%). Si fuese del 70% se formaría una cantidad inaceptable de carbonilla al usarlo como combustible en un motor, tras 50 h a carga parcial (Kaufman y Ziejewski, 1984; Peterson, 1986).

3.5.1. **Tratamientos previos a la transformación del aceite en biocombustible**

En la mayoría de los casos es necesario hacer un pretratamiento de la materia prima. Según el uso que se le vaya a asignar al aceite, el tratamiento que debe sufrir es distinto. Si se va a destinar a consumo humano, se recomienda el desgomado, refinado alcalino, clarificado, hidrogenación parcial, winterización y desodorización. Si en cambio se desea utilizar como combustible, para algunos autores el único tratamiento previo requerido consistiría probablemente en eliminar los fosfátidos (Pryde, 1981). El tratamiento previo del aceite debe ser lo más barato posible, a fin de evitar encarecer el producto final.

3.5.1.1. Extracción del aceite de la semilla oleaginosa

Se puede utilizar hexano y el aparato Soxhlet para, mediante un proceso químico, efectuar el arrastre del aceite con este disolvente. Se aplastan las semillas y se dejan en remojo con hexano, que finalmente se evaporaría. Es un método para extracción de aceite a gran escala.

A nivel de granjas se usan las prensas mecánicas para la extracción del aceite por extrusionado y su posterior filtrado (Peterson, 1986; Isigigür et al., 1994). Suelen usarse prensas de tornillo sin fin, calentando a veces la masa para conseguir un mayor rendimiento del aceite (Ortiz-Cañavate, 1995). A gran escala también puede utilizarse la combinación de los dos (Peterson, 1986; IDAE, 1996).

La extracción por disolvente requiere mucha más energía que el prensado y, normalmente, sólo se emplea tras el prensado para extraer el aceite remanente que queda en la parte residual (Ortiz-Cañavate, 1995). Al extraer el aceite con metanol o etanol, se extraen los ácidos grasos libres y la humedad (Trent, 1945).

3.5.1.2. Almacenamiento del combustible

Debido a las características químicas de estos productos, es necesario asegurar su estabilidad cuando se encuentren almacenados, para así evitar deterioros que posiblemente conducirían a una pérdida de las propiedades que permiten su uso en motores Diesel. Por ello, resulta especialmente importante evitar las reacciones de oxidación e hidrólisis (López Sastre et al., 1995).

Se ha de cuidar que el almacenaje se efectúe en un sitio estanco, seco y frío (Silvis, 1977). Mittelbach et al. (1992) han estudiado la repercusión del periodo de almacenamiento, oscilando entre una semana y un año. Estos autores han observado que el almacenamiento no influye en el grado de conversión, aunque una de las muestras estudiadas presentara un contenido de agua de 1'96%, posiblemente debido a condiciones de almacenamiento

inapropiadas.

La **tasa de oxidación** es un factor importante para estimar la formación de gomas durante el almacenamiento. Se ha observado que si el éster del aceite se recopila en contenedores de plástico se oxida menos que si estos son de acero. También se recomienda almacenamiento anaeróbico, ya que la oxidación cesa (Peterson, 1986).

3.5.1.3. Filtrado, refinado, descerado, desodorización, winterización, desgomado

El origen vegetal de estos aceites posibilita la presencia de distintas sustancias que podrían obturar el filtro de combustible de un motor. A pesar de la necesidad de su eliminación, los investigadores discrepan sobre los pasos previos a la transesterificación (Tabla 6).

Tabla 6. Tratamientos previos a la transesterificación de los aceites vegetales

Filtrar	Desgomar	Winterizar	Desodorizar	Descerar	Clarificar	Refinar	Mezclar con gasoil	Referencias
Papel de filtro de 4 mm para aceite de girasol. Elimina el 99% de partículas. La única operación imprescindible. Recomendaron hacer test de filtrado para preseleccionar aceites.	Dudoso beneficio que no justifica su elevado coste.			Recomendable junto al aumento de presión y temperatura para disminuir el riesgo de obturar los filtros.		Hace desaparecer todo tipo de impurezas perjudiciales. Dudoso beneficio que no justifica su alto coste.	El gasoil es disolvente, con lo cual disminuye el peligro de atascar los filtros de combustible.	(Olson y Backer, 1983)
Eliminar trozos de comida usando lana de vidrio mientras está caliente. Se calienta y se vuelve a filtrar con papel de filtro Whatman nº 4.								(Nye et al., 1983)
Recomendable.	Elimina azúcares, resinas, compuestos proteicos, restos de metales y fosfátidos.						Recomendable.	(McDonnell et al., 1999)
Evita las erosiones que los sólidos en suspensión provocan en el sistema de inyección.								(Casanova y Valdés, 1994)
Se deja en reposo para que decanten las partículas. Después se usa filtro de malla de 4 mm de diámetro de poro.								(Peterson et al., 1987)
		Recomendable.			Recomendable.			(Vicente, 1997)
	Disminuye la cantidad de P.					Recomendable, ya que los aceites alcali-refinados tienen menor acidez.		(Goering et al., 1982)
Se filtra tras clarificar.	Para eliminar fosfátidos.	Para eliminar las ceras del girasol y maíz.	Tras refinar, clarificar e hidrogenar parcialmente para hacerlo más estable a la reacción oxidativa.		Elimina los ácidos grasos que han quedado tras refinar, gomas, pigmentos, jabones, fosfátidos y otros materiales insolubles en aceite.	Refinado alcalino para eliminar los pigmentos y las impurezas metálicas, ácidos grasos libres (se reduce a menos de 0'1%) y fosfátidos.		(Pryde, 1981)

Tabla 6 (continúa)

Filtrar	Desgomar	Winterizar	Desodorizar	Descerar	Clarificar	Refinar	Mezclar con gasoil	Referencias
			No preciso.		No preciso.	Suficiente con semirrefinar.		(Ortiz-Cañavate, 1995; Ortiz-Cañavate, 1997)
	Desacidificar además elimina impurezas y fosfolípidos. Si no, se bloquean los filtros, aparecen depósitos carbonosos en boquillas de inyectores y cámara de combustión, así como problemas de incompatibilidad con los materiales del circuito de alimentación.							(Ishii y Takeuchi, 1987)
Aceite de desecho hidrogenado con agentes antioxidantes y antiespumantes. A 10 °C era semisólido. Se calentó a más de 30 °C para evitar que los filtros se atasquen. Se filtró para eliminar partículas de comida.								(Lague et al., 1987)
Filtrar los aceites viejos a 40 °C para eliminar partículas sólidas. Secar y neutralizar sólo si tienen mucha agua y ácidos grasos libres.								(Mittelbach et al., 1992)
Dejar en reposo el aceite 48 h y después filtrar en serie hasta llegar al filtro de 4-5 mm. Se hidrata con vapor o agua caliente para eliminar gomas y ácidos grasos libres. Se usa aditivo DuPont FOA-2 para que no se atasque el filtro.								(Peterson, 1986)
Filtro de 10-20 mm para eliminar impurezas sólidas, sobretodo si se usa grasa animal.								(Bradin, 1996)
						En sebo de vaca si los ácidos grasos libres superan al 0'5%.		(Zheng y Hanna, 1996)

Filtrado. Se propuso como parámetro de calidad que el diámetro de las partículas presentes en el combustible fuese inferior a 5 μm , subrayándose que en ese caso no existiría riesgo de obturar los filtros del motor (Bartlett, 1971; Kern et al., 1996). Asimismo se recomendó que, previo a su uso, se filtrase el aceite vegetal, con filtros de 20 hilos/cm, 152'4 cm de diámetro, y que se calentase a 93 °C para eliminar tanto restos sólidos como el agua que pudiera contener la grasa (Fishinger, 1980). Según este autor, se precisarían dos filtros consecutivos. En caso de mezclar con gasoil, se ha de efectuar antes de proceder a su almacenamiento. Del mismo modo, otro autor propone un proceso de decantación, previo al filtrado, mediante 30 horas de reposo. De este modo, se eliminarían el agua y las partículas en suspensión, que luego se extraerían del fondo (Moya Paniagua, 1996). El proceso de filtrado sería doble, consistente en uno grueso seguido de un microfiltrado.

Desgomado. El aceite de soja crudo, por ejemplo, deposita gomas al almacenarse durante varias semanas y se forman fosfátidos (Pryde, 1981). Según McDonnell et al. (1999) se podría llevar a cabo con agua y técnicas de acidificación de agua. Según estos investigadores, el contenido de fosfátidos (gomas) se puede referir al contenido de fósforo mediante la expresión:

$$[\text{fosfátidos}] = 0'0021P$$

donde P es el contenido de fósforo, en ppm. De este modo, se contabiliza el porcentaje en peso de gomas.

Clarificado. Consiste en mezclar el aceite refinado con baja cantidad de tierra blanqueante ácida activa (0'25 - 0'50%) a unos 90 °C durante 10 - 20 min a baja presión (Pryde, 1981). De este modo, entre otros compuestos, se eliminan las gomas depositadas durante el almacenamiento.

Desodorizado. Elimina los productos volátiles (sabores y olores), haciendo pasar el aceite por vapor a gran vacío (Pryde, 1981). La desodorización se usa en la industria alimentaria para eliminar los malos olores (causados por compuestos volátiles presentes en los aceites, como ácidos grasos libres, aldehídos y derivados de la oxidación lipídica), destilando en vacío con ligero arrastre de vapor de agua.

Hidrogenado parcial. Altera las propiedades físicas del aceite y lo hace más estable a la autooxidación. Los aceites vegetales polinsaturados pueden hidrogenarse parcial y selectivamente para producir aceites predominantemente monoinsaturados (Figura 7). Es una reacción bastante simple, que se realiza a presión y temperatura moderadas, utilizando como catalizador el níquel o el cromito de cobre (Pryde, 1981).

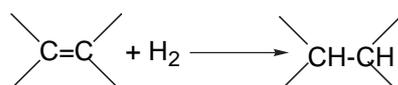


Figura 7. Hidrogenación parcial

Winterizado. Si se desea eliminar las ceras del aceite de girasol y maíz, por ejemplo, se winterizaría. Este proceso consiste en filtrar en frío, es decir, cristalizar el combustible por enfriamiento artificial y posteriormente filtrarlo o centrifugarlo para eliminar los compuestos saturados con elevados puntos de fusión (Pryde, 1981). De este modo quedarían sólo los componentes que aún se mantienen fluidos a temperaturas bajas (Anggraini et al., 1998). Los aceites de palma o maíz, ricos en ácidos grasos saturados, podrían formar cristales sólidos al almacenarse provocando la aparición de ese aspecto lechoso que presentan los aceites en invierno o cuando se introducen en el refrigerador. Esto se puede evitar eliminando selectivamente aquellos triglicéridos o triacilglicéridos saturados de elevado punto de fusión. La winterización se usaba tradicionalmente para facilitar el manejo y vertido de los aceites vegetales y sus derivados. Así, en la industria alimentaria se usa para mejorar la calidad de los aceites en las ensaladas y salsas o aliños (Dunn et al., 1996).

Por otro lado, Mittelbach et al. (1992) aseguraron que los aceites de desecho no requieren costosos procesos de separación y purificación.

3.5.1.4. Factores que afectan a la transformación de los aceites en biocombustibles

Varios factores podrían impedir la transformación de estos aceites, tanto nuevos como usados, en biocombustible. Los más decisivos son el índice de acidez o contenido de ácidos grasos libres, el índice de peróxidos y la presencia de agua.

3.5.1.4.1. Efecto de los ácidos grasos libres

Las condiciones y duración del proceso de almacenaje influyen en la acidez de los aceites. Tras la molienda, crece mucho el contenido de ácidos grasos libres (Özgül y Türkay, 1993). En este sentido, se ha observado que en la conversión de los aceites usados, materia prima de bajo coste, la reacción de transesterificación no tiene lugar si contiene ácidos grasos libres en cantidades excesivas (Canakci y Van Gerpen, 1999). La razón por la que la elevada presencia de ácidos grasos libres afecta a la transformación se debe a que destruye al catalizador, convirtiéndolo en jabón (Trent, 1945; Karaosmanoglu et al., 1996b). Por ello, se propuso que, como paso previo a la reacción de transesterificación, se calculase el

contenido de ácidos grasos libres y el índice de peróxidos. De este modo se podría conocer la cantidad de catalizador que quedaría inactivo (Anggraini et al., 1998).

Al hilo de lo expuesto, según diversos autores, para obtener la máxima producción de biodiesel, el índice de acidez ha de ser inferior a 0'5% o a 1 mg KOH/g, ya que de otro modo emulsionaría el alcohol con el aceite, formándose jabón o un producto parecido al requesón (Freedman et al., 1984; Bockisch, 1993; Research, 1996). No obstante, otros autores obtuvieron resultados satisfactorios de conversión con contenidos de hasta el 5%, aunque si se acrecentaba, la conversión en ésteres metílicos disminuía al 90% (Canakci y Van Gerpen, 1999). Más tarde, Anggraini (1999) fijó el límite permitido de ácidos grasos libres en el 10%, afirmando que por encima de éste la reacción resultaba impedida. Asimismo, si se deseaba que fuese económicamente viable debía ser inferior al 3%. Se ha observado, además, que el contenido de ácidos grasos depende del clima y del grado de refinado del aceite, estando en torno al 0'1% si es refinado, y al 2'8% si es crudo (Coteron et al., 1997).

Por otro lado, el contenido de ácidos grasos libres en muestras de aceite usado oscila entre 0'26 y 2'12%, valores que Mittelbach et al. (1992) consideraron típicos de los aceites vegetales sin usar y sin refinar. Sólo si se calienta durante mucho tiempo se alcanza un aumento significativo del valor de ácidos grasos libres, hasta un 10% (Mittelbach et al., 1992; NBB, 1998d). No obstante, otros autores han observado que los aceites usados tienen un nivel de ácidos grasos muy elevado (de 5 a 15%), que se deben eliminar previamente. Para ello se puede usar catalizador ácido o dividir el aceite en sus ácidos grasos y esterificarlos. Por otro lado, la eliminación de los ácidos grasos se puede hacer por lavado cáustico, por vapor o por extracción líquida con disolventes como el metanol. Finalmente, los ácidos grasos eliminados pueden usarse para quemarlos como combustible, venderlos como ingrediente de comidas o como materia prima para esterificación ácida (Reed, 1996; Research, 1996).

3.5.1.4.2. Efecto del agua

Özgül y Türkay (1993) afirmaron que la principal causa de deterioro durante el almacenamiento se debe a la actividad de enzimas lipasas en presencia de humedad. Además, la alcoholólisis, ya sea con catalizador alcalino, lipasa *Candida antarctica* o resinas de intercambio iónico, es más efectiva bajo condiciones anhidras, por lo cual la materia prima ha de ser, preferiblemente, aceite refinado sin humedad (Romano, 1982; Freedman et al., 1984; Schwab et al., 1987; Frikha et al., 1996; Nelson et al., 1996; Shimada et al., 1999). Aunque otros autores encontraron que la presencia de agua promueve la conversión cuando se usan alcoholes secundarios con la lipasa *Candida antarctica* (Foglia et al., 1998). Según la mayoría de las investigaciones, el alcohol debe ser anhidro y el contenido de agua en la materia prima se ha de limitar a una cantidad inferior a 0'01% en peso (Bockisch, 1993). En cambio, Romano (1982), Karaosmanoglu et al. (1996b) y Canakci y Van Gerpen (1999) no observaron problemas si el contenido de agua alcanzaba hasta el 0'1%, pero si era superior

al 0'5%, la conversión disminuía por debajo del 90%.

Del mismo modo, si se realiza la transesterificación *in situ*, es decir, sin extraer el aceite de las semillas, la eficacia es mayor si se lleva a cabo bajo condiciones anhidras. La humedad de las semillas secadas con aire es aproximadamente del 5%. Por ello, se recomienda secar con aire en lugar de con disolventes (Harrington y D'Arcy-Evans, 1985).

Respecto a los aceites de desecho, Anggraini et al. (1998) confirmaron que el contenido de agua en el aceite de partida debía ser el menor posible. Aunque posteriormente, Anggraini (1999) encontró que en los aceites de fritura, el contenido de agua estaba en torno al 0'19 – 0'95%, permitiendo su transesterificación sin problemas. En este sentido, Mittelbach et al. (1992) detectaron un contenido de agua en muestras de aceite usado, almacenadas durante un año, en torno a 0'05 y 0'16%. Una muestra, calentada durante largo periodo de tiempo, presentó un valor de 0'95%, posiblemente a causa de la descomposición térmica. Por otro lado, entre los constituyentes habituales de los aceites de desecho suelen encontrarse grasas animales. Bradin (1996) consideró que, de usarse grasas animales, el contenido de agua debe estar en torno a 700 – 900 ppm, para que así las emisiones de óxidos de nitrógeno sean menores. De hecho, por las ventajas que conlleva, se propuso que entre 1% y 50% de los ésteres tuviesen origen animal. Esto contradice la propuesta de normativa europea de biogasóleos, que limita el contenido de agua del aceite en 500 mg/kg (CEN, 2000).

3.5.1.4.3. Índice de peróxidos

La presencia de oxígeno afecta notablemente al aceite, ya que provoca la formación de radicales peróxido e hidroperóxido. Así, al acrecentarse la temperatura, también lo hará la descomposición de los peróxidos, aumentando el grado de polimerización. Porter et al. (1995) y Tyagi y Vasishtha (1996) comprobaron la veracidad de esta aseveración para el aceite de soja, mientras que para el de 'vanasti' ocurría justo lo contrario. En este sentido, puesto que el índice de peróxidos mide el grado de autoxidación, para evitar que el catalizador utilizado en la reacción de transesterificación quede inactivo, el índice de peróxidos ha de ser inferior a 1 meq/kg (Bockisch, 1993). En cualquier caso, este factor es menos limitante que el **índice de acidez**, y se puede tolerar un valor más alto (Anggraini, 1999).

En este sentido, Anggraini (1999) observó que, debido al prolongado calentamiento al que se somete a los aceites durante la fritura, el valor del índice de peróxidos puede ascender hasta 30 – 35 meq/kg para las grasas usadas, mientras que si éstas no se habían usado su valor era de 3 meq/kg.

Por otro lado, el tiempo de almacenamiento también afecta al índice de peróxidos. De este modo, Peterson (1986) observó que, tras dos años de almacenamiento, si se había efectuado bajo condiciones anaeróbicas, el índice de peróxidos se mantenía constante, aumentando

la viscosidad sólo en un 4 ó 6%. En cambio, si el almacenamiento era aeróbico, entre los primeros 140 – 200 días, el índice crecía muy despacio y después lo hacía linealmente. La viscosidad crecía de forma similar.

Por otro lado, además de estos parámetros, Mittelbach et al. (1992) observaron que, especialmente con el aceite usado viejo, si no se desea efectuar una destilación posterior de los productos obtenidos, el contenido de compuestos inorgánicos (sales y otras impurezas) podría ser crucial a la hora de determinar la factibilidad de su conversión en biocombustible. Por ello, la determinación del contenido de cenizas tiene una importancia notoria. En cualquier caso, en sus muestras de biodiesel el residuo de cenizas sulfatadas se situaba en torno al 0'02%, indicando que la mayoría de las impurezas se separaron en la fase de glicerina. Esto supone que no se requerirá destilar el producto obtenido, y que los restos de glicéridos sin reaccionar serán mínimos.

3.5.2. Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales sin usar

3.5.2.1. Selección del catalizador y efecto de su concentración

La catálisis puede ser homogénea y heterogénea, y ésta a su vez ácida, básica o neutra. Según Vicente (1997), el inconveniente de la catálisis homogénea es que requiere acondicionamiento y purificación del éster y de la glicerina, así como separación del catalizador. Por el contrario, en la catálisis heterogénea, los catalizadores pueden eliminarse fácilmente, siendo las pérdidas mínimas y el éster y la glicerina muy puros.

Respecto a los catalizadores homogéneos, Schwab et al. (1987) compararon catalizadores ácidos con básicos, observando que los ácidos requerían calor para acelerar la reacción y que la duración de la misma podía precisar desde unos minutos hasta varias horas. En cualquier caso, el residuo del catalizador presente en el éster puede causar problemas en el motor (corrosión en el sistema de inyección, por ejemplo). Los catalizadores básicos, especialmente NaOH, pueden producir altos niveles de cenizas sin quemar, mientras que los ácidos atacan las partes metálicas del motor. Por tanto, se debe eliminar cualquier residuo que quede de catalizador en el combustible, una vez que se haya completado la reacción, antes de usarlo como combustible (Romano, 1982; Peterson, 1986; Bio-Energy, 1995; Muniyappa et al., 1996). De hecho, en los casos en que las válvulas se han quemado en un corto periodo de tiempo, se ha visto que existen depósitos porosos, así como en la cabeza del cilindro, conteniendo catalizador como componente principal (Hawkins, 1981). Por ello es conveniente eliminar las trazas de catalizador del biocombustible previo a su utilización.

En lo referente al uso de catalizadores heterogéneos, otros investigadores usaron enzimas. La lipasa *Mucor miehei* es idónea para transesterificar junto a alcoholes de cadena corta o primarios (Nelson et al., 1996). Por otro lado, la lipasa *Candida antarctica* actúa mejor con alcoholes de cadena larga. A favor de la lipasa juega que los procesos enzimáticos son más

fáciles de controlar que los químicos (Shimada et al., 1999).

Por otro lado, no hay que olvidar que el catalizador puede ser sensible al fósforo, y la tasa de conversión podría reducirse drásticamente (Kern et al., 1996).

Un resumen de las principales aportaciones respecto al tipo y concentración de catalizador se recoge en la Tabla 7.

3.5.2.2. Selección del alcohol y efecto de su concentración

Los informes emitidos por el **Comité de Propiedades Peligrosas de los Materiales Industriales**, en EE.UU., afirman que el etanol se oxida rápidamente en CO₂ y agua, sin efectos acumulativos, en contraste con el metanol. Éste último, una vez absorbido se elimina muy lentamente. Además, al oxidarse produce formaldehídos y ácido fórmico, ambos tóxicos. Por otro lado, el etanol es un producto agrícola, lo cual supone una ventaja frente al origen fósil del otro (Peterson, 1994). Si se reemplaza el metanol, de origen fósil, por etanol, producido a partir de biomasa, el biodiesel se produciría en mayor medida gracias a fuentes renovables (Staat y Vallet, 1994). En sus orígenes, el metanol se obtenía a partir de la madera, pero hoy en día se produce principalmente a partir del gas natural. En el futuro, preferiblemente se obtendrá a partir de biomasa, ya que presenta ventajas adicionales, como es el aspecto medioambiental (TÜV, 1996).

Aunque prácticamente todos los investigadores coinciden en la necesidad de usar una cantidad de alcohol superior a la cantidad estequiométrica, Frikha et al. (1996) observaron que el exceso de metanol, en cambio, inhibe la reacción cuando es catalizada por una resina de intercambio de iones sulfónicos fuertemente ácida. La actividad de la resina dependerá de la concentración de alcohol.

Peterson (1994) comparó los ésteres de distintos aceites obtenidos con etanol o metanol. El contenido energético y el consumo específico eran similares. La viscosidad era algo superior si se usaba alcohol etílico, mientras que el punto de niebla, punto de vertido, potencia y par motor decrecían con el etanol. No obstante, la opacidad de los humos era mucho menor con el alcohol etílico, al igual que la temperatura de escape. Sin embargo, la carbonilla en inyectores y el contenido en glicerina era superior. Por otro lado, la pureza del alcohol también es importante. Si éste no es absoluto, sino del 95% de pureza, las conversiones disminuyen desde 98 a 68% (Nelson et al., 1996).

Los resultados más notorios de las distintas investigaciones sobre la selección del alcohol y la concentración (o proporción molar) requerida, se muestran en la Tabla 8.

Tabla 7. Selección del tipo y cantidad de catalizador para aceites nuevos

Tipo	Concentración	Referencias
Como homogéneo, NaOH dio la máxima conversión tras 8 h. Como heterogéneo, resinas de intercambio aniónico o catiónico. Desaconseja los heterogéneos con base en Zr.	No proporciona datos.	(Vicente, 1997)
NaOH, metilato sódico, carbonato sódico, lima. Preferibles los catalizadores alcalinos, ya que los ácidos grasos libres tienden a impedir la hidrólisis ácida, formando agua al reaccionar con el alcohol.	Pequeña cantidad, si se dispone de tiempo suficiente para la reacción. Se aconseja 0'08 – 0'3 mol por cada mol de triglicérido.	(Trent, 1945)
Con colza europea a temperatura ambiente sólo son efectivos los alcóxidos e hidróxidos.	No proporcionan datos.	(Nye y Southwell, 1984)
Si se añade tetrahydrofurano a la disolución de NaOH y metanol, la velocidad se incrementa muchísimo, obteniéndose 95% de éster de soja en 15 min.	1'3% en peso del aceite.	(Boocock et al., 1996)
Catálisis ácida (ácido sulfúrico) con soja y metanol. La conversión aumenta, pero requiere más tiempo que la básica. Con catalizadores alcalinos la reacción es más tolerante a la presencia de agua.	Con 1% la conversión es de 72'7%. Para 5%, la conversión es de 95%.	(Canakci y Van Gerpen, 1999)
Catálisis ácida, si el índice de acidez es mayor de 1 mg KOH/g (contenido de ácidos grasos libres mayor de 0'5% en peso), aunque la reacción será sensiblemente más lenta. Si el catalizador es alcalino, produce saponificación. Esto se observó al convertir colza europea, con 1'35% de ácidos grasos libres.	Óptimo: 1'7%. Si es menor, disminuye la conversión.	(Freedman et al., 1984; Karaosmanoglu et al., 1996)
Catalizador ácido muy fuerte, como H ₂ SO ₄ .	No proporciona datos.	(Bradín, 1996)
El básico cataliza más rápido. El mejor es KOH. En 18 min consiguió un 97'7% de éster (NaOH sólo 13'8%).	No proporcionan datos.	(Isigigür et al., 1994)
Recomendó el uso de KOH.	Con metanol: $KOH(kg) = \frac{V_{aceite}(l)}{100}$ Con etanol: $KOH(kg) = \frac{V_{aceite}(l)}{85}$	(Peterson, 1994)
Aceites con muchos ácidos grasos libres (14'5%) tienen, además de triglicéridos, mono y diglicéridos. Se usa catalizador ácido para asegurar conversión completa, aunque la alcoholisis de los glicéridos será lenta. Si el catalizador es básico, la conversión de los ácidos grasos libres será lenta.	No proporcionan datos.	(Özgül y Türkay, 1993)
Catalizador alcalino con proporción molar metanol:aceite de 30:1. Cuando el catalizador reacciona con triglicéridos forma jabón, actuando como emulsivo para la glicerina en la fase grasa o de aceite.	Efecto no significativo. Para contenido en ácidos grasos libres de hasta 0'35%, precisa 0'05% catalizador, para neutralizarlos. La cantidad depende del tipo de aceite.	(Muniyappa et al., 1996)
La mayoría de las materias primas tienen pocos ácidos grasos libres. Por lo tanto, lo ideal es usar catálisis básica, ya que es más económica.	No proporciona datos.	(Research, 1996)
Homogéneos fuertemente básicos, como NaOH, aumentan la velocidad de reacción. Los heterogéneos son más lentos. Si se aumenta la temperatura (por debajo del punto de ebullición del alcohol) o la concentración de catalizador, la conversión es mayor. La interacción de ambos parámetros es negativa, aunque por separado ambos sean positivos, sobretodo el último.	Concentración de NaOH mayor de 1'5% provoca la formación de jabones, se pierde producto y disminuye la pureza.	(Coteron et al., 1997; Vicente et al., 1997)
Con monoalcoholes se debe usar resina macroporosa de intercambio de iones sulfónicos, ya que no produce sustancias indeseables, limita las reacciones secundarias de degradación y son reciclables.	No proporcionan datos.	(Frikha et al., 1996)
La lipasa <i>Mucor miehei</i> con alcohol primario o <i>Candida antarctica</i> con secundario, producen el 90% de conversión.	No proporcionan datos.	(Nelson et al., 1996)
<i>Candida antarctica</i> inmovilizada para transesterificar una mezcla de aceite de soja y colza europea. Conversión 98'4%. Se reutilizó más de 50 veces. Para evitar la inactivación de la enzima volvieron a añadir metanol.	No proporcionan datos.	(Shimada et al., 1999)

Tabla 8. Selección del tipo y cantidad de alcohol para aceites nuevos

Tipo	Concentración	Referencias
Deben ser ligeros, de 1 – 6 carbonos, monohídricos, de bajo peso molecular: metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol terciario, amilalcohol, bencilalcohol, etc.	Se debe usar al menos el doble de la cantidad estequiométrica.	(Trent, 1945)
n-butanol da mayor conversión si se usan biocatalizadores.	No se especificó.	(Aracil, 1998b)
Cuanto mayor sea la longitud de cadena, su punto de ebullición será superior, por lo que la temperatura de reacción puede incrementarse. Mayor conversión si se usa butanol tras 3 h, etanol tras 22 h y metanol tras 69 h.	No se especificó.	(Freedman y Pryde, 1982)
Cuanto mayor sea la longitud de la cadena, la duración de la reacción será más elevada.	No se especificó.	(Gauglitz y Lehman, 1963)
Olefinas (hidrocarburos ramificados o cíclicos insaturados, de 2 a 10 carbonos, como etileno, propileno, etc.) en lugar de alcohol. Más baratas. Se usó etanol, aunque el metanol es más barato. Ha de tener menos de 1% de agua, para evitar saponificación o hidrólisis de triglicéridos.	No se especificó.	(Bradín, 1996)
Cuanto más larga es la cadena, la tasa de conversión es más elevada. El rendimiento con etanol fue 95'8%.	La proporción molar ha de ser mayor que la teórica (1 triglicérido:3 alcohol) para asegurar la conclusión de la reacción. Si es 30:1 la conversión es de 98'4%. La catálisis ácida precisa mayor proporción. La densidad de los ésteres disminuye si aumenta la proporción, posiblemente por disminuir los triglicéridos residuales.	(Canakci y Van Gerpen, 1999)
Si aumenta la longitud de cadena, ha de ser mayor la duración de la reacción.	No se especificó.	(Özgül y Türkay, 1993)
Mayor rendimiento usando metanol (87%) que etanol (75%). Metanol mostró buena separación de la glicerina. Si se usa NaOH es más soluble en metanol. Si se mezcla etanol y metanol, el rendimiento es el mismo que el del metanol. Con etanol queda gran cantidad de alcohol residual en los ésteres.	Exceso de alcohol impide la completa separación de la glicerina. Si la longitud de la cadena es mayor, se precisa más cantidad. Si se usa metanol, se emplea 1'5 veces la estequiométrica. Si es etanol, 2 veces y si es n-propilalcohol, 2'5.	(Du Plessis et al., 1983)
Se prefiere el uso de metanol.	La proporción molar es uno de los factores más decisivos en la conversión de los aceites en ésteres. Se usa 1:6 ó 1:7 (triglicéridos:alcohol). Esta proporción acelera la conversión, que alcanza el 98%.	(De Filippis et al., 1995; Karaosmanoglu et al., 1996)
Se recomienda usar cualquier tipo de alcohol.	Relación molar 30:1 si se usa aceite con más de 1% de ácidos grasos libres y catalizador ácido.	(Freedman et al., 1984)
Se prefiere el uso de metanol.	Si se usa <i>Candida antarctica</i> con más de 1'5 equivalentes molares, la metanólisis disminuye.	(Shimada et al., 1999)
Metanol absoluto o bien etanol (absoluto o 100% puro).	Metanol: 100% exceso molar, proporción molar 1:6 o bien: $MeOH(l) = 0,225V_{aceite}(l)$ Etanol: 70% exceso molar, relación 1:5'1 o bien: $MeOH(l) = 0,2738V_{aceite}(l)$	(Peterson, 1994)
Se prefiere metanol.	Con poco metanol y NaOH la conversión era escasa, desarrollando una capa gelatinosa que precipitaba a baja temperatura, formada por los mono y diglicéridos.	(De Filippis et al., 1995)

3.5.2.3. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción

Son otros factores que afectan a la conversión de los aceites vegetales en ésteres. En la Tabla 9 se incluyen algunas investigaciones realizadas al respecto.

Tabla 9. Efecto de la temperatura y tiempo de reacción en la alcoholólisis de aceites nuevos

Temperatura (°C)	Duración (h)	Referencias
Se necesita calentar para que aumente la velocidad.	No se especificó.	(Liu, 1994)
Calentar no es viable económicamente, debido al coste adicional y baja eficiencia energética.	No se especificó.	(Peterson, 1994)
La conversión aumenta casi linealmente al aumentar la temperatura, a la vez que disminuye la densidad de los ésteres. Con catalizador ácido, a temperatura ambiente, la conversión de los ésteres es muy pobre.	Con catalizadores ácidos la reacción es más lenta, pero la conversión es mayor (si la temperatura es suficiente). Al aumentar el tiempo de 48 a 96 h, la producción asciende de 87.8 a 95.1%.	(Canakci y Van Gerpen, 1999)
Usando <i>Candida antarctica</i> , si se aumenta la temperatura, también lo hace la conversión. Óptimo: 50 - 60 °C.	Si aumenta el tiempo de reacción, la temperatura pasa a un segundo plano, pudiendo reducirse hasta 20 °C.	(Shimada et al., 1999)
Con catalizador alcalino se usa temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol (también se puede usar la del ambiente). Cuanto menor es la temperatura, más tarde se inicia la reacción y la producción de éster es menor. El incremento de temperatura mejora la conversión.	No se especificó.	(Karaosmanoglu et al., 1996)
Si aumenta la temperatura de 50 a 80 °C, la producción de éster lo hace ligeramente.	En el primer minuto no se forman ésteres. A los 4 min asciende a un 87%. Al inicio la reacción es muy rápida, pero tras 10 min la velocidad disminuye notablemente. Tras 4 horas se alcanza la máxima producción.	(Du Plessis et al., 1983)
Con catalizador alcalino, un aumento al inicio tiende a acelerar la saponificación antes de acabar la reacción. Por ello, la temperatura inicial no debe superar los 60 °C. Óptimo: 40 - 50 °C.	Con baja temperatura (40 - 50 °C) se requiere mucho tiempo de contacto entre el aceite y los reactivos.	(Trent, 1945)
Al transesterificar aceite de girasol, los mejores resultados se obtienen calentándolo junto al metanol y KOH en disolución, entre 50 y 60 °C. Si se efectúa a 40 °C, el contenido de catalizador no puede ser inferior a 1.5%, mientras que a 50 - 60 °C, la cantidad óptima es de 1% del peso del aceite.	El tiempo de reacción oscila entre 30 min y 1 h.	(Atenciano et al., 1998)
Con cártamo, a 49 °C durante 50 min, el rendimiento es de 85%; a 59 °C, de 87.7%; a 69 °C tras 18 min, de 97.7%.	No se especificó.	(Isigigür et al., 1994)
El incremento de la temperatura favorece la transformación de los triglicéridos, a la vez que incrementa la velocidad de reacción. A más de 250 °C algunos ácidos grasos podrían descomponerse. Esta inestabilidad térmica se debe a la sensibilidad al calor de los dobles enlaces de carbono. Esto provoca mal sabor y color. Si se aumenta el contacto entre los reactivos y la muestra, por ejemplo agitando, podría reducirse la temperatura y la duración.	Con aceite de soja, reaccionando 5 min en lugar de 90 min, no se observa descenso en la conversión. Si la duración es menor de 5 min, algunos triglicéridos no reaccionan. La producción fue del 98%.	(Muniyappa et al., 1996)

3.5.2.4. Transesterificación. Purificación del biodiesel

En la bibliografía revisada se enumeran diversas propuestas para llevar a cabo la transesterificación y las etapas de purificación de los ésteres obtenidos. En la Tabla 10 se resumen las más significativas. Las propuestas estriban en la conveniencia de hacer la reacción en 1, 2 ó 3 etapas, conversión obtenida al mínimo coste, optimación de las variables involucradas, purificación del éster para eliminar las sales residuales de sodio, alcohol libre y glicerina con el menor coste, etc.

Otros autores propusieron la **metodología Taguchi** para determinar los valores óptimos de los parámetros de la reacción, ya que requiere un número reducido de experimentos (Tinaut y Briceño Bueno, 1998). Esta metodología consiste en elaborar un sistema que mejora y mantiene la calidad de los productos y procesos, con el menor coste y en el menor tiempo de desarrollo. En lugar de utilizar avanzadas técnicas estadísticas, Taguchi hace especial énfasis en una aplicación eficaz de los conocimientos de ingeniería. De este modo, Tinaut y Briceño Bueno (1998) vieron que el lavado influye mucho en el rendimiento si el aceite de partida tiene un grado de acidez superior al 1%. Si se lava con disolución de ácido débil, se arrastra el catalizador y los restos de metanol. Para aceites de baja acidez, con el 1% de catalizador y metanol en exceso (doble cantidad de la estequiométrica), se obtiene un biogaseleo de calidad sin necesidad de lavar, sólo requiriendo evaporar el exceso de metanol.

A fin de constatar el grado de conversión alcanzado, De Filippis et al. (1995) desarrollaron un método analítico, basado en la **ecuación de Irving** y que, mediante una simple correlación con la viscosidad (los triglicéridos de ácidos grasos tienen mayor viscosidad que los ésteres metílicos correspondientes), proporcionaba el contenido de éster obtenido tras la reacción. Esto sería más rápido que el tradicional método de **cromatografía en capa líquida**, que requiere una preparación de las muestras, transformaciones químicas para el análisis y mucho tiempo.

El problema del método desarrollado es que requiere la elaboración de una curva de calibración específica para cada aceite ensayado. La expresión es la siguiente:

$$\omega = a \ln \eta + b$$

siendo:

a,b = constantes que dependen de la semilla y la temperatura.

ω = fracción, en %, en peso de ésteres metílicos.

η = viscosidad dinámica, en mPa·s.

Estos autores también encontraron la ecuación que liga la densidad con el contenido de ésteres, aunque la medida era menos fiable que la suministrada por la viscosidad.

Tabla 10. Desarrollo de la reacción de transesterificación y etapas de purificación de los productos, a partir de aceite limpio

Reacción	Purificación	Referencias
<i>Volkswagen do Brasil</i> elaboraron ésteres metílicos de soja con KOH y 12% de exceso de metanol para sustituir el 10% de la glicerina. La temperatura fue baja (60 °C).	Sin datos.	(Pischinger et al., 1982b)
Se calentó aceite de soja a 60 °C en un reactor de vidrio de 1.000 ml con condensador de reflujo para recircular el metanol evaporado. Pérdidas alcohol < 5%. Se combinó agitador magnético y manta térmica. Aparte se preparó una disolución al 3% de ácido sulfúrico en metanol (proporción molar 1:6) a temperatura ambiente. Se añadió al aceite caliente, agitando durante 48 h a presión atmosférica. Al finalizar la reacción se separaron los ésteres mediante una columna de separación. Novedad: al final se añadió glicerina pura al éster y se agitó 15 min. Se eliminó la glicerina por gravedad. Ayudó a eliminar los mono y diglicéridos.	Los ésteres se lavaron 4 veces con agua destilada para eliminar jabones y alcohol residual.	(Canakci and Van Gerpen, 1999)
Reacción en 3 etapas para una mezcla de aceite de soja y colza. La cantidad molar de alcohol se calculó en base a su índice de saponificación. Etapas 1: 30 °C, 130 rpm, 10 h. Concentración molar metanol 1:1 con 4% lipasa inmovilizada. Etapas 2: al consumirse 95% del metanol se añadió un segundo equivalente molar de metanol. Duración: 14 h. Tercera etapa: tercer equivalente molar. Duración: 24 h. Conversión: 98'4%.	Sin datos.	(Shimada et al., 1999)
Se disolvieron 2'5 g (1% en peso de aceite de colza) KOH en 72 g etanol (proporción molar 1:6) agitando y calentando ligeramente. Se añadieron 250 g aceite de colza y se agitó vigorosamente, 120 min a temperatura ambiente. Reposó toda la noche. O bien: se puede mezclar 45 kg de aceite de soja con 7 kg metanol y 0'5 kg de NaOH. Esto proporciona 45 kg de biodiesel, 4'5 kg glicerina, 2'5 kg de metanol reciclable y 0'5 kg de jabón.	Los ésteres etílicos de colza se lavaron pulverizando con agua a baja velocidad, en la parte superior de una columna de biodiesel. El agua eliminó cualquier exceso de alcohol y catalizador. Si se reducía la agitación, la emulsión disminuía, con lo cual se podía aprovechar más cantidad de biodiesel. Se dejó reposar durante 24 – 48 h hasta que el agua se hubo asentado.	(NBB, 1998b)
Se disolvió el catalizador en el alcohol agitando vigorosamente. Después se mezcló con el aceite en el reactor y se agitó vigorosamente durante 2 h. A los 10 min ya había separación de fases. Reposo: 2 – 20 h. Conversión: 97'5% (ésteres metílicos de soja y colza, los más eficientes) ó 94'3% (ésteres etílicos de sebo: los ésteres etílicos más eficientes).	Se añadió 5'5% (del volumen del aceite) de agua al éster. Se agitó 5 min y se dejó reposar. El lavado se hizo en 2 pasos. Se añadió al éster una disolución de agua en ratio 28% del volumen del aceite y 1 g ácido tánico por litro de agua. Se introdujo aire con cuidado en la capa acuosa mientras se agitaba suavemente, hasta que el éster se hizo claro. Tras reposar, se drenó la disolución acuosa y en la segunda etapa se añadió sólo agua al 28% del volumen de aceite.	(Peterson, 1994)
Se cargó el reactor con sebo de vaca, metanol (2 – 10 equivalentes) y 0'1 – 1% (en peso de aceite) de NaOH, según la concentración de ácidos grasos libres. Se calentó a la temperatura de ebullición del metanol, a reflujo durante 1 h, y con agitación. Conversión 90 – 99%. En la segunda etapa, se añadieron al éster 0'75 equivalentes de metanol (duró 30 min). Las 2 etapas se hacen para obtener mayor pureza, aunque la producción será menor pues hay pérdidas. Si el material de partida tiene un contenido elevado de ácidos grasos y la agitación es pobre, la conversión de triglicéridos es baja, formándose un material gelatinoso o sólido. Esto mismo ocurre cuando las reacciones son incompletas y/o inversas, ya que se forman mono, di y triglicéridos, de elevado punto de fusión. Con el sebo de vaca es muy importante controlar el grado de homogeneidad (emulsificación) de la grasa y alcohol. Esto se consigue mediante agitación y aumento de temperatura. Para el aceite de soja basta con una sola etapa, agitador mecánico, condensador abierto y 10 veces la cantidad estequiométrica de alcohol.	Tras la primera etapa se neutralizó el éster graso de la fase superior y se destiló en vacío para eliminar el exceso de alcohol. Previo a su uso como biodiesel, tras la segunda etapa, se lavó 3 veces para eliminar la glicerina, el NaOH y el metanol en exceso. Después se secaron los ésteres bajo vacío. La presencia de mono, di y triglicéridos indicaría la prolongación de la transesterificación. La presencia de NaOH en el combustible se conoce midiendo el pH. La fase rica en éster y la rica en glicerina están en medio básico. La reducción en el porcentaje de catalizador usado influye en el pH del éster y de la glicerina. El exceso se debe eliminar, neutralizando y/o lavando.	(Muniyappa et al., 1996)

Tabla 10 (continúa)

Reacción	Purificación	Referencias
Reactor de 250 ml con 3 bocas, condensador y termómetro de contacto. Se calentó aceite de colza a 65 °C y agitó (agitador magnético). Se añadió 1'7% NaOH. El inicio de la conversión se produjo a los 18 min (desaparecieron los triglicéridos). A los 8 min aparecieron mono y diglicéridos. A los 38 min se obtuvo 96'36% éster metílico. En una columna, a temperatura ambiente, se separó la glicerina del éster. Éste fue el primer estudio, en Turquía, a nivel de laboratorio, sobre la conversión del aceite de colza en biodiesel. Rendimiento del 99'01%.	Eliminaron exceso de metanol en evaporador rotativo a baja presión, con éter de petróleo a 40 – 60 °C (igual volumen de éster) y agua destilada a 20 °C (doble del volumen de éster). El pH se ajustó a 7 con ácido acético. Se lavó 3 veces con agua destilada, se secó el éster con sulfato sódico anhidro (25% en peso del volumen de la fase de éster) y el éter de petróleo se eliminó en el evaporador rotativo bajo vacío.	(Karaosmanoglu et al., 1996a)
Transesterificaron colza europea usando metanol y 1'6% de NaOH a 65 °C durante 38 min. La conversión se inició a los 2 min. A los 6 min la conversión era del 30% y a los 38 min de 97'32%. A los 10 min no había triglicéridos y los monoglicéridos constituían un 0'41%. A los 50 min la conversión era del 99'69%, aunque parte se perdió, tras el proceso de purificación, alcanzándose un valor de 84'2%.	El mayor rendimiento (84'2%) se consiguió lavando con agua destilada caliente, a 50 °C. Se secó con el 20% de Na ₂ SO ₄ del peso del éster. La pureza del éster es muy importante para asegurar que no hay glicéridos y triglicéridos, restos de agua, alcohol y catalizador. Descartaron usar disolución de éter de petróleo y lavado con agua destilada, o neutralización con ácido sulfúrico. Si se hubiese lavado con agua a mayor temperatura o con ácido sulfúrico, el biodiesel habría tenido mayor acidez.	(Karaosmanoglu et al., 1996b)
Mayor rendimiento si se transesterifican <i>in situ</i> las semillas de girasol (es decir, sin extraer antes el aceite). Método convencional: mezclaron 177'8 g de aceite con 1 litro metanol anhidro. Se calentó 5 h y se añadieron 30 ml de ácido sulfúrico. Separación del éster por columna de separación, con 300 ml de éter de petróleo. Método <i>in situ</i>: se maceraron 20'6 g semillas en 50 ml metanol dentro de un homogeneizador. Se añadieron 6 ml ácido sulfúrico concentrado y metanol. Se calentó 4 h con reflujo. El rendimiento fue mayor que con el proceso convencional.	Repitieron el lavado 4 veces, cada uno con 150 ml de agua. Rompieron las emulsiones con NaCl. Se lavó hasta que el pH de la capa inferior fue de 7. La fase orgánica se secó con sulfato sódico. El disolvente se eliminó bajo vacío. El biodiesel resultante era líquido, de color ámbar pálido.	(Harrington and D'Arcy-Evans, 1985)
Mezclaron 200 g aceite de girasol desgomado con una disolución de 35'2 g de metanol (13'2 g en exceso) y 0'5% NaOH (en peso del aceite). Se agitó mecánicamente 1 h, entre 50 – 80 °C. Imprescindible agitar los primeros 15 min, aunque después resultó innecesario.	Los ésteres se lavaron 2 – 3 veces con agua muy suavemente (para evitar formar una emulsión jabonosa de difícil separación). Pérdidas de éster <6% (sobre todo al transferirlo a otro recipiente). Se secó (centrifugando, por ser más rápido o con agentes secantes como sílica gel, Al ₂ O ₃ o tierra blanqueante, que eliminan el 50% del agua residual). Resinas y papel de filtro fueron menos efectivos. El lavado también se puede hacer con etilenglicol, que no aumenta el contenido de agua, o bien usando un tamiz molecular (que es menos efectivo).	(du Plessis et al., 1983)
Tanque reactor con agitador, inmerso en baño termostático, con reflujo. Se mezcló aceite de girasol con metanol (ratio molar 1:6) hasta alcanzar 60 °C (menor que el punto de ebullición del metanol, para evitar pérdidas del mismo). En ese momento se añadió 1% NaOH a presión atmosférica, agitando a 600 rpm durante 8 h. Las mejores conversiones se obtuvieron a temperaturas suaves (20 – 50 °C) y alta concentración de catalizador (1'5%). Si se aumentaba la cantidad, el rendimiento disminuía.	Sin datos.	(Coteron et al., 1997; Vicente et al., 1997)
1.400 litros de aceite de girasol desgomado se mezclaron con 1'05 kg de NaOH y 600 litros de etanol, a 30 °C durante 4 horas.	Se calentó para evaporar el exceso de metanol. El éster, caliente, se lavó 4 veces con agua (10% del volumen total) a 25 °C, eliminando el agua tras cada lavado. Se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó el éster antes de usarlo.	(Fuls et al., 1984)

Tabla 10 (continúa)

Reacción	Purificación	Referencias
Al transesterificar aceite de girasol, los mejores resultados se obtuvieron calentando el aceite (junto al metanol y KOH en disolución) entre 50 y 60 °C. Si se calentaba a 40 °C, el contenido de catalizador no podía ser inferior a 1'5%, mientras que a 50 – 60 °C, la cantidad óptima era el 1% del peso del aceite.	No se consideró necesario purificar el biodiesel obtenido.	(Atenciano et al., 1998)
Reactor de 500 ml con agitación mecánica, termómetro y reflujo. Se disolvió NaOH en metanol y se añadió aceite agitando. Se calentó a 65 °C, entre 10 min y 2 h. Todo se realizó en una atmósfera de N ₂ para minimizar degradación oxidativa e hidrólisis.	Se trataron los ésteres con unas gotas de ácido sulfúrico (30% del peso) para desactivar los residuos de catalizador. El exceso de metanol se destiló a presión reducida. El éster se centrifugó para separar los restos de glicerina. Todo se hizo en atmósfera de N ₂ .	(De Filippis et al., 1995)
Se usó un matraz de 3 bocas de 250 ml, condensador de reflujo, termómetro de contacto y agitador magnético. Metanol y aceite de cártamo, con un ratio molar 7:1. Temperatura unos grados por debajo del punto de ebullición del metanol. Se añadió 1% KOH. La reacción duró 18 min. Reposo a temperatura ambiente en un embudo de decantación.	Eliminaron el exceso de metanol con evaporador rotativo a presión reducida. El éster se disolvió en éter de petróleo, se lavó con agua, se acidificó con ácido acético, se volvió a lavar varias veces con agua y se secó con sulfato sódico anhidro. El éter de petróleo se eliminó en el evaporador.	(Isigigür et al., 1994)
Estudiaron 3 reactores distintos. El clásico, de 250 ml y 3 bocas, agitador mecánico, refrigerante y termómetro. Se calentó aceite de oliva y alcohol a la temperatura de ebullición de éste último, momento en que se adicionó el catalizador. En un reactor de 4 bocas, agitador mecánico y termómetro, se calentó aceite con baño termostático a una temperatura muy superior a la de ebullición del alcohol para evitar su condensación. El alcohol se añadió gota a gota. Al alcanzarse la temperatura se adjuntó el catalizador. El tercer reactor era abierto y se evacuó el agua conforme se fue formando. La temperatura fue de 65 °C (la de ebullición del metanol). Se añadió constantemente el metanol que se fue evaporando. El catalizador fue una resina de intercambio iónico. Con este último se obtuvieron los resultados más satisfactorios.	Sin datos.	(Frikha et al., 1996)
Se desarrolló un método con pocas pérdidas: método 'VN' , para disminuir los costes. Presión y temperatura ambiente. Se mezcló KOH y metanol, y después se añadió al aceite. 2 etapas (aumenta la conversión de 80 – 90 a 99%). Se pudo usar grasas de hasta 3% de ácidos grasos, así como hasta 300 ppm de P, sin problemas. Se aplica también a aceites usados.	No requieren tratamientos posteriores.	(Ahn et al., 1995)
Reacción <i>in situ</i> del salvado de arroz para que los lípidos de la cáscara ayuden en la conversión. Después se recuperan por diferencia de solubilidad y viscosidad respecto a los triglicéridos. Así se evita la extracción del aceite. Introdujeron 50 g de salvado con 200 ml metanol (99'7% de pureza) o etanol (96%) y ácido sulfúrico concentrado, en un matraz. Al usar mayor cantidad de catalizador (de 2'5 a 5 ml), la velocidad crecía (de 1 h a 15 min). Se agitó magnéticamente, a reflujo, durante 1 – 4 h.	Al final de la reacción se filtró la mezcla, se lavó el salvado con alcohol y se secó a temperatura ambiente. El salvado se extrajo en un Soxhlet con hexano. Se obtuvo la fracción de aceite remanente. Se efectuó 3 veces para eliminar el producto transesterificado. La mayoría del alcohol residual se evaporó durante el filtrado. Se lavó con agua, se secó sobre sulfato sódico y se evaporó.	(Özgül y Türkay, 1993)

Tabla 10 (continúa)

Reacción	Purificación	Referencias
Reacción en 2 etapas para el sebo de vaca. Se usaron 500 g en un matraz, con agitador magnético, termómetro y condensador. Se agitaron y calentaron a 60 °C. En un vaso se mezclaron 111'6 g (3'48 mol) de metanol y 5'55 g (1% en peso) de NaOH 90% pureza. Se calentó a la misma temperatura y se agitó hasta disolver el NaOH. Ratio molar 1:6. Se mezcló todo, se agitó y calentó a 70 °C durante 30 min. El éster se separó por columna. Etapa 2: se calentó el éster a 60 °C. Se añadió mezcla caliente de 0'2% NaOH y 20% metanol. Duración 1 hora.	Sin datos.	(Zheng y Hanna, 1996)
Se mezclaron 100 ml aceite vegetal con 15 ml de etanol 95% en un vaso. Se añadió lentamente 1 ml de disolución acuosa de KOH, gota a gota. Se agitó 2 – 3 min. Se volvió a agitar cada 2 – 3 h hasta que se formaron 2 capas. Se agitó suavemente para evitar emulsiones. Reposó durante 1 h.	Añadieron al éster 10 ml de agua destilada, se mezcló bien sin agitar (para impedir que emulsionase) y se dejó actuar 1 hora. Se desechó la fase inferior. Se repitió el proceso hasta obtener éster claro. Se añadieron 0'5 g sulfato sodio anhidro y se agitó 15 min. Se dejó decantar el sulfato y se separó el biodiesel.	(Holbrook, 1995)
Se mezclaron 7'5 kg de metanol (en exceso) con NaOH seco. Se cargó el reactor con la disolución y se añadió el aceite, a 66 °C, 1 – 8 h de agitación vigorosa. El catalizador reaccionó, en primer lugar, con los ácidos grasos libres para formar jabón. Ha de haber suficiente catalizador.	Se eliminó el exceso de metanol por destilación. Como en la glicerina había catalizador sin usar y jabones, se neutralizó con ácido clorhídrico o fosfórico para formar sales. Se almacenó como glicerina cruda. Se usó KOH y se neutralizó con ácido fosfórico, la sal sirve de fertilizante. El éster se lavó suavemente con agua caliente para eliminar restos de catalizador y jabones. Se secó y almacenó. Si la materia prima estuviese limpia, no habría sido preciso lavar. Para incrementar la pureza, fue conveniente destilar al vacío. El lavado puede verse muy afectado por los ácidos grasos, pues estos forman jabones, disminuyendo la producción de ésteres.	(Research, 1996)
Proceso 'ESTERFIP 1': 2 reacciones metílicas con catalizador básico. Aceite poco ácido, metanol anhidro. Reacción entre 50 – 70 °C. La conversión de la etapa 1 fue del 92%, y la de la etapa 2, del 98%. No precisó mucha energía (temperatura de reacción débil).	No precisó filtrado, evaporación ni lavado. La fase de éster se purificó sobre resinas de intercambio iónico. Sin destilación.	(Vermeersch, 1988)
En La India, el aceite de honge, previamente filtrado y desgomado, se trató con metanol o etanol, usando KOH o NaOH.	Sin datos.	(Krishnaswamy, 1998)
Conversión rápida y eficaz de aceites con muchos ácidos grasos libres (14'5%) en ésteres metílicos, en 1 etapa, no es práctica.	Sin datos.	(Özgül and Türkay, 1993)
Se calentó a 80 °C, con 1'6 veces de exceso molar de metanol y disolución metanólica de 0'5% KOH. Se agitó 30 min y se dejó reposar 4 h. Se acidificó el éster con 0'1% de ácido fosfórico. La pureza obtenida fue del 97%.	Se lavó hasta que el agua de la capa inferior tuvo pH neutro. Para ello se calentó el éster a 85 °C con N burbujeante y se lavó con agua caliente a 90 °C. Se secó al vacío. El resto de impurezas se eliminaron por destilación.	(Purcell et al., 1996)

3.5.2.5. Rendimiento y emisiones contaminantes del motor

Dada la importancia de las repercusiones que puede tener el uso del biodiesel en los motores, Ali et al. (1996) desarrollaron un método para conocer el rendimiento del motor en función de la presión dentro del cilindro del motor. En este sentido, Kaufman y Ziejewski (1984) propusieron efectuar un **ensayo EMA** (*Engine Manufacturer's Association*) de 200 horas en un motor, a fin de detectar problemas de durabilidad al emplear biocombustibles.

Otro aspecto interesante lo constituyen las acumulaciones carbonosas. Ishii y Takeuchi (1987) consideraron los fosfolípidos como una causa de la formación de depósitos de carbono. En este sentido, la medición de partículas constituye uno de los aspectos más importantes, pues éstas influyen en la formación de depósitos en la cámara de combustión, abrasión y obturación del filtro de combustible (Kern et al., 1996). Payri et al. (1992) sugirieron definir y clasificar las partículas emitidas por los motores Diesel e hicieron una revisión de los métodos que existían para medirlas. Dorado (1995) diseñó un método visual, mediante ordenador, analizando el área de las imágenes de las boquillas de los inyectores para medir la carbonilla depositada en estos. Posteriormente, Goodrum et al. (1996) propusieron un método similar.

Por otro lado, la concentración de humos negros disminuye con el menor contenido de carbono. Otros autores afirmaron que los problemas de carbonilla y gomas en los inyectores y cilindros se solucionaba, en parte, eligiendo aceites de **menor insaturación o bien por hidrogenación parcial** (Kalayasiri et al., 1996).

Según Chang et al. (1996), los ésteres tienen poco azufre, con lo cual disminuye la emisión de partículas al descender la presencia de sulfato y agua límite. Además, no tienen hidrocarburos aromáticos, lo que se traduce nuevamente en una disminución de las emisiones de partículas y en una mejora de la combustión. La presencia de oxígeno en los ésteres es mayor de un 10%, lo que hace que disminuya la proporción local combustible/aire, y que en el centro del spray, donde se forma el carbono sólido, se pueda reducir la cantidad de combustible. Las emisiones de hidrocarburos (HC) se atribuyen a las mezclas combustible/aire demasiado ricas o pobres. La formación de cenizas ocurre principalmente en la zona rica a alta temperatura y presión, en el centro del spray, debido a la descomposición que acontece a temperatura elevada. Si el combustible está parcialmente hidrogenado, disminuyen las regiones locales excesivamente ricas, descendiendo los HC y las cenizas, es decir, las partículas. Otros autores afirmaron que si se usa biodiesel puro o mezclado con gasoil, las emisiones de ozono y CO disminuyen un 50%, las de partículas un 30%, los sulfatos y óxidos de azufre (causantes de lluvia ácida) se eliminan completamente, los aldehídos (que causan problemas en la salud humana) se reducen un 30%, los HC un 95% y los hidrocarburos aromáticos entre 50 y 90%. Las de NO_x, sin embargo, aumentan un 13%, aunque con el biodiesel, como no contiene azufre, se puede hacer uso de catalizadores de los gases de escape y ciertas tecnologías, que actualmente resultan prohibitivas debido al alto contenido de azufre del gasoil, y que permiten controlar las emisiones contaminantes incluso más que con éste, especialmente las de hidrocarburos (NBB, 1998f; Scharmer, 1998).

En esta misma línea, McCormick et al. (1999) estudiaron la influencia del origen del biodiesel en las emisiones. En este sentido, las partículas resultaron ser independientes del aceite o grasa de partida, sólo subordinadas al contenido en oxígeno del combustible (su contenido era inferior al que mostraba el gasoil, aunque la fracción soluble y las emisiones de sulfato se acrecentaban), mientras que las emisiones de óxidos de nitrógeno estaban supeditadas al tipo de biodiesel, siendo superiores a las del gasoil. Para aceites insaturados, como el de soja y canola, la emisión de estos óxidos era superior a la de las grasas saturadas, como la manteca de cerdo, el sebo o la grasa animal. Estos últimos, además, presentaron un número de cetano superior. En el arranque en frío, aumentaron las emisiones de NO_x en igual proporción para el gasoil que para el biodiesel. En cambio, las partículas aumentaron menos para el biodiesel. La emisión de aldehídos era similar en ambos casos.

McDonnell et al. (1999) también comprobaron que el considerable contenido de oxígeno de los aceites vegetales hacía que presentasen un perfil de emisiones favorable, acrecentado por la usual ausencia de azufre en su estructura. Por otro lado vieron que los ácidos grasos libres actúan como detergentes naturales, facilitando la disolución de la carbonilla depositada en el sistema de escape.

Según otros autores, el biodiesel posee un valor añadido como aditivo oxigenado para gasóleos, ya que reduce el contenido de partículas y CO en vehículos, generadores de potencia y de calor que queman gasoil. En EE.UU., el biodiesel, como combustible oxigenado, se recomienda para ayudar a disminuir las emisiones de partículas y de CO en las áreas más sensibles que no logran cumplir con la normativa de emisiones. Pero puede aumentar las de NO_x, por lo que se requiere más investigación al respecto (EPA, 1998). Comparando la emisión de precursores del efecto invernadero provocados por distintas energías alternativas respecto al gasoil, se observó que el biodiesel es el único con menor efecto invernadero que el gasoil. Si se usa al 20% puede reducir en igual proporción el efecto invernadero. El *naphtha* o **gasoil limpio** también produce beneficios al respecto. El gasoil sintético usa un porcentaje reducido de petróleo, aunque el efecto invernadero aumenta en torno al 25%, debido a la energía usada en la producción del combustible (USDA, 1997).

Ponte et al. (1997) estudiaron la posibilidad de atenuar las emisiones de NO_x y CO, potenciando la calidad de ignición de los gasóleos, mediante la inclusión de aditivos que mejoren de índice de cetano (por ejemplo, 2 - etil hexil nitrato). Los resultados obtenidos indicaron que se obtiene una reducción significativa de estas emisiones al mejorar la calidad de ignición del combustible.

Un resumen de algunos resultados de los ensayos efectuados en motores Diesel se recogen en la Tabla 11.

La **Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer**, IARC, ha declarado los humos provenientes de los motores Diesel como potenciales o probables carcinógenos humanos (Purcell et al., 1996). En 1989 acusó a las emisiones de los motores Diesel de ser

carcinógenas, con una probabilidad de 1'5 (Graef et al., 1996). En este sentido, los aldehídos irritan las vías respiratorias superiores. Se observó una citotoxicidad ligeramente superior en las emisiones de éster metílico del aceite de colza que en las de gasoil. Puede que el éster afecte más al sistema respiratorio que el gasoil, sin embargo, en el test de mutación del microsoma *Salmonella typhimurium/mamalian* se observó que el gasoil tenía un potencial cancerígeno superior al del éster metílico del aceite de colza.

La contaminación microbiana es un problema conocido del gasoil, pero en el biodiesel el crecimiento de microorganismos no ha sido muy investigado. En los depósitos de gasoil se forma agua, donde crecen los microbios. De estos, se conocen más de 1.000 especies aeróbicas que usan productos petrolíferos para desarrollarse: *Bacillus* y *Pseudomonas* (bacterias), *Aspergillus*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Cladosporium*, *Cephalosporium* (del mantillo), *Candida* (levadura), etc. Según Miró (1997) el agua promueve la contaminación microbiana, además de obturar inyectores y diluir el lubricante. En cambio, Ryu et al. (1996) vieron que el éster de soja inhibe la contaminación microbiana. Si se inoculan bacterias, no son viables en las mezclas al 20, 50 y 80% de éster de soja con gasoil, tras ocho semanas de almacenamiento. En contraste, la presencia de bacterias se incrementa tanto en agua destilada como en gasoil, tras ese mismo periodo de almacenamiento.

Tabla 11. Rendimiento y emisiones del motor alimentado con biodiesel de aceites nuevos

Biodiesel	Rendimiento	Emisiones y formaciones carbonosas	Referencias
Éster metílico de aceite de soja	Menor poder calorífico inferior (6%), lo que supone mayor consumo específico (5 – 6%). Potencia y par motor normales. Combustión incompleta en motor de inyección indirecta (si es directa provoca excesiva dilución del lubricante). Muy buena miscibilidad con gasoil. Compatible con la tecnología actual. Los monoésteres se deterioran durante el almacenamiento y el transporte.	Los humos descienden. Depósitos carbonosos normales. Tono marrón en las paredes interiores de la bomba.	(Pischinger et al., 1982b)
Éster metílico de aceite de soja con gasoil y 9% etanol anhidro	Motores de inyección indirecta. Aumenta el consumo volumétrico si se añade alcohol. Se puede introducir etanol sin problemas adicionales.	Descenso de humos, NO _x y CO debido a la presencia de compuestos oxigenados (sobre todo etanol). Sin problemas con el lubricante.	(Pischinger et al., 1982a)
Éster metílico de aceite de soja	Motores de inyección directa. Aumenta 2 – 4% consumo específico. Soluciones: pequeñas modificaciones en el motor (pulverización de inyectores) o mezclar volumétricamente el 30% con gasoil.	Elevada dilución del lubricante (se requiere cambio más frecuente).	(Pischinger et al., 1983)
Éster de aceite de soja	Tras 32 h, potencia y carbonilla normales. Mejor eficiencia térmica y temperatura de escape.	Sin datos.	(Pryor et al., 1983)
Éster metílico de aceite de soja	587 h de funcionamiento. Potencia normal. El consumo específico aumenta.	Dilución aceite lubricante. Depósitos normales salvo en admisión. Menores si se aumenta la carga. Desgaste despreciable. Requiere limpieza anual.	(Einfalt y Goering, 1985)
Éster metílico de aceite de soja	Ensayos en motores de inyección indirecta.	Con 100% y 30% mezclado con gasoil, disminuyen las emisiones.	(Purcell et al., 1996)
Ésteres etílicos de aceite de canola, colza europea, soja y sebo de vaca	En 16 de 22 vehículos, la potencia máxima fue algo menor (mayor en ésteres metílicos que etílicos), por ser menor el peso molecular. Consumo específico algo superior, debido al menor contenido energético. Eficacia energética algo mayor. Viscosidad de los etílicos algo mayor a los metílicos. Punto de niebla y punto de vertido algo menores. La curva de par es más plana.	Encontró dilución del lubricante. Escasa carbonilla en los inyectores (mayor si se usan ésteres etílicos frente a los metílicos). Depósitos carbonosos normales, salvo en las válvulas de admisión.	(Peterson, 1994)
Mezclas de ésteres metílicos de aceite de soja y sebo con gasoil	Menor presión máxima, salvo para algunas mezclas con ésteres de sebo. Las mezclas no producen efectos nocivos a largo plazo en cuanto a funcionamiento, desgaste o golpeteo del motor.	Sin datos.	(Ali et al., 1996)
35% éster de aceite de soja/65% gasoil	Ensayo en tractores y camiones. Aumenta el número de cetano debido al mayor contenido de oxígeno en el biodiesel.	Disminución CO, HC y partículas. NO _x aumentó debido al oxígeno presente en el biodiesel.	(Clark and Lyons, 1999)
Mezclas del 20, 50 y 70% éster metílico de aceite de soja con gasoil; mezclas del 20 y 50% de éster isopropílico de aceite de soja con gasoil	El biodiesel no tiene hidrocarburos aromáticos, con lo cual la combustión mejora.	Disminución de emisión de partículas. La mezcla del 50% éster metílico redujo un 37% la fracción carbonosa de partículas y el 25% del total. La de isopropílico redujo el 55 y 28%, respectivamente. La disminución de partículas se debe a que el biodiesel tiene poco S y nada de aromáticos.	(Chang et al., 1996)
Éster metílico de aceite de soja/gasoil	El 20% de éster constituye la mezcla óptima. Provoca retraso en el encendido.	Las emisiones de NO _x disminuyen. CO, HC y partículas son normales.	(Schumacher et al., 1996)

Tabla 11 (continuación)

Biodiesel	Rendimiento	Emisiones y formaciones carbonosas	Referencias
Éster de aceite de colza europea y de cártamo	Disminuye 2 – 7% la potencia, debido a su menor contenido energético. Se podría corregir con ajustes en la bomba de combustible.	Con 50% éster de colza se reduce 48% la carbonilla en inyectores. Ídem con el de cártamo linoleico. El de cártamo oleico produce más carbonilla.	(Peterson et al., 1987)
Éster metílico de aceite de colza europea	Sin datos.	HC, CO, partículas, aldehídos, aromáticos normales (si el aceite no es refinado aumentan los aldehídos y disminuyen las partículas). NO _x aumenta algo. La eliminación de la glicerina por alcoholisis reduce la emisión de aldehídos notablemente.	(Mittelbach et al., 1985)
Éster etílico de aceite de colza europea	Reducción de un 7'8% de la potencia.	Las mezclas con 20% de éster metílico reducen la vida de los filtros de combustible y oxidan depósitos de acero (se cambiaron por inoxidables). El 100% de éster etílico reduce la opacidad un 30%.	(Peterson y Reece, 1997)
Éster metílico de aceite de colza europea (elaborado según indica la Normativa Francesa)	Ensayos en un tractor durante 800 h. Reducción de potencia y par motor (7%). Aumenta el consumo específico (18%).	Índice de humos disminuye un 50%. El lubricante precisa ser cambiado con el doble de frecuencia por contaminación. Aumenta Cu y Pb (cojinetes) en el lubricante por desgaste y desgarro tras 440 – 630 h. Daños en varillas de cojinetes por pérdida de propiedades del lubricante, por dilución.	(De Zanche et al., 1996)
Éster etílico y metílico de aceite de colza europea y mezclas con gasoil	Sin datos.	100% éster etílico disminuye HC (8'7%), CO (4'3%) y NO _x (3'4%) en comparación con el éster metílico.	(Peterson y Reece, 1996)
Éster de aceite de colza europea	Ensayos en cosechadoras y tractores. Funcionamiento correcto.	Ligera dilución del lubricante (mayor en invierno, ya que la temperatura de quemado es menor). No fue preciso alterar la frecuencia de cambio.	(VD, 1992)
Éster etílico de aceite de girasol	Mayor eficiencia térmica y presión máxima. Menor temperatura de escape. Si se trabaja a máxima potencia, ocurre lo contrario. No encontraron explicación a esto.	Menor emisión de humos.	(Fuls et al., 1984)
Éster metílico de aceite de girasol	Potencia y consumo normales. Se puede usar hasta un 20% de éster sin que haya problemas en frío. El 100% de éster requiere uso de aditivos.	Menos emisiones de óxido de S y CO ₂ . Ruido similar. Ensuciamiento menor al aumentar el porcentaje de éster. Recomendaron usar más del 20% de éster.	(Tinaut et al., 1997a)
Éster metílico de girasol	Reducción del 10% potencia. Aumento consumo horario 15% y específico 10%.	Sin datos.	(Gil Amores et al., 1997a)
Mezclas gasoil/éster metílico de aceite de girasol	No hubo pérdidas de potencia (incremento al usar 25% éster, por mejor pulverización). Si aumenta el porcentaje de éster, también lo hace el consumo específico (12% mayor para el 100% de éster). Par normal.	Disminuyen los HC sin quemar. La menor emisión la proporcionó el 35% éster. NO _x disminuye (para 100% aumenta 5% respecto gasoil). El mínimo lo da el 75%. Menor CO y opacidad si hay más éster. Óptimo: 25 – 50% éster.	(Moreno et al., 1999)
Éster metílico de aceite de girasol, <i>in situ</i>	El punto de niebla es menor que con la reacción convencional.	Sin datos.	(Harrington y D'Arcy-Evans, 1985)
Éster de aceite de girasol	En camiones se precisa calentar el combustible cuando la temperatura exterior cae por debajo del punto de niebla, ya que puede obturar el filtro de combustible.	El escape es más limpio y el olor menos ofensivo.	(Frisby y Schumacher, 1993)

Tabla 11 (continuación)

Biodiesel	Rendimiento	Emisiones y formaciones carbonosas	Referencias
Éster metílico de aceite de girasol álcali-refinado y winterizado	Ensayo EMA de 200 h. Descenso de potencia del 5'8%, 5'3% del poder calorífico, aumento temperatura de escape. Poca carbonilla en inyectores. Consumo específico normal. Poca dilución del lubricante (descenso de viscosidad, seguido por espesamiento al agotarse el antioxidante). Los depósitos carbonosos más pesados están en el asiento de las válvulas de admisión. Cilindros rayados. Dificultad en el arranque.	No se estudiaron.	(Kaufman y Ziejewski, 1984)
30% éster metílico de aceite de girasol/70% gasoil	Repsol efectuó ensayos en laboratorio y en flota de autobuses urbanos. No se encontraron diferencias entre el éster de aceite de colza y de girasol, a pesar de que el índice de yodo del girasol es superior al del aceite de colza. Buena lubricidad. Las mezclas formaron emulsiones en presencia de agua, lo cual es un problema pues en el fondo del tanque se puede acumular algo de agua.	Disminuyeron CO y humos. NO _x aumentaron.	(Navarro, 1997)
Éster metílico de aceite de girasol mezclado con gasoil	Potencia normal, incluso con 75% de éster. Con 25% de éster la potencia aumenta 3%. Al acrecentarse la proporción de éster, el consumo específico se incrementa.	Disminuyen los HC sin quemar, opacidad, CO (menor CO con más éster) y NO _x (salvo con más de 85% éster). Recomendaron usar 25 – 50% éster.	(Moreno et al., 1997)
Mezcla de 10% alcohol con ésteres etílicos o metílicos de aceite de girasol	El retraso en la ignición es menor a presión máxima. Mayor eficacia térmica; potencia y consumo específico normales. Si crece el contenido en alcohol, el consumo horario desciende, aumenta la presión y el retraso en el encendido. El 10% alcohol no provoca peor combustión. El alcohol libre añadido disminuye la potencia, pero no tanto como el contenido energético.	Al incrementarse el contenido en alcohol, disminuyen los humos.	(Hawkins, 1981)
Ésteres de aceites vegetales	Disminuye el poder calorífico un 11%. Punto de vertido y punto de niebla aumentan, lo que acarrea problemas en frío.	No se estudiaron.	(Kaufman y Ziejewski, 1984; Peterson, 1986)
Ésteres de aceites vegetales	Reducen el desgaste del motor y aumentan el consumo específico. La potencia y la eficiencia térmica son normales. Si se transesterifica parcialmente no hay mejora.	El contenido en ácidos grasos influye en la formación de carbonilla. Ésta es menor en los escasamente insaturados.	(Peterson, 1986)
Mezclas de éster de sebo de vaca con etanol	Al aumentar el contenido de etanol, menor es el punto de fusión, punto de niebla, punto de vertido, densidad específica, contenido en energía e índice Diesel.	No se estudiaron.	(Zheng y Hanna, 1996)
Ésteres de aceites vegetales	Tras 1.400 h, se constata ligera dilución del lubricante. La presencia de trazas de metales es normal.	No se estudiaron.	(Vermeersch, 1988)
Mezclas de diversos aceites vegetales con gasoil	La pérdida de potencia se compensa con la mejora en la combustión, debido a la presencia de oxígeno. La pérdida de potencia sólo se nota si el porcentaje de biodiesel es superior al 30%.	No se estudiaron.	(Staat y Vallet, 1994)
Éster de aceite de curcas	50 horas en un motor. Eficiencia térmica superior. Consumo específico normal.	Disminución de humos negros y HC en sobrecarga (con gasoil aumentan). Con poca carga, CO y HC aumentan igual que con gasoil.	(Ishii y Takeuchi, 1987)
50% éster de sebo/50% gasoil	La potencia aumenta. Se desconoce el motivo. El consumo específico aumenta un 10%. Temperatura de escape disminuye un 10%. Mayor eficiencia térmica.	La densidad de humos es mucho menor.	(Sims, 1985)

3.5.3. Obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales usados

En España, el consumo anual de aceites vegetales asciende a aproximadamente mil millones de litros (año 1999). El 70% de los mismos corresponde a aceite de oliva, seguido por el girasol. Su principal uso es el de la fritura de alimentos, en las cocinas (Mellado Ríder et al., 2000).

Según un estudio realizado por Dobarganes y Márquez-Ruíz (1995) sobre la calidad de las grasas de fritura utilizadas en 143 establecimientos del sector de restauración andaluz, aproximadamente un 35% de las muestras presentó niveles de alteración superiores a los permitidos por la Normativa Española para el consumo humano, que sitúa en 25% el límite máximo de compuestos polares. Esta alteración se produce como consecuencia de una elevada polimerización y oxidación de los aceites.

Las grasas muy oxidadas y recalentadas en exceso tienen propiedades carcinógenas para la salud, en caso de ser ingeridas, debido a la presencia de sustancias potencialmente tóxicas (dioxinas). Por este motivo, cuando su uso repetitivo resulta prohibitivo, es preciso encontrar una salida a esos millones de litros de aceite desechado. Existen diversas alternativas al vertido incontrolado. Así, una parte considerable de este material, una vez recolectado, se exporta principalmente para preparar piensos para alimentación animal. La opción más simple radica en quemar el aceite en calderas, aunque también se contempla la elaboración de jabones, su reutilización como aceite lubricante o fluido hidráulico tras su purificación, así como su uso como combustible de motores Diesel, entre otros. En este último caso, sólo satisfaría el 1 – 2% de la demanda de gasoil que existe actualmente (Mittelbach et al., 1992). En España, la carencia de medidas que faciliten la recolección del aceite de uso doméstico hace que el interés se centre en el reciclaje de los aceites procedentes del sector hostelero e instituciones, los cuales permitirían sustituir la demanda de gasoil en un 0'3%, aproximadamente (Mellado Ríder, 2000).

El control de la descarga de aceite en los acuíferos en EE. UU. está legislado, desde 1990, por dos estatutos, *Federal Water Pollution Control Act* y *Oil Pollution Act* (NBB, 1998e). En España, la legislación controla el vertido incontrolado de residuos a través de la Ley 10 y la de Residuos Urbanos (BOE, 1998; BOE, 2000).

Los aceites usados se pueden transformar en biocombustible mediante alcoholisis. En 1983, en Austria, se hicieron los primeros ensayos para obtener combustible a partir de aceite usado, el cual fue posteriormente probado en motores Diesel. En 1985 la Universidad de Graz, en Austria, en cooperación con AVL efectuó los primeros ensayos de emisiones con 100% de ésteres metílicos de aceites fritos, con resultados satisfactorios (Mittelbach y Tritthart, 1988). En 1994 se llevó a cabo la construcción de la primera planta de producción de ésteres metílicos de aceite usado en Mureck, Austria (Mittelbach, 1996b). A finales de 1998, en ese país, se había producido y usado al 100% hasta 3.500 t de éster metílico de aceite de desecho, como sustituto del gasoil en distintos tipos de vehículos Diesel (Sams et al., 1996). Según Mellado Ríder (2000), este aceite puede ser transformado casi totalmente en ésteres metílicos, si bien el rendimiento es inferior al

correspondiente a un aceite refinado.

3.5.3.1. Cambios químicos en la estructura de los aceites usados

Los aceites y grasas se usan repetidamente a altas temperaturas, durante los procesos de fritura, en presencia de oxígeno, lo que hace que estén sometidos a fuerte abuso térmico y oxidativo. El calentamiento en presencia de aire hace que se produzca una conversión parcial de estos aceites en productos volátiles, por ruptura de las cadenas, produciéndose derivados oxidados no volátiles y sustancias diméricas, poliméricas y cíclicas. Ya que la calidad del biodiesel procedente del aceite usado depende de que la materia prima de partida esté en buen estado, especialmente por lo que respecta a las alteraciones sufridas a causa de la temperatura y duración del calentamiento (Mittelbach y Enzelsberger, 1999), en las Tablas 12 y 13 se comentan, respectivamente, los cambios más notables que sufren los aceites durante el calentamiento y los métodos para detectar dichas alteraciones.

Anggraini et al. (1998) remarcaron que, debido a su origen incierto, la transformación de los aceites usados en combustible no resulta fácil. De hecho, el principal problema de los ésteres metílicos de los aceites usados radica en el elevado contenido de ácidos grasos saturados, debido a la contundente presencia de grasa animal que suelen poseer estos aceites, especialmente en Europa central, lo cual repercute negativamente en el punto de fusión del combustible. El porcentaje de estas grasas saturadas es superior si el origen es estrictamente animal (lo cual se traduce en una disminución del índice de yodo). Su presencia proporciona ésteres más oscuros y turbios, así como glicerina más densa y espesa. Para solucionarlo propusieron varias vías: usarlos a temperaturas por encima de los 20 °C, lo cual restringe su uso a determinados climas, limitar la presencia de ácidos grasos saturados o bien mezclar los ésteres con gasoil, en porcentajes entre 5 y 50%. Estos autores vieron que al acrecentarse el porcentaje de grasa animal en el aceite usado, éste presenta más tendencia a solidificar, con el consiguiente inconveniente del arranque en frío de los motores, especialmente en países nórdicos. Usualmente se emplean aditivos, a fin de evitar los problemas en frío. No obstante, estos aditivos, en caso de disponer de ésteres con ácidos grasos saturados, son inefectivos.

Generalmente, los aceites vegetales se refinan con distintos grados de pureza antes de destinarse al consumo humano, sufriendo desgomado, hidrogenación, etc. Esto se debe tener en cuenta si, posteriormente, se van a reciclar como combustibles. Fuls et al. (1984) detectaron algunos problemas al ensayar motores con aceites desgomados. Según Quick (1980), la hidrogenación aumenta la viscosidad y el punto de niebla de los aceites. Así mismo, observó que los aceites saturados proporcionan mejores combustibles que los menos saturados. Con esto coincide plenamente Peterson (1986).

Tabla 12. Cambios que sufren los aceites vegetales durante su calentamiento

Transformación de los aceites	Referencias
Durante la fritura, los aceites se oxidan, siendo un proceso reversible. Existen una serie de factores que influyen sobre la velocidad de oxidación de las grasas. Unos retardándola, como son ciertas sustancias denominadas <i>antioxidantes</i> , y otros acelerándola. Dentro de estos últimos, los principales son la luz, el calor, las trazas metálicas, los catalizadores orgánicos, etc., muchos de ellos frecuentes en los procesos de fritura. Este proceso se puede detectar por el olor que lo caracteriza, que atraviesa distintas etapas (primero a hierba, a pintura y posteriormente a pescado). Se evitaría almacenando el aceite en un tanque oscuro y sellado.	(Fishinger, 1980; Morrison y Boyd, 1998)
Durante el calentamiento de los aceites vegetales usados se suceden reacciones térmicas, oxidativas o hidrolíticas, que pueden ocasionar cambios químicos. Los radicales libres iniciarían las reacciones térmicas, conduciendo a la formación de ciclos intermoleculares o intramoleculares y a la oligomerización. Estos mismos radicales son los que inician la reacción de oxidación. Cuando se hidrolizan los triglicéridos, se transforman en ácidos grasos libres y glicerina, a causa del agua contenida en los alimentos, siendo un proceso reversible, de modo que si se calienta el aceite antes de mezclar con el gasoil, perderá el agua.	(Fishinger, 1980; Mittelbach y Enzelsberger, 1999)
Si el oxígeno es excesivo, los radicales alcoxilo y peroxilo pueden transformarse en compuestos dímeros y oligómeros. Finalmente, se forman también monoglicéridos, diglicéridos y ácidos grasos libres a causa de reacciones hidrolíticas.	(Nawar, 1984)
En cualquier caso, ya sean los aceites usados o no, cuanto mayor saturación presenten sus moléculas menor será la oxidación y polimerización que sufran durante el almacenamiento y la combustión. La formación de gomas puede ocasionar problemas en el almacenamiento. Se comprobó que la soja se oxidaba menos que el girasol y que si el biodiesel no tenía antioxidantes, se oxidaba muy rápido a las temperaturas típicas de funcionamiento de los motores Diesel.	(Canakci et al., 1999; McDonnell et al., 1999)
Conforme más largas son las cadenas de los ácidos trienoicos y dienoicos, el deterioro por oxidación y polimerización se acrecienta.	(Tyagi y Vasishtha, 1996)
Estos autores afirmaron justamente lo contrario que Tyagi y Vasishtha (1996).	(Frega et al., 1999)
En un proceso de transesterificación simple el principal parámetro a considerar no son sólo los cambios químicos que experimentan las cadenas de ácidos grasos, sino el contenido de agua y los ácidos grasos libres, que pueden requerir costosas etapas de purificación.	(Mittelbach et al., 1992)

Tabla 13. Indicadores de los cambios sufridos por los aceites vegetales durante su calentamiento

Indicadores	Referencias
<p>La medida de la insaturación es un indicador del grado de deterioro de los aceites fritos, más fiable que otros métodos analíticos. En este sentido, durante el proceso de fritura decrecen los ácidos grasos insaturados (y con ellos el índice de yodo), ya que se rompen los enlaces dobles por oxidación y polimerización. Si el índice de yodo desciende poco, la estabilidad será mayor. En este sentido, los aceites hidrogenados presentan una mayor estabilidad durante la fritura que los otros. Por otro lado, el índice de saponificación aumenta con la temperatura de calentamiento (independientemente de que se hayan adicionado o no antioxidantes). Los antioxidantes que, en teoría, retardarían la oxidación durante el calentamiento o almacenamiento de los aceites, resultan inefectivos durante la fritura, ya que se volatilizan por evaporación, descomposición, etc.</p>	<p>(Fishinger, 1980; Tyagi y Vasishtha, 1996)</p>
<p>Al aumentar el tiempo y la temperatura de calentamiento, disminuye el índice de refracción, el peso específico, la viscosidad, los ácidos grasos libres y se altera el color. La oxidación también causa un descenso del índice de yodo, es decir, de los ácidos grasos polinsaturados. Concluyeron que la gravedad específica, el índice de yodo y el valor de saponificación son buenos indicadores de la calidad del aceite, mientras que el índice de refracción, el de peróxidos, el contenido en ácidos grasos, el color y la viscosidad precisarían análisis auxiliares para permitir valorar el deterioro sufrido por el aceite durante la fritura.</p>	<p>(Tyagi y Vasishtha, 1996)</p>
<p>La oxidación hace que aumente el índice de peróxidos, el índice de acidez y la viscosidad. El proceso de oxidación produce hidroperóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos que cambian las propiedades del combustible. Los hidroperóxidos tienen tendencia a atacar los elastómeros, pueden inducir a la polimerización de los ésteres y producen gomas insolubles y sedimentos. Estos productos de la oxidación pueden obturar los filtros, aunque aún no se ha definido el límite de oxidación permitido para evitarlo.</p>	<p>(Canakci et al., 1999)</p>
<p>La oxidación provoca el incremento del índice de cetano, lo que hace que el combustible se autoinflame con más facilidad.</p>	<p>(Van Gerpen et al., 1997)</p>
<p>La presencia de polímeros en el aceite usado era un buen indicador para determinar la viabilidad del uso del mismo como biocombustible. O lo que es lo mismo, la viscosidad y el residuo carbonoso Conradson son buenos indicadores de la existencia de altos niveles de dímeros y guardan relación con el contenido de glicéridos, así como con el de ácidos grasos libres, jabones, restos de catalizador y otras impurezas. Tras calentar durante seis horas aceite de colza europea, encontraron que el residuo carbonoso Conradson superaba las especificaciones de la actual propuesta de Normativa Europea para el biodiesel. De hecho, al aumentar el periodo de calentamiento también lo hacía la cantidad del residuo. Del mismo modo, tras 16 horas calentando sucedía lo mismo con la viscosidad. Sin embargo, afirmaron que no había diferencias químicas y físicas significativas entre aceites vegetales usados y nuevos. Entre los cambios químicos que sufren los aceites durante su calentamiento resalta la formación de polímeros, que aumenta hasta el 15% en peso. Sin embargo, si se calientan muestras de aceite transesterificadas, este incremento asciende sólo al 5%. La mayor parte de estos polímeros son dímeros, los cuales se encuentran en un porcentaje que alcanza el 1'2% en el caso de aceite sin usar, y el 14'6% en aceite calentado durante 20 horas. La presencia de ésteres metílicos de ácidos grasos polimerizados tiene un efecto negativo en las características del combustible, hasta el punto de que su aparición puede determinar su rechazo para hacer biocombustibles.</p>	<p>(Mittelbach y Enzelsberger, 1999)</p>

3.5.3.2. Selección del catalizador

Canakci y Van Gerpen (1999) observaron que si los aceites usados contenían ácidos grasos libres en cantidades excesivas y si el **catalizador** empleado era **alcalino**, como es lo usual, se formarían jabones, los cuales impedirían la separación del biocombustible, la glicerina y el agua de lavado. De hecho, Mellado Ríder (2000) constató que al emplear NaOH saponificaba con mucha facilidad, si bien la reacción se aceleraba notablemente. Según este autor, la cantidad de catalizador necesaria para maximizar el rendimiento en aceites ácidos no es la misma que para los neutros, pues precisa añadir una cantidad suplementaria.

Nye et al. (1983) probaron que era posible obtener ésteres metílicos de aceite frito con **catalizadores ácidos**. En su estudio, compararon catalizadores ácidos y básicos para producir ésteres metílicos de aceites usados. El mayor rendimiento lo obtuvieron a 25 °C, usando catalizador ácido y produciendo 1-butil éster. En este caso el rendimiento alcanzado fue del 81%. Si se obtenían ésteres metílicos usando un catalizador básico, la conversión alcanzaba tan sólo el 74%, al igual que al emplear alcohol etílico con catalizador ácido, en que ascendía al 72%. Por tanto, los dos primeros fueron considerados como los más idóneos. Estos mismos autores consiguieron un buen rendimiento al emplear hidróxido potásico y metanol, que proporcionaron el combustible de menor viscosidad. En cambio, los mejores resultados usando catalizadores ácidos los obtuvieron con etanol o butanol.

Según Basu et al. (1996), los aceites usados con un índice de acidez de 11 mg KOH/g requerirían una transesterificación con etanol en dos etapas y, tras ocho horas, el índice de acidez descendería a 0'2 mg KOH/g. Si se partiera de aceites de 96 - 100 mg KOH/g de acidez, se convertirían en ésteres etílicos de índice de acidez en torno a 4 mg KOH/g. Estos autores propusieron un método de una sola etapa para los aceites con elevado contenido en ácidos grasos. Para ello, usaron un catalizador, que era mezcla de acetato cálcico y acetato bórico, en una proporción en peso de 3:1.

3.5.3.3. Selección del alcohol

Mittelbach y Tritthart (1988) prefirieron el uso de metanol por su bajo coste y porque proporcionaba una mayor producción de biodiesel. Según Basu et al. (1996) el alcohol, preferiblemente, ha de ser de cadena recta, sin ramificar y anhidro, por ejemplo metanol anhidro. La concentración del alcohol ha de superar la solubilidad de éste en la grasa.

3.5.3.4. Transesterificación. Purificación del biodiesel

En la Tabla 14 se incluye una serie de métodos desarrollados para transesterificar aceites usados, así como la posterior purificación del biodiesel obtenido. Al igual que con los aceites nuevos, es preciso conocer el grado de conversión de los aceites en ésteres. Según Mittelbach y Enzelsberger (1999) el método más habitual consiste en efectuar una cromatografía de gases. Por otro lado, tras finalizar la reacción, antes de usar el biodiesel es preciso eliminar los restos de jabón o sales, que pueden estropear el motor (NBB, 1998d). Esto también resulta similar a lo estudiado para los aceites limpios o sin usar.

Tabla 14. Desarrollo de la reacción de transesterificación y etapas de purificación de los productos, a partir de aceite usado

Reacción	Purificación	Referencias
Usaron unos matraces Erlenmeyer con tubos secantes de cloruro cálcico, que es muy higroscópico. El calentamiento y la agitación se efectuó mediante un sistema combinado de calor y agitador magnético. Durante el desarrollo de la reacción se añadió hexano en una cantidad igual al triple del volumen de aceite. Esto facilitó la separación de las 2 fases.	La capa superior fue lavada 3 veces con ácido clorhídrico diluido o bicarbonato sódico saturado, seguido por agua (otras 3 veces). Finalmente, se secó sobre sulfato sódico anhidro. Tras evaporarse el hexano, el combustible se mantuvo a 25 °C durante 48 horas. A continuación, se eliminaron los sólidos existentes por gravedad. El éster filtrado se dejó a 5 °C durante 7 días y se volvió a filtrar.	(Nye et al., 1983)
Se recolectaron 200 kg de aceite usado, de comedores y restaurantes, durante 1 año. Tomaron un reactor de 50 litros con agitación mecánica y un orificio en la parte inferior (para separar la fase de glicerina cuando se formase). En él se vertieron 40 kg de aceite sin ninguna purificación adicional. Sin dejar de agitar, se añadió una disolución de 450 g de KOH en 8 litros de metanol absoluto. Tras 20 min agitando, la mezcla se volvió más clara y menos viscosa. Se dejó reposar 5 h. Entonces se eliminó la capa oscura de glicerina, depositada al fondo, la cual contenía la mayoría de las impurezas. La capa superior era amarilla brillante y contenía los ésteres metílicos.	Se lavó la capa de ésteres metílicos varias veces, cada una con 10 litros de agua a 40 °C, hasta que la fase acuosa se hizo neutra. La separación de la fase acuosa precisó varias horas, debido a la formación de jabones. Posteriormente, la capa orgánica fue secada con 4 kg de sulfato sódico anhidro y filtrada. No se hicieron purificaciones posteriores.	(Mittelbach y Tritthart, 1988)
Se usó catálisis alcalina, ya que se observó que la conversión era superior y los glicéridos residuales eran menores a los producidos con un catalizador ácido. El proceso se desarrolló en 3 etapas, usando una temperatura de reacción baja, siempre superior al punto de fusión de la muestra, pero inferior a 50 °C. Usaron un matraz de fondo redondo, con 3 bocas, agitador mecánico, termómetro y cámara de aire secante. Etapas: Etapas 1: precalentamiento de 1 kg de aceite hasta 40 °C. Adición de 15 g KOH disueltos en 150 ml metanol. Agitación durante 20 min y reposo durante 5 h. Se eliminó la glicerina, que contenía la mayoría de las impurezas polares. Etapas 2: Ídem a la 1, aunque usando la fase de ésteres metílicos en lugar del aceite de desecho. Etapas 3: a presión reducida y 60 °C. Se separó la glicerina y se eliminó el metanol. Se obtuvieron entre 800 – 900 g de éster metílico.	El éster resultante contenía grandes cantidades de K, por lo cual precisó ser purificado. Para ello, se le hizo circular por una columna que contuviese un ácido fuerte, resinas de intercambio iónico macrorreticulares, en condiciones anhidras.	(Mittelbach et al., 1992)
Se calentaron 500 ml de aceite vegetal usado a 50 °C. Se mezclaron 85 ml de metanol y la cuarta parte de NaOH, agitando hasta obtener una disolución. Se añadió al aceite, agitando vigorosamente 30 min. La mezcla, al principio, espesó, pero después se volvió más fluida que el aceite original. Lo dejó reposar 1 día.	Lavó con agua destilada para eliminar cualquier impureza.	(Reed, 1996)
Reacción en 2 etapas, con KOH y metanol, entre 40 y 50 °C, cada una de 30 min de duración. La materia prima tenía gran cantidad de ácidos grasos saturados, debido a la presencia de grasa animal mezclada con aceite vegetal. La fase de separación tuvo que llevarse a cabo entre 40 y 60 °C, pues la presencia de grasa animal la enlentecía (si se aumentaba el contenido de ésta, más lenta era la separación). De hecho, cuanto mayor era el contenido de grasa animal, mayor tendencia mostraba el éster a solidificarse.	No precisaron etapas de purificación.	(Anggraini et al., 1998)
Reacción en 2 etapas, en caso de que el éster se fuese a mezclar con gasoil, a fin de asegurar que el contenido en monoglicéridos fuese inferior a 0'05%. Usó 22 g metanol, que se mezcló con 0'6 g de NaOH y 100 g de sebo. La reacción, con reflujo, duró 30 min. Después se enfrió y se separó la glicerina. A continuación, 0'2 g NaOH se hicieron reaccionar con el éster durante 5 min a 35 °C, agitando.	Tras separar el éster, ha de ser lavado con agua para eliminar los restos de catalizador, glicerina y metanol. NaOH es el catalizador más caro, pero también el que tiene la tendencia más fuerte a formar jabones.	(Hamilton, 1998)

Tabla 14 (continuación)

Reacción	Purificación	Referencias
Se preparó la disolución de NaOH. Se disolvió 1 ml de aceite usado en 10 ml de alcohol isopropílico. Con un cuentagotas se añadió la disolución de NaOH. Cada vez que se echó 1 ml hubo que controlar el pH de la disolución. Se añadió NaOH hasta que el pH fuese 8 – 9. Así se hace la versión ‘casera’ del biodiesel, según aparece en Internet.	Se añade agua y se agita ligeramente. Después se deja reposar. Cuando el agua se separa, se elimina ésta. Se repite el proceso hasta que el pH de la fase acuosa sea de 6 – 7 y no haya burbujas de jabón. Si el líquido está turbio, aún queda agua retenida por el combustible. Se ha de calentar lentamente para evaporarla. Cualquier sustancia blanca que quede en el fondo, o burbujas en la superficie, indica la presencia de jabones y se debe eliminar o volver a lavar el líquido.	(NBB, 1998b)
Este mismo autor recogió la ‘receta’ de <i>Colorado Gold</i> , según la cual, se calientan 4 kg de la mezcla aceite usado–metanol (elaborada como se acaba de mencionar) hasta alcanzar 50 °C. En un contenedor aparte se mezclan 600 g metanol con 40 g NaOH, hasta que éste se disuelva. Se mezcla todo durante 40 – 60 min. Cuando finalice la separación, se cesa la agitación. Se deja reposar durante 6 horas.		(NBB, 1998b)
Se disolvieron 2'5 g (1% en peso de aceite) KOH en 72 g etanol (proporción molar 1:6) agitando y calentando ligeramente. Se añadieron 250 g aceite de colza y se agitó vigorosamente 120 min a temperatura ambiente. Reposó toda la noche. Otra posibilidad podría ser mezclar 45 kg de aceite de soja con 7 kg metanol y 0'5 kg de NaOH. Esto proporcionaría 45 kg de biodiesel, 4'5 kg glicerina, 2'5 kg de metanol reciclable y 0'5 kg de jabón.	Los ésteres etílicos de colza se lavaron pulverizando con agua a baja velocidad, en la parte superior de una columna de biodiesel. El agua lavó cualquier exceso de alcohol y catalizador. De algún modo emulsionó con el biodiesel. A menor agitación, menor fue la emulsión, con lo cual se pudo aprovechar más cantidad de biodiesel. Se dejó reposar durante 24 - 48 h hasta que el agua se separó.	(NBB, 1998a)
Se tomaron 30 g de muestras secas de ácidos grasos de peces fritos en un reactor de 250 ml y añadieron 10 ml de HCl 2M. Se calentó a reflujo 30 min, enfriando posteriormente y filtrando a través de un papel de filtro libre de grasas, tratado previamente en una unidad de extracción Soxhlet, para eliminar cualquier resto de grasas.	El residuo sólido en el filtro se aclaró varias veces con agua fría desionizada para eliminar cualquier exceso de ácido. Se secó durante 24 horas a 45 °C. Los ácidos grasos se extrajeron con éter dietílico en una unidad extractora Soxhlet, durante 2 horas, a baja temperatura.	(De la Rosa et al., 1998)
Transesterificaron 4 litros de aceite que previamente habían calentado hasta 180 °C, agitando mecánicamente a 120 rpm, durante 2 h, en un recipiente de acero inoxidable abierto. La transesterificación se hizo a temperatura ambiente usando metanol y KOH. Por cromatografía de gases se observó que el total de glicéridos era inferior al 1%.	No se consideró necesario purificar el biodiesel obtenido.	(Mittelbach and Enzelsberger, 1999)
Reacción en 2 etapas, cada una de 30 min de duración, entre 40 – 50 °C. La cantidad de catalizador se calculó tras conocer la acidez e índice de peróxidos del aceite usado, de acuerdo a un nomograma que elaboró, en que previamente era preciso decidir la duración y temperatura de reacción. El metanol se usó en exceso. El aceite se precalentó a la temperatura de reacción, antes de adjuntar la mezcla de KOH y metanol. Para acelerar la separación de las 2 fases, se centrifugó en frío, ya que en caliente parte de la glicerina y de los ésteres estaban disueltos y no se separaban.	No precisó purificación adicional, ya que se usó la cantidad mínima de reactivos.	(Anggraini, 1999)
Se realizaron reacciones en 1, 2 y 3 etapas, alcanzándose el mayor rendimiento con las primeras. Los resultados fueron muy similares tanto si se empleaba NaOH como KOH con metanol. Se recomendó eliminar el agua que se formase durante la reacción, para lo cual se podía centrifugar entre etapas.	Se recomendó lavar con agua, ya que provoca menos pérdidas que el lavado ácido o el lavado ácido seguido de agua.	(Mellado Ríder, 2000)

3.5.3.5. Rendimiento y emisiones contaminantes del motor

Si bien casi todos los investigadores coinciden en su efecto positivo sobre el medio ambiente, así como en que el motor experimenta un ligero descenso del rendimiento, los trabajos más representativos al respecto se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Rendimiento y emisiones del motor alimentado con biodiesel de aceites usados

Rendimiento	Emisiones y formaciones carbonosas	Referencias
Se usó biodiesel procedente del aceite usado en comedores y restaurantes. Se constató un aumento de consumo volumétrico, que fue atribuido al menor poder calorífico del biocombustible. La potencia disminuyó en un 10%, pero como las emisiones de partículas se redujeron a la mitad, se pudo tolerar un mayor <i>input</i> de combustible. Con esto, la potencia resultaría comparable sin que ello suponga ningún deterioro por lo que respecta a las emisiones. Sólo pudieron quemar 100 litros de éster metílico, con lo cual sugirieron la realización de ensayos de larga duración para probar la calidad del combustible.	Las emisiones de partículas se redujeron a la mitad. Ligera disminución de HC, CO y muy notablemente de la porción insoluble de partículas. Esto último lo explicaron atendiendo al contenido de oxígeno, ya que se había proporcionado más cantidad de éste a la combustión y había oxidado las cenizas. NO _x aumentó ligeramente, ya que la mayor presencia de oxígeno hizo que la temperatura de combustión fuese mayor, con lo cual aumentaron los óxidos de nitrógeno y disminuyó la producción de humos. La emisión de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) fue mínima, aunque algo superior al gasoil. En ambos casos se encontraba dentro de los límites permitidos. Las emisiones de humos eran extremadamente reducidas y sólo se apreció un olor a grasa quemada.	(Mittelbach y Tritthart, 1988)
En Bélgica, en 1996 se inició, a través del Programa <i>Altener</i> , un experimento con UVOME (éster metílico de aceites usados) en 5 vehículos. No se han encontrado problemas técnicos ni aumento del consumo específico. Si se mezclan bajos porcentajes con gasoil, no hay pérdidas de potencia.	No se estudió.	(Pelkmans, 1997)
Usando 50% de éster metílico de aceite usado con gasoil, en un motor Volkswagen, hasta consumir 100 litros, no aumentó el consumo volumétrico. La potencia bajó un 10%. No obstante, se pudo tolerar mayor consumo de combustible ya que la emisión de partículas descendió a la mitad. No se encontraron cambios en el funcionamiento del motor.	Reducción de partículas a la mitad. Las emisiones de humos fueron extremadamente bajas y sólo se detectó olor a 'frito'. Corrosión en los tanques de acero. Hubo que sustituirlos por otros de acero inoxidable. Esto se debió al calentamiento y enfriamiento del combustible durante el invierno, condensando la humedad en el aire y/o a una pequeña cantidad de catalizador en el biodiesel, que era básico y aceleró la reacción de oxidación.	(NBB, 1997a)
Ensayando mezclas de aceite con gasoil vio que el poder calorífico decrecía.	Constató que, al incrementarse la temperatura de combustión, mayor era la formación de óxidos de nitrógeno. Por tanto, si el biocombustible tiene menor poder calorífico, la temperatura alcanzada dentro del cilindro será inferior a la que suministre el gasoil, con lo cual la emisión de NO _x será también menor.	(Fishinger, 1980)
No se estudió.	Al usarse el biodiesel sin mezclar con gasoil, las emisiones disminuyeron 53% en HC, 50% en CO y 10% en NO _x . Las partículas aumentaron 13'6%. Si se mezclaba el 20% del éster con 80% de gasoil, las partículas disminuían ligeramente.	(Peterson y Reece, 1994)

3.6. VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DEL BIODIESEL

3.6.1. Ventajas del biodiesel

Biodegradabilidad. El 98% es biodegradable (Staat y Vallet, 1994). Peterson y Reece (1994) comprobaron que el biodiesel de colza europea o de aceite usado es más biodegradable que la dextrosa de referencia (usada como comparativo) y que el gasoil. Según NBB (1998f), su biodegradabilidad es 4 – 5 veces superior a la del gasoil. Si se usa el 100% de biodiesel, degrada del 64 al 91% en 14 – 28 días, periodo en el que el gasoil degrada del 15 al 18%.

Debido a su rápida biodegradabilidad, su peligrosidad para el agua lo clasifica dentro de la clase 1, según la Normativa Alemana (Sección 19g, Párrafo 1 de la Ley de Recursos Acuáticos) lo que viene a indicar que las precauciones de seguridad relativas a las construcciones de almacenamiento en espacios cerrados no son de aplicación (Scharmer y Golbs, 1997). Esto también supone una ventaja respecto al transporte y almacenamiento (Graef et al., 1996; NBB, 1996c; Coteron et al., 1997). Por otro lado, su mayor punto de inflamación también contribuye a hacer más seguro el manejo (Muniyappa et al., 1996), ya que es unos 38 °C superior al del gasoil (Peterson y Reece, 1994).

De este modo, un litro de gasoil puede contaminar grandes cantidades de agua. En cambio, los aceites vegetales y sus productos también, pero se degradan biológicamente transcurridos varios días. Por ello, los aceites vegetales como combustible deberían implantarse en zonas donde los accidentes de motores Diesel puedan causar gran daño medioambiental, contaminando el agua, especialmente subterránea (Ahn et al., 1995).

Toxicidad. No es tóxico (Graef et al., 1996; NBB, 1996c; Coteron et al., 1997). Según Peterson y Reece (1994) la toxicidad del biodiesel es, al menos, 15 veces menor que el gasoil o incluso inferior.

Además, las técnicas usadas en las plantas transesterificadoras han sido sobradamente probadas, con lo cual los riesgos ambientales son muy bajos (Graef et al., 1996).

De hecho, muchos países consideran indispensable su uso en zonas protegidas o especialmente sensibles, como los parques naturales, minas (debido a su elevado punto de ignición), mar, etc. (NBB, 1996a; Purcell et al., 1996; TÜV, 1996; NBB, 1998a). Es el caso de Canadá, Austria, Alemania, EE.UU. (lo usa también en flotas de camiones pesados, lanzaderas de aeropuertos, zonas militares), etc.

Energía renovable. De este modo, se combate el problema de la extinción de ciertos recursos energéticos.

Balance energético. La energía que produce es más de 2 veces superior a la que se precisa durante el desarrollo del cultivo (Staat y Vallet, 1994). Por otro lado, la eficacia de la conversión del biodiesel es de 4 a 1, mayor a la de los combustibles fósiles en gasoil (NBB, 1996c).

Rendimiento del motor y emisiones contaminantes. En cuanto al motor, proporciona buen rendimiento, disminuye las emisiones de CO, S, humos, partículas, HC sin quemar y compuestos aromáticos⁶. Además, disminuye el ruido y el efecto invernadero, al cerrar el ciclo del dióxido de carbono, ya que el producido es el que consumen las plantas oleaginosas (Howard, 1994; Graef et al., 1996; NBB, 1996c; Coteron et al., 1997; Koßmehl y Heinrich, 1998). Según Ahn et al. (1995) y Summers (1998), 1 litro de biodiesel produce el 25% de CO₂ del que emitiría 1 litro de gasoil. Según Staat y Vallet (1994) su contribución al efecto invernadero es entre 3 y 5 veces menor que el del gasoil. Por otro lado, produce menos CO, posiblemente porque el oxígeno presente en el biodiesel provoca una combustión más eficiente.

Las ventajas medioambientales no son fáciles de determinar. Como los biocombustibles tienen una formulación distinta a los gasóleos convencionales, las emisiones serán distintas (por ejemplo aumentan las de NO_x y aldehídos, pero disminuyen las de CO, CO₂, HC y humos negros). Por otro lado, los problemas varían según las latitudes, y por tanto, los requerimientos políticos son distintos. El Informe Levy, en 1993, concluyó que el balance global de CO₂ es ligeramente favorable para los biocarburantes, lo que constituiría un atractivo más de estos productos, desde el punto de vista del calentamiento terráqueo (Miró, 1997). Indudablemente, no se puede atribuir toda la responsabilidad del efecto invernadero al CO₂. El llamado gas de la risa, N₂O, provoca un efecto invernadero 206 a 290 veces más severo que el del anhídrido carbónico. Se forma, por ejemplo, en selvas tropicales y en campos muy irrigados (TÜV, 1996). En cualquier caso, las especificaciones de los gasóleos aprobadas para el año 2005 limitan las emisiones de azufre a 50 ppm (la del año 2000 permite hasta 350 mg/kg), colocando en una situación favorable al biodiesel, que carece o contiene escaso azufre (BOE, 1999).

Respecto a la capacidad de producir mutaciones, su tendencia es menor que la que presenta el gasoil (NBB, 1998f).

Autoabastecimiento energético. Contribuye a disminuir la dependencia del crudo petrolífero (Graef et al., 1996; NBB, 1996c; Coteron et al., 1997).

Factor económico. Según Van Dyne et al. (1996) las semillas oleaginosas y grasas tendrían un valor añadido y se incrementaría el número de puestos de trabajo, así como el impuesto base de las operaciones en planta e ingresos.

⁶ El gasoil reformulado no basta para reducir las emisiones hasta niveles aceptables.

3.6.2. Inconvenientes del biodiesel

Por otro lado, la transesterificación es un proceso que también reúne en sus filas ciertos detractores.

Medioambientales. Debido al uso de reactivos como el metanol, se resaltó que el biodiesel no debería ser considerado sin más como un sustituto de los combustibles fósiles, sino que era preciso no olvidar los factores adversos que ocasiona sobre el medio ambiente (APAG, 1991). En este sentido, se destacó la peligrosidad causada por la inflamabilidad del metanol, tanto en su transporte como en su uso (contemplado en la *Ley Medioambiental y de Seguridad EC*, en EE.UU., promulgada en 1992).

Balance energético. Koßmehl y Heinrich (1998) resaltaron que la desventaja básica estriba en el mayor requerimiento energético de su producción frente a la energía que suministra. De hecho, afirmaron que la eficacia energética de la conversión del aceite mineral en gasoil es del 92%, mientras que la del aceite de colza europea en éster metílico es del 33%. La sustitución potencial de los biocombustibles es reducida y los costes de producción son elevados (Muniyappa et al., 1996).

Rendimiento del motor y emisiones contaminantes. Al producir biodiesel aparecen muchos productos de desecho, las emisiones de óxidos de nitrógeno aumentan, el desgaste es mayor, así como la carbonilla en los inyectores. La potencia disminuye en un 19% (Bradin, 1996; Coteron et al., 1997).

Muniyappa et al. (1996) observó que su elevado punto de niebla hace que los motores precisen calentadores, que se mezcle con gasoil o que se añadan supresores del punto de niebla.

Autoabastecimiento energético. En cuanto a España, se precisaría cultivar con oleaginosas más de 1/3 de la superficie del país para sustituir todo el gasóleo de automoción, ya que por hectárea se obtiene 1 tep de biodiesel (Miró, 1997). Esto es inviable, pues compromete el equilibrio ecológico y la biodiversidad. Por tanto, sólo se puede pensar en una sustitución parcial, a partir de 250.000 ha, que equivaldrían al 0'5% de la superficie española, que permitirían la sustitución del 1'5% del gasóleo consumido en automoción.

Factor económico. El precio de las semillas oleaginosas industriales es menor al de las destinadas a alimentación, lo cual puede suponer que al agricultor no le sea rentable la producción de semillas oleaginosas con fines no alimentarios (CIEMAT, 1995; CAP, 2000).

Por otro lado, la sustitución del 2% de gasoil requeriría 2.000.000 t de éster, lo cual supondría una producción de unas 200.000 t de glicerina, lo cual supera la

demanda europea actual. La sustitución del 5 – 6% del gasoil demandado en la UE provocaría la obtención de una cantidad de glicerina equivalente a las necesidades mundiales, que asciende a unas 500.000 t/año (APAG, 1991; Seidel, 1992). El mercado mundial de la glicerina está equilibrado, de modo que si surgen excedentes no será fácil venderlos, al ser su mercado muy restringido. Además, refinar la glicerina generada al transesterificar no es rentable (APAG, 1991).

Por otro lado, las industrias oleoquímica y de alimentos no calóricos también contemplan la posibilidad de incrementar la producción de glicerina (Miró, 1997). Como la demanda de este producto es limitada, esta sobreproducción ocasionaría un descenso muy pronunciado en los precios, destruyendo las economías de las industrias oleoquímicas, salvo que se encuentren nuevos usos de forma masiva (APAG, 1991; Miró, 1997). Una medida fiscal (exención total o parcial de impuestos) daría a la glicerina, generada al producir biodiesel, ventajas competitivas sobre la producida por medios convencionales (Miró, 1997).

Por tanto, el biodiesel no recibe ningún valor añadido por la producción de la glicerina. La misma cuestión se plantea por la torta resultante del prensado de semillas, para alimentación animal, de escaso valor energético (APAG, 1991). Por lo tanto, de seguir con esta línea, será preciso incrementar los subsidios de la UE o gobiernos nacionales. En base a esto, Seidel (1992) y Miró (1997) apoyan el **uso directo del aceite vegetal puro como combustible**, que sólo requeriría prensado y filtrado previo, modificar los motores o bien el *cracking* del aceite, de forma que se evite la formación de subproductos, como ocurre con la transesterificación.

Viabilidad de su implantación. Seidel (1992) criticó el proceso de transesterificación por requerir elevados conocimientos tecnológicos (químicos) y capital para invertir en equipos y factores productivos, lo que hace inviable su aplicación a pequeña escala. La solución que plantea es la de constituir una **cooperativa**, aunque centralizaría la producción energética y supondría elevados volúmenes inútiles de transporte. Por otro lado, los insumos requeridos (alcohol y energía) encarecen mucho el proceso, aumentan el área necesaria para la producción de combustible y disminuyen el rendimiento energético. Si la finca produce su propio metanol, requiere más superficie, y si se demanda a las petroleras, su origen fósil resulta incongruente. Como el agua, alcohol, catalizador e impurezas resultantes del proceso no se pueden verter directamente en ríos debido a su toxicidad, se deben reciclar y aprovechar los insumos. Esto supone un elevado dispendio de energía.

3.6.2.1. Problemas derivados del uso del biodiesel en motores

3.6.2.1.1. *Pulverización pobre*

Si se usan aceites sin transformar su viscosidad es tan elevada que resulta imposible conseguir una adecuada atomización, la dispersión es mala y la ignición, por tanto, no es adecuada (Fishinger, 1980). En la Universidad de Ohio, EE.UU., se propusieron tres soluciones: calentar el aceite para disminuir la viscosidad, aumentar el diámetro de las boquillas de los inyectores o mezclar el aceite con gasoil. Éste último fue el método seleccionado (Huguenard, 1951), acompañado de un filtrado del combustible. No obstante, los resultados no fueron tan halagüeños como cabía esperar. Por ello, la mejor solución es la de transesterificar los aceites. Aunque en ensayos con éster metílico de soja, Pischinger et al. (1983) siguieron encontrando un consumo volumétrico más elevado, debido a que la pulverización seguía sin ser adecuada. Si se mezcla el 25% de éster metílico de girasol con gasoil, según Moreno et al. (1999), la pulverización mejora.

Fishinger (1980) también resaltó que la densidad del combustible afecta sensiblemente a su atomización así como al funcionamiento de la bomba inyectora, de modo que el comportamiento del biodiesel es peor, si se compara con el gasoil. Si se mejora la atomización, la combustión será más eficiente y las emisiones contaminantes disminuirán.

3.6.2.1.2. *Arranque y comportamiento en frío*

Para estudiar el funcionamiento del motor con gasoil, en invierno, se analizan el punto de niebla, el punto de obturación del filtro en frío y el punto de vertido. Los tests consisten en estudiar la precipitación de las parafinas durante el enfriamiento del combustible, pero como en los aceites vegetales éstas pueden no ser considerables, estos tests no sirven para los aceites. Para ellos, existe un método desarrollado por la compañía ASG, denominado **Comportamiento a Baja Temperatura**, que observa el flujo al disminuir la temperatura (Kern et al., 1996).

McDonnell et al. (1999) afirmaron que determinados aceites vegetales, como el aceite de colza europea semirrefinado, precisan temperaturas más altas para volatilizarse que el gasoil o los ésteres de los aceites (inician la combustión cerca de los 70 °C y se volatilizan a los 250 °C), lo cual indica que de usarse en motores presentarán problemas durante el arranque en frío. Numerosos son los trabajos de investigación que comentan y corroboran la naturaleza no volátil de los aceites vegetales, patente por el elevado punto de inflamación que presentan. Cuanto mayor sea la insaturación y/o menor la densidad, mayor será la volatilidad, que es una propiedad muy importante en los motores de compresión, marcando el inicio de la combustión e influyendo notablemente en el arranque en frío.

Por otro lado, los ésteres presentan tendencia a cristalizar a baja temperatura (invierno). Por ello, Chang et al. (1996) propusieron dos soluciones: usar ésteres ramificados, como isopropílicos, que cristalizan a menor temperatura que los ésteres metílicos, o bien winterizar, ya que así se eliminan los ésteres saturados de alto punto de fusión.

El problema que supone la presencia de grasas animales, que contienen ácidos grasos saturados, hace que los biocombustibles procedente de **aceites usados** tengan un bajo índice de yodo, que los hace sólidos a temperatura ambiente y que el punto de vertido (proporcional al contenido de ácidos grasos saturados) y punto de niebla sean muy superiores a los que presenta el gasoil. Según Anggraini et al. (1998) una solución temporal podría ser calentar el combustible antes de utilizarlo, usar dispositivos para el arranque en frío o bien winterizarlo. Estos autores propusieron, como alternativa más viable, la mezcla del éster con gasoil, de modo que a 20 °C siguiese siendo fluido, mejorando notablemente su punto de fusión. Al acrecentarse el contenido de gasoil no sólo mejora este parámetro, sino la combustión y la autolubricación (especialmente si el gasóleo es desulfurado). También Mittelbach et al. (1992) detectaron ciertos problemas en invierno si se usaban ésteres metílicos de aceite usado como combustible. La solución que propusieron fue el uso de aditivos o bien su mezcla con gasoil. Otro autor que también propuso su mezcla con gasoil fue Walker (1996). Al mezclar gasoil con el 5% de éster, el resultado fue satisfactorio. Sin embargo, si se aumentaba al 10% se detectaban algunos problemas. Por otro lado, Sims (1985) concluyó que si se mezclaba gasoil con el 20% de éster metílico de sebo de vaca el punto de fusión disminuía a -1 °C, lo cual repercutía en un mejor funcionamiento del motor.

Fishinger (1980) vio que en invierno el aceite de soja solidificaba a -7 °C. Por ello, recomendó que las mezclas con gasoil se hiciesen empleando gasóleo nº 1, en lugar del 2 (cuya viscosidad y punto de obturación del filtro en frío son superiores a los del 1). De este modo se aseguraría una combustión más completa, disminuyendo así las emisiones. Si se desease utilizar gasoil nº 2, entonces se precisaría añadir tolueno como aditivo, aunque éste resulta inefectivo si la temperatura desciende por debajo de -12'2 °C.

Dunn et al. (1996) abordaron la mejora del comportamiento a baja temperatura de los combustibles derivados de triglicéridos de aceites. A baja temperatura, por ser el punto de niebla reducido, se formarían cristales que podrían obturar filtros y conductos, constituyendo un problema durante el arranque. En este sentido, la winterización elimina casi todos los ésteres saturados de cadena larga, lo cual influye notoriamente sobre las propiedades en frío. No conviene eliminarlos todos pues disminuye la calidad de la ignición.

Inicialmente, los aditivos se usaban para cristalizar con moléculas de parafina, modificar su tamaño y su hábito de crecimiento. Dunn et al. (1996) encontraron que los aditivos no afectan mucho al punto de niebla (o viscosidad cinemática) de los ésteres metílicos en la mayoría de las condiciones, aunque sí mejoran el punto de vertido. Los dos aditivos más efectivos para la mejora de la filtrabilidad fueron el *8500 Winterflow* y el *DFI-200*, en concentraciones de 2.000 ppm.

Estas circunstancias también fueron estudiadas por Lee et al. (1996). El éster metílico de soja empieza a cristalizar a 3'7 °C. En ese momento, obturaría manguitos y filtros. La solución podría ser reemplazar cadenas rectas de alcohol por ramificadas (isopropil o 2-butil), utilizar nuevas variedades con menor contenido en ácidos causantes de la mayor temperatura de cristalización o bien winterizar. Con winterización se podría disminuir la temperatura de congelación hasta -7'1 °C, aunque el rendimiento de la fracción líquida se reduciría tremendamente (26%). Si se usan aceites con bajo contenido en palmítico se podría reducir hasta -6'5 °C, con un rendimiento del 86%, mientras que si el éster procede de aceite de soja normal y se diluye con hexano, se alcanzaría una temperatura de -5'8 °C, con un rendimiento del 77%.

En EE.UU., el *National Biodiesel Board* afirmó que los problemas de su uso en frío se solucionan añadiendo un supresor del punto de vertido, mezclando con gasoil n° 1, calentando el motor o los filtros, o bien guardando el coche en o cerca de un edificio (NBB, 1996b). El biodiesel puro empieza a helarse a los -4 °C. Si se mezcla con gasoil, la temperatura de congelación desciende a -16 °C.

3.6.2.1.3. Retraso en la ignición

Niehaus et al. (1986) midieron el retraso en la ignición como la diferencia de tiempo entre el inicio de la inyección y el comienzo de la combustión. En este sentido, observaron un retraso de 21° cuando se usó aceite de girasol craqueado y de 17° para el gasoil. Clark y Lyons (1999) ensayaron mezclas de biodiesel de soja con gasoil en tractores y camiones, observando en todos los casos un ligero retraso en la ignición.

Otros problemas, como formaciones carbonosas, contaminación microbiana, dilución del lubricante, etc. han sido tratados en los apartados 3.5.2.5 y 3.5.3.5, y expuestos en las Tablas 11 y 15.

3.6.2.1.4. Compatibilidad del biodiesel con los materiales

Pischinger et al. (1982a) vieron que los problemas de compatibilidad del éster metílico de soja con los materiales del sistema de alimentación del motor eran idénticos a los surgidos al emplear gasoil. No obstante, algunos elementos podían requerir adaptación o incluso sustitución. En este sentido, Peterson (1986) afirmó que los biocombustibles presentan problemas de compatibilidad con ciertos materiales. El biodiesel es un excelente disolvente, atacando al pegamento y elastómeros del sistema de alimentación, plásticos y gomas del mismo (Kaufman y Ziejewski, 1984; Peterson, 1986). Según Navarro (1997), el uso del biodiesel no es recomendable debido a la agresividad de los ésteres sobre algunos elastómeros. Sólo algunos polímeros son suficientemente resistentes. Esto exige que los manguitos se fabriquen de caucho (Scharmer, 1998).

Ishii y Takeuchi (1987) observaron que si se sumergen las partes del motor en aceite de curcas no transesterificado durante 80 días, aparece óxido en acero dulce y latón, endurecimiento de los segmentos e hinchado de los conductos del combustible que sean de goma de cloropreno. Si se repite el proceso con 100% de éster de curcas durante 130 días, sólo las tuberías del combustible de goma de cloropreno se hinchan, sin mostrar deterioro en otras partes, lo cual es síntoma de compatibilidad.

Los depósitos sintéticos suelen ser resistentes al biodiesel. No obstante, algunos modelos de coches antiguos presentan en su interior una capa de pintura que el biodiesel podría disolver, obturando el filtro (TÜV, 1996). De hecho, se deben limpiar inmediatamente las superficies pintadas, en caso de entrar en contacto con el biodiesel (NBB, 1996b). Según Einfalt y Goering (1985), esto ocurre si el pH es reducido. Se resolvería con tratamientos que neutralicen el pH. Einfalt y Goering (1985) controlaron el pH durante el almacenamiento. Se usaron tanques blancos de acero. Inicialmente el pH fue de 7, pero tras cinco meses era de 4.5. Un pH bajo puede causar corrosión en el motor. El éster eliminó la pintura de las superficies de metal del tractor y equipo de transferencia de combustible, al derramarse. Según Casanova y Valdés (1994) si el pH es bajo, obliga a usar aceros inoxidable y materiales especiales.

Así, según Canacki et al. (1999), si se incrementa el porcentaje de éster (al mezclarlo con gasoil), la oxidación aumenta. Si se usa el biocombustible en presencia de cobre, este proceso ocurre más rápidamente, mientras que con acero no se acelera. Estos autores implementaron un método para estudiar la oxidación en el biodiesel.

Fuls et al. (1984) observaron que todos los metales ensayados mostraban una corrosión despreciable al ser expuestos, en medio anhidro, a la presencia del éster etílico de girasol. Pero si se saturaba de agua, el aceite era mucho más agresivo que su correspondiente éster frente al acero dulce e hierro fundido, aunque a un ritmo lento. Por otro lado, todos los plásticos ensayados se vieron afectados, mostrando tendencia a endurecerse, con cambio en su resistencia. Los menos afectados fueron el **polietileno de alta densidad** y el **polipropileno**. La mayoría de las gomas se vieron muy afectadas, siendo el éster más agresivo que el aceite puro. La más idónea fue Viton-A, y la peor la goma natural. La hostilidad del éster hacia la pintura fue elevada, eliminándola como si de un rasgador se tratase. Se precisaría, por tanto, encontrar una pintura resistente.

Para concluir, en un estudio exhaustivo realizado por Schumacher (1996), se ensayaron los elastómeros conocidos y se observó el efecto que el biodiesel producía en ellos. Sus resultados mostraron que el Viton B, el poliuretano, el teflón, el poliformaldehído, la ebonita y la epicloridrina, entre otros, presentaban efectos similares al usar tanto biodiesel como gasoil. Sin embargo, la poliamida 6.6 ó 12W, las gomas de nitrilo o el Tygon, entre otros, sufrieron diversos ataques al usar el biodiesel.

3.7. PATENTES PARA ELABORAR BIODIESEL MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN

Puesto que es un proceso que se viene estudiando desde hace muchos años, numerosas son las patentes al respecto, dependiendo del tipo de materia prima, cada una con distintos requerimientos. Muchas patentes se están utilizando, actualmente, en procesos industriales de diversos países (Casado Fernández y Sobrino Vesperina, 1995). En la Tabla 16 se recoge un grupo de las más representativas.

3.8. CONTROLES Y PARÁMETROS QUE DEFINEN LA CALIDAD DEL BIODIESEL

Para asegurar un correcto funcionamiento de los motores que utilicen estos biocombustibles es preciso exigir un estricto **control de calidad, tanto durante como tras la transesterificación** de los aceites. Éste incluiría factores indicativos del grado de conversión, la presencia de trazas de catalizador o alcohol, la existencia de restos de comida o partículas (las cuales deben ser eliminadas antes de la reacción) en el caso de transesterificar aceites usados, etc.

Esto justifica que en diversos países se disponga de normativas que regulan las especificaciones que deben cumplir los biocombustibles, con especial hincapié en los límites que deben contemplar los parámetros indicativos de la calidad (Knothe, 1999).

No obstante, existe una gran controversia entre los autores respecto a los parámetros que definen la calidad. En base a esto, se ha elaborado la Tabla 17.

A pesar de todo, estos indicadores no son aceptados universalmente. En lo que respecta al índice de yodo, según algunos autores este límite no constituye una **barrera técnica** sino una **barrera política**, que trata de limitar la producción de biocombustibles en los países del sur de Europa, al excluir al girasol (la oleaginosa más importante en España) y que, por tanto, es preciso combatir (Tinaut et al., 1997b).

Por otro lado, **el biodiesel debe carecer de agua**. Un alto contenido de ésta puede reducir su capacidad de almacenamiento, que se separe el agua al mezclar con gasoil, ocasionar corrosión en el motor y contribuir a la polimerización del combustible (Mittelbach, 1996a; Anggraini, 1999). Según Peterson et al. (1983b), la polimerización térmica propicia la formación de gomas en los segmentos del pistón y tiende a aumentar la viscosidad del aceite lubricante. En este sentido, la canola desarrolla menos gomas que otros aceites.

Sin embargo, el contenido de agua también genera discrepancias. El éster metílico de colza es más higroscópico que el gasoil, y durante el almacenamiento puede absorber hasta 1.000 ppm de agua. La máxima concentración soluble de agua en el éster está en torno a 1.500 ppm, por lo cual, según Mittelbach (1996a) resulta absurdo limitar su contenido a 300 ppm, como hace la Normativa Alemana (Tabla 17), valor que no se puede alcanzar, cuando se

requiera almacenarlo durante mucho tiempo, sin instalar equipos técnicos muy costosos.

Respecto a la **acidez de los ésteres metílicos** de los aceites vegetales, cuanto menor sea, mejor habrá sido el proceso de separación del catalizador (Moreno et al., 1999). Este parámetro tiene elevada influencia una vez que el biocombustible recorre el circuito de alimentación del motor. Romano (1982) afirmó que los ácidos grasos reaccionan con metales como estaño, plomo, cobalto y manganeso, a elevada temperatura, y que tras 200 – 250 horas de funcionamiento el lubricante pierde sus cualidades. Posteriormente, se ha afirmado que si la acidez es elevada, el ataque químico a los elementos metálicos del circuito y los daños sobre los mismos (oxidación, decapado de elementos esenciales, ataque a los inyectores, etc.) son imprevisibles (Gil Amores et al., 1997b).

En cualquier caso, el control de la calidad es difícil. De hecho, actualmente existen serias discrepancias entre Organismos Estatales y Comunitarios encargados de la normalización como son DIN, en Alemania, CUNA, en Italia y DG XVII, en la UE (Miró, 1997).

El estándar debe ser un borrador mientras se estén ensayando y revisando los parámetros, mediante tests prácticos (Kern et al., 1996). Pero el cumplir este borrador no implica, necesariamente, que el biodiesel sea de buena calidad. Además, se debe exigir una garantía de calidad en la fabricación (Navarro, 1997).

Según el *National Biodiesel Board*, en EE.UU., se debe exigir que al adquirir el biodiesel disponga de un certificado conforme las especificaciones vigentes, que debería incluir el punto de inflamación, cenizas, acidez, glicerina libre (indica si la decantación fue buena) y total (indica si la reacción fue completa, en cuyo caso no habrá diferencias con el contenido en glicerina libre, pues la sustituye el alcohol). Asimismo, se deben chequear los filtros y el sistema de distribución previo a su uso, ya que a veces el gasoil deja depósitos que el biodiesel no puede eliminar (NBB, 1996b). NBB recomienda su distribución ya mezclado con gasoil, en caso de que no se vaya a usar 100% biodiesel. De ser así, se debe añadir el gasoil primero y luego el biodiesel, ya que este último es más pesado.

Tabla 16. Varias patentes para transesterificar ácidos grasos

Patente	Proceso	Etapas	Catalizador	Alcohol	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Destilación	Refinado/Purificación	Innovación/Observaciones
IFP (1)	No continuo.	–	NaOH.	–	50	–	No	Totalmente refinado.	
Gaskoks (1)	Ídem.	–	Ídem.	–	70	–	Ídem	Ídem.	
De Smet (1)	Continuo.	–	No alcalino.	–	200	–	Sí	Ídem.	
Mittelbach (1)	Semicontinuo.	–	KOH.	–	20	–	No	Semi-refinado.	
(Trent, 1945)	–	1	–	–	Ambiente	–	Sí	Lavado y neutralizado.	
(Hoe, 1987)	–	2	Ácido.	–	60	–	No	Lavado con agua, NaCl y desjabonizante a 45 °C durante 14 h.	Se precalienta el aceite a 68 °C para reducir los ácidos grasos libres. Al finalizar la reacción se vuelve a hacer reaccionar con NaOH y surfactante para neutralizar los restos del catalizador ácido.
(Stern et al., 1987)	–	3	Fase1: ácido. Fase2: básico (0'1 – 1% en peso aceite).	Etanol hidratado con 60% agua; 2-3 veces la cantidad estequiométrica.	70 – 150	1/2 – 24	No	–	Máximo rendimiento usando etanol hidratado, que es el de menor costo. La segunda etapa sirve para reducir la acidez libre a menos de 2%.
(Bam et al., 1995)	–	1	KOH (0'1 – 2% del peso de aceite).	7 – 40% del peso de aceite.	Ambiente	1	Sí	No requiere lavado.	Objetivo económico y medioambiental. Sirve para aceites sintéticos. Usa glicerina para recuperar el alcohol y catalizador sin reaccionar.
(Bradin, 1996)	–	1	Ácido.	Olefinas en proporción molar 1:3 triglicérido: olefina.	Ambiente – 40	6 – 24	–	Lavado con agua. Secado con sulfato cálcico.	Elabora aditivos mezclados al 5 – 75% con gasoil. Si se hubiese usado resina con grupos ácidos sulfónicos, se eliminaría ésta por filtrado y no habría que lavar.
(Basu et al., 1996)	–	1	0'5 – 1% en peso acetato cálcico y bórico .	3:1 en peso.	3 – 4 veces la cantidad estequiométrica.	63	1/4	Lavado con agua caliente, secado y filtrado.	Para aceites con 50% de ácidos grasos libres (aceites de desecho). Se calienta sólo el aceite a 200 – 250 °C durante 3 h.
(Johnson and Hammond, 1996)	–	1	Alcóxidos sódicos 1M 1% en peso.	1:66 triglicéridos:alcohol anhidro.	Ambiente	–	–	Se lava con agua. Se evapora el disolvente bajo vacío.	Reduce la temperatura de cristalización combinando con keroseno al 50%. Los ésteres se extraen con hexano.
(Foglia et al., 1998)	–	–	Lipasa con o sin disolvente, con o sin agua.	De 3 a 10 moles por cada mol de triglicérido.	30 – 60	4 – 6	–	Se filtra la enzima y se elimina el disolvente.	Objetivo económico. Materia prima barata (aceites usados) de alto contenido en ácidos grasos libres. Se pueden usar alcoholes de cadena larga.

(1) Fuente: (Casado Fernández y Sobrino Vesperina, 1995)

Tabla 17. Parámetros que definen la calidad del biodiesel

Parámetros que definen la calidad	Referencias
El principal indicativo de la calidad del biocombustible lo proporciona el porcentaje de ésteres, la ausencia de glicéridos parciales y la escasa presencia de ácidos grasos libres.	(Karaosmanoglu et al., 1996)
Es preciso que tenga bajos niveles de cloro, que causa corrosión; de potasio, que causa suciedad y corrosión; de N, para que disminuyan las emisiones de NO _x y humedad, para que aumente el poder calorífico.	(Venendaal, 1998)
Se debe analizar la densidad, el punto de inflamación, la viscosidad cinemática, el residuo carbonoso, las cenizas, el contenido de agua, el poder calorífico superior, el porcentaje de éster, el de alcohol libre, el residuo de catalizador y el de agente neutralizante residual.	(Hawkins, 1981)
El control de la calidad de los ésteres de aceites vegetales debe contemplar su compatibilidad con el aceite de lubricación.	(Scharmer, 1998)
El índice de yodo. Aunque se recomienda limitar el alto contenido de ácidos grasos insaturados (linoléico, etc.) más que el grado de insaturación (índice de yodo), ya que al calentar los ácidos grasos insaturados se polimerizan los glicéridos, lo cual puede suponer la formación de depósitos o deterioro del aceite de lubricación. Esto aumenta con el número de dobles enlaces en la cadena de ácidos grasos. De hecho, la Normativa Austriaca tardó en incluir el índice de yodo, mientras que en Alemania su valor límite superior es de 115, excluyendo al girasol y la soja. Se observa un aumento de la viscosidad en función del índice de yodo.	(IEA-BA, 1995a; IEA-BA, 1995b; Mittelbach, 1996a)
El contenido de agua está limitado por la Normativa Alemana a 300 ppm. Un alto contenido puede reducir la capacidad de almacenamiento del biodiesel.	(DIN, 1993a; DIN, 1993b)
—El contenido en glicerina libre y total (suma de la glicerina libre y ligada), dependerá del proceso de transesterificación y son los principales parámetros para definir la calidad del biodiesel. La glicerina aparece por separación durante la transesterificación, o por formación durante largos almacenamientos, por hidrólisis de los glicéridos restantes. La glicerina libre se puede eliminar por procesos de lavado. Por otro lado, si su contenido es muy elevado, puede causar problemas durante el almacenamiento o en el sistema de alimentación y puede conducir a ensuciar inyectores o a la formación de mayores emisiones de aldehídos, así como a la corrosión del sistema de inyección. —Hay que distinguir entre unos parámetros generales y otros específicos. Entre los primeros, que también afectan a los combustibles fósiles, se encuentra la densidad, viscosidad cinemática, punto de inflamación, contenido en azufre, residuo carbonoso Conradson, contenido en cenizas sulfatadas, número de cetano e índice de neutralización. Entre los parámetros específicos se citan la composición química y pureza de los ésteres de ácidos grasos, y en ellos se encuentran el contenido de metanol, glicerina libre, glicerina total y fósforo. En este sentido, la densidad, el número de cetano y el contenido en azufre dependen del tipo de aceite, no de la pureza ni del método usado; el punto de inflamación del contenido en metanol; la viscosidad de los triglicéridos sin reaccionar; el residuo carbonoso Conradson, que es un excelente indicador de la calidad del biodiesel, del contenido de glicéridos, ácidos grasos libres, jabón, restos de catalizador y otras impurezas; el contenido en cenizas (que limita el contenido en materia inorgánica), de las impurezas y restos de catalizador, de modo que si los aceites son refinados, dependería de los restos de jabones, pero si no lo son, dependería además del contenido de fósforo; contenido en fósforo (un alto valor supondrá una mayor emisión de partículas), depende del grado de refinado del aceite, de modo que si no se refina, será elevado. Para reducirlo, o bien se transesterifica con catalizadores alcalinos, o bien se añaden unos pasos de purificación adicionales. —Es deseable disponer de un contenido de glicéridos reducido, que se puede conseguir con el uso de catalizadores y condiciones de reacción específicos, o bien por destilación adicional del producto. Un contenido elevado, especialmente de triglicéridos, puede formar depósitos en las boquillas de inyección, pistón y válvulas.	(Mittelbach, 1996a)
La calidad del biocombustible queda limitada por el contenido en metanol presente en el éster. Estos autores describieron un método para determinar el contenido de glicerina libre y metanol en el biodiesel mediante cromatografía de gases. El contenido de metanol está correlacionado con el punto de inflamación, y por tanto, con la seguridad durante el manejo.	(Mittelbach et al., 1996)
Eligieron 39 variables relativas a calidad, exigidas por los fabricantes de motores o tratados en la literatura existente (depósitos en la cámara de combustión, uso en invierno, almacenamiento, emisiones e influencia en catalizadores de gases colocados en el escape). Los valores se repitieron para obtener cierta garantía. También se volvieron a medir con el tiempo, para comprobar la veracidad de los métodos. El estándar utilizado varía según los ácidos grasos, y por tanto, según el aceite. En este sentido, estudiaron el número de cetano, el comportamiento a baja temperatura, las emisiones de partículas y el contenido en fósforo. Este último contribuye a la formación de depósitos en la cámara de combustión. En la cantidad permitida de fósforo influye el material de que esté hecho el motor, que varía según el fabricante. Por otro lado, no hay que olvidar que el catalizador es sensible al fósforo y la tasa de conversión podría reducirse drásticamente si éste está presente en gran cantidad. El contenido de fósforo de los aceites depende de su presencia en las semillas, prensado y limpieza.	(Kern et al., 1996)
Un punto de inflamación elevado indica que no hay restos de alcohol ni de éter de petróleo, en caso de haberse usado durante la transformación en biodiesel. Si quedan alcoholes residuales en los ésteres, el punto de inflamación será reducido. Si se restringe la presencia de estos al 1% en volumen y se mezcla al 20 – 10% con gasoil, el valor resulta aceptable.	(Camps et al., 1984; Sims, 1985; Karaosmanoglu et al., 1996a)

3.9. SITUACIÓN ACTUAL DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

3.9.1. Experiencias a nivel mundial

Son diversas las nomenclaturas con que se conocen a estos biocombustibles en los distintos países. En Francia se le denomina DIÉSTER o BIO-GAZOLE, DIESELBI en Italia y Francia, BIODIESEL en el Reino Unido, ÖKO-DIESEL en Alemania y Austria y ESTERFUEL (mezclas con gasoil) en Sudáfrica (Casado Fernández y Sobrino Vesperina, 1995; Staat y Vallet, 1994). Últimamente se empieza a acuñar un nuevo término a nivel internacional, **FAME**, es decir, **ésteres metílicos de ácidos grasos**.

La capacidad potencial mundial de producción de biodiesel en 1997 se estimó en torno a los $1'3 \cdot 10^6$ t (ABI, 1997; Mittelbach, 1999), de las cuales se produjeron unas 660.000 t, principalmente localizadas en Europa, siendo **Austria** uno de los países líderes, avalado por dos plantas a escala industrial. Una de ellas, ubicada en Bruck, trata conjuntamente aceite nuevo y usado, dispone de una capacidad de unas 15.000 t/año y desarrolla el **proceso VN**, consistente en un método que produce escasos desechos (Ahn et al., 1995); otra se encuentra en Pischeldorf, sólo para el aceite frito, produciendo unas 30.000 t/año. Existen otras de menor capacidad descentralizadas, para producir éster metílico a partir de aceite de colza europea (Mittelbach, 1999).

Austria fue pionera del biogasóleo en Europa. Por ser un país sin salida al mar, el transporte terrestre de los excedentes agrícolas resultaba excesivamente caro. Por ello se optó por la diversificación de cultivos, dedicando parte de los terrenos al cultivo de soja para producir biogasóleo. Además se trató de conservar las áreas naturales, debido a la componente turística tan importante que poseen (Tinaut et al., 1997b). En 1983 se empezó a estudiar la conversión de los aceites de desecho en biodiesel. En 1985 se instaló, en Styria, la primera planta piloto para producir éster metílico de colza europea, y en 1994 se construyó la primera planta, con una capacidad de 3.000 t/año (Mittelbach, 1999).

En **Alemania**, el 38% de la energía demandada se consume en el sector transporte (Volckens, 1998). En 1994, poseía plantas piloto para la producción de biodiesel en Leer de 3.000 t/año, Henkel tenía una en Düsseldorf, en Kiel se estaba construyendo otra de 10.000 t/año y se planeaba la implantación de otra en Würzburg (Baviera) de 100.000 t/año y en Leer de 60.000 t/año (Staat y Vallet, 1994). Actualmente hay más de 400 estaciones de servicio que ofertan biodiesel como combustible (TÜV, 1996). Tanto en Alemania (para uso en vehículos) como en **Italia** (uso en calefacción) se usa sin mezclar con gasoil (Staat y Vallet, 1994). En el primero se iniciaron las investigaciones como solución al problema medioambiental, así como al de los excedentes agrícolas.

En Italia primó la conciencia ecológica. En este país se encuentran plantas en Livorno, Milán, Nápoles, Bari, Brescia, Perugia, Ancona, superando las 600.000 t/año.

En **Francia**, país europeo con la mayor producción, seguido por Alemania y Austria (Venendaal, 1998), se buscó la diversificación agrícola. En la década de los 80 se registró

el DIÉSTER por PROLEA (Asociación de Cultivos Oleaginosos Francesa). Desde 1988 se usa el 20% mezclado con gasoil (Torres et al., 1998) y desde 1992, el 5%, pues mejora la lubricidad (Mittelbach, 1999). En la actualidad, unos 5.000 vehículos de 100 autoridades locales queman biodiesel mezclado al 5% (Staat y Vallet, 1994). Tiene dos posibles usos, bien como combustible (se usa al 5% o al 30%, aunque el primer porcentaje es el que ha sido aprobado por las autoridades), bien para uso doméstico (también al 5%). Existen multitud de plantas, instaladas en Compiègne, Bousens, Péronne, Verdun, Rouen, Nougent/Seine, etc. superando las 500.000 t/año.

En la **República Checa** se iniciaron las investigaciones en 1990. Existe un laboratorio de pruebas y una planta de producción de biodiesel con pocas pérdidas, **sistema VN**, de 30.000 t/año en Olomouc (Ahn et al., 1995; Torres et al., 1998). En **Irlanda** se puede encontrar una planta a escala industrial para aceite usado, con una capacidad aproximada de unas 30.000 t/año (Moya Paniagua, 1996). Se suele usar mezclado al 30% con gasoil (Torres et al., 1998).

También existen plantas en la **República Eslovaca**, **Bélgica** (Oleofina y Pantochim, en Feluy, están involucradas en sendos proyectos de más de 200.000 t/año de capacidad), **Dinamarca** (en Otterup, de 30.000 t/año, entre otras), **Suecia** (6.000 t/año en Örebro, entre otras) y **Hungría** (18.000 t/año en Győr, entre otras). **Finlandia** mezcla el gasoil ligero con aceite y éster metílico de colza (Venendaal, 1998).

En **España** existe una planta en Sondika (Vizcaya) de 500 t/año, así como otras dos en proyecto, una en Córdoba, de 35.000 t/año, y otra en Cataluña, de 50.000 t/año (Coteron et al., 1997; CAP, 2000).

El **Reino Unido** está más interesado en ensayar emisiones y motores (Staat y Vallet, 1994; NBB, 1996a). Según recogen Staat y Vallet (1994), ahí nació, en 1993, la *British Association of Bio-Fuel and Oil* (BABFO), mientras que en **Bélgica** existe un organismo similar denominado *Enterprise Group for Oilseed Developments* (GIDEOL). El organismo europeo, *European Economic Interest Grouping*, EEIG, conocido como *Euro-Bio-Diesel*, constituido por Francia, Alemania, Italia, Irlanda y Grecia, trata de desarrollar un sistema de control del biodiesel europeo.

En **Japón**, en Kyoto, el aceite usado en las cocinas se refina y se recicla como combustible para los autobuses urbanos, exento de pagar tasas (Beijner, 1998).

En **Nueva Zelanda**, desde 1985 disfrutan del 50% de autonomía en el transporte, gracias a sus biocombustibles. Del mismo modo, **Brasil**, que ha desarrollado un programa para abastecer a los motores de gasolina con bioalcohol (obtenido a partir de la caña de azúcar) y **Sudáfrica**, que fue uno de los pioneros en las investigaciones con aceites vegetales como combustible, también continúan con las investigaciones en este campo (Sims, 1985). De hecho, en este último, según Hawkins (1981) se usa un combustible, denominado *PROPONAL PLUS*, que añade un pequeño porcentaje de alcohol al combustible derivado de aceites vegetales. Según Fuls et al. (1984) en Sudáfrica, el deseo del fabricante *Atlantis*

Diesel Engines es el de extender su garantía a los motores Perkins que funcionen con éster de girasol.

Entretanto, en **EE.UU.** se están llevando a cabo proyectos muy atractivos que tratan de concienciar a la población con esta nueva alternativa. Se trata, por citar un ejemplo, de la *Veggie Van*, una furgoneta que recorrió el país (más de 16.000 km), sólo alimentada con 100% biodiesel, a la par que proporcionaba información sobre el biodiesel a la población estadounidense (Tickell y Tickell, 1997; VeggieVan, 1997). Por otro lado, el mayor productor de patatas fritas del mundo, *JR Simplot Company's*, alimentó diversos trailers de 18 ruedas con éster de aceite usado mezclado con gasoil. Igual ejemplo siguieron otras empresas como Carterpillar en camiones, etc. (James, 1997). En 1994, se habían recorrido con biodiesel casi 13.000.000 km a través de proyectos de demostración, con flotas de más de 1.500 vehículos, especialmente autobuses urbanos (NBB, 1997a). Actualmente se trabaja en la elaboración de unos **caminos de transporte 'limpios' interestatales**, para conectar diversas ciudades entre California, Nevada y Utah (Reznik, 1996).

Por otro lado, las petroleras y los fabricantes tienen diferentes opiniones: Shell en Alemania no se muestra muy favorable, mientras que Elf-Antar en Francia financia el biodiesel. Todos los modelos de Volkswagen posteriores a 1996 en adelante pueden alimentarse con biodiesel. Los modelos de *Golf* y *Vento* posteriores a 1992, con precámara, pueden modificarse para su uso. Volkswagen ha sido la primera compañía automovilística en prepararse para conducir con biodiesel (IEA-BA, 1995a; IEA-BA, 1995b). Audi TDI, después de 1996, los modelos C 220 y E 220 de Mercedes, Ford en sus motores de 1'8 y 2'5 litros y Man, entre muchos otros, garantizan su uso (TÜV, 1996). Del mismo modo, según VD (1992), Valmet Diesel acepta el éster de colza europea en sus tractores MF 3670, MF 3680 y MF 390 de Massey Ferguson, de acuerdo con la Normativa Austriaca (ÖNORM, 1991).

3.9.2. Elaboración de una normativa para el biodiesel

La homologación de los biocombustibles se efectúa a través del CEN (Comité Europeo de Normalización). Desde 1991, existe un convenio de colaboración entre el CEN y la ISO (Organización Internacional de Estandarización) para evitar la duplicidad de actuaciones al respecto, así como para aumentar el grado de convergencia entre las Normas Europeas e Internacionales (Torres et al., 1998). El proceso de normalización establece los límites tolerados y los métodos de ensayo.

En **Alemania** existía un borrador de normativa desde junio de 1994, **DIN V 51606** (DIN, 1993a; DIN, 1993b), que en junio de 1997 se convirtió en estándar. Según esta norma, no se permite mezclar el biodiesel con combustibles sujetos a impuestos. El índice de yodo es muy limitante, excluyendo el uso del éster de girasol (Torres et al., 1998).

En **Austria** se trabaja en una normativa desde 1973. En efecto, este país fue el artífice de la primera especificación mundial de biodiesel de colza europea, en 1991, **ÖNORM C1190**,

sufriendo ligeras modificaciones en 1995 y adoptándose en noviembre de 1996 (**ÖNORM C1191**), la cual contempla nuevos parámetros (índice de yodo, contenido en P y glicerina). No permite la mezcla con gasoil, pero es algo más permisiva que la Normativa Alemana ya que, por ejemplo, no limita la presencia de agua (Mittelbach et al., 1996; Torres et al., 1998).

En **Francia** existe una **Orden Ministerial del 31 de diciembre de 1993** donde se recoge el primer criterio de calidad de este producto. En abril de 1995 las especificaciones del nuevo combustible se convirtieron en Normativa Francesa (**NF EN 590**). El biodiesel incluye el procedente de aceite de girasol, pero sobretodo, de colza europea (Torres et al., 1998).

En **Italia**, las especificaciones quedaron recogidas en el **Decreto promulgado en diciembre de 1993**, donde además se suprimían los impuestos del producto. Para calderas, se permite un contenido en agua de hasta 700 ppm, ya que no daña los quemadores (Torres et al., 1998).

En la **República Checa** se elaboró la normalización para el éster metílico de aceite de colza en 1994 (**CSN 65507**). Se permite un elevado contenido de agua, pero es más severa con las temperaturas bajas (Torres et al., 1998).

En **Suecia** añadieron a la propuesta de normativa, para su país, operatividad en invierno y bajo contenido en azufre (Torres et al., 1998).

Las diferencias entre los límites exigidos en los países se debe a los distintos usos que se da al biodiesel. Así, en Francia, la República Checa y Suecia se usa mezclado con gasoil. Por ello, en Francia los límites pueden ser muy exigentes.

En noviembre de 1995, se celebró la **Conferencia Internacional de Normalización y Análisis de Biodiesel**. A raíz de ella, la UE intentó crear un estándar común para el biodiesel mediante una Directiva, pero sin éxito. Por ello, trasladó al CEN un mandato para elaborar una **Normativa Europea**. En la reunión del 11 de diciembre de 1996, el **Comité de Normas y Reglamentos Técnicos**, en su 72ª reunión, emitió un informe sobre el cometido del CEN: '*las especificaciones técnicas mínimas y los métodos de ensayo para el éster metílico de aceites vegetales utilizado como carburante para motores Diesel y como combustible para calefacción*'. Para la consecución de estos trabajos se contó con unos grupos de expertos, **CEN/TC19** y **CEN/TC307** (Torres et al., 1998).

Estas normas EN (así se designan a las que se contemplan en la UE) debían ser adoptadas por los Países miembros antes de diciembre de 1998, pero diversos problemas han retrasado la aprobación de una propuesta definitiva.

Por mandato del CEN, el 16 de julio de 1998, el CIEMAT reunió a los grupos de investigación españoles en el campo del biodiesel, con el fin de recolectar información que permitiese elaborar la propuesta española al estándar europeo. El grupo de trabajo

estuvo formado por un representante del CIDAUT (Centro de Investigación y Desarrollo en Automoción, Valladolid), de Repsol, del Grupo de Motores Térmicos (INSIA) de la Universidad Politécnica de Madrid y de la Unidad de Mecanización del Centro de Investigación y Formación Agrario de Córdoba, Junta de Andalucía.

El 13 de septiembre de 2000 se volvió a reunir el comité acreditado por el **CEN/TC 19/WG 24 N215**, para trabajar sobre las enmiendas a la norma **EN 590** (actualmente se conoce como **prEN xxx**) que recogerá las especificaciones que debe cumplir el biodiesel elaborado con 100% FAME, así como incorporar los requerimientos en caso de emplearse sólo un porcentaje de FAME (hasta el 5% en volumen), para ser considerados biodiesel. Aunque el mandato original de la UE requería la finalización del trabajo para 1997, aún no han terminado las revisiones a las enmiendas. Tras la entrega del documento definitivo al **CEN/TC 19**, lo lógico será emplear 20 meses para completar el proceso del CEN antes de que una norma EN sea publicada (CEN, 2000). La última reunión del grupo de trabajo tuvo lugar en febrero de 2001. El actual borrador de la normativa se recoge en la Tabla 18, aunque hasta que sea aprobado, estas especificaciones se consideran sólo recomendaciones. De hecho, en algunos países europeos siguen usando las suyas.

Según la citada propuesta de normativa, si la viscosidad se mide a 20 °C, el valor que podrá alcanzar será de 48 mm²/s. Aún se está abordando la posibilidad de incluir el contenido de ésteres metílicos con ácidos linolénicos. Si en el proceso de elaboración no se usa agua destilada, aparecerán Ca y Mg, que pueden bloquear los filtros, de ahí su inclusión. También se está buscando un método que limite el contenido de más de 4 dobles enlaces (los actuales métodos analíticos son muy complejos), así como para medir la estabilidad térmica. En cuanto al índice de yodo, su valor será revisado en un futuro. El deterioro durante el almacenamiento no será contemplado, ya que aunque la contaminación microbiológica está influenciada por el contenido de agua, y la naturaleza del biodiesel es higroscópica, en la práctica no se aprecia tal contaminación. Aún quedan por abordar los puntos relativos a métodos para lubricación, contenido en S, calidad de la ignición, contenido de agua, contaminación total y estabilidad a la oxidación (CEN, 2000).

El borrador que recoge las especificaciones para las mezclas con el 5% de FAME es idéntico, salvo en el límite máximo del contenido en S, que permite se alcance hasta el 5% (m/m), o el mínimo del destilado (% de destilado a 360 °C), que es del 95 % (v/v) y que no se contempla para el 100% de FAME (CEN, 2000).

En EE.UU. se está tratando de elaborar una normativa que reúna las especificaciones que deben cumplir los biocombustibles para motores Diesel (McDonnell et al., 1999). En cualquier caso, Frisby y Schumacher (1993) afirman que las tendencias futuras en EE.UU. se dirigen hacia la comercialización de la mezcla con gasoil. La Agencia de Medio Ambiente Estadounidense, EPA, ya lo ha registrado como combustible y el *National Biodiesel Board* trabaja actualmente con ASTM (*American Society for Testing and Materials*), suministradores y fabricantes de motores para desarrollar y aprobar un estándar ASTM (DOE, 1997; NBB, 1998c).

Tabla 18. prEN xxx 2000 para 100% FAME. Esta propuesta de normativa europea recoge las especificaciones técnicas que deben cumplir los ésteres metílicos de los ácidos grasos para permitir su utilización como biocombustibles

Propiedad	Unidad	Límites		Método de test
		mínimo	máximo	
Contenido de éster	% (m/m)	96'5	–	ISO 5508
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 ó EN ISO 12185
Viscosidad a 40 °C (1)	mm ² /s	3'5	5'0	EN ISO 3104
Punto de ignición	°C	>101		EN 22719
Contenido en S	mg/kg	–	10	EN 24260; EN ISO 8754; prEN ISO 14596
Residuo carbonoso (en 10% del residuo de la destilación)	% (m/m)	–	0'3	EN ISO 10370 ó ASTM D1160
Número de cetano		51	–	prEN ISO 5165
Contenido en cenizas	% (m/m)	–	0'02	ISO 3987 (96)
Contenido en agua	mg/kg	–	500	prEN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	–	24	prEN ISO 12662
Estabilidad térmica (2)	–	–	–	–
Estabilidad a la oxidación (2)	h	6	–	ISO 6886 modificada
Estabilidad al almacenamiento (2)	–	–	–	–
Índice de acidez	mgKOH/g	–	0'5	EN 12634
Índice de yodo		–	120	prEN ISO 3961
Ésteres metílicos polinsaturados	% (m/m)	–	12	NF–T–60–703
Contenido en metanol	% (m/m)	–	0'2	E DIN 51608 ó NF–T–60–701
Monoglicéridos	% (m/m)	–	0'8	NF–T–60–704
Diglicéridos	% (m/m)	–	0'2	NF–T–60–704
Triglicéridos	% (m/m)	–	0'2	NF–T–60–704
Glicerina libre	% (m/m)	–	0'02	NF–T–60–704 ó UNI 22054
Glicerina total	% (m/m)	–	0'25	NF–T–60–704
Metales alcalinos (Na, K, Ca, Mg)	mg/kg	–	5	NF–T–60–706 (1 y 2)
Contenido en P	mg/kg	–	10	NF–T–60–705

1. Si el Punto de obturación del filtro en frío ≤ -20 °C, la viscosidad no debe superar 18 mm²/s.
2. Un producto estable es esencial para asegurar funcionamiento satisfactorio del motor. Se deben elegir tests apropiados, así como límites convenientes.

3.9.3. Acciones gubernamentales versus la potenciación del biodiesel

El objetivo de la UE para el año 2005 es el de alcanzar, según la propuesta de **Directiva Comunitaria 92/81/CEE del Consejo de Ministros de Energía**, bajo el **Programa Altener**, una sustitución del 5% del consumo total de combustibles procedentes de energías fósiles mediante biocombustibles, lo cual equivaldría a 16.000.000 t de biocombustibles al año (Mittelbach, 1999). En España, supondría 500.000 tep de biodiesel, para lo cual el Plan de Fomento de las Energías Renovables, aprobado por el Consejo de Ministros el 30 de diciembre de 1999, tiene prevista una inversión de 62.959 Mptas hasta el año 2010, aplicados en ayudas a la inversión, a la distribución en la red, proyectos de demostración y exención fiscal (IDAE, 1999). Esto conllevaría la creación de 8.700 puestos de trabajo, menos del 50% de ellos en el sector agrícola (Miró, 1997).

Este propósito no parece que se pueda alcanzar, debido al tratado *Blair House* con EE.UU., incluido en los acuerdos del *GATT* (Acuerdo General sobre Aranceles y Tarifas) que se firmaron en abril de 1994. Según estos tratados, se limita la producción en la UE de oleaginosas con fines energéticos a 1.000.000 t equivalentes de harina de soja al año (que equivale a 800.000 ha). La situación se agrava, por tanto, a causa del suministro inseguro de materia prima (Mittelbach, 1999).

En Bélgica, todas las tierras de retirada proporcionarían sólo el 1 – 2% del consumo de gasoil de este país (Pelkmans, 1997). Si se considera sólo la transformación en combustible del aceite usado, éste podría reemplazar el 3% de la demanda de gasoil del país. Ambos permitirían cumplir el objetivo de la UE de reemplazar el 5% de la demanda de combustibles fósiles con biocombustibles para el año 2005 (**Directiva 92/81/CEE**).

Sin embargo el 5% previsto por la UE parece insuficiente. Según Guereña Tomás (1995), el crecimiento que previsiblemente se producirá durante los próximos años, en los países en vías de desarrollo, obliga a considerar la necesidad de sustituir al menos el 15% de la energía fósil que se consuma por energía procedente de la biomasa. De hecho, **el Plan de Fomento de Energías Renovables** propuso, para el año 2010, la sustitución del 12% de la energía demandada en España, mediante otra de origen renovable (IDAE, 1999). El equivalente en EE.UU. se aprobó en 1992, a través de *The Energy Policy Act*, que pretendía reemplazar en ese país, para el año 2000, el 10% de los combustibles fósiles, con el objetivo futuro del 30% en el año 2010 (Flechtner y Gushee, 1993).

En cualquier caso, las autoridades quieren retirar los subsidios agrarios conforme se consoliden los mercados, medida que aún no han empezado a cumplir (Miró, 1997).

3.9.3.1. Tratamiento fiscal

La implantación del biodiesel precisa un tratamiento fiscal de favor. En España, los impuestos suponen más de la mitad del precio final de los combustibles fósiles (IDAE, 1996), mientras que en EE.UU. las tasas de los combustibles son la décima parte de las de Europa. Las naciones europeas han reconocido la interdependencia entre seguridad energética y prosperidad económica rural/agrícola para justificar sus políticas hacia el biodiesel (NBB, 1996c). De hecho, la UE elaboró, en 1997, el **Libro Blanco para una Estrategia y un Plan de Acción Comunitarios**, en el que recogían las medidas fiscales y financieras. En este sentido, se pretendió flexibilizar la amortización de las inversiones hechas en fuentes de energía renovables, implantar un tratamiento fiscal favorable de financiación por parte de terceros, subvencionar la puesta en marcha e instaurar incentivos financieros para consumidores que compren equipos y servicios vinculados con las energías renovables, entre otros (DOCE, 1997b).

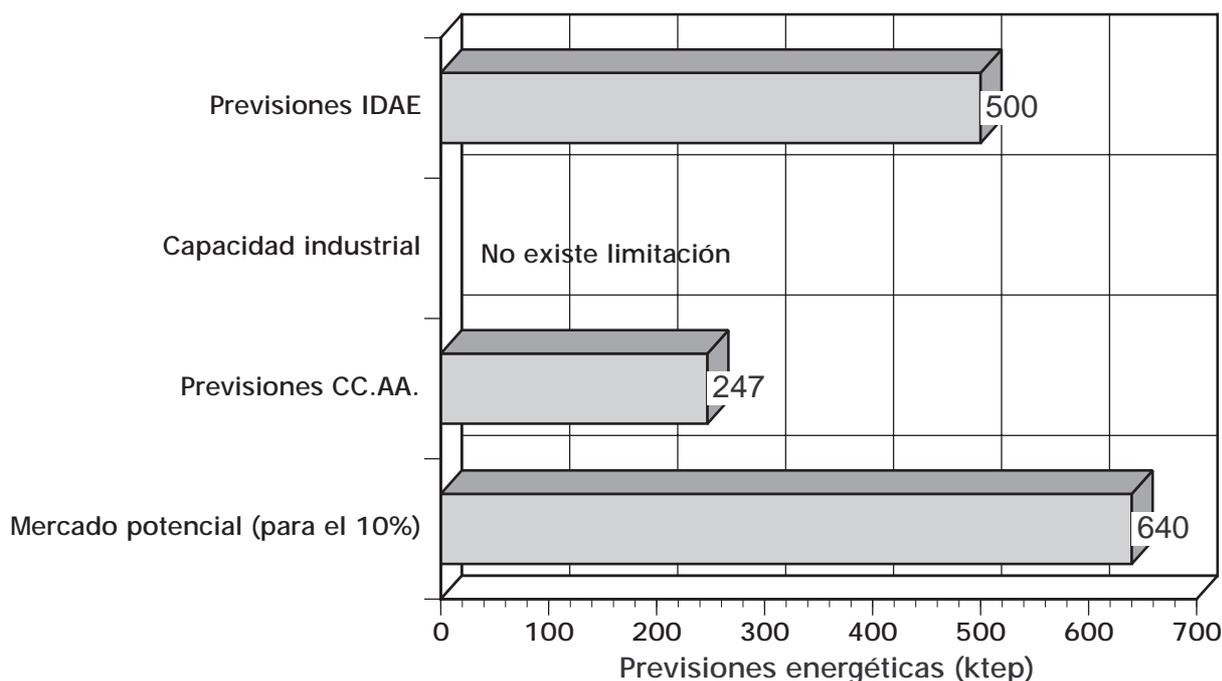
El Plan de Fomento de las Energías Renovables (IDAE, 1999) contempla los cultivos energéticos y los biocombustibles en sus medidas de acción. En el Plan se proponen las acciones sobre 1 Mha, que alcanzarían una producción de 3'35 Mtep. Así mismo, se anima a la realización de proyectos de demostración y difusión. En general, se propone, con el fin de garantizar cierto nivel de calidad y seguridad, el sistema de plantas fijas de adecuación de combustibles de distribución. Como medidas, se piden subvenciones al combustible, a la inversión y al tipo de interés e incentivos fiscales. Las previsiones de biocombustibles para el 2010 se reflejan en la Figura 8.

El área de biomasa se convierte en la parte substancial del Plan, englobando el 63% de los objetivos energéticos. Los biocombustibles, de gran potencial, requieren la puesta a punto de diversos aspectos económicos, agrícolas e industriales, pero básicamente, la exención fiscal a los combustibles permitirá el lanzamiento de una línea industrial de gran repercusión medioambiental (IDAE, 1999).

Considerando sólo las tierras de retirada, en España se podrían dedicar hasta 1.389.000 ha de secano a biocombustibles y alrededor de 169.000 ha más en regadío. Sobre estas superficies podrían conseguirse 960.000 t y 338.000 t de grano, respectivamente, a partir de las cuales se obtendrían unas 400.000 t y 145.000 t de aceite (Vida Rural, 1997).

También la **Agenda 2000** de la UE observó la posibilidad de efectuar algunas reformas en el sector agrícola, en base a consideraciones medioambientales. Se propuso modificar las ayudas agrícolas para fomentar la producción de los aceites vegetales (NBB, 1996c; DOCE, 1997a).

Actualmente, un número determinado de países se benefician de medidas fiscales especiales. Francia, en caso de utilizar el biodiesel mezclado con gasoil, e Italia, ya tienen la exención fiscal. Alemania y Austria la conceden si se usa sin mezclar (Staat y Vallet, 1994). En Suiza también se da la exención fiscal y se trata de implantar en las zonas que requieran protección especial (Frisby y Schumacher, 1993; NBB, 1996c).



Fuente: Instituto para la Diversificación y Ahorro Energético, IDAE (1999)

Figura 8. Previsiones de biocarburantes en España para el 2010. Se considera el mercado potencial para las tierras de retirada, que actualmente corresponde al 10% de los terrenos destinados a cultivos COP, según establece la PAC en la UE

Tratando de armonizar las medidas fiscales en la UE, se elaboró un borrador conocido como la **Directiva Scrivener**. En marzo de 1992, la Comisión presentó una propuesta al Consejo para una Directiva de impuestos sobre consumos de combustibles de origen agrícola, entre ellos el biodiesel. Esta Directiva, propuesta por la Consejera Sra. Scrivener, proponía aplicar un límite máximo del 10% de los impuestos de los combustibles fósiles en los Países miembros. En julio de 1994 se presentó una enmienda, para que en 10 años esta tasa se pudiese incrementar al 20%, y 5 años más tarde al 30%, hasta alcanzar el 50% (IEA-BA, 1995a; IEA-BA, 1995b). Esta propuesta ha suscitado una opinión favorable en el Consejo Social y Económico, así como en el Parlamento Europeo, pero ha sufrido la oposición constante de Gran Bretaña y Holanda. Para su implantación obligatoria precisa la aprobación del Consejo de Ministros de Finanzas (Staat y Vallet, 1994; Fernández González, 1995). Finalmente, en 1994, el Parlamento Europeo aprobó la adopción de una reducción del 90% en la exención de tasas (NBB, 1996a).

En este sentido, España se acoge a la cláusula de la **Directiva Comunitaria 92/81/CEE** del Consejo que autoriza y reserva su aplicación a operaciones piloto (Guereña Tomás, 1995). Sin embargo, el término *proyecto piloto*, usado en la Directiva, es muy ambiguo. En Francia se denomina así a todas las plantas, algunas con capacidad superior a 100.000 t/año (Tinaut et al., 1997b).

De hecho, en España existe una normativa nacional según la cual: *'se declara exenta del impuesto sobre hidrocarburos la fabricación o importación de etanol o metanol de origen vegetal, así como los aceites vegetales que se deriven a su uso como carburantes en el*

campo de los proyectos innovadores' (**Ley 41/1994 de 30 de Diciembre**).

En cualquier caso, la reducción de estos impuestos no se plantea como permanente. Se trataría de una medida temporal, de modo que las tasas se irían incrementando de modo progresivo, una vez alcanzadas las condiciones óptimas de funcionamiento de las industrias productoras. Por otro lado, la desgravación no tiene que suponer necesariamente una merma en los ingresos del Estado, ya que la exención contribuye a la creación de rentas y generación de empleo en nuevas actividades industriales, que en este caso son generadoras de ingresos (IDAE, 1996).

Otra desfiscalización consistiría en la posibilidad de implantar el **Impuesto del Carbón**, que se aplicaría a todos los combustibles que causan un incremento en la concentración de anhídrido carbónico en la atmósfera (Venture, 1995). En este sentido, se ha propuesto una Directiva del Consejo, **Posición Común COM (92) 226**, que hace referencia a la introducción de una tasa por emisión de anhídrido carbónico y energía. Aún no ha sido aprobada pues, a menos que los países ajenos a la UE no impongan una tasa similar, la competitividad de la industria europea podría verse seriamente dañada (Tinaut et al., 1997b).

Venendaal (1998) exige, no sólo la exención de tasas, sino la aplicación de mayores tasas energía/medio ambiente para los combustibles fósiles, como hacen Dinamarca, Suecia y Holanda. También considera aconsejable premiar con ayudas superiores a los agricultores que siembran cultivos energéticos en las tierras de retirada, como ocurre en el Reino Unido.

3.10. ASPECTO ECONÓMICO. COMERCIALIZACIÓN DE LOS BIOCOMBUSTIBLES Y SUBPRODUCTOS

Según Aracil (1998a), para efectuar la evaluación económica no sólo basta con estudiar la viabilidad económica del proceso integral de obtención de biodiesel, sino que también es preciso estudiar el impacto que ocasiona a los productores de las semillas oleaginosas, así como sobre las industrias de transformación relacionadas. El impacto medioambiental respecto a los combustibles clásicos, es decir, el análisis de ecotoxicidad, también tiene importancia a la hora de efectuar la evaluación económica.

Para un estudio exhaustivo del aspecto económico asociado a la implantación del biodiesel en España, sería preciso estimar el ahorro que supondría al PER (Plan de Empleo Rural) y el importe resultante de la venta de los subproductos, provenientes principalmente del tallo, que es transformable en papel (50% cartón y 30% papel) cuyo importe aproximado es de 5 ptas./kg (García Calvo et al., 1995). Sin conocer el resultado definitivo de la comparación económica, hay que considerar el aspecto social que conllevaría la creación de empleo en lugares donde el desempleo rural es más elevado.

Por otra parte, en el caso de los combustibles fósiles, solamente se tienen en cuenta los costes de extracción y refino, mientras que con los biocombustibles hay que considerar además los costes de producción (Ortiz-Cañavate, 1995).

Ahn et al. (1995) propusieron un proceso con pocas pérdidas denominado VN que no precisaba purificación adicional. Según ellos, el coste es de 70 - 90 \$ USA/t.

Comparando los costes del biodiesel con los de otros combustibles alternativos, como metanol o gas natural comprimido, Ahouissoussi y Wetzstein (1995) observaron que el menor coste lo proporcionaban los autobuses Diesel que funcionaban con gasoil, seguido muy de cerca por el biodiesel.

Según Schumacher et al. (1996), para que el biodiesel sea competitivo ha de mezclarse con gasoil de bajo contenido en azufre. Así, las mezclas al 10% o al 50% de éster metílico de aceite de soja con gasoil reducen el coste entre un 30 y 54%, respecto a su uso sin mezclar.

Para Fernández González (1995), el coste original de este combustible es sustancialmente superior al del gasoil, e incluso con las mejores tecnologías sigue costando más producir un litro de biocombustible. Una posible solución sería la de usar **nuevos cultivos**, específicamente concebidos para producir biocarburantes, en vez de usar **excedentes agroalimentarios** (Fernández González, 1995). En este sentido, además, si la estación de crecimiento es muy larga, como ocurre al sur de EE.UU., se puede sembrar un segundo cultivo el mismo año, aumentando la rentabilidad.

Casi todos los autores coinciden en que el precio del biodiesel procedente de aceite vegetal, en este momento, es muy elevado. Así, el coste del éster metílico de soja es unas tres veces el del gasoil. Sin embargo, Sims (1985) afirmó que, aunque los costes para producir biocombustibles a partir de aceite vegetal son el doble que el gasoil (incluso considerando el valor de los subproductos), el coste del éster de sebo es comparable al gasoil, e incluso se podría elaborar a un precio inferior.

En efecto, se podría reducir el precio usando **materia prima más barata**, como la grasa de desecho, incrementando la producción de éster y mezclándolo con gasoil (Purcell et al., 1996). La clave del éxito estriba, por tanto, en la búsqueda de otras materias primas para producir biodiesel, como el aceite usado o semillas oleaginosas no alimentarias procedentes de arbustos como la 'purgheira' o *Jatropha curcas L.*, muy afín al ricino (Joriajuria, 1992; Mittelbach, 1999). Los aceites usados son más baratos que los puros, desechándose desde 22 kg per capita en Brasil hasta 88 kg en Holanda, que se eliminan por el desagüe o se usan para alimentación animal.

Weber y Van Dyne (1993) analizaron diversas materias primas oleaginosas. Por un lado, las grasas animales se han de comprar, mientras que los aceites se extraen de las semillas, proporcionando tortas a la par que aceite crudo. Si no hay ayudas estatales, el aceite de soja es el más económico, mientras que si las hay, queda desbancado por el de canola. Los

estupendos resultados austriacos han hecho que el biodiesel se comercialice en EE.UU. En este sentido, se estudió un proceso en el que se trabajaba 24 h/día, en tres turnos, lo más informatizado posible, según el modelo austriaco. Si la planta se infrautilizaba, la prensa se usaba para triturar semillas de soja y obtener tortas y aceite. El aceite se vendía en el mercado y las tortas a los productores de ganado de la zona. Los mayores costes los causó la infrautilización del equipo de prensado, lo cual ocurría al usar grasa animal.

Las inversiones pueden variar en función del tipo de planta a realizar y de su asociación a otro tipo de industrias, de la calidad o procesado que sufra la materia prima o del grado de pureza de los coproductos. Se plantean sistemas de producción más o menos descentralizados, asociados a cooperativas agrícolas. En este sentido, existen experiencias en Centroeuropa en que los equipos de transformación del biodiesel se montan sobre camiones, realizándose los procesos allí donde lo requiera el propio agricultor (IDAE, 1996).

Van Dyne et al. (1996) afirmaron que el biodiesel puede procesarse y competir con el gasoil si se produce en **plantas comunitarias**. De este modo, se eliminan los intermediarios, aumenta el potencial para ensalzar la revitalización rural, el desarrollo y las oportunidades de trabajo. Estas plantas ya existen en Austria. En este sentido, los efectos macroeconómicos resultan positivos (se crea ligeramente trabajo neto permanente rural, muchos empleos temporales y aumento de salarios, beneficiándose la economía local), y los efectos negativos serían mínimos si se planea con detalle (disminuye el volumen de semillas oleaginosas procesado en plantas tradicionales, el de pienso en molinos y el de petróleo distribuido). Aún se precisa determinar el impacto de su implantación. En resumen, a nivel de comunidad, es rentable la producción de biodiesel. Los precios dependen de factores locales y de los coproductos. Se obtendrá más éxito en aquellos casos en que se diversifiquen los cultivos y ganadería, y puedan usarse las tortas. Si el contenido proteico de la torta para ganado y pollos es elevado, el precio de ésta también lo será, con lo cual el del biodiesel será menor (Weber y Van Dyne, 1993). Vicente (1997) coincidió en que la fabricación de biodiesel será rentable si se comercializan los subproductos (glicerina y harina comestible).

Un problema adicional lo constituye el coste de la reacción. Para paliarlo, Peterson (1986) confirmó el interés de considerar la glicerina y los demás subproductos (usados en alimentación, como fertilizantes, etc.) al estudiar la viabilidad económica. También Karaosmanoglu et al. (1996b) propusieron usar la glicerina en la industria química y los subproductos generados, como el jabón.

A continuación se describen los usos de los productos, implicados en la transesterificación de aceites o grasas.

- **Biodiesel**: como combustible, detergente surfactante, herbicida, pesticida, pegamento, aditivo lubricante para fluidos (hidráulicos y de transporte), en la industria textil, alimentación, cosmética, usos intermedios para producir otros ésteres relacionados, amidas o alcoholes grasos (Bam et al., 1995; Aracil, 1998b;

Carceller, 1998). El objetivo de los biolubricantes es el de prolongar la vida útil del combustible, si bien actualmente es equivalente a la de los lubricantes convencionales (Vázquez Minguela, 1991). Usos más detallados serían como agente plastificante (productos químicos que añaden flexibilidad a gomas y resinas), químico agrícola, emulsivo, antioxidante y producto farmacéutico. También, para hacer jabones de todo tipo, champús, germicidas, agentes antiespumantes, grasas dietéticas no calóricas, emolientes (usados en materiales como suavizantes de piel) y para reducir el colesterol en el plasma. Además se usa directamente en piezas de aluminio, como agente emisor de asfalto y como condimento sintético de comidas (NBB, 1997b).

Según Raneses et al. (1999) existen tres posibles mercados candidatos para comercialización en EE.UU.: las flotas estatales, la minería y las zonas marinas/costeras. El incremento de la demanda del aceite de soja aumentaría el precio en EE.UU. en un 14'1%, lo que conllevaría un incremento del valor de la soja en un 2%, mientras que la torta derivada descendería en un 3'3%.

- **Torta:** es un coproducto que engloba el conjunto de los materiales molidos que quedan una vez extraído el aceite de las semillas. Es muy rica en proteínas y muy apreciada para la producción de piensos para alimentación animal (IDAE, 1996). Contribuye a reducir la dependencia de proteínas en Europa y el precio del biodiesel (Weber y Van Dyne, 1993; Staat y Vallet, 1994). En este sentido, la torta de soja tiene alto contenido proteico y bajo en fibra, mientras que la del girasol posee características opuestas, por lo cual su valor es menor (Weber y Van Dyne, 1993).

- **Glicerina:** es otro coproducto con multitud de aplicaciones en la industria oleícola y química (cosméticos, farmacéuticos, comida, plásticos y pinturas) y con un elevado valor añadido (IDAE, 1996). Nuevos mercados serían alimentación animal, como materia prima para procesos de fermentación y como ingrediente en detergentes (Staat y Vallet, 1994; Coteron et al., 1997). La glicerina mezclada con estiércol líquido proporciona un fertilizante de mayor calidad (Ahn et al., 1995).

Sirve para humedecer, endulzar y proteger comidas y bebidas (bebidas suaves, caramelos, bizcochos, estuches para carnes y quesos, comida seca para animales de compañía), también se usa en la margarina, aderezo de ensaladas, postres helados y revestimientos culinarios. En cuanto a medicamentos, se usa en cápsulas, supositorios, remedios para infección de oído, anestésicos, contra la tos, pastillas, gárgaras, emoliente para medicación dérmica o como excipiente para antibióticos y antisépticos. En cosméticos y artículos de tocador, como no es tóxico, no irrita y no huele, se suele usar como humectante y emoliente (para suavizar) en la pasta de dientes, cremas y lociones para la piel, lociones preafeitado, desodorantes, maquillajes, lápices de labios y mascarillas. Mantiene húmedo y suave el tabaco, impidiendo que se rompa y desmenuce en el procesado. También añade sabor a las gomas de mascar y al tabaco de pipa. Se usa para manufacturar filtros de cigarrillos. En cuanto al papel y prensado, sirve para

suavizar y reducir el encogimiento durante la manufactura. Se usa en papel apergaminado, envoltura de comida y tinta de impresoras. En cuanto a los textiles, para encolar y suavizar la hilaza y el tejido, para lubricar las fibras en el hilado, el punto y el tejido. Otros usos comunes son como lubricante para maquinaria de procesado de comida, para añadir flexibilidad a las gomas y plásticos, para hacer dinamita, componentes en radios y luces de neón, piezas en espumas flexibles, etc. Es un producto muy versátil y continuamente se desarrollan nuevos usos (NBB, 1997b).

La glicerina se puede recuperar por **destilación** o por conversión en derivados de mono y diésteres, usando triglicéridos de aceites vegetales. Esto último se conoce como **glicerólisis**. Los mono y diésteres son comestibles, emulsivos de comidas, usados para cocinar al horno, agentes modificadores de resinas, detergentes, etc. Los monoglicéridos, además, se usan en cosmética, como pigmentos, para textiles, etc. La glicerólisis es la transesterificación de la glicerina con triglicéridos en monoglicéridos (Muniyappa et al., 1996). Para ello, se carga el reactor con triglicéridos, sobre el 25 - 40% del peso del glicerol, y 0'05 - 0'20% de catalizador alcalino (NaOH o KOH preferiblemente). Se calienta rápidamente a baja presión para eliminar el aire y protegerla de la oxidación. Para esto, además, se envuelve el reactor con un gas inerte, como el N₂. La temperatura máxima de reacción es de 250 °C y la duración de 15 min. En seguida se enfría para minimizar la inversión de los monoglicéridos. La glicerina sin reaccionar se separa por gravedad o destilación al vacío, y de nuevo se recicla al reactor.

Noureddini y Medikonduru (1997) propusieron tres procedimientos para efectuar la glicerólisis, en una y dos etapas. Con ello pretendían explorar nuevas posibilidades para la glicerina generada durante la transesterificación.

- **Aceite crudo:** Jeberg y Eriksen (1998) observaron que los marineros que trabajaban con los tanques de crudo tenían problemas en sus manos, que se quedaban secas, llenas de cicatrices y arañazos, mientras que los pescadores que usaban tanques de aceite vegetal tenían las manos suaves y sin arañazos. Ellos recomiendan su uso para el cuidado del caballo, del cuero, para masajes, etc.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

*Divide las dificultades que examinas en tantas partes
como sea posible para su mejor solución.*

René Descartes (1596 – 1650); filósofo y científico francés.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MATERIA PRIMA

Para la consecución del presente estudio se procedió a utilizar tres aceites vegetales de distinto origen, a fin de estudiar la factibilidad de su conversión en combustible. Se seleccionaron aceites usados y sin usar para, de este modo, observar si ello suponía alguna consideración adicional al proceder a su transformación.

Según Orden Ministerial del Boletín Oficial del Estado, (BOE, 1989), se consideran **aceites y grasas calentados o usados**, *aquellos que han sido utilizados, al menos una vez, en la fritura de productos alimenticios de consumo público*. Se denomina **fritura** al proceso culinario que consiste en introducir un alimento en un aceite o grasa caliente, en presencia de aire, y mantenerlo en el mismo durante un determinado periodo de tiempo. El baño de fritura es el aceite o grasa contenido en el recipiente donde se fríe y que se está usando o se ha usado para freír.

Aceite de desecho de cocina

Se recolectaron periódicamente, durante 1998 y 1999, un total de unos 700 l de las cocinas de los centros sanitarios públicos 'Hospital Provincial', 'Residencia Universitaria *Reina Sofía*' y 'Hospital *Los Morales*', de Córdoba, gracias a un convenio de colaboración con la Delegación Provincial de la Seguridad Social. La recepción de los mismos se efectuó en bidones de 25 l, sin tratamientos previos y fueron almacenados a temperatura ambiente, en una nave en penumbras, a fin de no acelerar el proceso de oxidación (Fishinger, 1980).

Aceite de colza etíope (*Brassica carinata*) con alto contenido de ácido erúxico y sin éste

Por gentileza de la empresa oleícola KOIPESOL se pudo analizar aceite de colza etíope procedente de dos líneas de cultivo distintas: **cero erúxico**, es decir, aceite de la especie *Brassica carinata* del que se había eliminado el ácido erúxico mediante mejora genética, y **alto erúxico**, es decir, con el contenido habitual que presenta el aceite de colza etíope respecto a este ácido graso. Con ello se pretendía observar las implicaciones que tiene el ácido erúxico en la elaboración del biodiesel. Para los ensayos se dispuso de sendos bidones de 25 l.

En ambos casos, la extracción del aceite de las semillas de colza se efectuó mediante una pequeña prensa rusa de tornillo, sin sufrir ningún tratamiento posterior.

4.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ACEITES

Tras la recepción de los aceites, con el objeto de proceder a su caracterización, se les determinaron una serie de propiedades físicas y químicas. Entre éstas se analizaron la acidez libre, el índice de peróxidos, el contenido de ácidos grasos, la densidad, la viscosidad y el contenido de agua. Con ello se estuvo en disposición de saber si era factible o no, en principio, la conversión de estos aceites en combustibles (Romano, 1982; Freedman et al., 1984; Schwab et al., 1987; Anggraini et al., 1998; Canakci y Van Gerpen, 1999).

4.2.1. Acidez libre

La acidez que figura normalmente en los boletines de análisis es una expresión convencional del contenido en tanto por ciento de los ácidos grasos libres (DOCE, 1991a). También se denomina **grado de acidez** y el método que posibilita su obtención consiste en la disolución de la muestra en una mezcla de disolventes y la valoración de los ácidos grasos libres mediante una disolución etanólica de hidróxido potásico, utilizando fenolftaleína como indicador. El resultado se expresa en tanto por ciento de ácido oleico según la norma EN 12634 (CEN, 2000). Otro modo de expresarla consiste en calcular el **índice de acidez**, que expresa el peso, en mg, de hidróxido potásico necesario para neutralizar un gramo de materia grasa. Su determinación resulta imprescindible, puesto que la acidez es un factor limitante para transesterificar los aceites, ya que un elevado valor impediría la consecución de la reacción (Freedman et al., 1984; Bockisch, 1993; Anggraini, 1999).

De la muestra previamente filtrada se pesaron, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml de capacidad, unos 5 – 10 g de aceite (según el grado de acidez previsto), con precisión de 0'01 g. Se añadieron 50 ml de disolución etanol – éter etílico, previamente neutralizada. Se agitó, hasta conseguir la disolución de la grasa, se le añadieron unas gotas de fenolftaleína al 1% y se valoró con hidróxido potásico 0'1 N hasta que una sola gota produjo un viraje débil del indicador (la coloración rosa permaneció unos segundos).

$$\text{Grado de acidez (\% ácido oleico)} = \frac{282VN}{10p} \quad (2)$$

$$\text{Índice de acidez (mg KOH / g)} = \frac{56'1VN}{p} \quad (3)$$

siendo:

V = volumen de KOH gastado, en ml.

N = normalidad del KOH.

p = peso del aceite, en g.

4.2.2. Índice de peróxidos

El índice de peróxidos mide el grado de oxidación primaria de un aceite e indica el estado de conservación del mismo. Se expresa en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa.

Su determinación se realiza por volumetría. La muestra, disuelta en ácido acético y cloroformo, se trata con disolución de yoduro potásico. El yodo liberado se valora con una disolución de tiosulfato sódico de normalidad conocida.

El proceso de oxidación se inicia por reacciones de radicales libres en los ácidos grasos insaturados (Gutiérrez, 1989). Los peróxidos se consideran los primeros productos de la oxidación de las grasas y su formación sigue, al menos durante las primeras etapas, una marcha paralela a la cantidad de oxígeno absorbido. Las sustancias que oxidan el yoduro potásico en las condiciones descritas se supone son peróxidos u otros productos similares de oxidación de la grasa, por lo que el índice obtenido puede tomarse, en una primera aproximación, como una expresión cuantitativa de los peróxidos de la grasa.

Se pesó un matraz de 250 ml de cierre esmerilado, con su tapón, previamente limpio y seco. Se añadieron entre 1'2 y 2 g de aceite lo más rápidamente posible. Se agregaron 25 ml de mezcla de cloroformo - ácido acético en la proporción de 10 partes del primero y 15 del segundo. Se adicionó 1 ml de disolución saturada de yoduro potásico. Se cerró el matraz, se agitó durante un minuto, se mantuvo 5 minutos en la oscuridad y se añadieron 75 ml de agua destilada, agitando vigorosamente. Se valoró el yodo liberado con tiosulfato sódico 0'01 N. Se agitó en presencia de almidón. El viraje se reconoció cuando cambió el color de violeta a blanco sucio. Después de cada adición de tiosulfato se agitó con fuerza. Igual, pero sin aceite, se realizó una prueba en blanco (DOCE, 1991b).

$$IP \text{ (meq de oxígeno activo por kg de aceite)} = \frac{1000(V - V_0)N}{P} \quad (4)$$

siendo:

V = volumen de tiosulfato gastado en el ensayo, en ml.

V₀ = volumen de tiosulfato gastado en el ensayo en blanco, en ml.

N = normalidad del tiosulfato sódico.

P = peso del aceite, en g.

4.2.3. Análisis de estabilidad

La estabilidad oxidativa de un aceite o grasa se define como el tiempo necesario para que el aceite o grasa comience a presentar síntomas de rancidez (es decir, en aparecer un contenido medio de peróxidos, ya que estos son producto de la oxidación, en un momento dado) e indica la resistencia de la muestra a la oxidación. La estabilidad oxidativa es un importante parámetro para la valoración de la calidad de aceites y grasas, pues proporciona una buena estimación de la susceptibilidad de los mismos a la degeneración autooxidativa. Se expresa en horas. Depende de las características propias del aceite (insaturación, contenido en antioxidantes naturales y en trazas metálicas, estado de oxidación, etc.) y varía según las condiciones (temperatura, luz, acceso de oxígeno, calidad y tamaño de los recipientes, etc.) en que se haya realizado su conservación.

El **método normalizado del Oxígeno Activo**, AOM (AOCS, 1980), es el de uso más extendido. Por otro lado, el **método Rancimat** se basa en el hecho de que la mayor parte de los productos volátiles consiste en ácido fórmico. Este ácido proviene de la degradación, por su gran inestabilidad, de los monóxidos formados por oxidación de los aldehídos obtenidos, como productos secundarios, de la rotura de los hidroperóxidos. Los compuestos volátiles citados son arrastrados y atrapados en agua bidestilada y posteriormente son medidos conductimétricamente. La conductividad es registrada automáticamente frente al tiempo. El progreso de la curva de oxidación, determinada de esta manera, es paralelo al desarrollo del valor de peróxidos. Las ventajas más destacadas del método Rancimat son su automatismo, que hace mínima la necesidad de atención durante el transcurso del experimento, el poder realizar simultáneamente seis determinaciones, y sobre todo, el menor consumo de trabajo adicional y de reactivos, frente al método del Oxígeno Activo. Por otra parte, permite operar entre 50 y 220 °C, lo que amplía grandemente sus posibilidades. Gutiérrez (1989) encontró que existe una correlación muy buena entre ambos métodos. Por ello, el método Rancimat ofrece una alternativa real para la determinación de las estabilidades oxidativas, debido al apreciable ahorro de tiempo al trabajar en continuo. En la propuesta europea sobre biodiesel, la estabilidad a la oxidación la regula la norma ISO 6886 (CEN, 2000).

Estas pruebas fueron realizadas a los aceites de desecho, en el momento de su recepción, por el Laboratorio Agroalimentario, Dirección General de Industrias y Promoción Agroalimentaria de Córdoba (Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía). Este laboratorio utilizó el método Rancimat, basado en la determinación conductimétrica de los productos volátiles de degradación.

4.2.4. Compuestos polares

Son moléculas formadas por átomos de distintos elementos. Los electrones de enlace son atraídos más por un átomo que por el otro, debido a que cada uno de ellos posee un valor diferente de electronegatividad. El centro de cargas negativas se desplaza hacia el más

electronegativo. El carácter polar de una molécula depende también de su geometría. Cuando los aceites de fritura se someten a abuso térmico prolongado, se provoca una elevada formación de compuestos polares y se oxidan. Por calentamiento se forman numerosísimos productos, porque la selectividad de la reacción vía radicales libres se ve desbordada.

El Laboratorio Agroalimentario de Córdoba calculó el contenido de compuestos polares utilizando la Norma de Calidad para los Aceites y Grasas Calentados (BOE, 1989). Para ello, se separaron las grasas calentadas, por cromatografía en columna, en compuestos polares y no polares. Se procedió a la extracción, mediante un disolvente, de los no polares y se determinó el contenido de compuestos polares mediante el cálculo de la diferencia entre el peso de la muestra añadida a la columna y la fracción no polar. El método evalúa el grado de deterioro de grasas calentadas. Los compuestos polares incluyen sustancias tales como monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos libres presentes en grasas no calentadas, así como productos transformados durante el calentamiento de la grasa. Los compuestos no polares son principalmente triglicéridos inalterados. Este método es aplicable a todos los aceites y grasas, tanto animales como vegetales. El contenido de los compuestos polares, en tanto por 100 (m/m), viene dado por la fórmula:

$$C_p (\%) = \frac{m - m_1}{m} 100 \quad (5)$$

donde:

C_p = contenido de componentes polares.

m_1 = masa, en g, de la fracción no polar.

m = masa, en g, de la muestra contenida en los 20 ml de la disolución añadida a la columna.

Según Orden Ministerial del BOE (1989), el contenido en componentes polares no debe ser superior al 25%, determinado de acuerdo con el método analítico que figura como anexo I de esta Norma. Si lo supera, no podrá seguir siendo utilizado con fines alimenticios.

4.2.5. Determinación de ácidos grasos en aceites vegetales por cromatografía de gases

El método está basado en la separación y determinación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos y es aplicable a aceites y grasas, tanto vegetales como animales, conteniendo ácidos grasos de 12 a 24 átomos de carbono.

El procedimiento exige la preparación de ésteres metílicos, para lo cual se pesaron 0'2 g de grasa, perfectamente homogeneizada, en un tubo de 20 ml con tapón de rosca y se agregaron

5 ml de la disolución de cloruro de acetilo. Se calentó el frasco, herméticamente tapado, a 65 °C durante 1 h en un baño de agua termostatzado, con agitación mecánica a 60 rpm. Se dejó enfriar la disolución.

Posteriormente se extrajeron los ésteres metílicos. Para ello se añadió a dicha disolución 3 ml de n-hexano de pureza cromatográfica, de Merck (Madrid). A continuación se agregaron 2 ml de disolución 0'2 M de cloruro sódico y se agitó durante 1 min. Se dejó que decantasen las dos fases y se recogió la fase de n-hexano, que contenía los ésteres metílicos, la cual estaba limpia y transparente, tomándose 2 ml con una micropipeta. Se vertieron en un frasco con tapón de rosca para su conservación a 4 °C, pudiéndose inyectar directamente la disolución en el cromatógrafo de gases. Si esta disolución no hubiese quedado transparente se le habrían añadido unos mg de sulfato sódico y a continuación se hubiese filtrado (Ballesteros et al., 1993). La disolución de los ésteres metílicos obtenidos debe ser analizada tan pronto como sea posible. Mientras tanto, se pueden conservar en un frasco cerrado y a baja temperatura.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 A, equipado con detector de ionización de llama. La columna cromatográfica, cuya fase estacionaria era de poli (80%-biscianopropil-20%-cianopropilfenilsiloxano), entrelazada, de sílice fundido (60 m de longitud, 0'25 mm de diámetro interno, 0'2 µm de espesor de la fase estacionaria), modelo SP - 2330, fue suministrada por Supelco. Los picos de las áreas fueron tratados mediante el software HP3365 ChemStation (DOS Series).

Para efectuar la separación cromatográfica se reguló el flujo del gas portador (helio), siendo el adecuado para permitir la elución del linoleato de metilo en un tiempo mínimo de 25 min. La presión de entrada y el flujo necesario dependen de la columna y del instrumento utilizado (1 ml/min). Se controló que ese flujo fuese constante durante todo el análisis. Este flujo gaseoso se midió mediante un medidor de burbuja de jabón.

Las condiciones de temperatura para la separación cromatográfica fueron las siguientes:

Temperatura del horno: 185 °C

Temperatura del portal de inyección: 220 °C

Temperatura del detector: 220 °C

Se inyectó 1 µl de la disolución de ésteres metílicos utilizando una microjeringa. Todos los picos (tiempos de retención) deben aparecer en el cromatograma por lo que se utilizó en cada caso una atenuación de sensibilidad adecuada. Una vez obtenido el cromatograma se procedió a la identificación de los picos. La posición de estos se usó con fines cualitativos, mientras que su tamaño se relacionó con la concentración de los solutos.

Para identificar los mismos se utilizó el criterio basado en los **tiempos de retención**. Si se hace referencia exclusivamente a los ácidos grasos que contienen normalmente las grasas naturales, sus ésteres aparecen en el cromatograma en orden creciente de sus átomos de

carbono y de su número de insaturaciones.

La determinación cuantitativa se basa en el principio que sostiene que los pesos de cada uno de los componentes separados en la mezcla son proporcionales a las áreas de cada pico. Se utilizó el **método de Normalización Interna** (Valcárcel Cases y Gómez Hens, 1994).

Se calculó el contenido de un componente o ácido graso, i (expresado como porcentaje en masa de ésteres metílicos), mediante la determinación del porcentaje que representaba el área de su pico en relación con la suma de las áreas de todos los picos correspondientes a los ésteres metílicos, aplicando la siguiente expresión:

$$\% \text{ de ácido graso} = \frac{A_i}{\sum A_i} 100 \quad (6)$$

siendo:

A_i = área del pico correspondiente al componente i .

$\sum A_i$ = suma de las áreas de todos los picos correspondientes a los ésteres metílicos.

El metanol utilizado fue de la marca MERCK (Madrid), para cromatografía en fase líquida.

4.2.6. Densidad

Se determinó la masa por unidad de volumen, expresada en kg/m^3 , a una temperatura dada. La densidad, representada por ρ , se calculó utilizando un densímetro calibrado a 15°C , P.E. a $15/15^\circ\text{C}$, con un error inferior a una unidad. Se preparó un baño termostatizado a la temperatura deseada y se sumergió en él un matraz que contenía la muestra a analizar. Transcurridos 15 min, para asegurarse de que la temperatura del baño y la de la muestra fuesen idénticas, se procedió a leer el valor de la densidad mediante inmersión del densímetro seleccionado en el fluido problema. La lectura se hizo bajo el menisco, según indicaciones del fabricante.

Para las muestras de aceite se usó un densímetro de Proton, código 72090, con un rango de variación de medidas entre $900 - 1.000 \text{ kg/m}^3$, mientras que para las de los biocombustibles se empleó otro de Proton, código 70080, entre $800 - 900 \text{ kg/m}^3$.

Para determinar la densidad de los aceites se utilizó la norma EN ISO 3675 o bien EN ISO 12185, según las cuales las medidas deben efectuarse a 15°C , atendiendo a la última propuesta de Normativa Europea CEN de septiembre de 2000 para biocombustibles (CEN, 2000).

La temperatura se controló exactamente, ya que la densidad de las materias grasas varía aproximadamente $0,68 \text{ kg/m}^3$ por grado. Por otro lado, al efectuar las mediciones a 15°C , se

respetó la advertencia de que la temperatura de la determinación no difiriera de la de referencia en más de 5 °C (PQSA, 1995).

4.2.7. Viscosidad cinemática

Para calcular los valores de esta propiedad, de influencia directa en la inyección del combustible en el motor, se utilizó la norma EN ISO 3675, según la cual el valor debe referirse a 40°C, y la norma DIN EN ISO 3140 (DIN 51562), que exige su determinación a 20 °C. Se seleccionaron ambas normas ya que hasta ahora sólo existe un borrador no aprobado sobre la futura Normativa Europea, de modo que dicho valor sigue siendo susceptible de modificación (CEN, 2000). Por otro lado, y aunque el último borrador europeo no contempla el valor a 20 °C, se consideró que podía ser decisivo su estudio, a fin de conocer el comportamiento del motor al arrancar a temperatura más baja, la cual coincide con la del ambiente durante gran parte del año en Andalucía.

La medida de la viscosidad se realizó mediante el viscosímetro Canon-Fenske Routine Viscometer, homologado según la norma ASTM D445*IP-71*BS188, para fluidos transparentes. Se utilizó el modelo 4882, tamaño 200. Los valores se expresaron en mm²/s (CEN, 2000).

Las mediciones se efectuaron con el viscosímetro limpio y seco, con las muestras previamente filtradas. Se llenó el aparato a la temperatura problema, colocándolo invertido en posición vertical, con el extremo de la rama capilar sumergida en el líquido problema. Se succionó por la rama más gruesa, mediante la realización del vacío, con una jeringa. Una vez lleno, se puso en posición normal y se introdujo dentro de un baño termostático de modo que quedase sumergida toda la muestra. Se esperó 15 min para asegurarse de que el líquido estuviese a la misma temperatura que el baño.

Para efectuar la medición se succionó la muestra por medio de un tubo de goma conectado a la rama capilar, hasta alcanzar un nivel algo superior al del aforo. Se dejó caer libremente el fluido y se cronometró el tiempo que el nivel tardaba en pasar de un aforo a otro, de los dos marcados en el viscosímetro.

La viscosidad cinemática ν de estos fluidos se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\nu = Ct \tag{7}$$

donde:

t = tiempo, en s, que el nivel de la muestra tarda en cruzar los dos aforos.

C = constante del viscosímetro, de valor 0'035012 (mm²/s)/s a 40 °C y 0'034875 (mm²/s)/s a 100 °C. Con estos valores se procedió a determinar la función C(T), representada en la Figura 9.

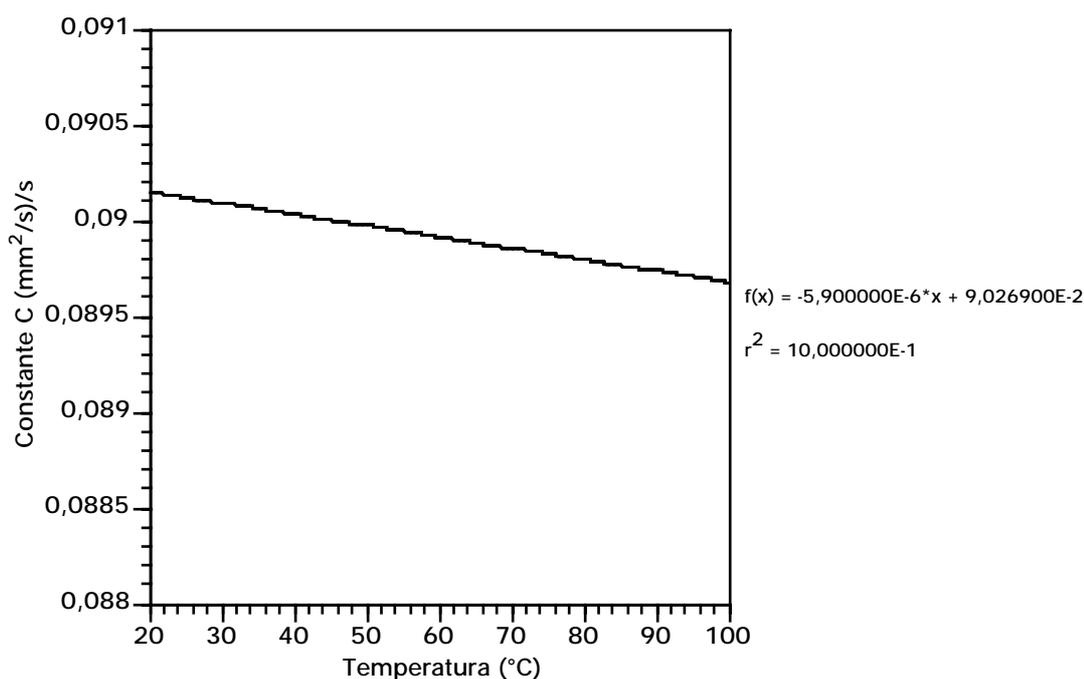


Figura 9. Valor de la constante C del viscosímetro Canon–Fenske Routine, modelo 4882, tamaño 200, en función de la temperatura

4.2.8. Humedad y materias volátiles. Método de la estufa de aire

Para su cálculo se utilizó una estufa de desecación, con regulación de temperatura, calentándose hasta 150 °C como mínimo. La regulación se efectuó entre unos límites de oscilación de ± 2 °C, siendo, además, la temperatura uniforme en todo el espacio interior.

Se dispuso, asimismo, de cápsulas de fondo plano, con dimensiones aproximadas de 80 mm de diámetro y 20 mm de altura, preferiblemente de acero inoxidable, aluminio o, en su defecto, de porcelana. También se precisó un desecador, conteniendo como agente desecante sulfato cálcico (en su defecto se podría haber usado 211335 gel de sílice 3 – 6 mm, con indicador QP, o bien 141058 ácido sulfúrico 96%, USP–NF, BP, PRS–CODEX). Para asegurar una desecación efectiva se ha de renovar con frecuencia (PQSA, 1995).

La muestra se homogeneizó antes de pesar la cantidad con que se iba a operar. Esto se logró agitando fuertemente el frasco que contenía la muestra y vertiendo rápidamente la cantidad aproximada que se iba a pesar en la cápsula en la que se efectuó la desecación.

En una cápsula, secada previamente en estufa a 105 °C y enfriada en un desecador, se pesó, con exactitud de 1 mg, una cantidad aproximada de 5 a 10 g de muestra, según el contenido de humedad esperado. Se colocó en la estufa, previamente regulada a 105 °C, manteniéndola allí durante 30 min. Se sacó y pasó, a continuación, a un desecador donde se dejó enfriar, pesándose a continuación. Se repitió este tratamiento, en operaciones sucesivas, hasta que la diferencia entre dos pesadas consecutivas no excedió del 0,05% (IUPAC, 1964).

$$\% \text{ humedad y materia volátil} = \frac{P_a - P_f}{PM} 100 \quad (8)$$

siendo:

P_a = peso, en g, de la cápsula con la muestra de grasa al inicio.

P_f = peso, en g, de la cápsula con la muestra de grasa al finalizar la desecación.

PM = peso, en g, de la muestra.

4.3. TRATAMIENTOS PREVIOS A LA TRANSFORMACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Se procedió al filtrado de las muestras de aceite usado, a fin de eliminar posibles restos de comida en suspensión, como consecuencia del proceso de fritura de alimentos. La presencia de estos residuos, además de entorpecer la transformación en biocombustibles y saturar, posteriormente, con excesiva celeridad, los filtros de combustible en el circuito de alimentación del motor, incrementaría el peso de las muestras de aceite, alterando las cantidades de reactivos requeridas para su conversión en biocombustibles. Los posos depositados en el fondo de los bidones, tras el almacenamiento, fueron desechados en una etapa previa al filtrado.

Se utilizó una trompa de vacío, ya que agilizaba notablemente el proceso, con papel de filtro n° 1305, de diámetro de poro 27 μm , gramaje 73 ± 2 g/m², espesor 0'170 \pm 0'005 mm y densidad aparente 0'429 g/cm³. La resistencia en húmedo de dicho filtro es superior a 20 kPa, la filtración de 35 a 70 s y las cenizas inferiores a 0'01%. El filtro se elaboró a base de pasta de eucalipto blanqueada ECF, de pino, de linters de algodón y con *Bewofix Laox*, un agente de resistencia en húmedo a base de resina de poliamidoaminaepiclorhidrina. Este producto contiene pocas impurezas orgánicas cloradas.

Los aceites de colza eran transparentes, sin partículas en suspensión, por lo que no fue preciso filtrarlos antes de proceder a su transesterificación.

Si la proporción de agua hubiera sido significativa, los aceites se habrían desecado con sulfato sódico anhidro antes de su transformación.

4.4. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

4.4.1. Reactor

Para llevar a cabo la transesterificación de los aceites vegetales se utilizó un reactor de 500 ml de tres bocas, por una de las cuales se instaló un termómetro, a fin de controlar en

todo momento la temperatura. Por otra se instaló un sistema de reflujo (incluyendo un algodón impregnado de CaCl_2), gracias al cual se condensaba el alcohol que se iba evaporando, devolviéndolo de nuevo al reactor e impidiendo que hubiese pérdidas. De este modo se aseguró que la cantidad de alcohol no fuese disminuyendo conforme avanzaba la reacción. Por la tercera boca se introdujeron los reactivos, tras lo cual se tapó para evitar pérdidas. Todo ello se realizó controlando estrictamente la ausencia de fugas en el sistema.

4.4.2. **Reactivos utilizados en la reacción: catalizador y alcohol**

Se seleccionaron **catalizadores de tipo básico** por motivos técnico-económicos (ya que los ácidos pueden dañar el motor, con lo cual los ésteres precisarían un complejo y costoso proceso de purificación antes de usarlos como combustibles) así como por acelerar la conversión del aceite en biocombustible (Nye et al., 1983). En este sentido, se utilizaron KOH y NaOH. En cuanto al alcohol, se estudió preferentemente el uso de metanol y de etanol, siendo interesante la inclusión de éste último desde el punto de vista ecológico, ya que así el alcohol utilizado podría obtenerse a través del cultivo de plantas productoras de azúcar y su origen no sería fósil, como es el caso del metanol (Nye et al., 1983; Mittelbach y Tritthart, 1988).

Se usó metanol para análisis ACS-ISO, y etanol absoluto purísimo, marca Panreac Química SA (Barcelona). Los catalizadores fueron KOH 85%, en lentejas, purísimo, CODEX (USP-NF), marca Panreac Química SA (Barcelona) y NaOH, en lentejas, purísimo, CODEX (USP-NF, BP, F. Eur.), de igual marca.

4.4.3. **Desarrollo de la reacción**

En primer lugar se calentó el aceite vegetal hasta alcanzar la temperatura de reacción deseada. Mientras esto ocurría, aparte se disolvió el catalizador en el alcohol, usando agitación magnética, a temperatura y presión atmosférica. Una vez se comprobó que la temperatura del aceite era la pretendida, se adicionó a éste la mezcla de catalizador y alcohol, se siguió calentando a igual temperatura y se agitó magnéticamente. Para evitar fluctuaciones de la temperatura, y efectuar así un control más severo de la misma, se utilizó un baño termostatzado.

Al finalizar la reacción se vertieron los productos obtenidos en un embudo de decantación y se dejó reposar hasta conseguir una completa separación, por decantación, de las dos fases formadas, es decir, de los ésteres, de menor densidad, y de la glicerina, que quedó en la capa inferior. Un esquema general del proceso se presenta en la Figura 10.

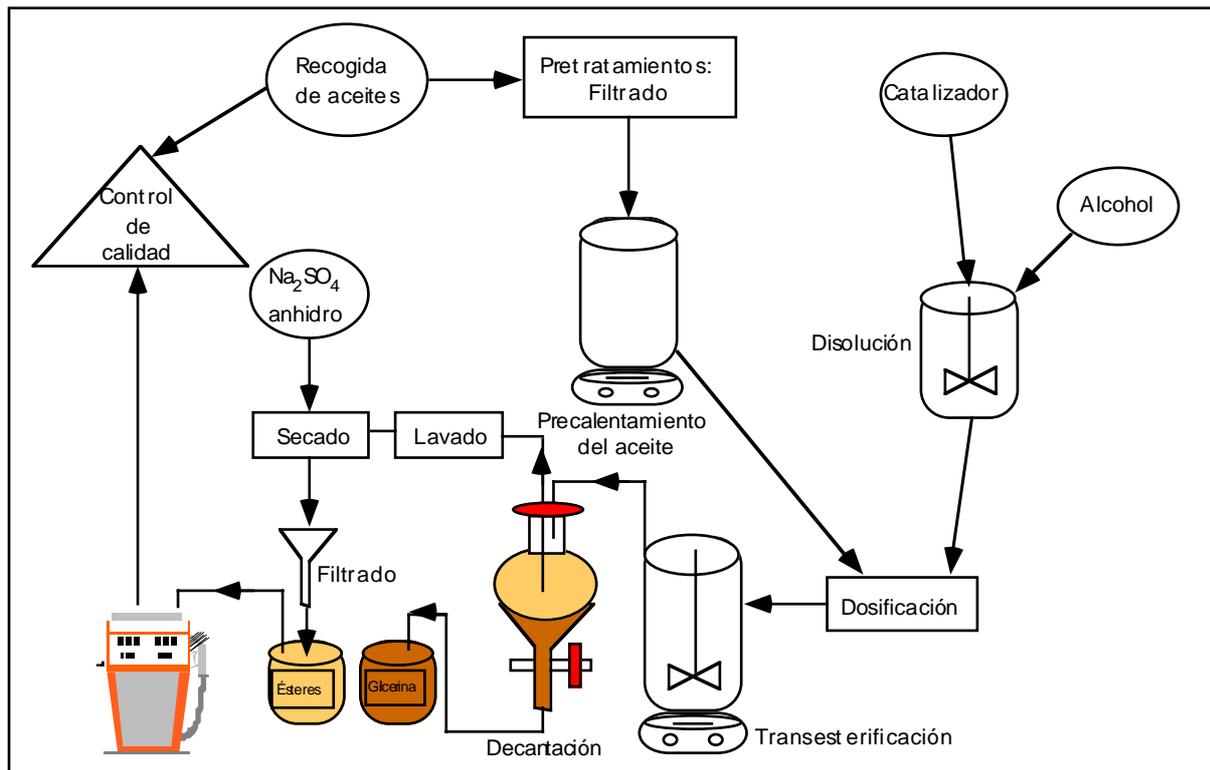


Figura 10. Esquema del proceso de transesterificación

4.4.4. Optimación de los parámetros de la reacción de transesterificación

Los parámetros involucrados en este proceso son físicos y químicos. En el primer grupo se consideran los que concurren **durante la reacción propiamente dicha**, como son la duración tanto de la reacción como de la agitación, presión y temperatura alcanzadas durante el proceso, o **posteriormente a la misma**, en cuyo grupo se puede discernir la temperatura y duración del periodo de reposo, así como la purificación de los ésteres metílicos o etílicos.

Entre los parámetros químicos se ha de resaltar, por un lado, los reactivos seleccionados, y por otro, las cantidades utilizadas de los mismos. Primeramente se intentó optimizar los parámetros químicos para finalizar con los físicos, según el orden y cantidades representados en la Figura 11. Cada vez que se optimizó un parámetro, el resto se mantuvo constante y en exceso, a fin de evitar posibles interferencias y subsecuente falseamiento de resultados.

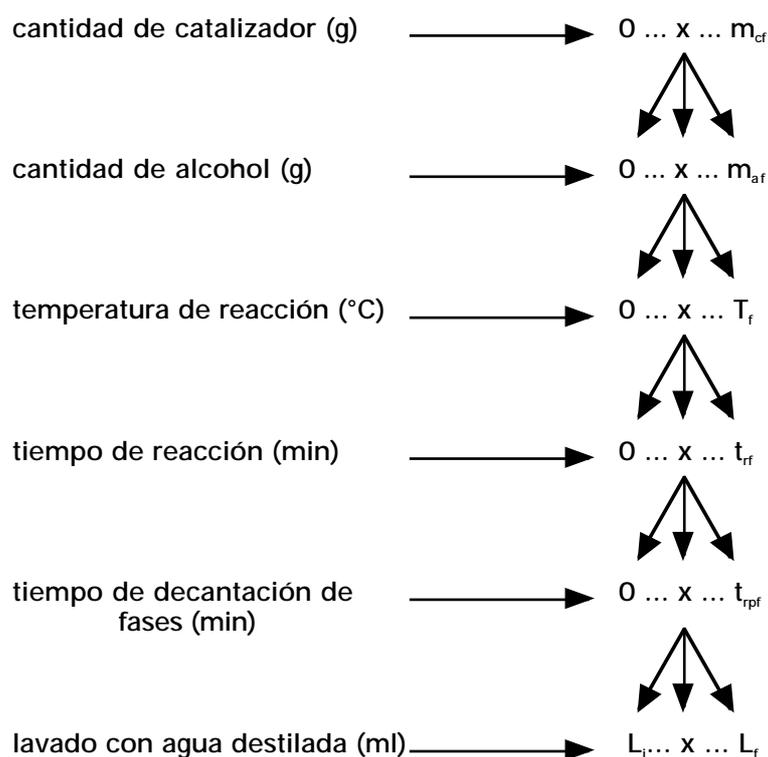


Figura 11. Secuencia e intervalo ensayado en la optimización de las variables de la reacción. Se denomina 'x' al valor óptimo de cada parámetro

En este sentido, en primer lugar se calculó la **cantidad óptima de catalizador**. Para el estudio de esta variable se mantuvieron constantes los valores del resto de los parámetros, fijados en la Tabla 19.

Tabla 19. Valores adoptados por cada uno de los parámetros en la optimización de la concentración de catalizador

Parámetros	Valor
Masa de aceite vegetal (g)	100
Masa de alcohol (g)	14
Temperatura de reacción (°C)	50
Tiempo de reacción (h)	1
Tiempo de agitación (h)	1
Presión (Pa)	1
Tiempo de decantación (h)	≥ 11

Se realizó una reacción en ausencia de catalizador, y posteriormente se fue incrementando su presencia. Tras la consecución de cada reacción se cuantificó la cantidad de éster

obtenida, así como su calidad (mayor conversión, menor presencia de triglicéridos sin reaccionar, lo cual era fácilmente discernible atendiendo a la turbidez de los ésteres obtenidos), hasta alcanzar la máxima transformación, fijándose de esta manera el óptimo de concentración de catalizador.

Para la optimación del resto de las variables se procedió de igual modo, manteniendo constantes los valores de los demás parámetros y adoptándose el valor de las variables optimadas previamente, en lugar del valor en exceso de partida, seleccionado cuando aún no se había optimizado el mismo. De este modo, una vez obtenida la concentración óptima de catalizador, se hizo constante su valor al optimizar el resto de las variables. El orden seguido para la optimación de las sucesivas variables aparece en la Figura 11.

4.5. PURIFICACIÓN DE LOS ÉSTERES METÁLICOS. LAVADO Y SECADO

Tras la separación de fases se extrajo la capa superior, que contenía compuestos de ésteres (ver Figura 10). A fin de eliminar las impurezas contenidas en esta fracción (restos de glicéridos, catalizador, alcohol y glicerina) se procedió a lavar los ésteres obtenidos con agua destilada. Este proceso consistió en adicionar agua destilada (en distintas cantidades, a fin de obtener el óptimo necesario para su limpieza) y agitar durante cuatro minutos suavemente, ya que si se hiciese vigorosamente se formarían jabones, difíciles de eliminar (Holbrook, 1995). Después se dejó reposar y se volvió a recoger la fase superior.

La presencia de agua es perjudicial para el motor (Anggraini, 1999), por lo que los restos que hayan quedado mezclados con el biocombustible, al finalizar el proceso de lavado, han de ser eliminados. Ello se consiguió adicionando 0'5 g de Na_2SO_4 anhidro por cada 100 ml de biocombustible, agitando magnéticamente durante 15 min y dejando reposar. Posteriormente se filtró mediante trompa de vacío para eliminar el sulfato, que obturaría los filtros de combustible del motor. Se usó el filtro definido en el apartado 4.3.

El sulfato sódico anhidro usado fue purísimo CODEX, (RFE, USP, BP, Ph. Eur.), de Panreac Química SA (Barcelona).

Una vez finalizado este último proceso de secado, el biocombustible preparado estuvo listo para ser introducido directamente en cualquier motor Diesel.

4.6. PROPIEDADES DE LOS ÉSTERES UTILIZADOS COMO BIOCOMBUSTIBLES

Además de las propiedades previamente descritas para la materia prima, se analizaron otras de especial relevancia en lo concerniente a combustibles para motores endotérmicos, como parte de un control de calidad ineludible y de crucial importancia. De este modo se aseguró un correcto funcionamiento del motor que los utilice. La caracterización de los

combustibles se efectuó ateniéndose a la Normativa Europea vigente para gasóleos EN 590 (CEN, 1993; BOE, 1999).

4.6.1. Volatilidad

Es la aptitud de un combustible para evaporarse. Se obtiene mediante la **curva de destilación**, que representa la ley según la cual varía el tanto por ciento de combustible evaporado al aumentar la temperatura. Se expresa en °C.

Las curvas de destilación de los hidrocarburos puros son líneas rectas, ya que estos evaporan a una temperatura definida. En cambio, los combustibles más usuales, por tratarse de mezclas de hidrocarburos, tienen una curva de destilación en forma de S (ver Figura 12).

Esta propiedad tiene importancia en el comportamiento del motor en el arranque y la aceleración. Para facilitar el arranque es conveniente que parte del combustible se evapore a temperatura ambiente, es decir, que el trozo de la curva de destilación relativo al porcentaje vaporizado entre 0 y 10% se verifique a una temperatura relativamente baja. Además, una buena vaporización a baja temperatura favorece la distribución del combustible entre los cilindros y permite una mejor aceleración. Según se aprecia, el gasoil tiene menor volatilidad que la gasolina (se obtiene en un rango de temperaturas comprendido ente 350 y 400 °C en las torres de fraccionamiento, según la Figura 12).

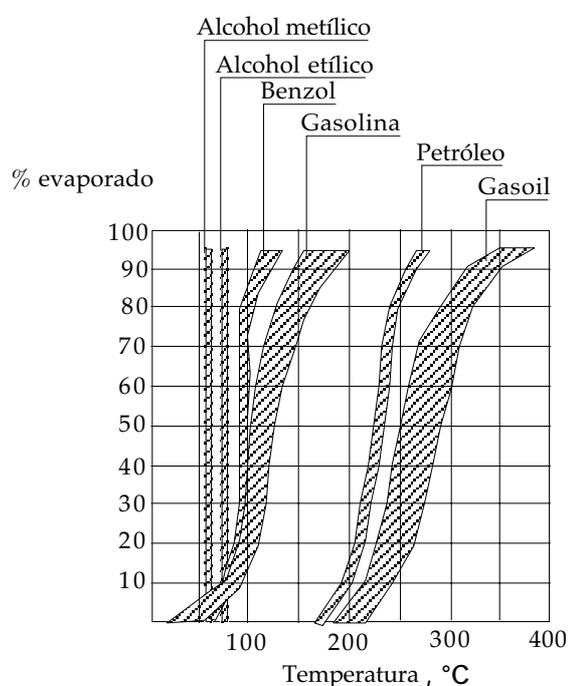


Figura 12. Curva de destilación de varios hidrocarburos. Porcentaje vaporizado en función de la temperatura

Se determinó según la norma ASTM-D-86, por gentileza Departamento de Investigación de REPSOL-YPF. Ante la imposibilidad de calcular el porcentaje destilado a 250 y 350 °C, como exige la normativa, se determinaron manualmente las temperaturas correspondientes a los porcentajes destilados, tomados en porcentajes de 10 en 10.

4.6.2. Poder calorífico

Los hidrocarburos, cuando se queman (reacción con oxígeno) dan lugar a vapor de agua y anhídrido carbónico. El vapor de agua puede encontrarse en estado de vapor o condensado en estado líquido. Según sea el caso, se distingue entre poder calorífico superior e inferior. Sus unidades son J/kg.

- **Poder calorífico superior (PCS):** es la cantidad de calor que se libera en la combustión completa (o sea, en exceso de aire) de 1 kg de combustible, cuando los gases de la combustión se enfrían hasta que el agua formada queda en estado líquido.

- **Poder calorífico inferior (PCI o Hu):** es la cantidad de calor liberado en la combustión completa de 1 kg de combustible cuando los gases de la combustión se llevan hasta el punto en que el agua se encuentra en estado de vapor.

La diferencia entre ambos es el calor de vaporización del agua, $c_{\text{vap. agua}}$ formada en la combustión:

$$c_{\text{vap. agua}} = \text{PCS} - H_u \quad (9)$$

El descenso de temperatura que experimenta una mezcla de combustible por efecto de la vaporización es aproximadamente de 20 °C. Un elevado calor de vaporización dificulta el arranque y la marcha en frío, mientras que en caliente mejora el rendimiento volumétrico.

Desde el punto de vista de utilización en el motor interesa, principalmente, el **poder calorífico inferior** ya que el vapor de agua no se condensa, debido a la elevada temperatura a la que se expulsan los gases de la combustión. Según la norma DIN 51 551, se calcula quemando 10 g de éster, con deficiencia de oxígeno, simulando las condiciones de combustión de un motor.

Su determinación se llevó a cabo gracias a la colaboración del Departamento de Investigación de Repsol-YPF, mediante el equipo IKA C-7000, a través de un procedimiento basado en la norma ISO 1928.

4.6.3. Número de cetano. Índice Diesel

La medida de la facilidad de ignición viene dada por el número de cetano (NC). Indica la aptitud del combustible a la autoinflamación. Su determinación se realiza mediante prueba y comparación con mezclas de dos combustibles de referencia: el cetano y el alifametilnaftaleno. El gasoil normal tiene un NC comprendido entre 40 y 70.

El número de cetano se calcula a través de un ensayo normalizado (ASTM-D-613) para gasóleos. El motor en que se efectúa es muy sensible al tipo de muestra, y con los biocombustibles los valores que se podrían obtener no serían fiables, ya que el motor no está diseñado para ellos. En estas circunstancias, o bien en ausencia de equipo necesario para la determinación del número de cetano, se suele calcular el llamado **índice Diesel** (ID), que es una estimación empírica, según la norma ASTM-D-4737/96a, de las características de combustión a partir de la densidad del combustible y la curva de destilación. Se determinó por gentileza Departamento de Investigación de REPSOL-YPF.

La determinación del Índice Diesel se efectuó a través de la **Ecuación de cuatro variables**, obtenida mediante mínimos cuadrados, definida por la norma ASTM-D-4737/96a, según la cual:

$$ID = 45,2 + 0,0892T_{10N} + (0,131 + 0,901B)T_{50N} + (0,0523 - 0,420B)T_{90N} + 0,00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (10)$$

siendo:

D = densidad del combustible, a 15 °C, determinada según la norma D 1298.

DN = D-0'85.

B = $e^{-3'5DN} - 1$.

T₁₀ = temperatura del 10% de destilado, en °C, determinado por la norma D 86, corregido a la presión barométrica estándar.

T_{10N} = T₁₀-215.

T₅₀ = temperatura del 50% de destilado, en °C, determinado por la norma D 86, corregido a la presión barométrica estándar.

T_{50N} = T₅₀-260.

T₉₀ = temperatura del 90% de destilado, en °C, determinado por la norma D 86, corregido a la presión barométrica estándar.

T_{90N} = T₉₀-310.

4.6.4. Punto de obturación del filtro en frío (POFF)

Este parámetro indica los valores mínimos que puede alcanzar la temperatura ambiente, a partir de los cuales, si disminuyese se podría provocar la obstrucción del filtro de combustible. Se expresa en °C.

Depende de la composición química del combustible y está relacionado con la factibilidad de operación en frío de los gasóleos. Si es muy elevado, la operatividad a temperaturas inferiores a ese punto será inadecuada (Navarro, 1997). Su disminución resulta compleja a la par que costosa (Gil Amores, 1997). Su determinación, según la norma IP-309/96, se efectuó por gentileza del Departamento de Investigación de Repsol-YPF.

4.6.5. **Punto de niebla**

También se le conoce como punto de enturbiamiento o *cloud point*. Indica la temperatura más baja a la cual un fluido puede mantenerse líquido, sin empezar a cristalizar y volverse turbio. Es decir, es la temperatura a la cual empieza a aparecer una nube de cristales en un líquido, al enfriarse éste bajo las condiciones descritas en la norma ASTM-D-2500 (Zheng y Hanna, 1996). Se determinó por gentileza del Departamento de Investigación de Repsol-YPF. Se expresa en °C.

4.6.6. **Punto de vertido**

También se le conoce como punto de solidificación o *pour point*. Indica la temperatura más baja a la cual un fluido puede permanecer sin cristalizar, con la exigencia de que carezca de fluidez suficiente para verter. Es un índice que marca la menor temperatura a la cual el fluido tiene utilidad para ciertas aplicaciones (Zheng y Hanna, 1996). Su valor fue determinado por gentileza del Departamento de Investigación de Repsol-YPF, que utilizó la norma ASTM-D-97. El procedimiento de cálculo es idéntico al punto de niebla. Se expresa en °C.

4.6.7. **Residuo carbonoso Conradson**

Indica la tendencia que presenta el combustible a formar depósitos carbonosos. Repsol-YPF determinó su valor mediante la norma ASTM-D-4530, expresándose el resultado en % de peso. Este método marca la cantidad de residuo de carbono presente tras la evaporación y el quemado del combustible, en condiciones de ensayo concretas.

4.6.8. **Punto de inflamación o de ignición**

También se le conoce como *flash point*. Indica la temperatura a la cual el combustible comienza la combustión. Su valor se determinó a través de la norma ASTM-D-2709, mediante unos análisis efectuados por Repsol-YPF, consistentes en provocar la inflamación

momentánea de los vapores desprendidos de la materia grasa en ensayo, en contacto con el aire, operando en condiciones determinadas. Su valor se expresa en °C.

4.6.9. Agua y sedimentos

Su contenido fue determinado por Repsol-YPF, siguiendo la normativa ASTM-D-2709. El resultado se expresó en % de volumen.

4.6.10. Corrosión al cobre

El Departamento de Investigación de REPSOL-YPF proporcionó su valor, atendiendo a la normativa ASTM-D-130.

4.6.11. Índice de yodo

Se determinó mediante el método de Hanus, según UNE 55013, del Instituto de Racionalización del Trabajo (POSA, 1995). Como el índice de yodo de un cuerpo graso es función de su grado de insaturación, se determina añadiendo a la muestra volumen un exceso de reactivo halogenado, valorando el reactivo que no reacciona.

En frasco limpio se pesaron de 0'25 a 0'30 g de muestra problema limpia y filtrada. Se disolvieron en 10 ml de tetracloruro de carbono y se añadieron, por pipeta rápida, 25 ml de Reactivo Hanus. Se tapó y mezcló, agitando suavemente. Se dejó reposar 1 h a 20 ± 5 °C a oscuras. A continuación, se añadieron 20 ml de yoduro potásico al 10% y 100 ml de agua destilada. Se mezcló el conjunto y se valoró con tiosulfato sódico 0'1 M, agitando suavemente hasta que casi hubo desaparecido el color amarillo. Se añadió entonces el indicador almidón y se continuó la valoración hasta que desapareció el color azul. La expresión utilizada para su determinación es la que sigue:

$$II = \frac{V' - V}{P} \cdot 1,2969 \quad (11)$$

siendo:

V' = volumen de tiosulfato sódico, en ml, gastado durante el ensayo en blanco.

V = volumen de tiosulfato sódico, en ml, utilizado durante cada ensayo.

P = peso, en g, de la muestra de éster.

Se expresa convencionalmente por el peso de yodo absorbido por cien partes en peso de la materia grasa.

4.7. PROPIEDADES DE LOS SUBPRODUCTOS DE LA REACCIÓN

Para realizar un estudio económico adecuado se procedió a calcular la densidad, viscosidad cinemática y poder calorífico inferior y superior de la glicerina generada, como subproducto del proceso. De este modo se pretendía ver su contenido energético y cuantificar su importancia como combustible de calderas o equipos de calefacción.

4.8. PREPARACIÓN, A GRAN ESCALA, DEL BIOCOMBUSTIBLE PARA ALIMENTAR EL MOTOR

Se procede, a continuación, a explicar el proceso de obtención de biocombustibles a gran escala, que difiere en determinados aspectos del previamente descrito, a nivel de laboratorio. Este combustible se ensayó en un motor Diesel.

4.8.1. Instrumentación

Se utilizó un reactor de acero inoxidable cilíndrico de 125 l de capacidad, dotado de cierre hermético, con dos resistencias en la parte inferior del bidón que permitían alcanzar una temperatura máxima de 65 °C y un termostato.

En la tapadera se situaba un motor de 50 W, con 4 polos, que hacía girar un agitador mecánico de 78/94 rpm. El motor era Hitachi Ltd. Induction Gear Motor condenser-run, EFOS-KPPA 9G-58, de 220 V, 50/60 Hz, 0'54/0'53 A, *input* 110/117, CAP 4 μ F, RATING-CONT., INS. CL. B. En el frontal, un cuadro de mandos permitía el control de las revoluciones (*On/Off*) y la regulación de la temperatura, tal y como se observa en la Figura 13.

El resto del equipo del que se dispuso fue una balanza hidráulica de 50 kg de máxima pesada, un pequeño motor eléctrico de unos 500 W, para llenar y vaciar el reactor, unido a un juego de mangueras para tal fin, varios bidones de acero inoxidable de 125 l y un equipo de filtrado consistente en una bomba de vacío Barna-Vacío, S.A. tipo 0110, de 0'25 CV de potencia, con un caudal de 4 m³/h y 600 rpm. A la bomba de vacío se conectaron, mediante un acoplamiento en T, dos kitasatos en paralelo, uno de 2 l y otro de 0'5 l, ambos dotados de un filtro n° 1305 (sus características fueron definidas en el apartado 4.3), en los cuales se efectuó el filtrado (Figura 14). El proceso se complementó, en un segundo filtrado, con una serie de bidones en los que, por gravedad, las partículas quedaban atrapadas en unos filtros de papel n° 1305. De este modo se aseguró la retención del mayor número de partículas.



Figura 13. Reactor



Figura 14. Filtrado mediante bomba de vacío

4.8.2. Preparación de las muestras

Se dispuso de unos 700 l de aceite usado. Sólo se utilizó aceite de fritura, ya que no se obtuvo cantidad suficiente del correspondiente a *Brassica carinata*. Para la preparación de cada una de las muestras se pesaron en la balanza hidráulica 100 kg de aceite usado, previamente filtrados (según se ha descrito en el subapartado 4.3 y 4.8.1), se vertieron en el reactor y se dejaron calentar hasta alcanzar la temperatura previamente optimizada para el aceite usado, en el laboratorio. Mientras, se disolvió el catalizador en el alcohol en un bidón, mediante agitación manual. Las cantidades empleadas de estos últimos se correspondieron con los óptimos calculados previamente a escala de laboratorio.

4.8.3. Obtención del biocombustible

Una vez disuelto el catalizador en el alcohol, y alcanzada la temperatura de reacción en el reactor, se vertió su mezcla en el mismo, junto al aceite. Se cerró la tapa y se conectó la agitación. Finalizada la reacción, se bombeó el contenido del reactor en un bidón de igual volumen y se dejó que los productos de la reacción se separasen en dos fases. Mientras, se fue preparando una nueva reacción. Para acelerar la separación de fases, se calentaron los productos de la reacción a 40 °C durante al menos 12 horas.

Una vez efectuada la separación se recogió la fase superior, que era el biocombustible, aún con impurezas, y se lavó con agua destilada (la cantidad empleada de la misma había sido

optimada previamente en el laboratorio). El lavado se hizo agitando suavemente, ya que de hacerlo vigorosamente se habrían formado jabones, indeseables y de difícil eliminación (Mittelbach y Tritthart, 1988; Holbrook, 1995). Posteriormente se dejó en reposo y, finalmente, una vez separado el biocombustible (capa superior) del agua y jabones (capa inferior), se extrajo y se secó con sulfato sódico anhidro. Se filtró el biodiesel para separar el Na_2SO_4 , ya que su presencia obturaría con facilidad los filtros de combustible del motor. Ello se consiguió con el sistema de filtrado descrito en el apartado 4.8.1. El biocombustible, una vez purificado, se almacenó en unos bidones de acero inoxidable hasta su posterior utilización en el motor.

4.9. ENSAYO EN MOTORES ENDOTÉRMICOS DE ENCENDIDO POR COMPRESIÓN

4.9.1. Instrumentación

4.9.1.1. Motor de encendido por compresión

Los ensayos se realizaron en un motor Diesel agrícola, marca Perkins modelo AD 3-152 (Figura 15), con las características técnicas que se exponen a continuación.



Figura 15. Motor Perkins modelo AD 3-152

- 3 cilindros en línea, dispuestos en vertical.
- Ciclo de trabajo de 4 tiempos.
- Camisas secas.
- Refrigeración por agua. Temperatura 75–85 °C.
- Sistema de inyección directa.

- Lubricación por aceite.
- Diámetro del pistón: 91'44 mm.
- Carrera: 127 mm.
- Cilindrada: 2.500 cm³.
- Relación de compresión: 18'5:1.
- Potencia máxima: 34 kW a 2.250 rpm.
- Orden encendido: 1, 2, 3.
- Bomba de inyección: DPA – CAV. Sincronización: 24 ° APMS.
- Máxima velocidad angular del eje motor sin carga: 2.390 rpm.
- Máximo par motor: 16'6 kgm a 1.300 rpm.
- Presión inyectores nuevos: 185 AT, usados: 170 AT.
- Capacidad de aceite en el cárter: 7 l.
- Reglaje de válvulas en frío: 0'30 mm.
- Protuberancia de inyector con relación al plano de culata: 4'67 mm.
- Mínima velocidad angular del eje motor: 600 rpm.
- Grados de avance del motor o distancia sobre pistón: 24 °, 6'86 mm.

Se utilizó un reductor de la velocidad angular del motor, para poder acoplar el giro de su eje con el del freno dinamométrico. La relación de reducción seleccionada fue de 1:4.

4.9.1.1.1. *Esquemas del circuito de alimentación del motor*

Los componentes del mismo, así como el trayecto seguido por el combustible desde el depósito hasta que es inyectado en los cilindros, se muestra en la Figura 16 (Dorado, 1995).

Se aprecia cómo el recorrido seguido por el combustible parte del depósito de combustible y continúa a través del medidor de consumo hasta la bomba de alimentación. Ésta es la que se encarga de suministrar al combustible la presión necesaria para atravesar los filtros del combustible (los cuales tienen un papel poroso que retiene las partículas sólidas en suspensión) y de ahí llegar a la bomba de inyección (de la que parte un conducto de retorno, que se comunica con la entrada de la bomba de alimentación). Esta bomba lo hace llegar a los inyectores (conectados a un pequeño retorno, de caudal despreciable, que mediante un macarrón hace regresar el combustible sobrante al depósito), los cuales inyectan el combustible dentro de los cilindros, donde es quemado en el momento adecuado.

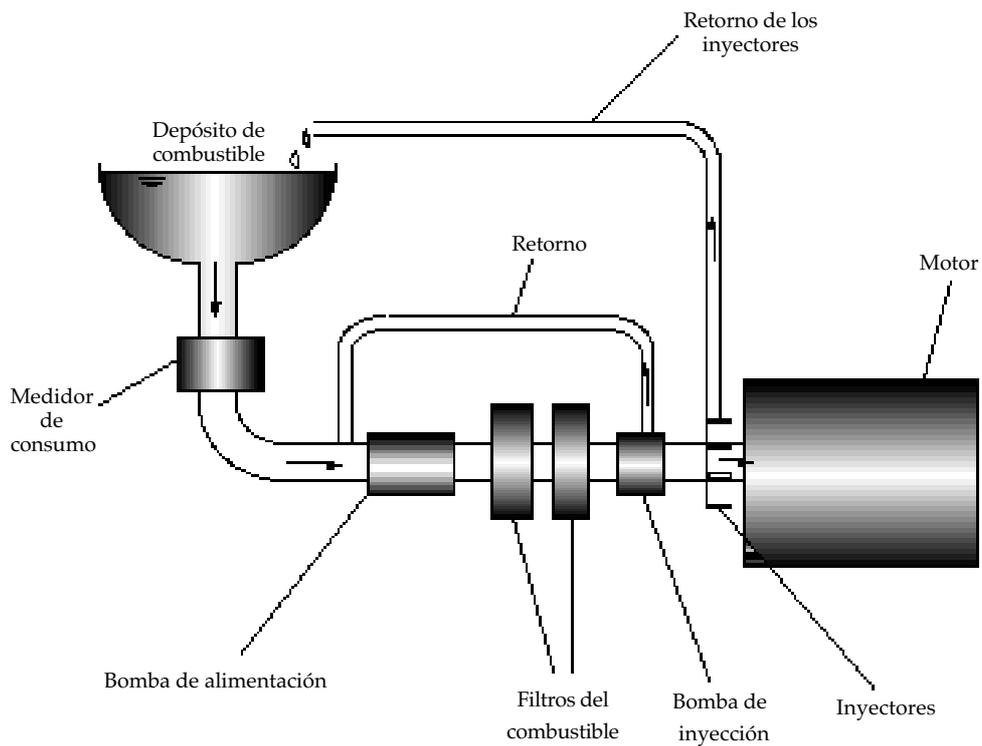


Figura 16. Esquema del circuito de alimentación del motor

4.9.1.1.2. Instalación

Para el anclaje del motor se estancó en el banco de la Figura 17, alineándolo con el freno, fijándolo con tornillos en los agujeros roscados de acoplamiento en los pies, al lado de la caja del ventilador. Fue preciso respetar las inclinaciones permitidas de funcionamiento, que se suministran en la Tabla 20.



Figura 17. Motor y bancada

Tabla 20. Inclinaciones de funcionamiento

	CONTINUO	DISCONTINUO
LONGITUDINAL	10°	15°
TRANSVERSAL	25°	30°

4.9.1.1.3. Refrigeración

Por llevarse a cabo las pruebas en un ambiente cerrado o cubierto, fue preciso asegurarse de que la boca de entrada de aire tuviese una superficie útil no inferior a 500 cm². Los gases de escape se hicieron circular a través de unos tubos hacia el exterior.

4.9.1.2. Freno

Se utilizó un freno dinamométrico portátil, marca Froment NJF, modelo XT 200, acoplado a la toma de fuerza del motor. La potencia que disipa es de 136 kW (Figura 18).

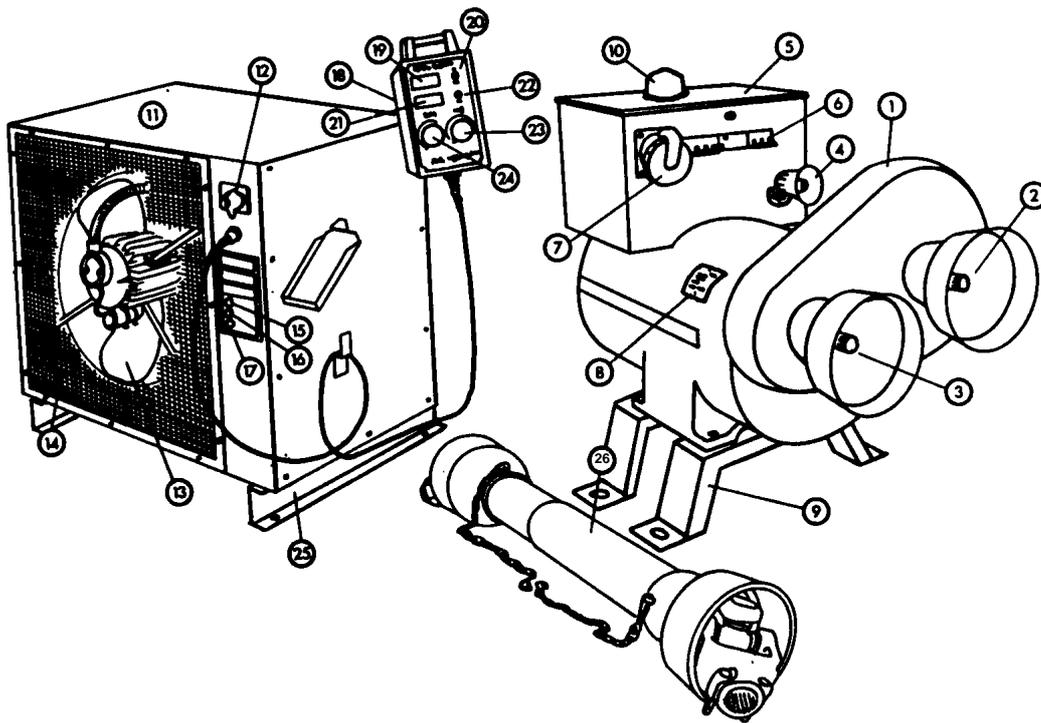


Figura 18. Elementos constituyentes del freno dinámico

donde:

- 1.- Unidad pórtico de ejes de salida.
- 2.- Eje de salida de 540 rpm $20 \cdot 1 + 3/4$.
- 3.- Eje de salida de 1.000 rpm $20 \cdot 1 + 3/4$.
- 4.- Sobre/baja velocidad, alarma de sobret temperatura.
- 5.- Caja de control del freno.
- 6.- Circuito principal, disyuntor.
- 7.- Conector de emergencia de 125 A, con protección CB y RCCB.
- 8.- Placa de identificación.
- 9.- Pórtico montado sobre raíles.
- 10.- Lámpara de funcionamiento.
- 11.- Panel de carga.
- 12.- Conmutador *on/off*.
- 13.- Ventilador de refrigeración.
- 14.- Rejillas de entrada - salida de aire.
- 15.- Conector para el medidor de consumo de combustible.
- 16.- Conector para el ordenador.
- 17.- Conector auxiliar DIN.
- 18.- Unidad de control manual.
- 19.- Indicador digital de la velocidad de giro del eje del motor.
- 20.- Conmutador de velocidad de 540/1.000 rpm.
- 21.- Indicador digital de potencia.
- 22.- Conmutador de potencia de CV/kW.

- 23.- Control de carga fino.
- 24.- Control de carga grueso.
- 25.- Raíles de montaje del sistema de carga.
- 26.- Eje telescópico de unión entre el freno y motor.

En el freno, la potencia mecánica procedente del eje de la toma de fuerza es convertida en potencia eléctrica mediante un alternador a través de un reductor (Figura 19), y se disipa gracias a un ventilador y sistema de refrigeración.

Para su puesta en marcha, fue preciso asegurarse de seleccionar la entrada de la toma de fuerza al freno, y que ambos ejes estuviesen posicionados de forma paralela a la toma de fuerza del dinamómetro. Tanto el dinamómetro como el motor, acoplados por junta Cardan doble, se situaron en tierra firme.



Figura 19. Reductor que permite acoplar el eje del motor con el freno dinamométrico

El freno constaba, además, de otros accesorios, a citar:

- Trailer con frenos inerciales (Figura 20)
- Capota del freno (Figura 21)

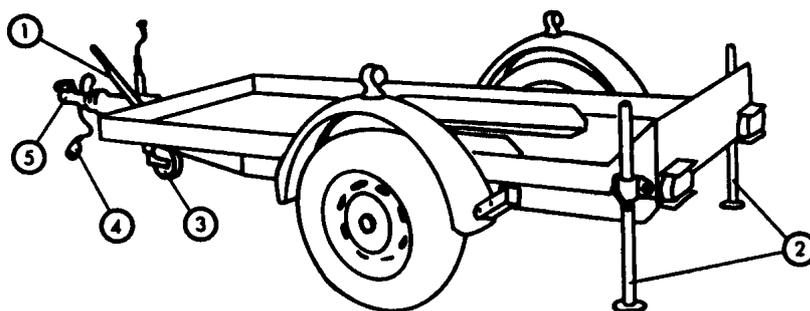


Figura 20. Trailer con frenos inerciales

siendo:

- 1.- Freno de mano.
- 2.- Patas traseras niveladoras.
- 3.- Rueda de arrastre con ajuste nivelador.
- 4.- Conector de 7 pines para conexión de las luces del trailer.
- 5.- Bola de amarre al coche, con bola de 50 mm de diámetro.

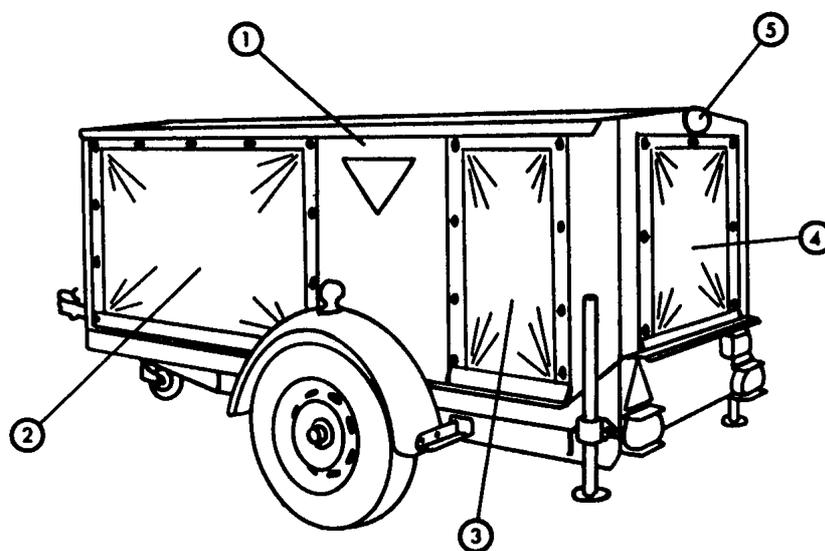


Figura 21. Capota del freno

donde:

- 1.- Capota.
- 2.- Cortinas largas.
- 3.- Cortinas pequeñas.
- 4.- Cortina trasera.
- 5.- Lámpara de señalización trasera.

El dinamómetro consiste en un alternador que incorpora dos entradas, teniendo una velocidad nominal de 540 ó 1.000 rpm. La salida de terminales del alternador va a un circuito electrónico instalado encima de él.

La salida del circuito se conecta al sistema de carga (panel de carga) y se aplica a unas cargas resistivas mediante dos potenciómetros FINO – GRUESO, situados en el mando manual que se suministra con el sistema (ver conmutador de potencia de CV/kW y control de carga en el esquema del freno, Figura 18). El calor producido por la carga del banco es disipado mediante un ventilador (ventilador de refrigeración).

Un microprocesador electrónico monitoriza constantemente la velocidad y la energía producida por el banco y proporciona todos los datos requeridos por el control manual, el ordenador y el medidor de consumo de combustible.

En el sistema van incorporados unos termistores para controlar la temperatura. La salida está conectada al sistema de control de medida de velocidad y temperatura. Una sobretemperatura o temperatura por debajo de lo tolerado, así como una sobrevelocidad, activa una alarma sonora, que permanece activada hasta que se desconecte el *reset*. En el caso de sobre/infra velocidad, se desactiva la alarma cuando se restablecen las condiciones de trabajo.

Constaba, además, de:

- **Ordenador DCS 20.** Consiste en un ordenador con una interfaz de 8 canales y un software apropiado, en forma residente en el mismo. El menú del programa es de fácil uso, pudiendo realizarse un completo test de ensayo de forma manual o automática.

- **Monitor de consumo de combustible.** Modelo FM 502, capacidad de 1 a 50 l/h, peso 12 kg, dimensiones: 0'355·0'220·0'320 m³. Se comentará posteriormente.

- **Conector de emergencia.** El sistema proporciona 125 A mediante la salida de un conector instalado en el panel del freno. Mediante la tracción de un tractor podría proporcionar hasta 75 kVA de forma continua.

- **Unidad indicadora de gran display.** El LSDU display da los mismos datos que los indicados mediante el control manual. Sus dimensiones son 0'390·0'350·0'140 m³. Está protegido mediante cristales transparentes y posee asideros para instalarlo en el dinamómetro.

Hay dos indicadores digitales de gran altura, de 0'076 m de alto, en cada equipo de medida. La unidad de potencia y la unidad de alimentación están conectadas al equipo mediante conectores DIN. El selector de potencia y velocidad, situado en el módulo manual de control, también aparece en este indicador digital de gran tamaño. La unidad de selección de potencia del control manual y el LSDU son completamente independientes.

4.9.1.2.1. Tabla de potencia del freno

Según la velocidad de giro seleccionada en el eje de entrada, y según el régimen de funcionamiento, el freno dinamométrico puede proporcionar los valores de potencia máxima que se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Potencia máxima en función de las revoluciones de la toma de fuerza

		POTENCIA MÁXIMA					
		Rango de 10 minutos			Continuo		
Alcance	rpm	CV	kW	Nm	CV	kW	Nm
Baja velocidad (540 rpm eje de entrada)	270	50	37	1.320	50	37	1.320
	325	60	45	1.320	60	45	1.320
	380	70	52	1.320	70	52	1.320
	430	80	60	1.320	80	60	1.320
	490	90	67	1.320	90	67	1.320
	540	100	75	1.320	100	75	1.320
	590	110	82	1.320	110	82	1.320
	650	120	89	1.320	120	89	1.320
	700	120	89	1.220	*		
Alta velocidad (1.000 rpm eje de entrada)	500	95	71	1.350	95	71	1.350
	600	124	92	1.470	124	92	1.470
	700	153	114	1.560	153	114	1.560
	800	189	141	1.680	175	131	1.560
	900	225	168	1.780	197	147	1.560
	1.000	270	201	1.920	219	163	1.560
	1.100	309	230	2.000	240	180	1.560
	1.200	335	250	2.000	262	196	1.560
		1.300	335	250	1.830	*	

* Operaciones continuas por encima de 650 rpm ó 1.200 rpm no son aconsejables.

Los límites de ensayo para los ejes de la toma de fuerza son los siguientes:

ejes de 6 estrías • 13/8" ⇔ 1.060 Nm a 540 rpm ⇔ 59 kW

ejes de 21 estrías • 13/8" ⇔ 1.100 Nm a 1.000 rpm ⇔ 113 kW

ejes de 20 estrías • 13/4" ⇔ 2.200 Nm a 1.000 rpm ⇔ 227 kW

Las entradas al freno dinamométrico son:

20 estrías • 13/4" ⇔ 2.200 Nm a 540 rpm ⇔ 123 kW, y a 1.000 rpm, 227 kW

El eje telescópico suministrado en el freno tiene un límite de par de 1.500 Nm a 1.000 rpm, que supone 154 kW.

4.9.1.2.2. Errores de medida

Las desviaciones estándar de los errores de medida son 0'68 CV (0'499 kW) al 90% y 100% de la velocidad de giro, y de 0'69 (0'507 kW) al 110% de dicha velocidad. Los errores máximos son de 1'69 CV (1'21 kW) al 90%, 1'44 CV (1'06 kW) al 100% y 1'69 (1'24 kW) al 110%, según los ensayos realizados por el *National Institute of Agricultural Engineering*, usando una velocidad de 1.000 rpm como velocidad de salida del eje de la toma de fuerza del motor, y unido a un medidor de par de *British Hovercraft*.

4.9.1.3. Medidor de consumo de combustible

Se trabajó con el modelo FM502 *Fuel Flow Monitor* (Figura 22), previamente calibrado, situado a la salida del depósito y anterior al filtro del combustible del motor, cerrando el circuito con un retorno. El esquema de funcionamiento del medidor se exhibe, a continuación, en la Figura 23.



Figura 22. Medidor de consumo de combustible

Es un instrumento que da lectura directa del flujo de combustible y usado con un dinamómetro proporciona el consumo específico. En este sentido, el monitor ha sido diseñado para trabajar con el dinamómetro electrónico que posee el freno, de modo que se puede obtener automáticamente la lectura directa del consumo específico de combustible, sin necesidad de introducir manualmente datos de potencia, gracias a su interfaz electrónica.

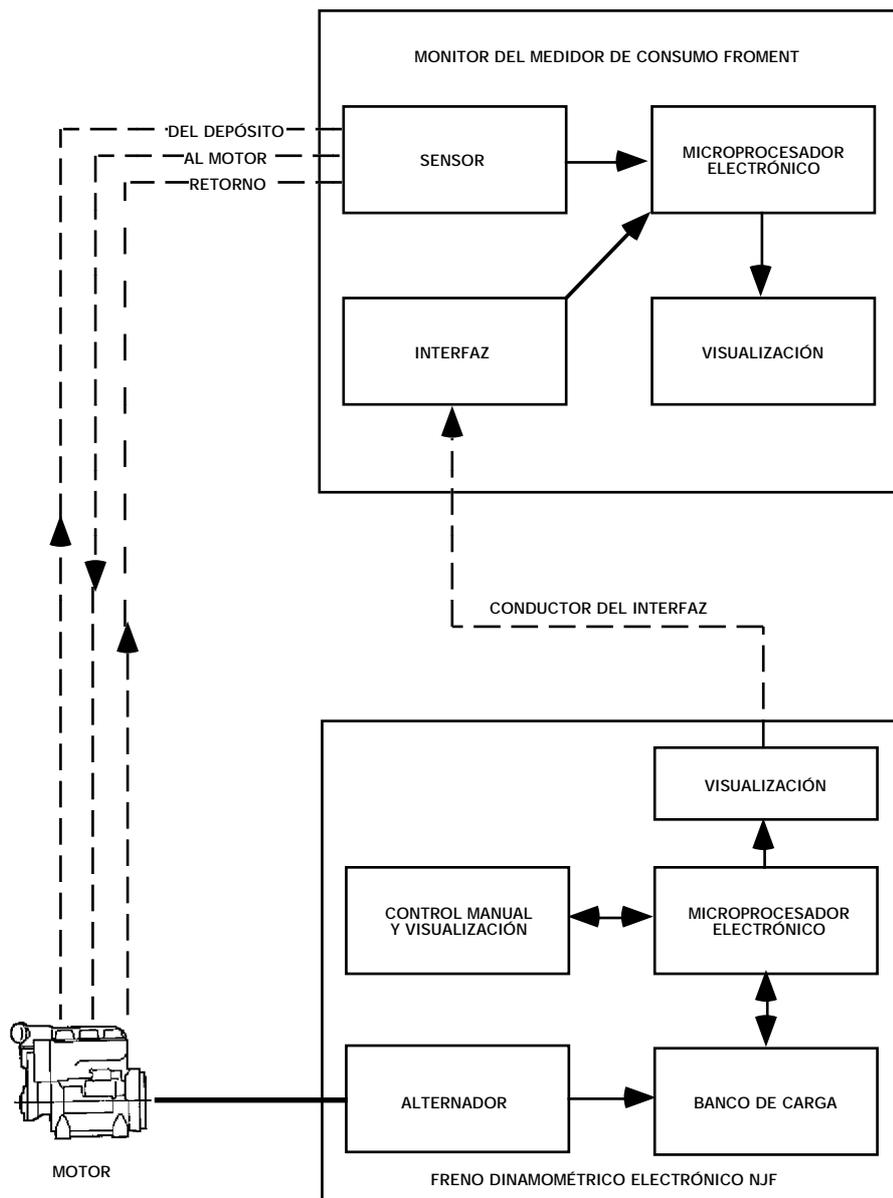


Figura 23. Esquema de funcionamiento del medidor de consumo

4.9.1.3.1. Principio de operación

La medida de consumo de combustible se realizó mediante el **método volumétrico**, el cual se basa en la determinación del tiempo empleado en consumir un volumen conocido de combustible, gracias al **método continuo** que relaciona un haz de impulsos con el flujo de combustible.

El combustible es medido a través del desplazamiento del sensor de engranajes, colocado en el circuito de alimentación entre el depósito y el filtro del combustible del motor. El sensor es insensible a la vibración y ofrece una resistencia mínima al flujo. El conducto de retorno desde el motor se conecta a un canal de eliminación de gases para, de este modo,

poder medir el flujo. Esto se debe a que se trata de un medidor volumétrico, que mide el tiempo empleado por el motor en consumir un volumen conocido de combustible, siendo muy sensible a la presencia de gases, necesitando expulsarlos pues de otro modo los contabilizaría también como masa.

El medidor y los conductos permanecen llenos de combustible todo el tiempo, precisando purgar la mínima cantidad de aire que quede atrapada al conectar el medidor con el motor. Posee zonas de almacenamiento para reserva del combustible de los conductos.

El sensor se protege por una serie de filtros, tanto en el conducto del flujo como en el retorno del combustible. La salida digital en cristal líquido (LCD) en pantalla del sensor se alimenta mediante un microprocesador electrónico.

4.9.1.3.2. *Características técnicas*

- Capacidad: de 1 a 50 l/h.
- Precisión: dentro del 1% de la capacidad máxima ± 1 dígito.
- Materiales en los que es usado: la mayoría de los combustibles (consumo específico de combustible basado en una densidad de 850 kg/m³).
- Rango de operación de la temperatura: 0 °C – 60 °C.
- Suministro de energía: batería 9V DC PP9 montada internamente.
- Indicación: display de 3 dígitos de cristal líquido, de 0'008 m de altura, con un interruptor con 5 posibles posiciones (*Off*, l/h, Gal/h, g/kWh, lb/hph).
- Peso: 12 kg.
- Dimensiones: 0'355•0'220•0'320 m³ de altura.

4.9.1.3.3. *Consumo específico*

Se define como la cantidad de combustible consumida, expresada en gramos, para desarrollar 1 kWh de trabajo efectivo o al freno. Es una medida de eficiencia que varía poco de un tipo de motor Diesel a otro. En nuestro caso, no se consideran las lecturas directas, puesto que, por defecto, el medidor usa la densidad del gasoil para su cálculo, variando el valor de ésta al utilizar el biocombustible procedente de aceites de desecho.

Posee tres conexiones:

- Una viene del depósito.
- Otra va hacia el filtro del combustible del motor.
- La del retorno de la bomba de alimentación.

4.9.1.4. Instalación del instrumental

Para su instalación, se escogió un lugar limpio (seco y sin polución, para evitar que el dinamómetro corriese riesgo de condensación dentro del ventilador y del sistema eléctrico) y bien ventilado. Se contempló que existiese un mínimo de 1 metro de separación limpio entre el ventilador y la pared más cercana a la instalación, y 2 metros cuando la instalación era de la forma ① indicada en el esquema del banco de pruebas (Figura 24).

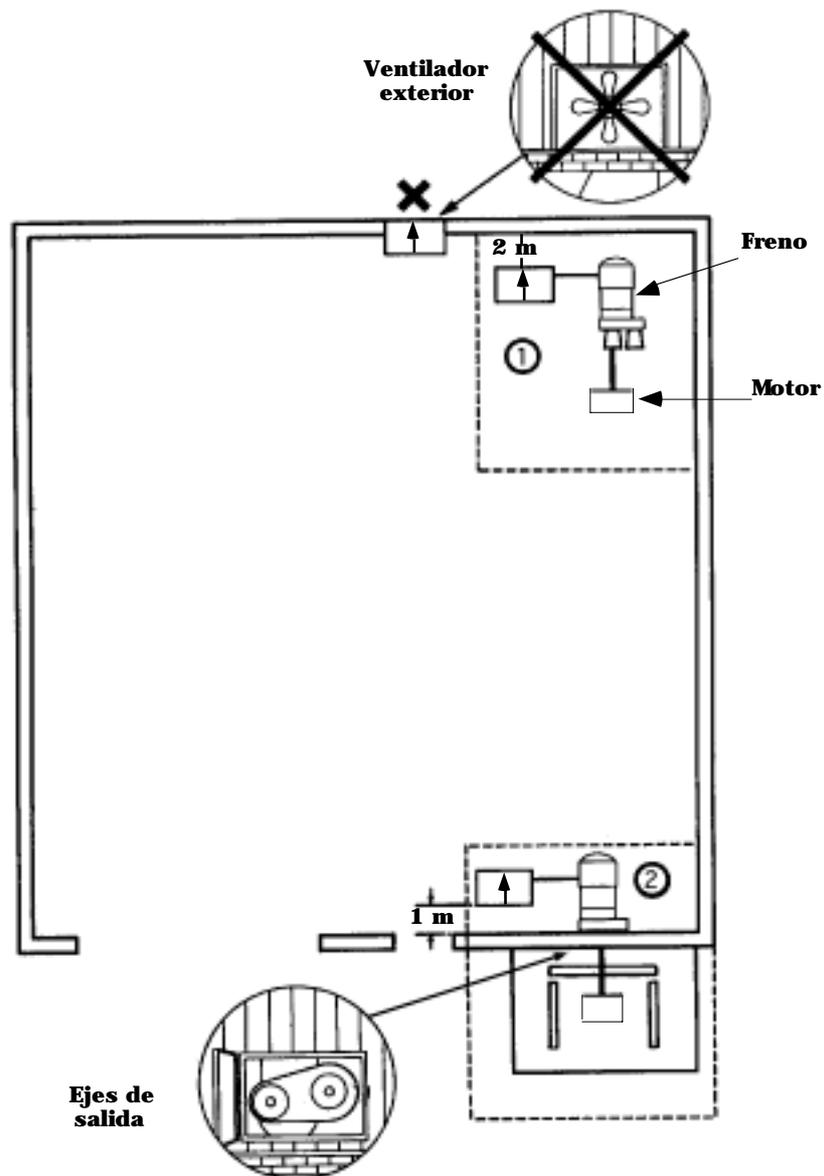


Figura 24. Banco de pruebas

El área estaba suficientemente ventilada para que la temperatura del recinto no excediese en 10 grados respecto al exterior. Se observaron todas estas especificaciones, tal como se

muestra en el citado esquema, optándose por la posición ① (Dorado, 1995).

No se montó el sistema en un muro exterior del edificio, ya que no debe extraerse el aire mediante el ventilador exterior (punto ① del esquema del banco de pruebas). Dependiendo del aire, podría alcanzarse una presión de vacío y restringir la ventilación.

Se recomienda realizar el ensayo al aire libre o en espacios abiertos, tanto para conseguir una buena ventilación del freno como para evitar los gases de escape del motor. Una subida excesiva de temperatura puede causar graves deterioros en el freno y también pérdida de potencia de frenado.

La unidad de medida se fijó al suelo mediante raíles móviles que permitiesen su desplazamiento, y se conectó al mando de control mediante cables de 5 m por 0'035 m.

4.9.2. Desarrollo de los ensayos realizados con el equipo

- Antes de los ensayos de potencia fue preciso realizar un **ensayo de velocidad en vacío**, pues si se detectan problemas en el funcionamiento del motor en este test, fallará también en el de potencia.

- **Ensayos de velocidad a la toma de fuerza** (540/1000 rpm). Para ello se colocaron los controles en posición de arranque, suavemente se arrastró la toma de fuerza a baja velocidad y poco a poco se fue aumentando la velocidad con el control manual. Se observó que no se mantuviese bajo **270 rpm** (ó 490 rpm en el caso de elegir 1.000 rpm). El funcionamiento en estas velocidades da una alarma de seguridad. Se ajustó la válvula del motor a 540 (ó 1.000 rpm). En el comienzo de la subida de velocidad no se permitió una velocidad superior a 700 rpm, ya que el eje de unión tenía una velocidad de 540 rpm.

Se controló que el ventilador estuviese funcionando y que no hubiese excesiva vibración debido a un desalineamiento. Para ello, la cadena de unión debía estar correctamente colocada y mantener los guarda-ejes estacionarios.

A continuación se abrió la válvula hasta un máximo de velocidad de 700 rpm, se aplicó carga con el cursor grueso hasta que se mantuvo la velocidad nominal, se abrió el acelerador y se aplicó más carga con el mando grueso hasta que el motor no pudo mantener la velocidad nominal. En este momento se aplicó un punto menos con el mando grueso. Se aplicó más carga con el mando fino mientras permitió mantener la velocidad, y se aplicó después un punto menos para aumentar la velocidad nominal. Entonces se procedió a leer la potencia de la toma de fuerza.

En definitiva:

- Se procedió quitando totalmente la carga en el mando fino, y etapa por etapa, con el grueso, se ajustó el acelerador a la velocidad nominal hasta que se eliminó toda

la carga.

- Se aceleró el motor sin carga a la velocidad nominal hasta que el freno y el motor estuvieron refrigerados.
- Después se redujo la velocidad en vacío, se desconectó la toma de fuerza y se paró el motor.

• **Ensayo a máxima potencia.** Se aplicó carga con el mando grueso apretando el acelerador a fondo y se continuó hasta que la potencia dejó de aumentar y comenzó a bajar. Entonces se disminuyó un punto en el mando grueso para mantener la máxima potencia leída. Se aplicó carga con el mando fino para controlar con cuidado la potencia. Cuando empezó a descender, se disminuyó un punto para mantener la máxima potencia leída.

• **Par de salida.** Se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Par máximo} - \text{Máximo par de potencia}}{\text{Máximo par de potencia}} \times 100 = \text{Relación de par} \quad (12)$$

Se determinó el máximo par de potencia, mediante el **test a máxima potencia**, a través de la siguiente fórmula:

$$N = \frac{\text{Máxima potencia} \times 7121}{\text{velocidad}} \quad (13)$$

El par máximo se obtuvo mediante ensayos de velocidad en la toma de fuerza, avanzándose etapa a etapa, mediante el mando grueso, hasta que se alcanzó la última etapa de carga y comenzó a descender la velocidad a la vez que lo hacía la curva de potencia.

Toda esta información queda visualizada en la pantalla del ordenador de cálculo.

4.9.3. Ensayos realizados con el equipo instrumental

4.9.3.1. Ensayo al freno del motor. Obtención de las curvas características

Las curvas características, es decir, las relativas a potencia, par motor y consumo específico son indicativas de las prestaciones que proporciona un motor. Al objeto de poder observar si el uso de un combustible, distinto al convencional, puede ocasionar alguna alteración en las prestaciones del motor, se usó el banco de ensayo descrito en el apartado 4.9.1.4, el cual constaba de un motor al que se le acopló un freno dinamométrico y un medidor volumétrico de combustible. Los ensayos al freno sólo se efectuaron con gasoil y con el biocombustible obtenido a partir de los aceites usados, ya que no se dispuso de cantidad suficiente del correspondiente a *Brassica carinata*, como ya se ha comentado

anteriormente.

Se obtuvieron las curvas características a alimentación máxima y también a parcial puesto que los motores, generalmente, no funcionan a máxima potencia. Se utilizó la metodología descrita por Agüera Vega (1993). Concretamente, en el caso de motores de tractores, como es el caso del motor que se ensayó, resulta interesante estudiar una alimentación más próxima a las condiciones de trabajo.

Para determinar la capacidad de trabajo real del motor, se estudia su respuesta al aplicarle una resistencia (carga) al giro del motor. Equivale, por tanto, a simular la resistencia que ofrecería la máquina que estuviese accionada por este motor. El modo de operar para obtener las curvas se ha descrito en el apartado 4.9.2.

La resistencia al giro se aplicó mediante el freno, en el cual se podía variar el nivel de carga según interesase. Este ensayo se realizó al iniciar y al finalizar el estudio, es decir, a las 0 horas y a las 45 horas¹, ambos con gasoil y con biocombustible procedente de aceites usados.

El ensayo se realizó en alimentación máxima y parcial, para el intervalo de velocidades de giro que permitió el freno. El funcionamiento en alimentación máxima del motor se alcanzó, pues, para un estado determinado de carga cuyo valor dependía del régimen de giro.

Se iniciaron los ensayos con el acelerador al máximo y sin aplicar carga. Al ir aumentando el par resistente, también lo hizo la cantidad de combustible inyectada a los cilindros, permaneciendo casi constante la velocidad de giro. En este caso el motor se encontraba en alimentación parcial (pues la cantidad de combustible inyectada por ciclo no correspondía a la máxima). De este modo, se calcularon las sucesivas curvas de corte (Agüera Vega, 1993).

Los puntos de funcionamiento bajo alimentación parcial fueron los correspondientes a la superficie bajo la curva de par o potencia a alimentación máxima. Las curvas de corte las determinaron las distintas posiciones adoptadas por el acelerador. En este sentido se observó que, a más bajas revoluciones (punto bajo de aceleración), los reguladores mecánicos no actuaron correctamente, con lo cual no se podía mantener adecuadamente la velocidad de giro frente a las variaciones de carga (a diferencia de lo que ocurrió a mayores revoluciones), por lo que la curva de corte presentó cierta inclinación. Las curvas se dibujaron con la ayuda del programa informático para Macintosh 'DeltaGraph 4.5', de Pantone.

Desde el punto de vista cuantitativo, se compararon los datos obtenidos para el biocombustible con los correspondientes al gasoil, mediante integración numérica.

¹ Se finalizó a las 50 h, por lo que se le denominó 'Ensayo a las 50 h'.

4.9.3.1.1. Potencia al freno

Puesto que se pretendía conocer la respuesta del motor alimentado con el nuevo biocombustible, la cual caracteriza el **punto de funcionamiento del motor**, fue preciso conocer el valor del **par motor** según la velocidad de giro del mismo, en las diversas situaciones de estudio. El producto de ambos proporcionó la **potencia al freno**, según la expresión que se muestra a continuación:

$$N_f(kW) = \frac{2\pi n(\text{rpm})M(\text{Nm})}{60(\text{s/min}) \cdot 1.000(\text{J/kJ})} \quad (14)$$

siendo:

N_f = potencia al freno, en kW.

n = velocidad angular con que gira el eje del motor, en rpm.

M = par motor, en Nm.

Los resultados de un ensayo dependen de múltiples **factores externos**, como la calidad del combustible, temperatura, presión ambiental, humedad relativa, etc., e **internos** como el equipo auxiliar, tipo de sistema de escape, etc. Para poder comparar diversos motores, así como diversos ensayos efectuados bajo distintas condiciones, hay que referirlo a unas condiciones de funcionamiento determinadas, es decir, hay que **corregir los datos a condiciones estándar**. Así, aunque diversos fabricantes especifican sus propias condiciones de ensayo e incluso las diversas normas internacionales suelen variar, lo más común es referirse a una de ellas (DIN 6270, BS 5514, SAE J 607, etc.). Por tanto, los datos de potencia obtenidos fueron afectados por un **factor de corrección**, c , considerando de este modo las variaciones de temperatura y presión en los mismos (la corrección por humedad se consideró despreciable por ser poco significativa), según la expresión:

$$c = \frac{760}{P} \sqrt{\frac{T_{amb}}{288,5}} \quad (15)$$

siendo:

c = factor de corrección con el que hay que afectar a la potencia al freno.

T_{amb} = temperatura ambiente medida en el momento del ensayo, en K.

P = presión ambiente medida durante el ensayo, en mm Hg.

Por tanto, durante cada ensayo, en el banco de pruebas se tomaron las lecturas de presión y temperatura ambiente, para luego obtener el factor de corrección de potencia según las condiciones ambientales (Ganesan, 1996). Los datos fueron contrastados con los facilitados por gentileza del Centro Meteorológico del Aeropuerto de Córdoba.

Una vez obtenidas las curvas de potencia se procedió a integrar la superficie contenida bajo la curva a alimentación máxima, sin seleccionar como límites de integración los valores mínimo y máximo correspondientes al giro del eje del motor que permitió el freno,

sino el intervalo normal de funcionamiento del motor. Si bien es cierto que, de este modo, no se considera todo el intervalo posible de revoluciones de trabajo potencial del motor, el porcentaje de revoluciones no considerado es mínimo, no se pierden los datos de potencia máxima que interesan y, además, en las tareas agrícolas se trabaja en un reducido intervalo de revoluciones, que es ampliamente considerado en el cálculo (Dorado, 1995). De este modo no se desprecia ningún dato significativo. La expresión utilizada fue la que sigue:

$$S = \sum_{i=A}^{i=B} N(x)\Delta n_i \quad (16)$$

siendo:

A, B = los límites superior e inferior de integración de la velocidad angular del eje del motor, en rpm. El intervalo seleccionado fue entre 1.300 y 2.300 rpm del motor.

En cuanto al citado intervalo de integración seleccionado, se optó por elegir 1.300 rpm en vez de 1.200 rpm pues, observando las curvas del par motor – revoluciones, para valores menores de 1.300 revoluciones del motor, si trazamos una tangente a la curva del par, la pendiente del ángulo es negativa, el par motor es inestable, y con poco aumento de potencia el motor se calaría. En cuanto al límite superior, se eligió 2.300 rpm en vez de 2.000 rpm, que posiblemente esté más próximo a un régimen normal de funcionamiento del motor, sólo por disponer de más puntos.

Posteriormente, se compararon los valores obtenidos para el gasoil y para el biocombustible. La superficie de integración no se calculó para el par motor, ya que al estar los dos interrelacionados a través de la expresión (14), ambos se ven afectados de igual modo (es decir, la variación que sufra uno será la misma que sufra el otro) al emplear un combustible u otro.

Para su resolución, se utilizó el programa informático para Macintosh 'Canvas 3.5.2', de la compañía Deneba Software, que permite el manejo de imágenes, gráficos o cualquier otro objeto, transformándolos en dibujos. En nuestro caso se utilizó la herramienta para hacer polígonos, perfilando exactamente todo el contorno del área que se deseaba medir para, una vez concluido el dibujo, proceder a calcular la superficie encerrada mediante una herramienta relativa a 'Especificaciones de Objetos'.

Las unidades con que se trabajó fueron las correspondientes al producto del par motor por las revoluciones del mismo (Mn), con lo cual se obtuvo $[MLT^{-2}][L][T^{-1}]=[ML^2T^{-3}]$, indicativas de potencia. No obstante, las unidades no se homogeneizaron, por lo que únicamente sirvieron para comparar los resultados de ensayos con distintos combustibles y poder obtener conclusiones sólo indicativas.

4.9.3.1.2. Consumo horario y específico de combustible

Si bien el medidor suministró los datos de consumo específico y horario directamente, al ir variando las revoluciones y la carga aplicada al freno, sin embargo, por defecto, éste consideró siempre una misma densidad, que era la del gasoil, como ya se mencionó al comentar sus características técnicas. Esto obligó a su cálculo manual, obviando los datos suministrados por el medidor respecto al consumo específico. No fue preciso efectuarlo para los datos de consumo horario, que junto a la densidad de la mezcla y la potencia para cada régimen de funcionamiento del motor, sirvieron para obtener los primeros. Mediante el medidor de consumo se obtuvo el valor del gasto de combustible en la unidad de tiempo (**consumo horario**, expresado en l/h o kg/h) en cada uno de los puntos de funcionamiento ensayados (si bien, desde el punto de vista de aprovechamiento energético, resulta más interesante expresar el consumo de combustible en relación a la energía obtenida en su eje, como se muestra en el apartado 4.9.3.1.3).

Una vez obtenidas las curvas de consumo horario se procedió a integrar la superficie contenida bajo la curva a alimentación máxima respecto a la velocidad angular de giro del motor, usando como límites de integración el intervalo normal de funcionamiento del motor. Los resultados se compararon con los obtenidos para el gasoil a las 0 h. Para su resolución, se utilizó el programa informático para Macintosh 'Canvas 3.5.2', de la compañía Deneba Software. La expresión utilizada fue la que sigue:

$$S = \sum_{i=A}^{i=B} C_h \Delta n_i \quad (17)$$

siendo:

A, B = los límites superior e inferior de integración de la velocidad angular del eje del motor, en rpm. El intervalo seleccionado fue entre 1.300 y 2.300 rpm del motor.

El **consumo específico**, en g/kWh, se obtuvo del cociente entre el consumo horario, en l/h, y la potencia desarrollada, en kW, indicando los gramos de combustible quemados por el motor para conseguir un trabajo de 1 kWh. Su expresión es la siguiente:

$$q_e = \frac{\rho C_h}{N} \quad (18)$$

siendo:

q_e = consumo específico, en g/kWh.

C_h = consumo horario, en kg/h.

ρ = densidad del combustible, en kg/m³.

N = potencia al freno corregida, en kW.

Una vez obtenidas las curvas de consumo específico, se procedió a integrar el volumen contenido bajo la superficie generada por la curva de consumo a alimentación máxima, en relación a la velocidad de giro del motor y la potencia. Se usaron como límites de integración el intervalo normal de funcionamiento del motor, y para la potencia, el rango considerado de trabajo, entre 10 y 25 kW. Se tomó como plano z de referencia aquel que se correspondía con el mínimo consumo. De este modo los resultados son susceptibles de una interpretación y comparación con mayor sentido. El cálculo fue posible mediante el software informático 'Surfer 7.0', de Golden Software, que proporcionó los resultados tras aplicar **la regla trapezoidal, la regla de Simpson y la regla de los 3/8 de Simpson**. La expresión utilizada fue la siguiente:

$$V = \sum_i \left(\sum_j q_{ij} \Delta N_j \right) \Delta n_j \quad (19)$$

siendo:

i, j = los límites de integración de la potencia, en kW, y de la velocidad angular del eje del motor, en rpm, respectivamente.

4.9.3.1.3. *Relación entre la energía obtenida y la suministrada*

Una forma eficiente de observar si ha habido cambios notables en las prestaciones del motor al usar el biocombustible de aceites de fritura, respecto al gasoil, consiste en calcular, para cada uno de los ensayos efectuados al freno, la relación entre la energía obtenida y la suministrada por el motor. De esta forma se puede evidenciar cualquier pérdida de energía (Dorado, 1995).

Esta relación puede verse afectada en la bomba inyectora, por necesitar mayor trabajo de impulsión (al tener el combustible mayor viscosidad) y en la cámara de combustión, al participar en la lubricación del motor.

Para su análisis, se confeccionaron unas gráficas con la citada relación entre las energías (por ciclo) y las revoluciones, obteniendo así las curvas de isoenergía que permitieron comparar las distintas situaciones experimentadas.

Se calculó la **energía obtenida** como:

$$E_{obt} = N \frac{60 \cdot 10^3}{n} \quad (20)$$

siendo:

E_{obt} = energía obtenida, en J/ciclo.

N = potencia al freno corregida, en kW.

n = velocidad angular del eje del motor, en rpm.

La **energía suministrada** al motor se obtuvo a través de la siguiente expresión:

$$E_{sum} = \frac{10^6}{60} C_h \frac{H_u}{n} \quad (21)$$

siendo:

E_{sum} = energía suministrada al motor, en J/ciclo.

C_h = consumo horario, kg/m³.

n = velocidad angular del eje del motor, en rpm.

H_u = poder calorífico del combustible empleado, en J/kg.

A continuación, se procedió a calcular, para cada ciclo, el cociente entre ambas expresiones.

Una vez obtenidas las relaciones por ciclo entre ambas energías, representadas en función de las revoluciones del motor, se consideró únicamente el intervalo normal de funcionamiento del motor, como en los casos anteriores, y se procedió al cálculo de la superficie delimitada por el recinto de integración. Es decir, se procedió a resolver la integral:

$$\iint \frac{\text{Energía obtenida}}{\text{Energía suministrada}} dn_i dN_j \quad (22)$$

Se realizó la comparación entre los ensayos, a fin de constatar las pérdidas o ganancias de energía al emplear el biocombustible, en caso de que se produjese. Esto último se efectuó mediante la confección de una tabla, construida con los valores de las áreas calculadas para cada ensayo, en función del tiempo, mediante el programa informático 'Canvas 3.5.2', de Deneba Software.

4.10. ESTUDIO ESTADÍSTICO

Para ver la influencia del biocombustible sobre las prestaciones del motor se analizaron estadísticamente las curvas características, así como la relación entre las energías obtenidas y las suministradas. Este estudio es especialmente útil cuando, mediante los tratamientos de datos previamente descritos, no se pueda deducir ninguna conclusión, por ejemplo, por disparidad de los mismos. Se llevó a cabo con la ayuda del software informático para Macintosh 'Instat 2.0' de Graphpad.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Sorprendernos por algo es el primer paso de la mente
hacia el descubrimiento.*

Louis Pasteur (1822-1895); químico, biólogo y bacteriólogo francés.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ACEITES

El presente epígrafe tiene por objeto comprobar si los aceites utilizados como materia prima cumplen con las especificaciones técnicas que exigen las normativas, vigentes o propuestas, para ser considerados como combustibles alternativos a los de origen fósil, utilizados para alimentar a los motores Diesel. En caso de no resultar idóneos, se pretende comprobar si estos aceites cumplen los requisitos adecuados para su conversión en biocombustibles, mediante la transesterificación de los mismos. Los análisis pertinentes se han efectuado siguiendo los protocolos enunciados en el apartado 4, relativo a Materiales y Métodos. Se efectuaron tres repeticiones de cada uno de los análisis efectuados, seleccionándose el valor medio.

5.1.1. Composición de ácidos grasos libres

Los aceites recogidos durante 1998 fueron analizados, conforme se fueron recibiendo, por el Laboratorio Agroalimentario, Dirección General de Industrias y Promoción Agroalimentaria de Córdoba (Consejería de Agricultura y Pesca, Junta de Andalucía). Según estos análisis, los isómeros transoleicos presentes nunca superaron el 0'37%, mientras que los translinoleicos y translinolénicos casi nunca se detectaron o bien la cantidad de estos era inferior a 0'03%. Posteriormente, nosotros determinamos la composición y contenido de ácidos grasos libres de los aceites ensayados, así como la de varias muestras de aceite de oliva y de girasol sin usar, mediante cromatografía de gases, según el método propuesto en el apartado 4.2.5 (Figuras 25, 26, 27, 28, 29 y 30). Los resultados, que se muestran en la Tabla 22, coinciden con los aportados previamente por el Laboratorio Agroalimentario de Córdoba.

Se aprecia que el ácido predominante en el aceite usado es el oleico, oscilando su valor entre 79'1 y 80'27% para las muestras de los años 1998 y 1999, respectivamente, lo cual indica que se trata de aceite de oliva, ya que su composición presenta una gran similitud con la del aceite de oliva nuevo. De hecho, en las muestras de aceite de oliva sin usar, su valor asciende a 82'29%. Para el de girasol, en cambio, el predominante es el linoleico, cuyo contenido asciende a 65'02%.

En las muestras de aceite de colza etíope, el ácido predominante es el erúxico o el oleico, según se trate de aceite con alto contenido en ácido erúxico o sin él, respectivamente.

En cuanto a las insaturaciones, el ácido palmitoleico (con un doble enlace) se encuentra presente en cantidades muy pequeñas (0'59% – 0'86%) en el aceite usado, mientras que es inexistente en las dos variedades de colza. El oleico (también con un doble enlace) se

encuentra presente en gran cantidad en las muestras de aceite usado, como ya se ha comentado, y en menor proporción, aunque nada desdeñable, en el aceite de colza sin ácido erúcico (43'23%). Este valor, en cambio, asciende a tan sólo 9'97% para las muestras de aceite de colza de alto contenido en ácido erúcico. El ácido linolénico (con tres insaturaciones), no está presente en las muestras de aceite usado. En las de colza asciende al 15'21 y 16'52% para la colza sin ácido erúcico y con alto contenido, respectivamente.

Esto indica, por tanto, que el aceite más insaturado es el de colza (más del 94% de los ácidos grasos son insaturados), seguido por el aceite usado recolectado durante 1999 (87'19%) y durante 1998 (85'06%). El aceite de oliva nuevo presentó un contenido de ácidos grasos insaturados del 88'55%.

Por otro lado, atendiendo al tipo de enlaces que poseen los ácidos grasos de los aceites ensayados, se ha confeccionado la Tabla 23.

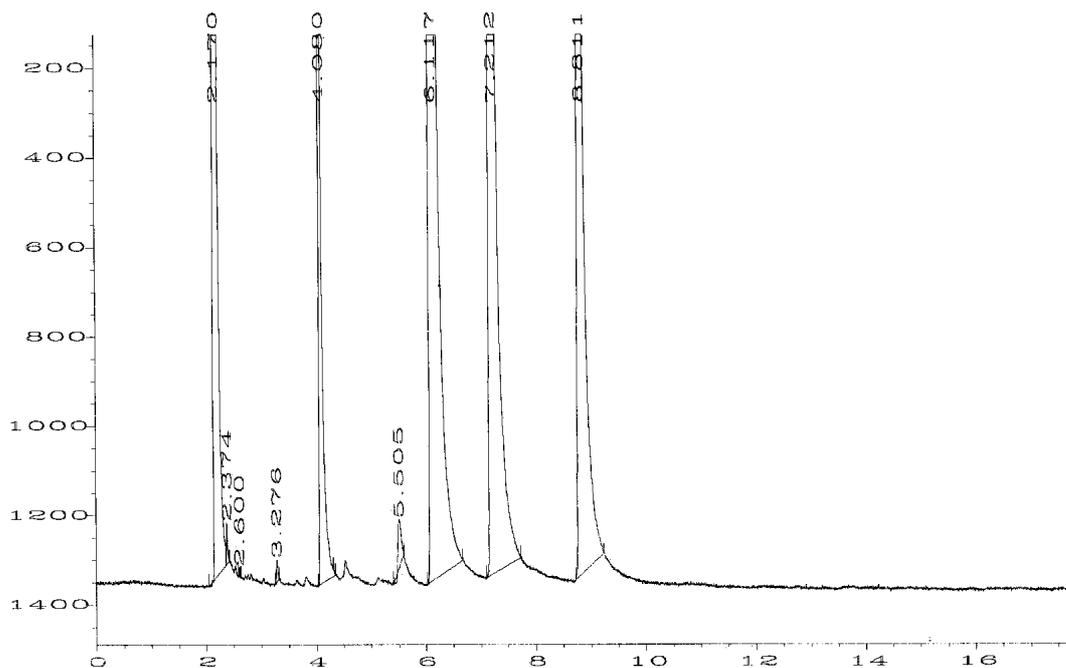


Figura 25. Cromatograma del aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico

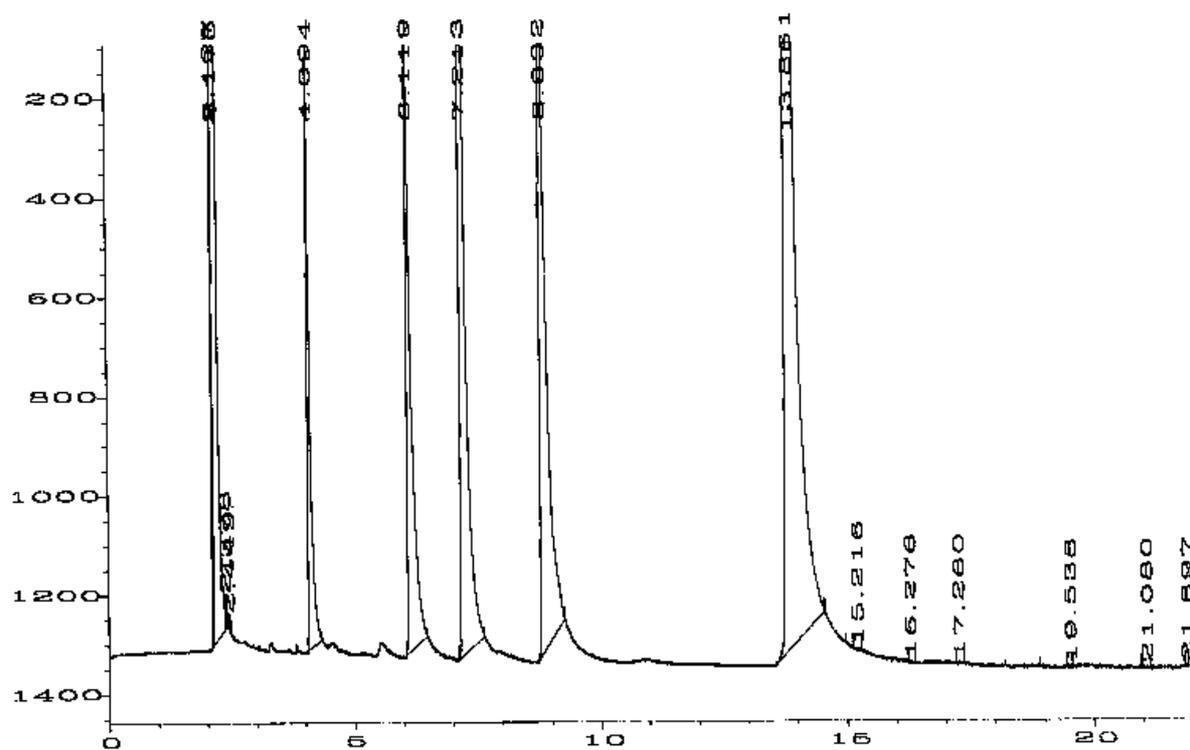


Figura 26. Cromatograma del aceite de *Brassica carinata* con alto contenido de ácido erúrico

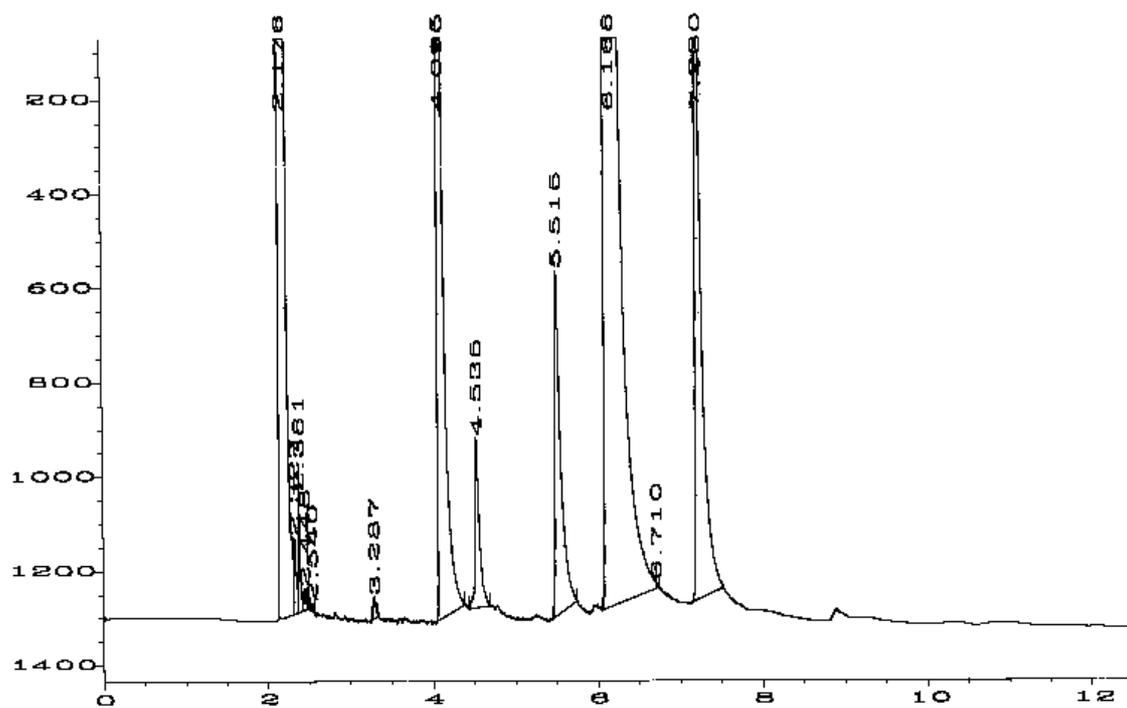


Figura 27. Cromatograma del aceite usado en las cocinas (año 1999)

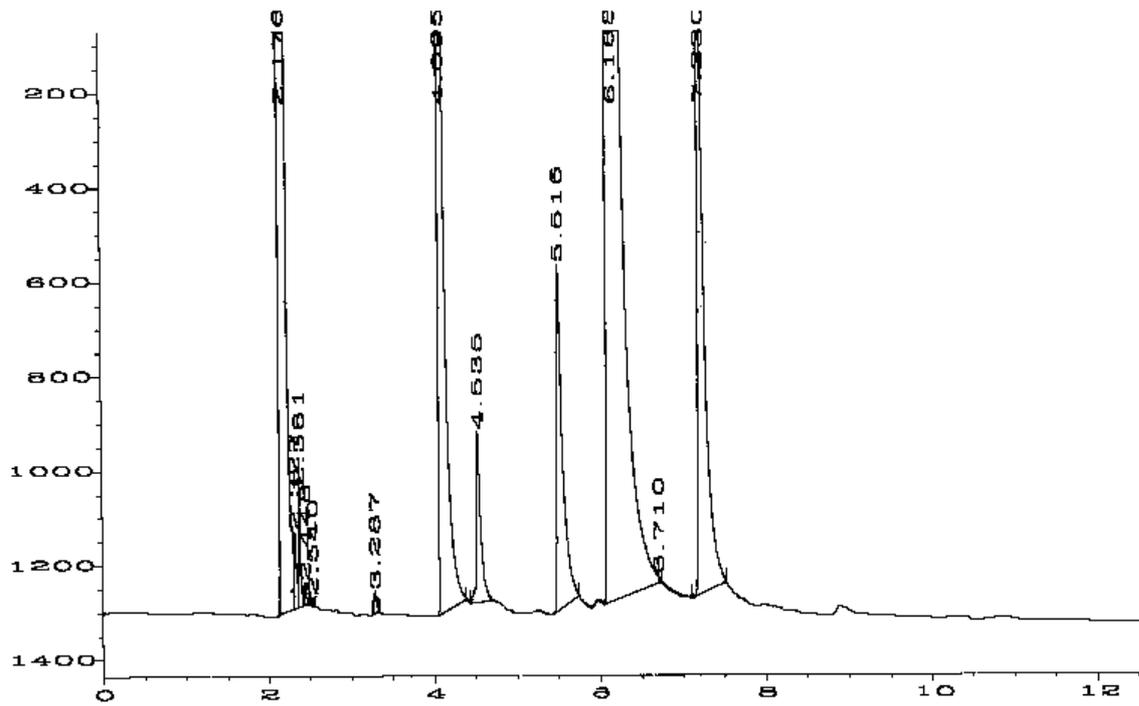


Figura 28. Cromatograma del aceite usado en las cocinas (año 1998)

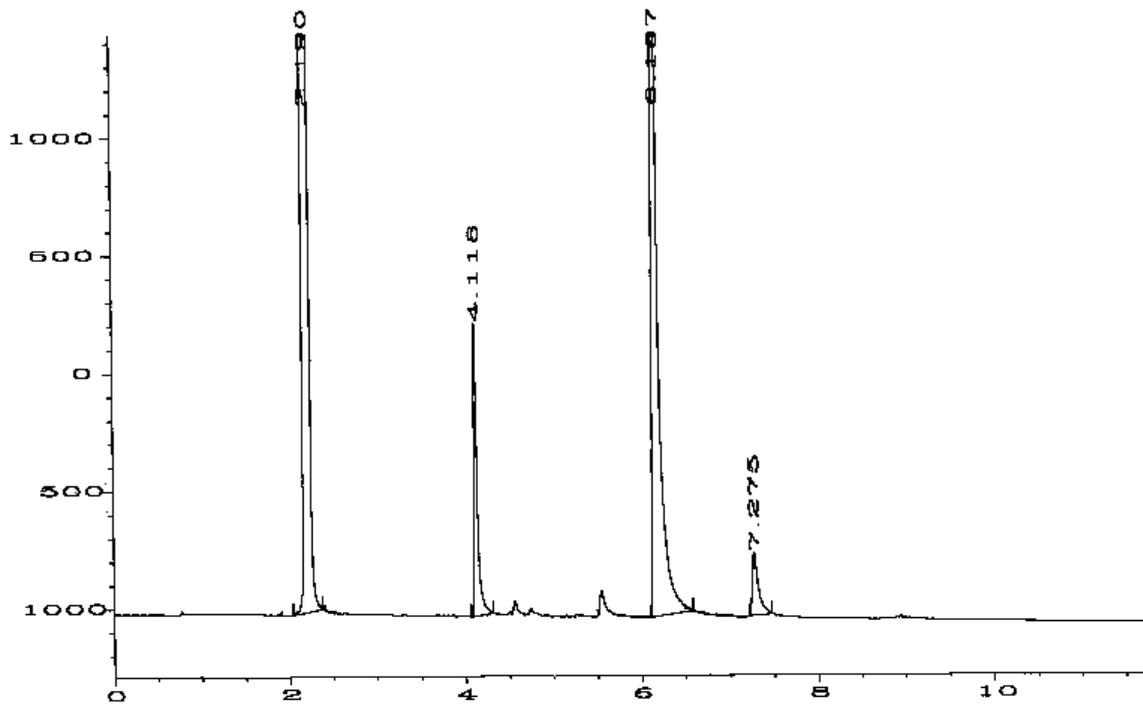


Figura 29. Cromatograma de aceite de oliva sin usar

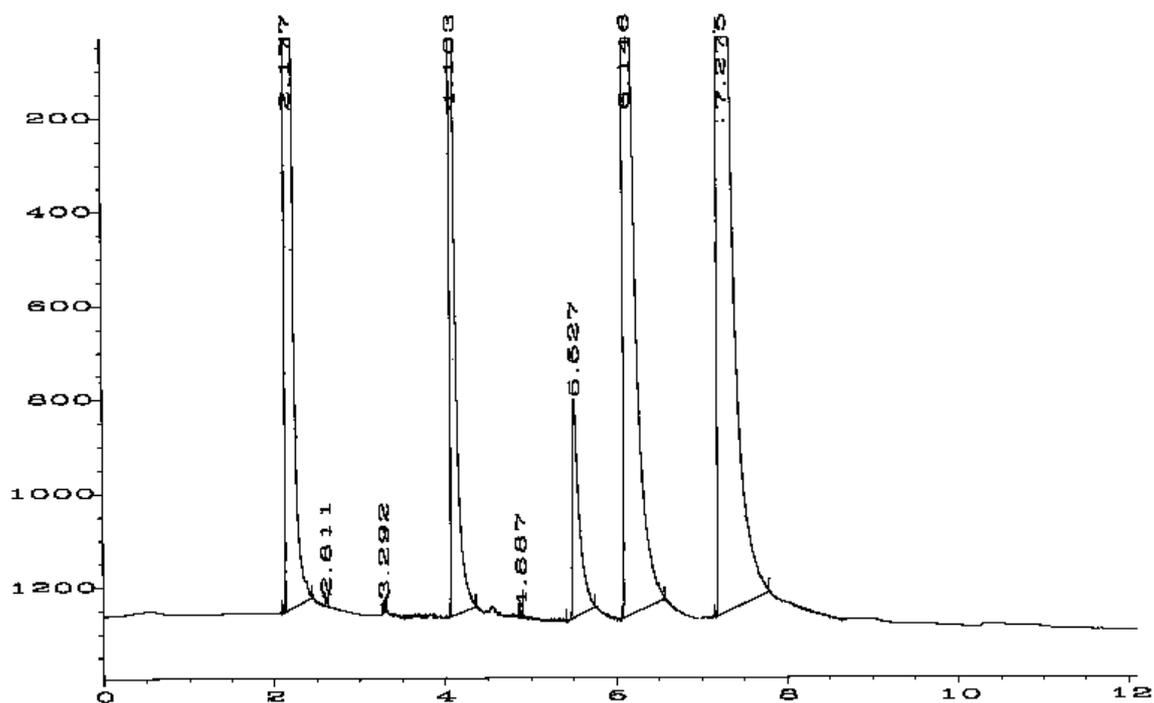


Figura 30. Cromatograma de aceite de girasol sin usar

Parece ser que los aceites saturados dan mejores combustibles. Según Peterson (1986) los insaturados provocan el deterioro del motor por polimerización y formación de depósitos carbonosos. Los aceites usados (año 1998 y 1999) son los que mayor contenido de ácidos grasos saturados presentan (12'80 – 14'97%), aunque los insaturados predominan, tanto en estos como en los de colza.

En la Tabla 22 se aprecia que el aceite de colza etíope sin ácido erúxico muestra un contenido de ácido oleico muy superior al que presenta el aceite de colza etíope con alto contenido de ácido erúxico. Este hecho se debe a que, al realizar la mejora genética para obtener aceite de colza etíope sin dicho ácido, cada vez que se forman los gametos, se destruyen las combinaciones genéticas del individuo, formándose otros individuos nuevos. Puesto que son reacciones bioquímicas ramificadas e interrelacionadas entre sí, al mismo tiempo que se selecciona un determinado carácter, aunque no se desee se seleccionan otros automáticamente. Esto hace que si no se fabrica un ácido, se fabrique otro.

Tabla 22. Composición en ácidos grasos de los aceites (interpretación de los cromatogramas)¹

	Tipo de aceite											
	Oliva		Girasol		Usado 1998		Usado 1999		Colza alto erúcido		Colza sin erúcido	
Ácidos grasos ²	Área	%	Área	%	Área	%	Área	%	Área	%	Área	%
<i>Palmitico C16:0</i> <i>t≈4'118 min</i>	13709	9'7	8645	6'65	19216	12'65	18853	11'18	4307	5'32	8368	5'35
<i>Palmitoleico C16:1</i> <i>t≈4'545 min</i>	650	0'46	–	–	1313	0'86	997	0'59	–	–	–	–
<i>Estearico C18:0</i> <i>t≈5'53 min</i>	2429	1'7	2446	1'9	3533	2'32	2736	1'62	–	–	397	0'25
<i>Oleico C18:1</i> <i>t≈6'167 min</i>	116051	82'29	34369	26'45	120118	79'1	135318	80'27	8079	9'97	67606	43'23
<i>Linoleico C18:2</i> <i>t≈7'275 min</i>	8186	5'8	84487	65'02	7754	5'10	10662	6'33	19890	24'56	56232	35'96
<i>Linolénico C18:3</i> <i>t≈8'8 min</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	13379	16'52	23791	15'21
<i>Erúcido C20:1</i> <i>t≈13'86 min</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	35344	43'64	–	–

¹Resultados medios de tres análisis.

²Otros ácidos grasos como el mirístico, margárico, margaroleico, aráquico, gadoleico y behénico se encontraron presentes en cantidades muy pequeñas, siendo el total inferior al 1%.

Tabla 23. Tipos de enlaces presentes en los ácidos grasos de los aceites

	Tipo de aceite			
	Usado 1998	Usado 1999	Colza alto erúcico	Colza sin erúcico
Insaturaciones	%	%	%	%
0	14'97	12'80	5'32	5'60
1	79'96	80'86	53'61	43'23
2	5'10	6'33	24'56	35'96
3	0	0	16'52	15'21

5.1.2. Acidez libre

Se calculó la acidez libre de varias muestras de aceite usado, recolectado durante los años 1998 y 1999, tanto en el momento de su recepción como cuando se finalizaron los ensayos (finales de 2000). Del mismo modo, se obtuvo el valor correspondiente a varias muestras de colza etíope con y sin ácido erúcico. Los resultados medidos al finalizar los ensayos se muestran en la Tabla 24. La acidez libre de los aceites usados, calculada conforme se fueron recibiendo, estuvo comprendida entre 1'1 y 2'3 % (de ácido oleico), salvo una muestra que presentó un valor de 8'7 %.

Tabla 24. Grado de acidez de los aceites

Tipo de aceite	Grado de acidez¹ (%)
Usado año 1998	4'33 ± 0'2
Usado año 1999	2'76 ± 0'5
Colza alto erúcico	10'82 ± 0'2
Colza sin erúcico	2'17 ± 0'1

¹ Valor medio ± desviación estándar, σ (n = 3).

A la luz de los resultados obtenidos, se observa que el aceite usado recolectado durante 1998 posee un valor superior, casi el doble, al que presenta el aceite usado recogido durante 1999. Del mismo modo, la acidez era menor en el momento en que se recibieron los aceites. Esto podría indicar que cuando el almacenamiento es más prolongado, la acidez aumenta, como afirmaron Özgül y Türkay (1993). Por otro lado, los aceites recolectados durante 1998 habían sido sometidos a mayor abuso térmico que los recogidos en 1999, lo cual también pudo influir notablemente sobre el índice de acidez.

El aceite de colza sin ácido erúcico presenta un valor de acidez típico de aceites crudos, lo cual coincide con la observación de Coteron et al. (1997). Este valor es similar al del aceite usado, recolectado durante el año 1999, como indicaron Mittelbach et al. (1992),

salvo en el caso de que éste se hubiera calentado excesivamente. De hecho, éste podría ser el caso del aceite usado recolectado durante 1998, cuyo valor es más elevado que el correspondiente a 1999.

Las muestras de aceite de colza con alto contenido en ácido erúcico muestran una acidez elevadísima, de 10'82%, comparada con la del aceite de colza sin ácido erúcico. Si bien Özgül y Türkay (1993) afirmaron que, tras la molienda, crece mucho el contenido de ácidos grasos libres, ésta no debe ser la causa, ya que la colza sin ácido erúcico también se obtuvo por prensado, y sin embargo su acidez es substancialmente inferior. La causa debe radicar en la presencia del ácido erúcico.

El aceite usado (año 1999) y el de colza sin ácido erúcico presentan valores de acidez inferiores al 3%, mientras que el aceite usado (año 1998) lo supera ligeramente. Según Anggraini (1999), estos valores permiten que se lleve a cabo la transesterificación de los aceites, si bien a partir del 3% la eficiencia disminuye notablemente. El aceite de colza de elevado contenido en ácido erúcico supera el 10%, límite que, según dicha autora, de sobrepasarse, destruiría el catalizador e impediría que la reacción de transesterificación tuviese lugar, formándose jabón.

5.1.3. Índice de peróxidos

Los resultados obtenidos al finalizar los ensayos, tras calcular el índice de peróxidos de las muestras de aceite, se muestran en la Tabla 25. También se calculó el correspondiente a una muestra de aceite de oliva nuevo, adquirido el año 2000, a fin de comparar los valores obtenidos.

Los índices, bastante dispares, oscilan entre 5'3 meq/kg para el aceite usado (año 1999) y 22'5 meq/kg para el aceite de colza etíope sin ácido erúcico. Estos resultados son muy diferentes a los encontrados por Anggraini (1999), según la cual el índice de peróxidos de las muestras de aceites o grasas usadas ascienden hasta 30 – 35 meq/kg, mientras que si se trata de aceites nuevos, su valor máximo suele ser de 3 meq/kg.

Tabla 25. Índice de peróxidos de los aceites

Tipo de aceite	Índice de peróxidos¹ (meq/kg)
Usado año 1998	7'3 ± 0'4
Usado año 1999	5'3 ± 0'6
Sin usar año 2000	12 ± 0'2
Colza alto erúcico	8'9 ± 0'4
Colza sin erúcico	22'5 ± 0'2

¹ Valor medio ± desviación estándar (n = 3).

El aceite usado más viejo presenta un valor del índice de peróxidos superior al más nuevo, indicando que ha sufrido mayor autoxidación, lo cual puede atribuirse a las condiciones (aeróbicas) y duración del almacenamiento (McDonnell et al., 1999).

Previo a la transformación, los aceites fueron almacenados en un lugar seco, frío y oscuro, para reducir el nivel de oxidación, según recomendaron Silvis (1977) y Morrison y Boyd (1998), aunque no se efectuó bajo condiciones anaeróbicas ya que hubiese encarecido el proceso. Así, Peterson (1986) observó que tras almacenamiento aeróbico, los primeros 140 – 200 días (menos de un año), el índice de peróxidos crecía muy despacio, aunque posteriormente lo hacía de forma lineal. Ésta podría ser la explicación por la cual el aceite usado más viejo presentó mayor valor de este parámetro.

Se aprecia que a mayor contenido de ácidos grasos monoinsaturados, la oxidación es menor que en aquellos aceites con ácidos grasos polinsaturados. Según Peterson (1986), los ácidos grasos con un doble enlace, como el erúcico, tienen tasas de oxidación sobre diez veces más lentas que aquellos con dos y sobre 15 veces más lentas que los que tienen tres. En el presente estudio se confirma que los niveles de oxidación alcanzados por los aceites con tres enlaces (colza) son superiores a los de los aceites predominantemente monoinsaturados (aceites usados).

Según Bockisch (1993), para que el catalizador no quede inactivo al realizar la transesterificación de los aceites, el valor del índice de peróxidos debe ser inferior a 1 meq/kg. En el presente estudio, en cambio, el valor siempre fue superior.

En cualquier caso, el valor de 35 meq/kg no se alcanza, con lo cual este factor no resulta limitante. Además, para Angraini (1999) el índice de peróxidos no es un factor tan decisivo como la acidez, si se trata de estudiar la viabilidad de la conversión de los aceites mediante transesterificación.

5.1.4. Análisis de estabilidad

Como complemento al apartado precedente, en el momento en que se recogieron los aceites de desecho, el Laboratorio Agroalimentario de Córdoba hizo un análisis de estabilidad, consistente en medir el tiempo que tardaban las muestras de aceite en oxidarse. Los resultados mostraron una estabilidad comprendida entre 5'3 y 15'5 h. Según la propuesta de Normativa Europea para biogasóleos, el biodiesel ha de presentar una estabilidad a la oxidación de 6 h mínimo, con lo cual las muestras de aceite usado procedentes de los hospitales se encontrarían dentro de los límites permitidos, y por tanto, también lo estarían los correspondientes biogasóleos, obtenidos a partir de ellas (CEN, 2000). En cualquier caso, los valores que se consideran aceptables para los aceites de oliva vírgenes destinados a consumo humano se sitúan en las 30 h. Al suministrar el análisis unos valores tan reducidos, se aprecia que los aceites de origen estaban poco oxidados, y que el posterior proceso de calentamiento no fue muy abusivo.

5.1.5. Compuestos polares

El contenido de compuestos polares de las muestras de aceite de desecho, en el momento de su recogida, estaba comprendido entre 10'71 y 17'3 % (m/m), dentro del rango de valores normales, para aceites usados, encontrados por Mittelbach y Enzelsberger (1999). Según estos autores, su valor oscila entre 1'2%, para aceites nuevos, y 14'6%, para aceites que han sido calentados durante 20 h. Si el valor fuese más elevado, podría incrementar la viscosidad y empeorar las características de la combustión, debido a la menor volatilidad del combustible obtenido a partir de estos aceites. Por este motivo, estos autores fijaron en 16 h (si se calentaban a 180 °C) el límite máximo de aprovechamiento de los aceites en las cocinas, si se desea reciclarlos como biocombustible y cumplir con el estándar alemán relativo a viscosidad.

El límite permitido en alimentación es del 25% de compuestos polares (BOE, 1989; Dobarganes y Márquez-Ruíz, 1995), con lo cual se observa que los aceites utilizados no sufrieron abuso térmico y que podrían haberse seguido aprovechando en el ámbito culinario. Posiblemente se deba al origen de los aceites usados, procedentes de centros sanitarios, donde se exige un mayor control en la calidad de los alimentos.

5.1.6. Densidad

Los valores que presentaron los aceites ensayados, respecto a este parámetro a 15 °C, se recogen en la Tabla 26.

Según se observa en la Tabla 26, el aceite usado (año 1999) y el de colza de alto contenido en ácido erúxico presentan los valores más bajos, muy similares al del aceite de oliva sin usar (año 2000). En cualquier caso, los valores se encuentran comprendidos dentro del rango definido por Pryde (1981) para estos aceites. De hecho, los aceites usados poseen un valor de densidad que encaja dentro del rango en que se encuentra el aceite de oliva sin usar. El aceite de colza sin ácido erúxico, en cambio, presenta un valor ligeramente superior al que encontró este autor (917 kg/m³), aunque bastante próximo.

Tabla 26. Densidad a 15 °C de los aceites ensayados (usado años 1998 y 1999, colza de alto y sin contenido en ácido erúxico), así como del aceite de oliva sin usar (año 2000), acidez 0'9°

Aceite	Densidad (kg/m ³) ¹
Usado (año 1998)	919
Usado (año 1999)	914
Oliva 0'9° sin usar (2000)	913
Colza alto contenido en ácido erúxico	914
Colza sin ácido erúxico	921

¹ Error del densímetro ± 1.

Estos valores, según Fishinger (1980) y Casanova y Valdés (1994) afectan al sistema de inyección, con lo cual deben disminuirse para un óptimo funcionamiento del motor.

5.1.7. Viscosidad cinemática

Se calculó la viscosidad de los aceites ensayados, a 20 °C y 40 °C, ya que aún se desconoce si la futura normativa de biogaseos se decantará por una u otra temperatura. En la propuesta actual se apuesta por 40 °C; no obstante, 20 °C es una temperatura más crítica, y por tanto, interesa someterla a estudio. De hecho, diversos autores (Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Navarro, 1997) proporcionan los valores de la viscosidad a dicha temperatura. Atendiendo a los resultados obtenidos, se confeccionó la Tabla 27.

Tabla 27. Viscosidad cinemática de las muestras de aceite ensayadas

Aceites	Viscosidad cinemática ν (mm ² /s) ¹	
	20 °C	40 °C
Usado (año 1998)	118'84 ± 3	49'25 ± 0
Usado (año 1999)	93'04 ± 2	40'43 ± 0
Oliva sin usar (2000) 0'9°	68'15 ± 1	39'62 ± 0
Colza alto erúcico	118'81 ± 2	48'62 ± 0
Colza sin erúcico	68'12 ± 1	32'14 ± 0

¹ Valores medios ± desviación estándar (n = 3).

Según Mittelbach y Enzelsberger (1999), al aumentar el periodo de calentamiento también lo hace la viscosidad. Esta podría ser la explicación de que los aceites usados presenten unos valores de este parámetro superiores al del aceite de oliva sin usar. Por otro lado, al igual que observó Peterson (1986), tras almacenamiento aeróbico, los primeros 140 – 200 días (menos de un año), la viscosidad crece muy despacio, aunque posteriormente lo hace de forma lineal. Ésta podría ser la razón de que el aceite de desecho más viejo presentase un valor superior al del aceite usado, recogido en 1999.

Atendiendo a la propuesta de Normativa Europea (CEN, 2000), si la viscosidad se mide a 20 °C, el valor máximo permitido asciende a 48 mm²/s. En el presente estudio se supera con creces, por lo cual queda descartado el uso, como combustible, de los aceites sin modificar. De hecho, cuando su viscosidad es tan elevada resulta imposible conseguir una adecuada atomización, la dispersión es pobre y la ignición, por tanto, no es apropiada (Fishinger, 1980; Peterson, 1986; Casanova y Valdés, 1994; López Sastre et al., 1995; Navarro, 1997).

Según diversos autores la oxidación y el mayor grado de insaturación hacen que aumente la viscosidad (Harrington, 1986; Peterson, 1986; Canakci et al., 1999). Si se observa la Figura 31, en la que se representan estos parámetros, se observa que al incrementarse el índice de

peróxidos, también lo hace la viscosidad, salvo para el aceite de colza sin ácido erúxico, cuyo valor de este parámetro es menor que el de todos los aceites estudiados. En lo que respecta a la relación entre la insaturación y la viscosidad, parece confirmarse, pues, lo que estos autores apuntaron, aunque con ciertas restricciones.

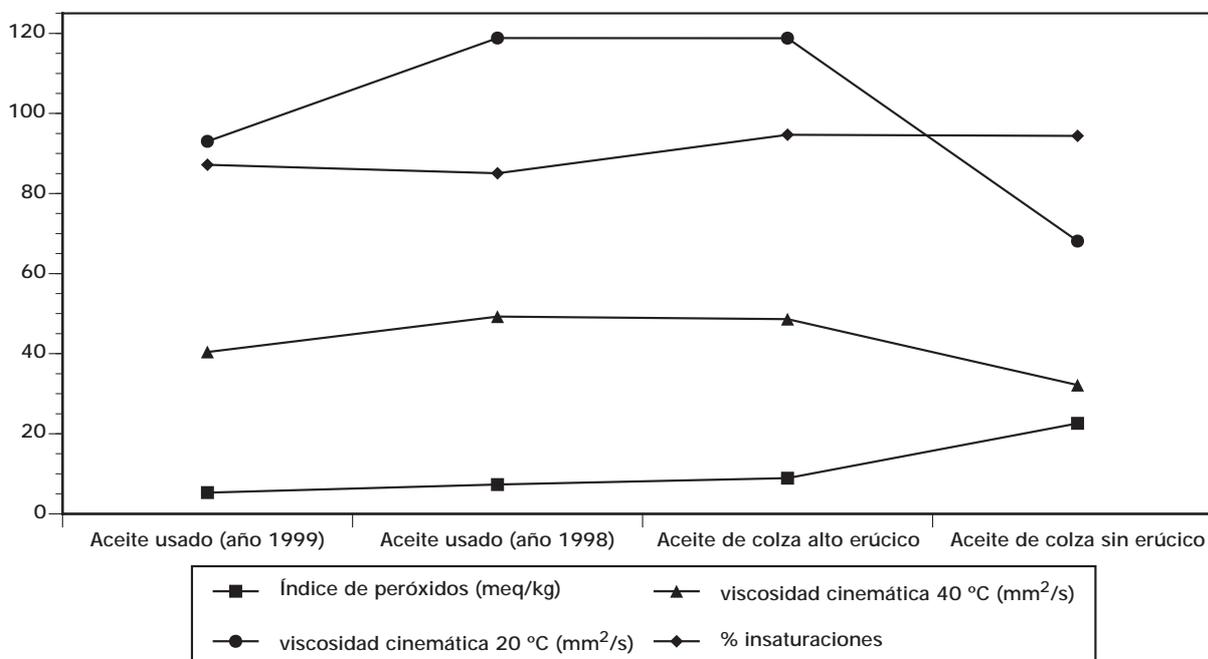


Figura 31. Relación entre el índice de peróxidos, el contenido de ácidos grasos insaturados y la viscosidad (a 20 °C y 40 °C) de los aceites ensayados

5. 1.8. Contenido de agua

Se calculó el contenido de agua de las muestras de aceite ensayadas, elaborándose, con los datos obtenidos, la Tabla 28.

Tabla 28. Contenido de agua (%) en los aceites

Tipo de aceite	Contenido de agua (%) ¹
Usado (año 1998)	0'19 ± 0'01
Usado (año 1999)	0'19 ± 0'03
Colza alto contenido en ácido erúxico	0'25 ± 0'12
Colza sin ácido erúxico	0'20 ± 0'10

¹ Valor medio ± desviación estándar (n = 3).

Se aprecia que en todos los casos, la presencia de agua es inferior al 1%, con lo cual se evita que ocurra saponificación o hidrólisis de triglicéridos, según observó Bradin (1996).

No obstante, su contenido supera los límites asignados por Bockisch (1993), Karaosmanoglu et al. (1996b) y Canakci y Van Gerpen (1999), fijados entre 0'01% y 0'1%, así como el de la propuesta de Normativa Europea para biogasóleos, que lo establece en una cantidad inferior a 500 mg/kg, equivalente a 0'005% (CEN, 2000).

Si se observan las Tablas 24 y 28, se aprecia que el grado de acidez supera el 1% y que, además, hay presencia de agua, por lo que, según Research (1996), al transesterificar los aceites emulsionarían con el metanol, impidiendo que la reacción tenga lugar. En el presente estudio, en cambio, se consiguió transesterificar todas las muestras de aceite salvo las correspondientes al aceite de colza etíope de alto contenido en ácido erúcido, indicando que el factor más limitante no fue la presencia de agua (en los niveles encontrados) sino la acidez de los aceites.

En cualquier caso, el contenido de agua de las muestras de aceite se encuentra incluido dentro del rango usual de valores de humedad en que se enmarcan los aceites de fritura (0'19 – 0'95%). Cuando es así, según Anggraini (1999) se permite su transesterificación sin problemas.

5.2. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN. OPTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS

A la vista de los resultados de los parámetros estudiados, ya que los valores de estos no eran adecuados para el uso como combustible de los aceites sin modificar, se procedió a realizar la transesterificación de estos a fin de asemejar, al máximo posible, sus propiedades a las de los gasóleos.

La optimación se inició con los parámetros químicos, seguidos por los físicos, siguiendo la secuencia representada en la Figura 11. De este modo, se consideró variable el parámetro de estudio, en cada caso, manteniendo el resto constante, según los valores de la Tabla 19. El rendimiento de la reacción se obtuvo como el porcentaje de masa de ésteres obtenida en relación a la de aceite empleado.

Se procedió a seleccionar el número óptimo de etapas en que debía transcurrir la transesterificación de los aceites, con el fin de obtener el máximo rendimiento. Si tras la reacción química se efectuaba una segunda transesterificación, bien a la fase inferior (glicerina), bien al total de los productos obtenidos, no se acrecentaba el rendimiento. Por ello, se optó por efectuar la conversión de los aceites en ésteres empleando una única etapa.

Los resultados obtenidos para todos los parámetros fueron similares, tanto para el aceite usado recogido en 1998 como para el recolectado en 1999, por lo cual no se hará distinción entre los mismos, de ahora en adelante.

5.2.1. Catalizador

5.2.1.1. Selección del catalizador

Para aceites de elevado contenido en ácidos grasos y/o agua, la catálisis básica no surte efecto, ya que se forman jabones, se pierde producto y hay problemas de separación de fases, debiéndose emplear catalizadores ácidos como el H_2SO_4 concentrado o enzimas (Nelson et al., 1996; Coteron et al., 1997; Canakci y Van Gerpen, 1999). En este caso, no se formaría jabón, pero se requieren altas temperaturas y presiones, así como mucho tiempo de reacción, encareciendo el proceso notablemente, motivo por el cual se ha desechado esta posibilidad. Además, los ácidos pueden provocar corrosión en el motor (Romano, 1982; Peterson, 1986; Bio-Energy, 1995).

Se seleccionó, por tanto, **catálisis básica**, procediéndose al estudio de dos catalizadores, KOH y NaOH, utilizándose 1'22% (del peso del aceite empleado) de cada uno de ellos. Diversos autores han señalado que el NaOH cataliza la reacción de transesterificación más lentamente que el KOH (Isigigür et al., 1994). Por otro lado, el NaOH puede producir niveles de cenizas más elevados que el KOH, e incluso provocar corrosión en el motor, en caso de que queden trazas en el combustible (Romano, 1982; Peterson, 1986; Bio-Energy, 1995). En el presente estudio, se efectuaron unas reacciones preliminares, a fin de seleccionar el catalizador más idóneo, confirmándose que la reacción ocurría más lentamente en caso de usarse NaOH. De hecho, si se desarrollaba la reacción durante 30 min a 25 °C, el uso de NaOH prácticamente no proporcionaba ésteres metílicos, mientras que el rendimiento suministrado por el KOH era superior al 90%. Si la reacción con NaOH se prolongaba durante 14 h, los resultados eran satisfactorios y similares a los proporcionados por el hidróxido potásico, aunque el proceso se encarecía notablemente. Por lo tanto, el catalizador seleccionado fue KOH.

5.2.1.2. Optimación de la cantidad de catalizador

5.2.1.2.1. *Aceites usados*

La relación entre la cantidad de catalizador empleada y el rendimiento de la reacción de transesterificación, al utilizar aceites usados, se representa en la Figura 32. Se realizó una reacción en ausencia de catalizador, y sucesivamente se fue incrementando su intervención de 0'05 g en 0'05 g aproximadamente, hasta algo más de 2 g.

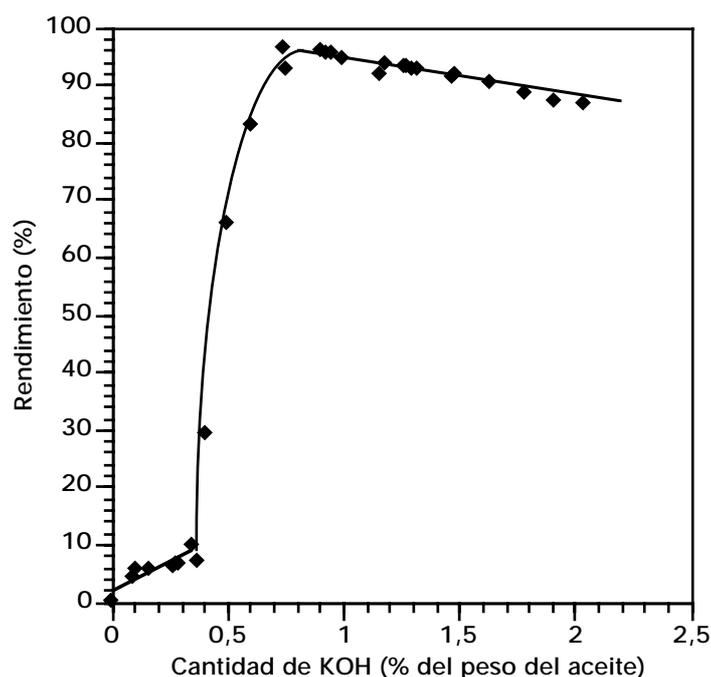


Figura 32. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de KOH utilizada en la transesterificación de los aceites de desecho (en % del peso del aceite)

En la Figura 32, se aprecia que el máximo rendimiento se alcanzó al añadir 0'8% de KOH, siendo éste un punto de inflexión de la curva de rendimiento. No obstante, el éster que se obtuvo era turbio, cuando debía ser cristalino, transparente y amarillo. Esto indica que el éster contenía cierta cantidad de triglicéridos sin reaccionar, como afirmaron De Filippis et al. (1995). La causa estriba que la cantidad de KOH era inferior a la necesaria para que los triglicéridos reaccionasen, por lo que la fase superior no sólo contenía ésteres, sino glicéridos sin reaccionar. Al seguir adicionando catalizador, se formó más glicerina y la capa de los ésteres fue haciéndose cada vez más cristalina. El óptimo se obtuvo al emplear 1'26% de KOH, siendo el rendimiento de 93'2%. El éster era marrón-amarillento, cristalino y transparente.

Este rendimiento es superior al 81% conseguido por Nye et al. (1983) usando catalizadores ácidos al transesterificar aceite usado. Estos autores afirmaron que la catálisis ácida proporcionaba mejores resultados que la básica.

No se constató buena separación de fases para cantidades de catalizador inferiores a 0'8%. Entre 0'8 y 1'26%, la fase superior (que contenía los ésteres metílicos) era turbia. A partir de 1'26% esta capa se convirtió en cristalina y transparente.

Se observó un hecho notorio que precisa una mención especial. Si se añadía una cantidad de catalizador superior a la óptima, el rendimiento decrecía, según se aprecia en la Figura 32. Puesto que el catalizador en exceso es inespecífico, debiendo favorecer la reacción, parece ser que la disminución que se observó en la conversión podría ser debida a las espumas jabonosas que se formaron, las cuales afectaban negativamente a la separación de

ambas fases. Por otro lado, si se añade una cantidad muy elevada del mismo, sería necesario efectuar un proceso de purificación de los ésteres más exhaustivo, y por tanto, sería más costoso.

Al mezclar el aceite con el alcohol y el catalizador (1'26%), ocurría un viraje en el color de la mezcla, apenas transcurridos unos segundos. Este viraje indicaba que la conversión ya había comenzado, apareciendo las primeras gotas de glicerina, negruzcas, que imprimían al resto un color más oscuro. El viraje era casi instantáneo, una vez iniciado, proporcionando un color casi negro.

5.2.1.2.2. Aceites de *Brassica carinata*

En cuanto al aceite de colza, fue imposible transesterificar el de alto contenido en ácido erúxico, ya que su acidez fue superior al 10%, como se mencionó en el apartado 5.1.2. Tras hacerlo reaccionar con el catalizador, éste se neutralizaba a causa de la elevada acidez del aceite, formándose únicamente jabones.

El aceite de colza sin ácido erúxico se transesterificó satisfactoriamente, como ocurrió con el aceite usado. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 33.

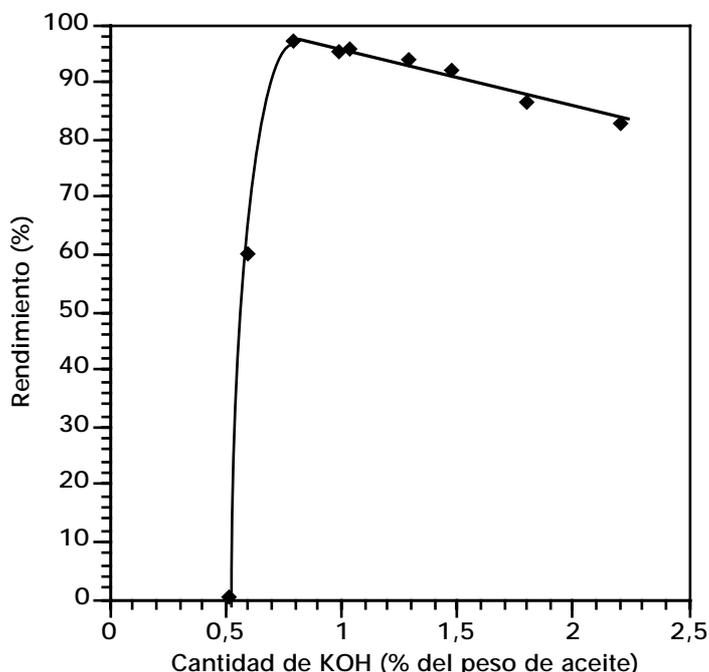


Figura 33. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de KOH utilizada en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico (en % del peso del aceite)

Del mismo modo que ocurrió con los aceites usados, aunque el máximo rendimiento se

obtuvo empleando 0'8% de KOH (punto de inflexión de la curva de rendimiento), el éster contenía aún triglicéridos sin reaccionar (se observó que la fase superior era turbia). Si se seguía adicionando KOH, el óptimo se conseguía al emplear 1'48% de KOH, siendo el rendimiento alcanzado del 91'85%. El éster era más transparente que el procedente del aceite de desecho, con un cierto tono rojizo, cristalino y transparente.

Se aprecia, por tanto, que la cantidad de catalizador óptima es superior, en ambos casos, a la recomendada (1'1%) por Peterson (1994).

Se aprecia que, en el caso de la colza etíope, se precisa añadir más cantidad de KOH que en el caso del aceite usado, a pesar de que la acidez de la colza es inferior a la de éste. Esto contradice las observaciones de otros autores, que indicaron que se precisaría mayor cantidad de catalizador si la acidez era más elevada, para neutralizar los ácidos grasos libres (Muniyappa et al., 1996; Reed, 1996; Anggraini, 1999; Mellado Ríder, 2000).

Se observó, al igual que en el apartado 5.2.1.2.1, un descenso del rendimiento de la reacción al aumentar la concentración de catalizador por encima de la cantidad óptima. Se supone, del mismo modo, que se debe a la formación de jabones, que impidieron una correcta separación de las fases.

En este caso, para cantidades de KOH inferiores a 0'5%, no se constató separación de fases. Cuando se mezclaba el aceite con los reactivos, empleando cantidades de KOH ligeramente inferiores a la óptima, tardaba 3 min en empezar a virar su color (indicando que habían aparecido las primeras gotas de glicerina, de color rojizo-negruczas, que imprimían a la mezcla un tono oscuro), y precisaba 1 minuto para finalizar el viraje. Si se aumentaba la cantidad de catalizador, la fase superior se presentaba turbia (el viraje comenzaba a los 70 s tras iniciarse la reacción), hasta que se añadía el 1% de KOH, en que ya empezaba a aparecer cristalina y transparente. En este caso, el viraje comenzaba antes, transcurridos entre 20 y 40 s tras la mezcla de la muestra con los reactivos.

5.2.2. Alcohol

5.2.2.1. Selección del alcohol

Se hicieron unos ensayos preliminares con metanol y etanol (usando 50% v/v), a fin de determinar la factibilidad de su uso. Las reacciones con alcohol etílico se desarrollaron más lentamente que si se usaba metanol, por lo cual se seleccionó este último. De hecho, al realizar las primeras reacciones preliminares con etanol y metanol, usando los mismos parámetros para ambos alcoholes (1'22% de catalizador), mientras la reacción efectuada con metanol proporcionó buenos resultados, en cambio con etanol no se consiguió obtener separación de fases. Por ello, se procedió a preparar etanol anhidro, añadiéndole sulfato sódico anhidro e introduciéndolo en la cámara frigorífica durante dos horas. No obstante, tampoco se consiguió esta vez separación de fases, apareciendo jabones y fases

gelatinosas. Bradin (1996) también recomienda el metanol por ser más barato.

En este sentido, Du Plessis et al. (1983) encontraron un mayor rendimiento de la reacción usando metanol en lugar de etanol. El primero, además, facilitó la separación de la glicerina, lo cual contradice los resultados de Canakci y Van Gerpen (1999), que constataron que las tasas de conversión eran superiores cuanto más larga fuese la cadena de la molécula de los alcoholes, debido al mayor punto de ebullición.

5.2.2.2. Optimación de la cantidad de alcohol

5.2.2.2.1. *Aceites usados*

El rendimiento obtenido en función de la cantidad de metanol empleada durante la reacción se muestra en la Figura 34.

Según se aprecia en la Figura 34, el rendimiento óptimo se consigue a partir del 12% (del peso del aceite) de metanol, momento a partir del cual la curva de rendimiento se convierte en asintótica con el eje de abscisas. Al efectuar las reacciones se observó, no obstante, que al adicionar mucha cantidad de alcohol, el éster se volvía opaco, dejando de ser cristalino. Por tanto, la cantidad óptima de metanol se fijó en 12% del peso de aceite empleado, que es la mitad de la recomendada por Hamilton (1998) para transesterificar sebo. Reed (1996) recomendó usar 17% de metanol si se usaba aceite de desecho.

Muchos han sido los autores que han sugerido usar metanol en exceso para asegurar la reacción, tanto de aceites nuevos como usados (Pischinger et al., 1982b; Peterson, 1994; De Filippis et al., 1995; Muniyappa et al., 1996; Purcell et al., 1996; Coteron et al., 1997; Vicente et al., 1997; Tinaut y Briceño Bueno, 1998; Canakci y Van Gerpen, 1999). No obstante, si se añade demasiada cantidad, se dificulta la separación de la glicerina, como afirmaron Du Plessis et al. (1983). Según estos autores, para una transesterificación óptima, si se usa metanol, se añadirá 1'5 veces la cantidad estequiométrica.

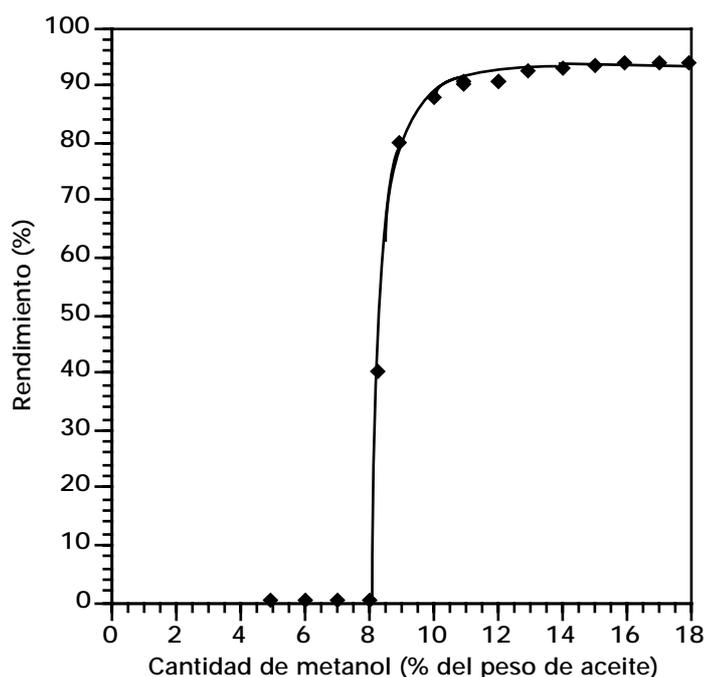


Figura 34. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de metanol utilizada en la transesterificación de los aceites de desecho (en % del peso del aceite)

Al adicionar poca cantidad de metanol, no se apreció separación de fases, formándose una masa, a veces espumosa, muy oscura. Al ir aumentando la cantidad de alcohol hasta el 8%, se formaron dos fases, siendo la inferior de textura gelatinosa, como encontraron De Filippis et al. (1995). Con el 10% (la cantidad estequiométrica sería 10'88%) ya aparecieron las dos fases típicas, la superior (un poco turbia debido a la presencia de triglicéridos sin reaccionar, por ser insuficiente el alcohol añadido) y la inferior (glicerina y triglicéridos sin reaccionar, junto con impurezas por presencia de KOH, entre otros). Según Bam et al. (1995), en este caso la glicerina también contiene mono o diglicéridos, insolubles en el éster. Esto indica que la reacción ha sido incompleta, de modo que si se adiciona exceso de alcohol y/o se calienta, se forma más éster y glicerina. En el presente estudio, en cambio, al añadir más cantidad de alcohol, el éster continuó turbio. Al calentar por encima del punto de ebullición del alcohol, se debería evaporar el exceso de éste, en caso de ser el responsable del color turbio. No obstante, la turbidez permaneció inalterable, posiblemente porque el catalizador debía estar, en su mayor parte, en la fase de glicerina, con lo cual no bastaba únicamente con añadir nuevamente alcohol, sino también catalizador.

Al añadirle el 11% de alcohol, el viraje de color se produjo en 40 s. Si se aumentaba la cantidad de metanol, el cambio de tinción ocurría en apenas unos segundos. Según Anggraini (1999), se ha de añadir el 15% en exceso de la cantidad estequiométrica de metanol. En el presente estudio, el óptimo se ha alcanzado al superar levemente la cantidad estequiométrica requerida para desarrollar la reacción, ya que las pérdidas por evaporación se evitaron al utilizar un sistema de reflujo.

5.2.2.2. Aceites de *Brassica carinata*

Los resultados que ligan el rendimiento obtenido con la cantidad de metanol empleada durante la reacción se muestran en la Figura 35.

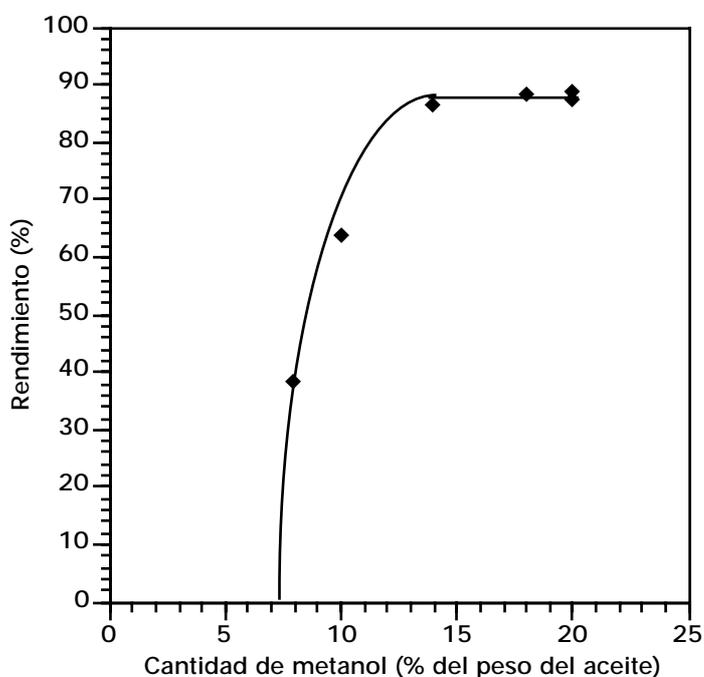


Figura 35. Relación entre el rendimiento de la reacción y la masa de metanol utilizada en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico (en % del peso del aceite)

En este caso, el rendimiento óptimo se obtuvo a partir del 16% de metanol (en porcentaje del peso del aceite), lo cual equivale a añadir, aproximadamente, un 5% más de la cantidad estequiométrica requerida. Se aprecia en la curva de rendimiento que, a partir de este valor, se hace asintótica con el eje de abscisas.

Peterson (1994) recomendó usar 24% de metanol, respecto al peso del aceite de colza europea, lo cual es un 10% superior al que precisó la reacción de transesterificación del aceite de colza etíope. De hecho, en el caso estudiado, a partir del 20% de metanol, se dificulta la separación de la glicerina, apareciendo el éster opaco y turbio. En este sentido, si se empleaba hasta un 14% de alcohol, el viraje se iniciaba a los 30 s. No obstante, para cantidades de metanol superiores al 20%, el viraje se iniciaba transcurridos 1 min 20 s después de mezclar y agitar el aceite y los reactivos.

Al añadir una cantidad de metanol inferior al 5%, se formaba una fase única, espumosa. Si la cantidad aún no superaba el 10%, aunque había separación de fases, la inferior aparecía gelatinosa, y la superior turbia, indicando que la cantidad de metanol no era suficiente para que reaccionasen todos los triglicéridos. La presencia de estos, sin reaccionar, imprimía el color peculiar de ambas fases.

5.2.3. Temperatura de reacción

Para el estudio de este parámetro, se emplearon las cantidades óptimas de catalizador y metanol, previamente definidas en función de la materia prima. El tiempo de reacción fue de una hora.

5.2.3.1. Aceites usados

Los resultados que muestran el rendimiento de la reacción en función de la temperatura a la que se desarrolló la transesterificación se muestran en la Figura 36.

Al transesterificar a 0 °C, la agitación magnética resultaba casi imposible de ejecutar. Sin embargo, se produjo separación de fases y se obtuvo un éster casi tan cristalino como el deseable. El rendimiento máximo se consiguió en un rango comprendido entre 10 y 50 °C. Estos resultados muestran que, para disminuir el coste, la reacción se puede realizar a temperatura ambiente, como también observaron Nye y Southwell (1984) y Aracil (1998b). No obstante, esto contradice los resultados de otros autores, que encontraron que el rendimiento aumentaba linealmente con la temperatura (Karaosmanoglu et al., 1996a; Canakci y Van Gerpen, 1999).

A partir de los 60 °C, en cambio, temperatura que coincide con el punto de ebullición del metanol, el rendimiento empezó a decaer. Esto podría imputarse a pérdidas por evaporación del alcohol, impidiendo la total consecución de la reacción. No obstante, esta posibilidad quedó descartada ya que se usó reflujo, con lo cual el metanol que se evaporaba se condensaba y se volvía a introducir de nuevo en el reactor. La explicación podría apuntar, como indicaron Coteron et al. (1997) y Vicente et al. (1997), a que la interacción de la temperatura y la concentración de catalizador es negativa, a pesar de que ambos por separado son positivos. O bien, que al ser la temperatura elevada, de 60 °C, se acelera la saponificación por el catalizador alcalino, impidiendo una mayor producción de ésteres, según apuntó Trent (1945).

En cuanto a la velocidad de reacción, se observó que al aumentar la temperatura (desde 0 °C hasta 60 °C), la conversión se producía antes, de modo que cuando la temperatura era más baja, tardaba varios minutos, mientras que a medida que aumentaba, bastaba con unos segundos, como observaron Karaosmanoglu et al. (1996a). En definitiva, la temperatura de transesterificación no debe superar los 60 °C, sin olvidar que las temperaturas reducidas requieren acrecentar el tiempo de contacto.

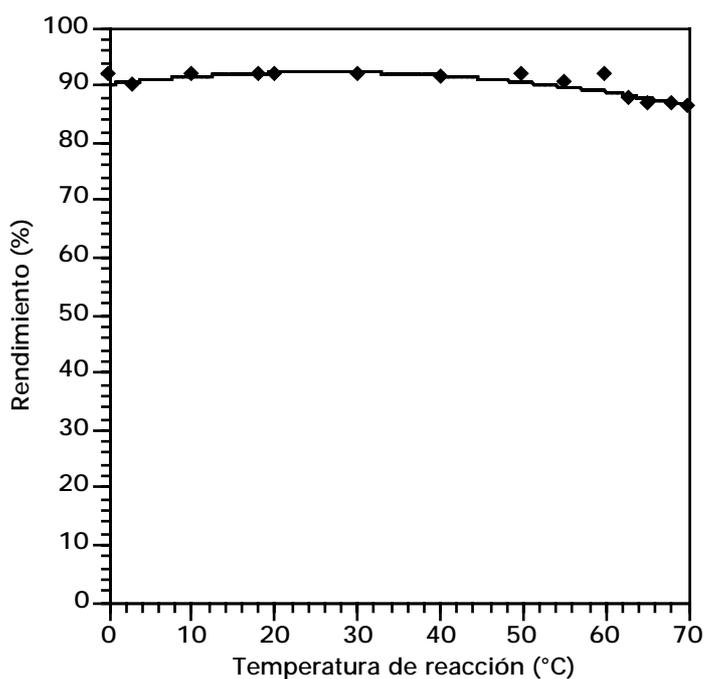


Figura 36. Relación entre el rendimiento y la temperatura de reacción utilizada (°C) en la transesterificación de los aceites usados

5.2.3.2. Aceites de *Brassica carinata*

El rendimiento de la reacción en función de la temperatura a la que se llevó a cabo se muestra en la Figura 37.

En este caso, el rendimiento óptimo lo proporcionó la temperatura ambiente, con disminuciones del mismo si se aumentaba o disminuía ésta, especialmente cuando la temperatura superaba los 50 °C.

Las observaciones respecto a la velocidad de reacción son las mismas que en el caso de los aceites usados, apartado 5.2.3.1.

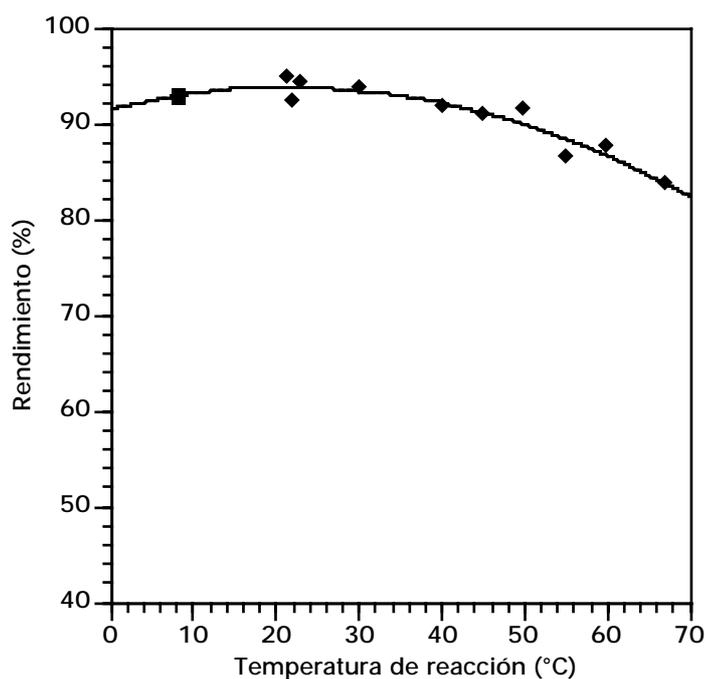


Figura 37. Relación entre el rendimiento y la temperatura de reacción utilizada (°C) en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico

5.2.4. Tiempo de reacción

Para la optimización de este parámetro, se agitó la mezcla de reactivos y muestra con el fin de conseguir que hubiese un contacto íntimo entre ellos. En este sentido, se realizaron unos estudios preliminares, observándose que de no agitar, el tiempo necesario para que se produjese la reacción se incrementaba notablemente. Al emplear aceites usados, la conversión se conseguía transcurridos entre 30 y 45 segundos tras comenzar a agitar. De hecho, si la agitación era inferior a 25 segundos, la fase de ésteres aparecía opaca, debido a la elevada cantidad de triglicéridos sin reaccionar. Si no había agitación, aunque se formaban dos fases, la de abajo era marrón cristalina y poco densa, mientras que la de arriba era bastante turbia. Esto indicaba que la conversión no había sido óptima, quedando muchísimos triglicéridos sin reaccionar. Al emplear aceite de colza etíope, si la agitación se ejecutaba sólo durante el primer minuto, se observaba que la conversión no se producía con rapidez, precisando prolongar la reacción durante una hora. Si se agitaba durante 2 minutos, transcurridos 5 minutos se obtenía la máxima conversión.

Puesto que la agitación aumenta el contacto entre el aceite y los reactivos, se corrobora que si la agitación es pobre, la conversión de los triglicéridos en ésteres es reducida (Muniyappa et al., 1996; NBB, 1998b). Por ello, multitud de investigadores resaltan la necesidad de un contacto íntimo entre los triglicéridos, el alcohol y el catalizador, si se desea obtener la máxima conversión (Nye et al., 1983; Mittelbach y Tritthart, 1988; De Filippis et al., 1995; Research, 1996).

5.2.4.1. Aceites usados

En la Figura 38, se muestra el rendimiento de la reacción en función de la duración de la reacción.

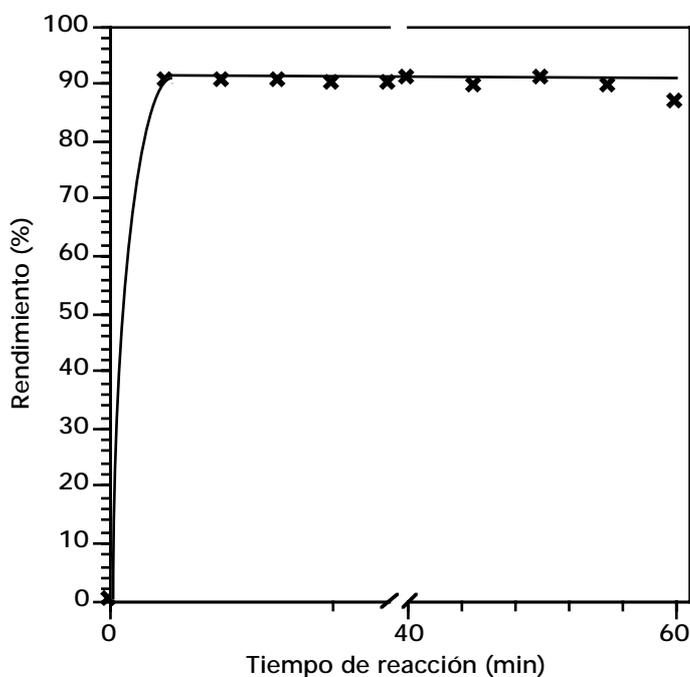


Figura 38. Relación entre el rendimiento y la duración de la reacción (min) en la transesterificación de los aceites usados. El corte del eje de abscisas corresponde a los primeros 5 minutos

Se apreció que, a partir del primer minuto de reacción, el rendimiento obtenido fue el máximo. A partir de este punto, la curva de rendimiento se hacía asintótica con el eje de abscisas. Otros autores, en cambio, obtuvieron la máxima conversión entre 5 y 18 minutos (Isigigür et al., 1994; Boocock et al., 1996; Muniyappa et al., 1996).

Estos resultados contradicen los encontrados por Du Plessis et al. (1983), que afirmaron que en el primer minuto de reacción no se producen ésteres, mientras que a los cuatro minutos asciende a un 87%. Por este motivo, algunos autores han preferido desarrollar la reacción entre 14 y 48 horas (Canakci y Van Gerpen, 1999; Shimada et al., 1999).

5.2.4.2. Aceites de *Brassica carinata*

El rendimiento, en función de la duración de la reacción, se representa en la Figura 39.

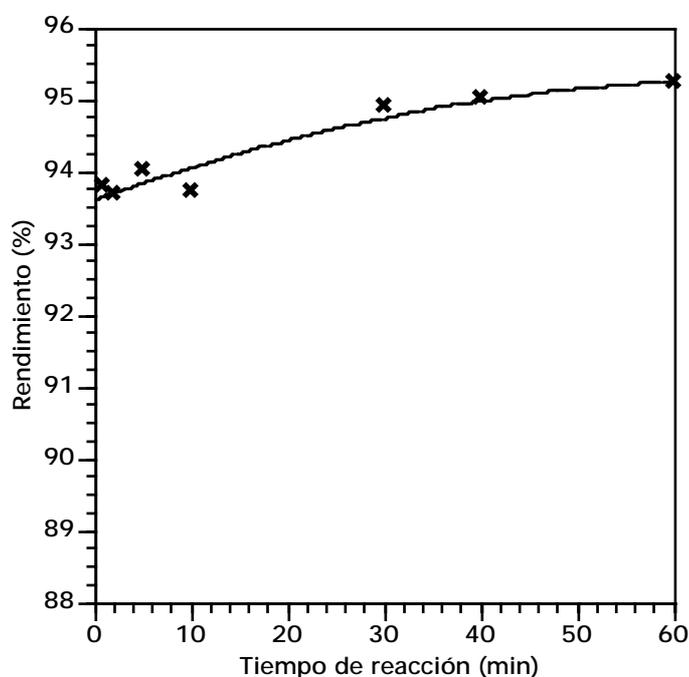


Figura 39. Relación entre el rendimiento y la duración de la reacción (min) en la transesterificación de los aceites de colza etíope, sin ácido erúxico

En este caso se observa que, conforme aumentó la duración de la reacción, también lo hizo el rendimiento, según la función representada en la Figura 39, aunque ya con una duración de 1 minuto se consiguió una buena separación entre el éster y la glicerina¹. Según se aprecia, el máximo rendimiento se obtuvo al efectuar la reacción durante 30 min, por lo que se seleccionó como tiempo de reacción óptimo.

5.2.5. Tiempo de decantación de las dos fases

Los resultados obtenidos no difieren del tipo de aceite empleado. Se observó que si la temperatura ambiente era elevada (condiciones veraniegas, de 38 °C dentro del laboratorio), la separación de fases ocurría transcurridas entre 1 y 3 horas de reposo. Esto coincide con las observaciones de Holbrook (1995). Sin embargo, al disminuir la temperatura ambiente entre 10 y 15 °C, la separación de fases precisaba de 2 a 3 días de reposo. Una forma de acelerarlo consistió en efectuar el reposo de los productos de la reacción al baño María, a una temperatura de 40 °C, con lo cual la separación se efectuaba

¹ Antes de concluir el primer minuto de la reacción no se consiguió separación de fases, motivo por el cual no se ha representado.

en un tiempo comprendido entre 1 y 3 horas. De hecho, Peterson (1994) constató que el proceso de decantación podía durar de 2 a 20 horas. Esta observación podría ser debida a condiciones ambientales dispares, según se ha deducido en el presente trabajo.

De hecho, se observó que, en determinadas muestras de éster, en principio turbias, tras prolongar el reposo incluso a varios días, aparecía una fina fase inferior de glicerina, mientras que el éster se volvía totalmente cristalino. Esto indica cierto conflicto causado por la solubilidad de la glicerina cuando la temperatura exterior es baja. Este problema se resuelve aumentando la temperatura a la que acontece el reposo, o bien incrementando el la decantación durante varios días. Por ello, para los estudios posteriores, se seleccionó un periodo de decantación de 1h 30 min, a una temperatura de 38 – 40 °C.

5.2.6. Purificación de los ésteres metílicos

Este proceso se efectuó lavando con agua destilada y, posteriormente, secando con sulfato sódico anhidro (para retirar los restos de agua presentes en la fase de ésteres), el cual se eliminó mediante filtrado.

Se hicieron varias pruebas de lavado de los ésteres metílicos. En cada caso se usó una cantidad de agua de partida, se agitó suavemente durante 4 minutos y se dejó reposar. Una vez se hubo separado la fase de ésteres metílicos (superior) de la acuosa (inferior), se midió el pH de ésta última. Si no era neutro (valor que presenta el agua destilada), se procedía a efectuar un segundo lavado, siguiendo el mismo procedimiento, y así sucesivamente, hasta que la fase acuosa presentase un pH neutro, indicando que sólo había agua en ella y que el resto de las impurezas (catalizador, exceso de alcohol, restos de glicerina, etc.) habían sido eliminados en el lavado precedente.

5.2.6.1. Aceites usados

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 40. En abscisas aparecen diversos sumandos. El primer componente de cada suma representa el volumen de agua destilada usada en el primer lavado, y el segundo, el agua destilada consumida durante el segundo lavado, necesaria para que el pH de la fase inferior acuosa fuese neutro. Se muestran los pH obtenidos tras cada lavado.

Al añadir un primer volumen de agua destilada de 2 ml (2'27% del peso de la masa de éster), 4 ml (4'55%) o 5 ml (5'88%), tras agitar y dejar decantar, el éster se presentaba turbio, aunque tras el segundo lavado quedaba de nuevo cristalino. En cambio, si se añadía durante el primer lavado 7 ml (7'96%), 10 ml (11'36%) o 15 ml (17'01%), el éster nunca resultaba turbio. Al añadir 15 ml, la presencia excesiva de agua en el éster hacía que éste presentase un color mucho más claro que el de partida, e incluso aparecía una interfase jabonosa. Por

ello no es recomendable usar excesiva cantidad de agua durante el lavado de los ésteres.

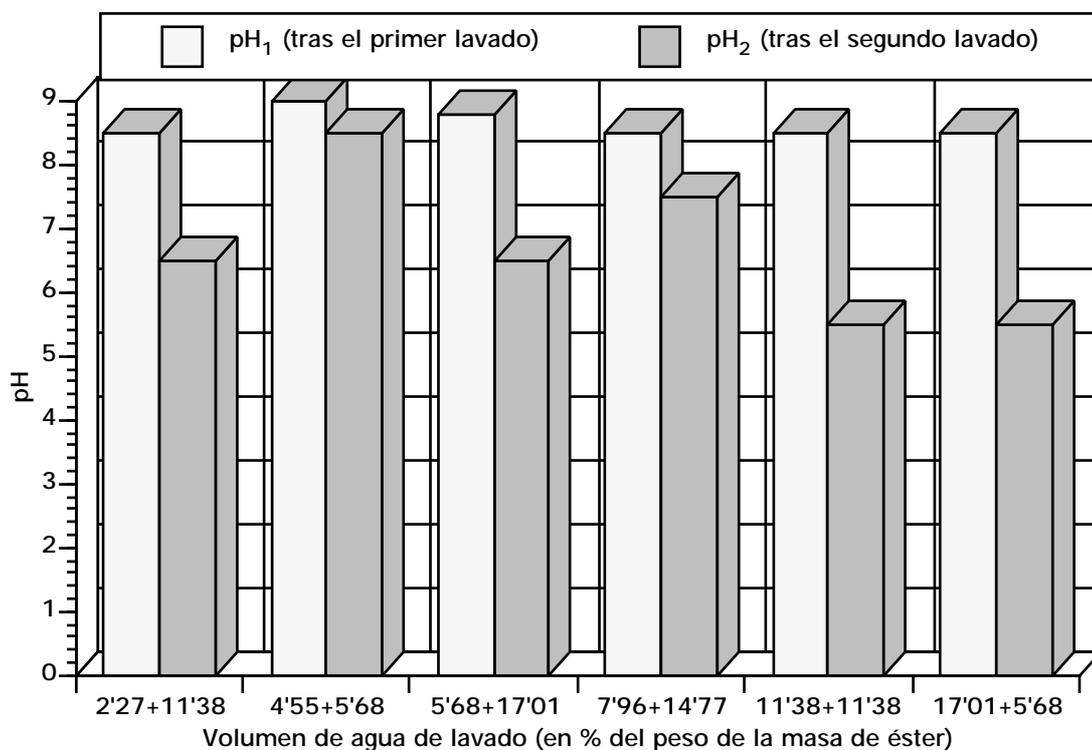


Figura 40. Relación entre el pH de la fase acuosa y el volumen de lavado (en % del peso de la masa de éster) de agua destilada, empleada en la purificación de los ésteres metílicos procedentes de los aceites usados. En abscisas, el primer componente de cada sumando representa el volumen de agua destilada usada en el primer lavado, y el segundo, el agua destilada del segundo lavado, necesaria para que el pH de la fase inferior acuosa fuese neutro

Se observó que, tras un primer lavado con 11'38% de agua destilada, el segundo lavado resultaba innecesario, ya que la fase acuosa tras este último presentaba un pH próximo al del agua destilada. Esto indica que no se había arrastrado ninguna impureza durante el segundo lavado, ya que todas fueron eliminadas tras el primer lavado. Por este motivo, se recomienda efectuar un único lavado empleando 11'38% (del peso del éster) de agua destilada. Si bien el porcentaje coincide con el encontrado por Fuls et al. (1984), no obstante este autor recomendó efectuar 4 lavados, al igual que Du Plessis et al. (1983) y Canakci y Van Gerpen (1999). Incluso Harrington y D'Arcy-Evans (1985) recomendaron 4 lavados, de 150 ml cada uno, al transesterificar 20'6 g de semillas oleaginosas. Peterson (1994) recomendó hacer dos lavados, cada uno con el 28% (del volumen del éster) de agua destilada. En la presente Tesis Doctoral, se considera innecesario efectuar más de un lavado, ya que encarecería el proceso. De este modo, tras lavar, las pérdidas de éster (entre 3 y 4%) nunca superaron el 6%, coincidiendo con Du Plessis et al. (1983).

Karaosmanoglu et al. (1996b) y Purcell et al. (1996), entre otros autores, recomiendan lavar con agua destilada caliente, a 50 y 90 °C, respectivamente. En el presente estudio se usó agua a temperatura ambiente (20 – 25 °C), a fin de que el proceso no se encareciese más.

Muchos autores recomiendan efectuar el lavado de los ésteres (Du Plessis et al., 1983; Karaosmanoglu et al., 1996b; Research, 1996; Hamilton, 1998), aunque otros no lo consideran necesario (Vermeersch, 1988; Bam et al., 1995; Research, 1996). A la vista de los resultados obtenidos se aprecia que es necesario purificar los ésteres, ya que tras el primer lavado se arrastraron impurezas como jabones, restos de alcohol, trazas de catalizador (que podrían causar problemas de corrosión en el motor si no se eliminan del biocombustible) o restos de glicerina (que pueden causar problemas durante el almacenamiento o en el sistema de alimentación del motor, debido a la separación del glicerol, y pueden conducir a ensuciar inyectores o a la formación de mayores emisiones de aldehídos, así como a la corrosión del sistema de inyección), según Mittelbach et al. (1996).

5.2.6.2. Aceites de Brassica carinata

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 41. En abscisas aparecen diversos sumandos. El primer componente de cada suma representa el volumen de agua destilada usada en el primer lavado, y el segundo, el agua del segundo lavado, necesaria para que el pH de la fase inferior acuosa fuese neutro. Se muestran los pH obtenidos tras cada lavado.

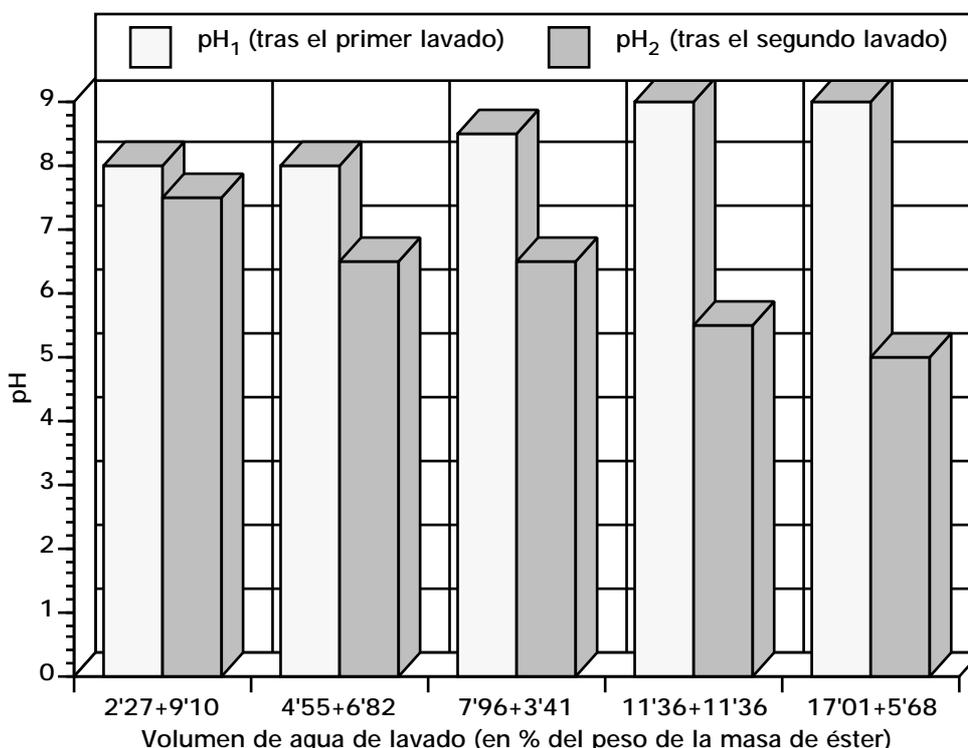


Figura 41. Relación entre el pH de la fase acuosa y el volumen de lavado (en % del peso de la masa de éster) de agua destilada, empleada en la purificación de los ésteres metílicos procedentes de los aceites de colza etíope, sin ácido erúico. En abscisas, el primer componente de cada sumando representa el volumen de agua destilada usada en el primer lavado, y el segundo, el agua destilada del segundo lavado, necesaria para que el pH de la fase inferior acuosa fuese neutro

Se observó que tras efectuar el primer lavado con 2 ml (2'27% del peso del éster), 4 ml (4'55%) ó 15 ml (17'01%) de agua destilada, el éster quedaba turbio, aunque tras el segundo lavado volvía a recobrar su aspecto cristalino.

Si el primer lavado se hubiese efectuado con 11'36% de agua destilada, o bien con 17'01%, éste hubiese arrastrado todas las impurezas, ya que el pH de la fase acuosa, tras el segundo lavado, resulta muy próximo al del agua destilada. Por tanto, se recomienda lavar una sola vez con 11'36% de agua destilada, en lugar de emplear 17'01%, puesto que el proceso tendrá mayor viabilidad económica cuanto menor volumen de agua se aplique. Tras el lavado, las pérdidas de éster estuvieron comprendidas entre el 2 y 3%, coincidiendo con Du Plessis et al. (1983).

5.2.7. Comentarios finales sobre el desarrollo de las reacciones de transesterificación

Al mezclar el aceite usado con la disolución de reactivos e iniciarse la reacción, la mezcla se oscurecía transcurridos entre 10 y 20 s, de modo que a los 30 – 45 s cambiaba por completo su color marrón y se mostraba casi negro. Este viraje de color indicaba que la conversión ya se había producido en un porcentaje muy amplio de los triglicéridos, de modo que la glicerina, de color negruzco, conforme iba apareciendo tintaba la mezcla con su presencia. Una vez finalizada la reacción, tras dejar decantar, los productos se separaban perfectamente en dos fases. La superior, conteniendo los ésteres metílicos, era de color marrón-amarillento, cristalino y transparente. La inferior, constituida principalmente por glicerina y otras impurezas (restos de catalizador, entre otros), exhibía un color negruzco.

En cambio, al mezclar el aceite de colza etíope, sin ácido erúico, con la disolución de alcohol y catalizador solían precisarse entre 50 y 60 s para que se iniciase el viraje de color de la mezcla, y más de 1 min para virar totalmente. Por tanto, la conversión es más lenta que en el caso de los aceites usados.

Para definir visualmente la calidad de los ésteres (mayor conversión, menor presencia de triglicéridos sin reaccionar) se atendió a la turbidez de los ésteres metílicos obtenidos. El óptimo era cristalino, transparente y poco viscoso. En el caso de emplear aceites usados, el color era marrón-amarillento, como ya se ha comentado, mientras que si se usaba colza etíope, era más claro y rojizo. Si la conversión no había sido la óptima, si tenía triglicéridos sin reaccionar o exceso de alcohol, esto le confería cierto grado de turbidez o color opaco.

En cuanto a la fase de glicerina, si se empleaban aceites usados, era prácticamente negra y muy densa (similar al caramelo líquido). Por otro lado, la glicerina formada al utilizar aceite de colza etíope en la reacción tenía un color más claro que la anterior, con cierto tono rojizo y menos densa. Para ilustrar estos comentarios se adjuntan las Figuras 42, 43, 44 y 45, en las que se muestran los aceites empleados, así como los resultados tras

transesterificarlos.

En determinados casos se obtuvo éster turbio. Para comprobar si se debía a la presencia de triglicéridos sin reaccionar o a exceso de reactivos, se efectuaron diversas pruebas. Primero se adicionó agua. De este modo, se pretendía comprobar si el color se debía a un exceso de metanol. Así, al añadir agua se formaría una capa inferior acuosa que arrastraría el alcohol sobrante. Otra de las pruebas fue calentar durante 30 min a una temperatura superior a la de ebullición del metanol (64.7 °C), para que se evaporase el mismo. Asimismo, como el color turbio podía ser causado por la presencia de gotitas de glicerina que, por algún motivo, no se hubiesen separado convenientemente del éster, se centrifugó para provocar una separación de fases por diferencia de densidad. En otros casos se optó por añadir más cantidad de reactivos (por si se debía a una presencia pobre de los mismos).

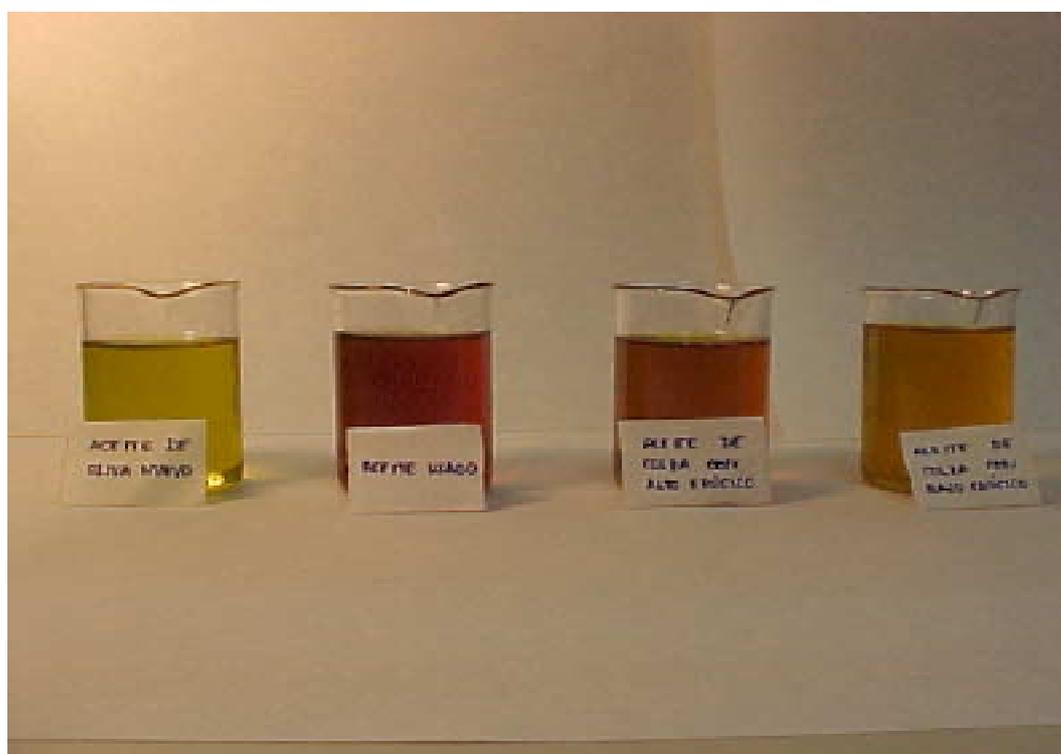


Figura 42. Muestras de aceite utilizadas. De izquierda a derecha, aceite de oliva nuevo, aceite usado, aceite de colza etíope con alto contenido de ácido erúcido y sin éste



Figura 43. Comparación del aceite desechado en las cocinas con el aceite de oliva sin usar



Figura 44. Comparación del aceite de colza con alto y bajo contenido en ácido erúrico (cero erúrico)



Figura 45. Productos de la reacción de transesterificación de los aceites usados y de los de colza etíope sin ácido erúico (de izquierda a derecha)

Los máximos rendimientos obtenidos para ambos tipos de aceite, utilizando los valores óptimos de cada uno de los parámetros involucrados en el proceso de transesterificación y purificación, estuvieron comprendidos entre 92 y 94% (con pérdidas entre 3 y 4% tras los lavados) para los aceites usados y entre 94 y 96% (con pérdidas entre 2 y 3% tras la purificación) para los aceites de colza sin ácido erúxico. Como resumen, se adjunta la Tabla 29 en la que se muestran los valores óptimos de los parámetros involucrados en la transesterificación de los aceites ensayados.

Tabla 29. Parámetros óptimos para la elaboración de biocombustibles procedentes de aceites de desecho y de colza etíope sin ácido erúxico mediante transesterificación

Parámetros	Aceites sometidos a la reacción de transesterificación	
	Aceite usado	Aceite de colza etíope sin ácido erúxico
<i>KOH (% del peso de aceite)</i>	1'26	1'48
<i>Metanol (% del peso del aceite)</i>	12	16
<i>Temperatura de reacción (°C)</i>	10 - 50	20 - 45
<i>Tiempo de reacción (min)</i>	1	30
<i>Tiempo de decantación (min) a 38 - 40 °C</i>	90	90
<i>Volumen de agua de lavado (% del peso de aceite) a 25°C</i>	11'38	11'36

5.3. PROPIEDADES DE LOS ÉSTERES METÍLICOS OBTENIDOS

En este apartado de la Memoria se ha realizado un estudio de las propiedades que presentan los ésteres metílicos obtenidos que van a ser utilizados como biocombustibles. Con los resultados obtenidos se ha confeccionado la Tabla 30, en la cual se comparan estos con los límites que exige la actual propuesta de Normativa Europea (CEN, 2000), así como con las especificaciones que deben cumplir los gasóleos (CEN, 1993; BOE, 1999).

Tabla 30. Comparación de las propiedades de los biocombustibles procedentes de aceite usado y de colza etíope, sin ácido erúrico, con la propuesta de normativa prEN xxx 2000 para 100% FAME (CEN, 2000) y con la Normativa Europea para gasóleos, EN-590 y modificaciones posteriores (CEN, 1993; BOE, 1999)

Propiedad	Unidad	FAME prEN xxx (CEN, 2000)	Gasoil EN-590 (CEN, 1993; BOE, 1999)	Biocombustible de aceite usado (1)	Biocombustible de aceite colza etíope (sin ácido erúrico)
Índice de acidez	mgKOH/g	<0'5	–	0'1	0'1
Densidad a 15 °C	kg/m ³	860–900	820–860	882'3–887'4	888'8
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3'5–5'0 (2)	2–4'5	5'29–6'46	4'83
Contenido en agua	mg/kg	<500	<200	<50	<50
Destilación					
Recogido a los 250 °C	% vol.	–	<65	0	0
Recogido a los 350 °C	% vol.		>85	85'84–0	83'60
Temperatura (95% vol.)	°C	–	360	348'2–354'2	357'2
Residuo carbonoso (en 10% del residuo de la destilación)	% (m/m)	<0'3	<0'3	–	–
Contenido éster	% (m/m)	96'5	–	–	–
Poder calorífico superior	MJ/kg	–	–	39'67	39'55
Número de cetano		>51'0 (3)	>46	58'7 (3)	56'9 (3)
Punto de obturación del filtro en frío	°C	–	0 (verano) –10 (invierno)	–9 y –8	–9
Punto de niebla	°C	–	–	–1 y –2	–9
Punto de vertido	°C	–	–	–6	–6
Residuo carbonoso Conradson	% (p/p)	–	0'15	1'38	1'73
Corrosión al cobre (3 h a 50 °C)	° de corrosión	–	1	1a	1a
Punto de inflamación	°C	>101	>55	169	163
Agua y sedimentos	% vol.	–	–	<0'005	<0'005
Índice de yodo	–	120–125 (4)	–	79	138
Contaminación total	mg/kg	<24	<24	–	–
Contenido en S	mg/kg	<10	0'2–0'3 (5)	–	–
Estabilidad a la oxidación	h	>6	<25 (5)	5'3–15'5	–
Contenido en cenizas	% (m/m)	<0'02	<0'01	–	–

1. Los dos valores suministrados para los ésteres metílicos de aceite usado corresponden a las muestras de 1999 y 1998, respectivamente.
2. Si el punto de obturación del filtro en frío es ≤ -20 °C, la viscosidad no debe superar 18 mm²/s.
3. Se ha calculado el índice Diesel en lugar del número de cetano.
4. La propuesta de Normativa Europea aún no se ha pronunciado al respecto.
5. La norma EN 590 utiliza % como unidad de contenido en azufre y g/m³ para estabilidad a la oxidación.

A continuación se comentan los aspectos más relevantes respecto a las propiedades que caracterizan a los ésteres metílicos desarrollados.

5.3.1. Composición de ácidos grasos libres

Su determinación, mediante cromatografía de gases (Figuras 46 y 47), sirvió para comprobar que la conversión se había efectuado al completo. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 31. A la vista de estos, se observa que el contenido de ácidos grasos no varió antes ni después de la conversión de cada aceite en su éster metílico correspondiente, indicando que se habían transesterificado los triglicéridos de los aceites de partida, mediante la reacción propuesta por el método descrito en el apartado 4.2.5.

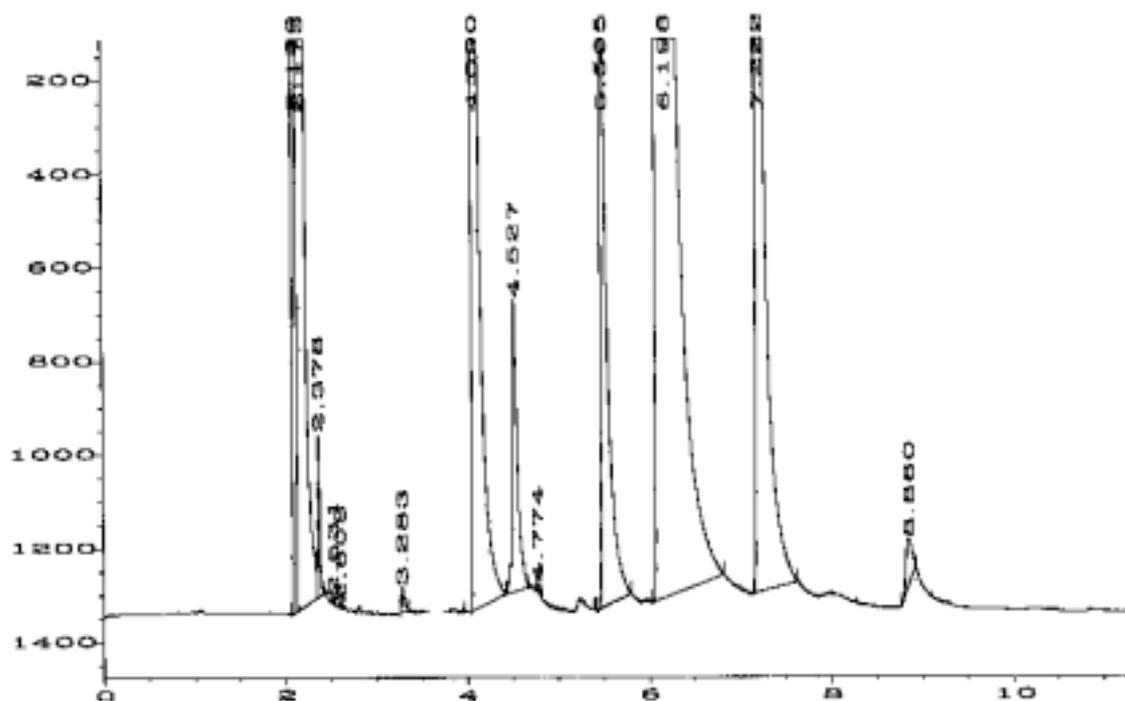


Figura 46. Cromatograma del biocombustible de aceite usado

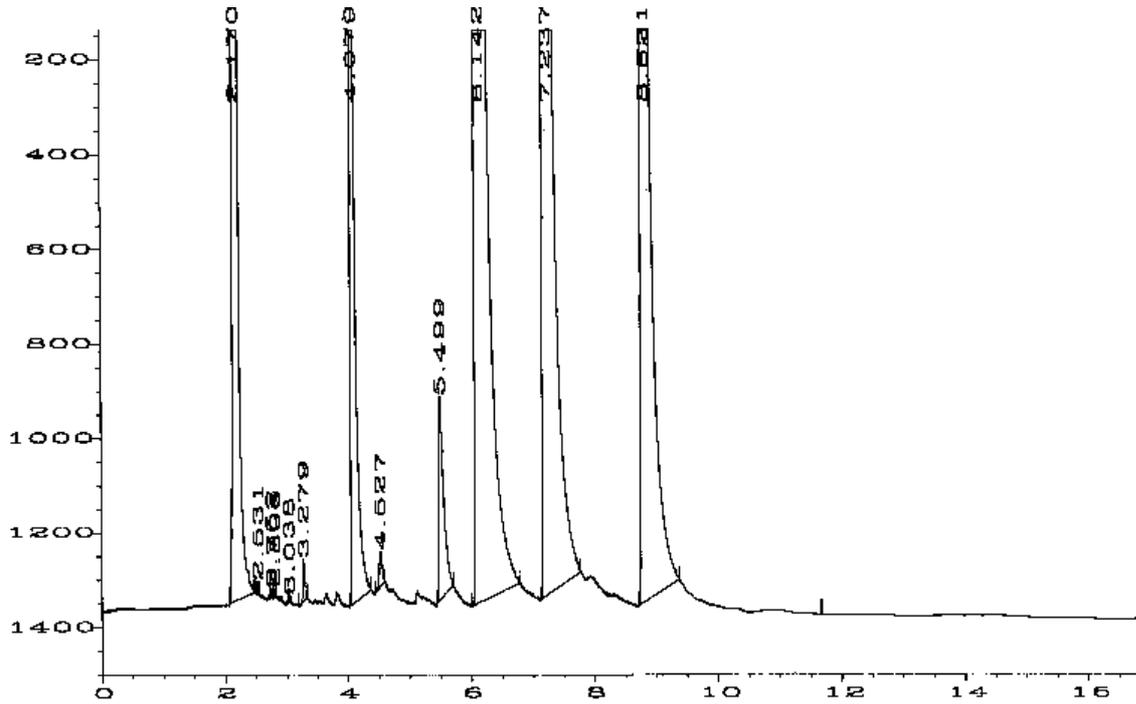


Figura 47. Cromatograma del biocombustible de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúxico

Tabla 31. Composición en ácidos grasos de los biocombustibles

	Tipo de biocombustible			
	Procedente de aceite usado		Procedente de aceite de colza sin ácido erúxico	
Ácidos grasos	Área	%	Área	%
Palmítico C16:0 <i>t</i> ≈4'118 min	38.287	11'46	16.969	4'97
Palmitoléico C16:1 <i>t</i> ≈4'545 min	2.241	0'67	249	0'073
Esteárico C18:0 <i>t</i> ≈5'53 min	6.953	2'08	2.338	0'69
Oléico C18:1 <i>t</i> ≈6'167 min	263.201	78'79	148.250	43'44
Linoléico C18:2 <i>t</i> ≈7'275 min	22.923	6'89	119.858	35'12
Linolénico C18:3 <i>t</i> ≈8'8 min	433	0'13	53.580	15'70
Erúxico C20:1 <i>t</i> ≈13'86 min	0	0	0	0

¹ La composición de ácidos grasos no varió entre los aceites recolectados en 1998 y 1999

5.3.2. Acidez libre

Los valores del índice de acidez de los ésteres metílicos se recogen en la Tabla 30. Este parámetro es un indicador de la calidad de la reacción de transesterificación, ya que cuanto menor sea la acidez del biocombustible, más eficaz habrá sido la reacción de transesterificación, y posterior eliminación del catalizador. De su valor depende en gran medida el comportamiento del combustible dentro del motor. Según Romano (1982), en el circuito de alimentación los ácidos grasos reaccionan con metales como Sn, Pb, Co y Mn, a elevada temperatura, y tras 200 – 250 horas de funcionamiento, el lubricante pierde sus cualidades. Si su valor es elevado, puede ocasionar ataque químico a los elementos metálicos del circuito, corrosión de aceros, oxidación, decapado, ataque a inyectores, etc., disminuyendo su estabilidad con el tiempo (Pryde, 1981; Gil Amores et al., 1997b). Según se aprecia en los resultados obtenidos, el índice de acidez de los ésteres metílicos ensayados se encuentra muy por debajo (0'1 mg KOH/g, que equivale a un grado de acidez de 0'05%) del límite máximo exigido por la propuesta europea de normativa de biogasoíleos (0'5 mg KOH/g). Los resultados obtenidos son muy favorables indicando que la transesterificación se ha efectuado con éxito, eliminado prácticamente la totalidad de los ácidos grasos libres. El índice de acidez de los biocombustibles analizados es inferior al obtenido por otros investigadores con ésteres metílicos de aceites de girasol, de colza europea, de soja o de aceite usado (Mittelbach et al., 1992; Karaosmanoglu et al., 1996b; Moreno et al., 1997; Sharp, 1998).

5.3.3. Densidad

Los valores de la densidad de los ésteres metílicos, en función de la temperatura, se muestran en la Figura 48. En ella se aprecia que la densidad respecto a la temperatura de los ésteres metílicos de ambos aceites responde a sendas funciones matemáticas, muy próximas entre sí y de igual pendiente. No obstante, ambas funciones muestran distinta ordenada en el origen, es decir, un pequeño desfase, siendo menores los valores de densidad correspondientes a los ésteres metílicos de aceite de colza.

El método de obtención de los ésteres metílicos ha sido el mismo para ambos aceites, lo cual corrobora la afirmación de Mittelbach (1996a), según el cual, la densidad depende del tipo de aceite, no de la pureza ni del método empleado.

La importancia de esta propiedad radica en su influencia sobre el poder calorífico y el consumo específico de combustible (Gil Amores, 1997). Los valores obtenidos son inferiores a los de los aceites de partida (ver Tabla 26), y están dentro del rango de valores encontrados por otros autores para los ésteres metílicos de otros aceites (Fuentes, 1985; Camps, 1993; Navarro, 1997). Si bien la densidad del aceite de colza, según se aprecia en la citada Tabla, era superior a la del aceite usado, al transesterificarlos ocurre lo contrario, según se observa en la Figura 48.

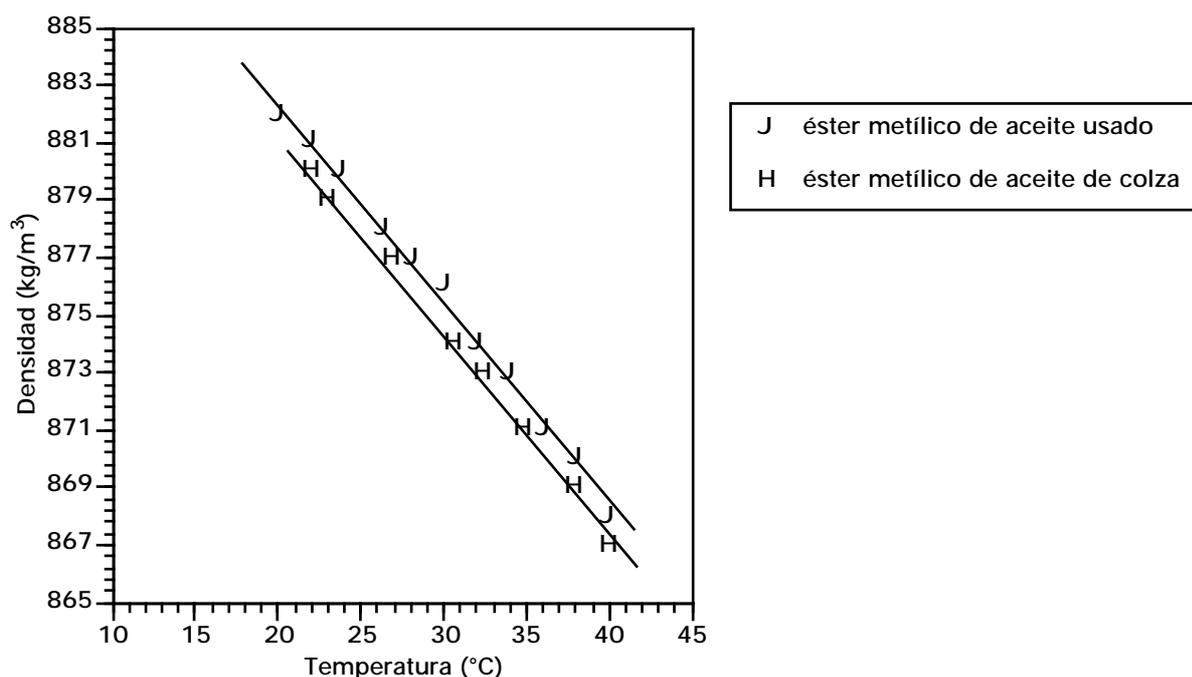


Figura 48. Densidad (kg/m³) de los ésteres metílicos del aceite usado y de colza etíope, sin ácido erúxico, en función de la temperatura, en °C

A la vista de las Tablas 26 y 30, se observa que los valores de este parámetro no sólo han disminuido notablemente con respecto a los aceites sin transesterificar, sino que además están dentro del rango contemplado para la densidad por la propuesta de Normativa Europea para biogasóleos.

5.3.4. Viscosidad cinemática

Si el valor de este parámetro hubiese sido elevado, se dificultaría la circulación del combustible a lo largo de los conductos del sistema de alimentación. De hecho, la pulverización empeoraría al acceder a los orificios de la tobera, antesala de la cámara de combustión. En ese caso, el combustible se condensaría en las paredes, provocando una combustión incompleta, con el consiguiente aumento de emisiones de humos en el escape. Por otra parte, una viscosidad demasiado baja acelera el desgaste de la bomba de inyección y aumenta las pérdidas por fugas, de ahí la importancia de cumplir la normativa (Gil Amores, 1997).

Según la Tabla 30, a 40 °C, las viscosidades fueron de 5'29 mm²/s (biocombustibles procedentes de aceites recolectados durante 1999) y de 6'46 mm²/s (biocombustibles procedentes de aceites recogidos durante 1998). El éster metílico de aceite de colza etíope, sin ácido erúxico, presentó un valor de 4'83 mm²/s. A la vista de la Tabla 30, se aprecia que los ésteres procedentes de aceite usado superan ligeramente el límite máximo exigido por la propuesta de Normativa Europea sobre biogasóleos, aunque están muy

próximos a éste. Esta situación se agrava si se incrementa el periodo de almacenamiento. No obstante, la viscosidad del éster metílico de aceite de colza etíope está incluida dentro del rango exigido por la citada propuesta de normativa.

Por otro lado, los resultados obtenidos a 20 °C para los biocombustibles de aceite usado y de colza etíope (sin ácido erúxico) oscilaron entre 9'36 y 12'64 mm²/s, para los primeros, y entre 6'5 y 6'7 mm²/s, para los segundos. Según investigaciones realizadas por otros autores, el éster metílico de girasol presenta un valor de 7'6 mm²/s, mientras que el de colza europea muestra un valor de 12'3 mm²/s (Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Navarro, 1997). De este modo, los valores aportados por los biocombustibles de aceite usado se pueden considerar aceptablemente próximos a los proporcionados por otros ésteres metílicos de aceites sin usar. En cambio, los valores de los ésteres metílicos de aceite de colza etíope, sin ácido erúxico, fueron sensiblemente mejores, inferiores a los proporcionados por los ésteres de los aceites de colza europea o girasol.

Se calculó, además, la viscosidad a 40 °C de los biocombustibles turbios (con triglicéridos sin reaccionar), observándose que en estos casos la viscosidad oscilaba entre 11 y 14 mm²/s, ascendiendo incluso a valores de 35 mm²/s (en muestras procedentes de aceite usado) cuando los ésteres eran excesivamente turbios. Esto es una prueba ineludible de la presencia de aceite sin reaccionar.

5.3.5. Contenido de agua

Se eliminó después de cada lavado efectuado durante el proceso de purificación de los ésteres metílicos, como se comentó en el apartado 4.5, mediante la adición de sulfato sódico anhidro, el cual absorbió el agua remanente en la fase de los ésteres. Por tanto, el biocombustible obtenido se encontraba prácticamente libre de agua. La importancia de este parámetro es notoria ya que la principal causa de deterioro durante el almacenamiento se debe a la actividad de enzimas lipasas en presencia de humedad, con riesgo de corrosión del motor, así como de polimerización del combustible, reduciendo su capacidad de almacenamiento y aumentando las emisiones de óxidos de nitrógeno (Özgül y Türkay, 1993; Bradin, 1996; Mittelbach, 1996a; Anggraini, 1999). Este problema ha sido muy estudiado, principalmente en lo que respecta al gasoil, ya que en los depósitos se forma agua, donde crecen los microbios (Ryu et al., 1996). En este sentido, según se observa en la Tabla 30, los biocombustibles elaborados presentaron un contenido en agua inferior al exigido por la normativa de gasóleos y de biogasóleos, e incluso inferior a los aceites de partida (Tabla 28), a causa de la adición de sulfato sódico anhidro.

Por otro lado, un valor elevado dificultaría la ignición y reduciría el poder calorífico, ya que el agua al evaporarse roba entre 3 y 4% de la energía liberada en la combustión (Casanova y Valdés, 1994). Sin embargo, aparecen detractores de la inclusión de este parámetro en la normativa de biogasóleos. Según ciertas investigaciones, el éster metílico de colza es más higroscópico que el gasoil, y durante el almacenamiento cabe esperar que

absorba hasta 1.000 ppm de agua, por lo cual, resulta absurdo limitar su contenido (Mittelbach, 1996a; Torres et al., 1998).

La propuesta de normativa de biodiesel no contempla el deterioro durante el almacenamiento, ya que aunque la contaminación microbiológica está influenciada por el contenido de agua, y la naturaleza del biodiesel es higroscópica, en la práctica no existe tal contaminación (CEN, 2000).

5.3.6. Volatilidad

El intervalo de destilación condiciona la facilidad de vaporización del carburante a la salida del inyector. Los resultados, obtenidos manualmente, de los ésteres metílicos de aceite usado y de colza etíope (sin ácido erúxico) se muestran en la Figura 49. El valor inicial de las curvas de destilación depende de la pureza de los ésteres metílicos. En este sentido, si ésta es menor (debido a la presencia de alcoholes residuales, sedimentos, agua, etc.), la temperatura inicial también lo será (Sims, 1985). En cualquier caso, no se desea que la temperatura de inicio de la destilación sea superior a la del gasoil, ya que podría dificultar el arranque (Sims, 1985; Gil Amores, 1997). En este sentido, el éster metílico de aceite de colza etíope comienza a volatilizarse a menor temperatura que el procedente de aceite usado, con lo cual sus características de evaporación se asemejan más a las del gasoil. De cualquier modo, no se constataron problemas durante el arranque al emplear biodiesel de aceite usado, lo cual indica que la temperatura a la que empiezan a volatilizarse los ésteres es aceptable.

Si se comparan los valores con las exigencias de la normativa EN 590 para el gasoil, se limita la volatilización de los gasóleos a un porcentaje inferior al 65% en volumen, al alcanzar 250 °C. En el caso de los ésteres, el porcentaje es 0 con lo cual cumplen dicha especificación. Por otro lado, a 350 °C, se exige que se haya volatilizado más del 85% del gasoil. Si se compara con los resultados suministrados por los ésteres, se observa que los procedentes de aceite usado (recogido en 1999) no cumplen la normativa, aunque se pueden considerar muy próximos (Figura 49). En cambio, el 85'84% y el 83'6%, tanto de los ésteres metílicos de aceite usado (recogido en 1998) como de colza etíope, respectivamente, se han volatilizado, considerándose, por tanto, dentro del límite exigido por la norma. Finalmente, se exige que a 370 °C la volatilización sufrida por el gasoil supere el 95%. Esta temperatura no se alcanzó con ninguno de los ésteres ensayados, ya que la temperatura final de destilación fue de 348'2 °C, 355'2 °C y 357'2 °C, en el caso de los ésteres metílicos de aceite usado (años 1999 y 1998) y de colza etíope, respectivamente. Esto indica que a esa temperatura ya estaría volatilizado el 100%. Se puede afirmar, por tanto, que las curvas proporcionadas son muy próximas a la del gasoil y que su volatilidad es similar. Por tanto, la mezcla con oxígeno no será incompleta, ni la combustión, que de otro modo conduciría a la formación de depósitos carbonosos y de humos negros en el escape (Pryde, 1981; Peterson, 1986; López Sastre et al., 1995; Sinha y Chandra Misra, 1997).

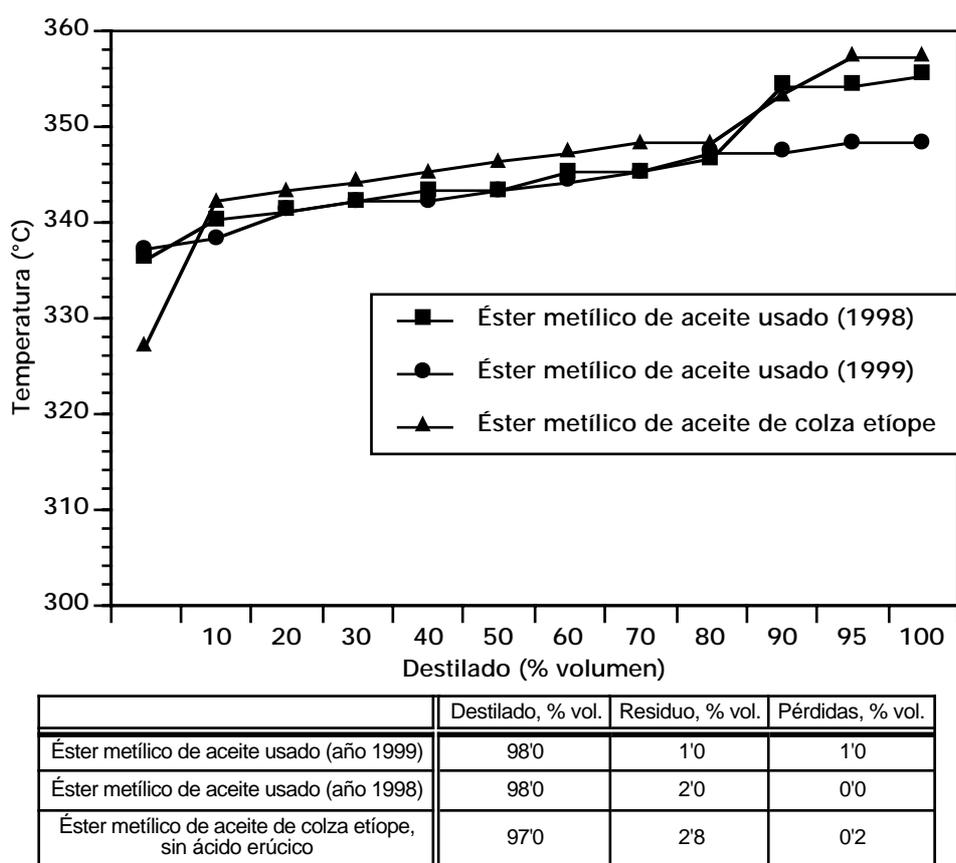


Figura 49. Curvas de destilación del gasoil y de los biocombustibles procedentes de aceite usado y de aceite de colza etíope, sin ácido erúxico

Por tanto, al transesterificar se evitan los problemas encontrados en los aceites vegetales, en los que la temperatura final es demasiado elevada, por lo que la mayor parte se descompone antes de alcanzar la temperatura de destilación. Según McDonnell et al. (1999), al acrecentarse el grado de insaturación, aumenta la volatilidad. En el presente estudio, sin embargo, el biocombustible de aceite de colza etíope es más insaturado que el de aceite usado, aunque la volatilidad que presenta el biocombustible procedente de aceite usado (año 1998) es superior a la del aceite de colza etíope, y la de éste, a su vez, supera a la del biodiesel de aceite usado (año 1999). A pesar de lo visto, como los gasóleos se inyectan en una atmósfera de aire altamente comprimida y caliente, no es importante la posición de la curva de vaporización (tampoco en el arranque en frío), sino la temperatura a la que termina la vaporización. Si el fin de la vaporización ocurre a una temperatura muy elevada, los componentes menos volátiles no se queman bien, ocurriendo dilución del aceite de engrase y formación de carbonilla en la cámara de combustión (Muñoz y Payri, 1983). En cualquier caso, este fenómeno no se detectó en las curvas de destilación de los biocombustibles desarrollados.

5.3.7. Poder calorífico superior e inferior

Los resultados obtenidos para el poder calorífico superior se muestran en la Tabla 30. Los valores del poder calorífico inferior que presentaron los biocombustibles procedentes de aceite usado y de aceite de *Brassica carinata* ascendieron a 36'79 MJ/kg y 37'25 MJ/kg, respectivamente. Un valor elevado del poder calorífico conlleva un descenso en el consumo de combustible, y viceversa. El poder calorífico inferior de los biocombustibles es menor que el que presentó el gasoil utilizado en los ensayos (38'97 MJ/kg), lo cual hace que el consumo específico del motor aumente (Pischinger et al., 1982b; Fuentes, 1985; Mittelbach y Tritthart, 1988; Camps, 1993; Casanova y Valdés, 1994; Gil Amores et al., 1995a). Este hecho puede deberse a la elevada insaturación de los ésteres metílicos de los aceites, que conlleva la presencia de pocos H en las moléculas (Goering et al., 1982; McDonnell et al., 1999). En cualquier caso, la normativa de gasóleos no exige un valor mínimo de este parámetro (CEN, 1993; BOE, 1999).

Según diversos investigadores, los valores del poder calorífico superior de los biocombustibles procedentes de aceite de colza europea y de girasol, sin discrepancias entre sí, son inferiores, en cambio, al mínimo de que hacen gala los gasóleos, al igual que se ha observado en el presente trabajo con los biocombustibles desarrollados (Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Navarro, 1997). En este sentido, otros autores encontraron un descenso entre el 5 y 11% al usar éster metílico de aceite de soja, de aceite de girasol y de aceite usado (Pischinger et al., 1982b; Kaufman y Ziejewski, 1984; Mittelbach y Tritthart, 1988). Sin embargo, Kaufman y Ziejewski (1984) encontraron un valor neto de 42'67 kJ/kg para el éster metílico de aceite de girasol, mientras que Purcell et al. (1996) obtuvieron un valor del PCI del éster metílico de aceite de soja de 37'1 MJ/kg. El éster metílico de sebo de vaca fue el que mejor índice presentó, alcanzando un valor de 40'4 MJ/kg (Sims, 1985). En cualquier caso, puesto que se puede tolerar un descenso de hasta un 10% con respecto al gasoil (López Sastre et al., 1995), los biocombustibles desarrollados en esta Tesis Doctoral presentan unos valores satisfactorios.

5.3.8. Número de cetano e índice Diesel

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 30. Se observa que los biocombustibles obtenidos poseen unos valores superiores al mínimo exigido tanto por la normativa de gasóleos EN-590, como por la propuesta de Normativa Europea prEn xxx 2000 para 100% FAME (CEN, 1993; CEN, 2000). Esto indica que el combustible se autoinflamará con facilidad, es decir, que el retraso en el encendido será pequeño. Estos valores, además, superan los obtenidos por muchos investigadores para el éster metílico de aceite de soja, de colza europea y de girasol (Pischinger et al., 1982a; Kaufman y Ziejewski, 1984; Einfalt y Goering, 1985; Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Karaosmanoglu et al., 1996a; Purcell et al., 1996; Moreno et al., 1997; Navarro, 1997; Sharp, 1998). Así mismo, el gasoil n°2, gasóleo muy extendido en EE.UU., también presenta un valor inferior, cifrado en 47'5.

Según Chang et al. (1996) y Navarro (1997), cuanto más elevado sea su valor, no sólo será menor el retraso de la ignición, sino que también lo serán la temperatura de combustión y la presión, con lo cual, la combustión en los cilindros será más satisfactoria y la emisión de hidrocarburos no quemados disminuirá.

5.3.9. Punto de obturación del filtro en frío (POFF)

Los valores obtenidos indican la temperatura por debajo de la cual aparecen problemas de obstrucción en los filtros del combustible. Por tanto, está relacionado con la operatividad en frío. Los resultados, muy similares entre sí, se muestran en la Tabla 30. Se puede observar que en cualquier caso superan levemente el límite exigido por la normativa concerniente a gasóleos, EN-590, para condiciones de invierno. Del mismo modo, sobrepasan el valor obtenido por otros investigadores para el éster metílico de aceite de colza europea (Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Karaosmanoglu et al., 1996a; Navarro, 1997). Sin embargo, los resultados fueron más satisfactorios que los encontrados por Gil Amores (1997) para el éster metílico de aceite de girasol, que imposibilita su uso en las zonas con temperaturas inferiores a 0 °C. En relación al biodiesel de aceite usado, estudios previos han mostrado valores de -5 °C, menos favorables que los de esta Tesis Doctoral, lo cual se debe al contenido de ácidos grasos saturados, que son constituyentes habituales de los aceites usados en gran parte de los países (Mittelbach et al., 1992). Según los resultados obtenidos, aunque se trata de un inconveniente de notable importancia, principalmente en países de clima frío, en los que se precisaría emplear aditivos o mezclar con gasoil, en el caso de los biogasóleos sometidos a estudio no existiría problema al respecto, salvo para temperaturas inferiores a -9 °C. De hecho, en determinados estudios se comparó el valor de este parámetro con el del gasoil, que presentó un valor de -8 °C, igual o superior al exhibido por los biocombustibles analizados en esta Tesis Doctoral (Ponte et al., 1997).

Según la propuesta de Normativa Europea, la relevancia de este parámetro queda supeditada a los valores que adopte la viscosidad (CEN, 2000). En este sentido, sólo se especifica que, si el POFF es igual o inferior a -20 °C, la viscosidad cinemática no debería exceder de 18 mm²/s (EN ISO 3140). En el presente estudio, los valores del POFF superan dicho límite, con lo cual no se requiere cumplir la cifra de 18 mm²/s para la viscosidad cinemática.

5.3.10. Punto de niebla

Los resultados, bastante dispares entre sí, se muestran en la Tabla 30. Se aprecia que el menor valor, -9 °C, lo presenta el éster metílico de aceite de colza etíope, mientras que el de aceite usado oscila entre -1 y -2 °C. Según Anggraini et al. (1998), el elevado valor que presentan los aceites usados hace necesaria su mezcla con gasoil. Puesto que este parámetro indica la temperatura más reducida a la cual un fluido puede mantenerse sin

empezar a cristalizar, si el valor es muy elevado, los motores precisarán calentadores o se deberá usar supresores del punto de niebla. De otro modo se formarían cristales que obturarían filtros y conductos, ocasionando un serio problema durante el arranque y funcionamiento en climas fríos (Dunn et al., 1996; Muniyappa et al., 1996; Zheng y Hanna, 1996). En este sentido, otros autores han obtenido valores similares e incluso más elevados (algunos por encima de 0 °C) al utilizar ésteres metílicos de aceite de girasol y de soja (Pischinger et al., 1982a; Geyer et al., 1984; Kaufman y Ziejewski, 1984; Einfalt y Goering, 1985; Harrington y D'Arcy-Evans, 1985; Peterson y Reece, 1996; Purcell et al., 1996; Schumacher et al., 1996; Sharp, 1998).

Se aprecia que los ésteres metílicos desarrollados a partir de aceites usados contienen más ácidos grasos saturados que los de aceite de colza etíope (ver Tabla 23). En este sentido, al aumentar el grado de saturación, también lo hace el punto de niebla. Esta afirmación coincide con las investigaciones de Harrington (1986) y Muniyappa et al. (1996). A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que los biocombustibles procedentes de aceites usados podrían causar dificultades, aunque no se constataron al hacer los ensayos al freno en el motor Diesel Perkins, utilizado durante la elaboración del presente estudio (apartado 5.6). Los ésteres metílicos de aceite de colza presentan un valor inferior al de estos, favorable para su uso como combustibles.

En cualquier caso, tanto el POFF como el punto de niebla, objeto de controversia entre los investigadores, han sido excluidos de la propuesta de Normativa Europea (salvo en el caso de que el POFF sea igual o inferior a -20 °C, comentado en el apartado precedente).

5.3.11. Punto de vertido

Los tests concernientes al punto de vertido, en consonancia con los del punto de niebla y de obturación del filtro en frío, indican los niveles de temperatura ambiente a los cuales los combustibles pueden presentar problemas. Los resultados se muestran en la Tabla 30. Según se aprecia, los biocombustibles presentan un valor de este parámetro de -6 °C, inferior y por tanto, más favorable que los valores obtenidos con los ésteres metílicos de aceite de girasol, de sebo de vaca y de soja (Kaufman y Ziejewski, 1984; Einfalt y Goering, 1985; Sims, 1985; Sharp, 1998). No obstante, otras investigaciones proporcionan resultados similares e incluso más adecuados, al usar ésteres metílicos de aceite de soja o de colza europea (Karaosmanoglu et al., 1996a; Peterson y Reece, 1996; Schumacher et al., 1996).

Se observa que el porcentaje de insaturaciones de los biocombustibles es bastante similar a la par que elevado, lo que hace que el punto de vertido sea reducido. De hecho, según Muniyappa et al. (1996), tanto el punto de vertido como el de niebla decrecen al aumentar la cantidad de ácidos grasos insaturados. A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que, aunque unos valores pequeños de este parámetro podrían causar problemas durante el arranque y funcionamiento del motor en climas fríos, no obstante, los resultados obtenidos en los ensayos al freno efectuados con el motor Perkins (apartado 5.6) son bastante

favorables. No se constató ninguna dificultad al alimentar el motor Diesel con los ésteres metílicos de aceite usado, que exhibieron el mismo valor respecto al punto de vertido que los ésteres metílicos de aceite de colza etíope, con lo cual es de esperar un comportamiento similar en ambos. Por otro lado, este parámetro ha sido excluido de la propuesta de Normativa Europea, con lo cual no se precisa respetar ninguna especificación al respecto.

5.3.12. Residuo Carbonoso Conradson

La Tabla 30 presenta los resultados obtenidos para este parámetro, el cual indica la tendencia a formar depósitos carbonosos. Se aprecia que ambos biocombustibles presentan unos valores superiores a los que exige la normativa de gasóleos EN 590. Esto coincide con los análisis efectuados con éster metílico de aceite usado por Mittelbach y Enzelsberger (1999). No obstante, para ésteres metílicos de aceites sin usar, Mittelbach et al. (1992) encontraron que si eran muy puros, su valor se situaba en torno al 0'01%. Según estos autores, el residuo carbonoso Conradson es un excelente indicador de la calidad del biodiesel, ya que guarda una estrecha relación con el contenido de glicéridos, así como con el de ácidos grasos libres, jabones, restos de catalizador y otras impurezas. Un porcentaje bajo (0'01%) indica que tiene escaso contenido de glicéridos, jabones y otras impurezas inorgánicas. Según Sims (1985), existe una relación entre el contenido de carbonos del combustible y los depósitos carbonosos que se forman en los inyectores.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el contenido de residuos carbonosos en el motor será ligeramente superior al que provoca el uso de gasoil, precisando una limpieza más frecuente a fin de evitar problemas durante la combustión (Moreno et al., 1997). Aunque la mayoría de las propuestas limita su contenido a 0'05%, sin embargo la actual propuesta de Normativa Europea para biogasóleos no lo contempla.

5.3.13. Corrosión al cobre

Este parámetro es importante desde el punto de vista de la compatibilidad del combustible con los componentes del motor. Los resultados obtenidos tras los análisis se muestran en la Tabla 30. Según diversos autores, su almacenaje en tanques de cobre, tras varios meses, muestra una alteración de su pH desde 7 a 4'5, lo cual puede acarrear corrosión en el motor. Esto obligaría a usar aceros inoxidable y materiales especiales (Einfalt y Goering, 1985; Casanova y Valdés, 1994). No obstante, Fuls et al. (1984) observaron que los metales mostraban una corrosión despreciable al ser expuestos. Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran un valor de grado 1a, muy reducido², que coincide con los

² Se consultó a diversos expertos del Instituto Nacional de Tecnología Aerodinámica, Departamento de Combustibles, que coincidieron en afirmar que este valor se puede considerar prácticamente como el valor mínimo dentro de la escala de medidas, que sería el 1.

valores obtenidos para el éster metílico de aceite de colza europea, de soja y de gasoil A y n° 2 (Karaosmanoglu et al., 1996a; Peterson y Reece, 1996; Ponte et al., 1997; Sharp, 1998). Estos autores consideraron que el valor era aceptable siempre que fuese inferior a 3. En cualquier caso, la propuesta de Normativa Europea de biogasóleos no contempla este parámetro, tal vez porque su influencia es escasa, especialmente si se controla la cantidad de agua presente en el biocombustible.

5.3.14. Punto de inflamación

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 30. Se observa que ambos ésteres metílicos presentan un valor de este parámetro superior al mínimo exigido, tanto por la norma EN 590 para gasóleos, como por la propuesta prEn xxx para biogasóleos. Esto hace que el manejo, transporte y almacenamiento de estos biocombustibles sea muy seguro, más incluso que si se tratase de gasoil (Muniyappa et al., 1996). Además, al poseer un valor elevado, indica que no hay restos de alcohol, usado durante la transformación en biodiesel (Camps et al., 1984; Karaosmanoglu et al., 1996a; Mittelbach et al., 1996). Aunque según McDonnell et al. (1999) un punto de inflamación elevado es indicativo de la naturaleza no volátil de los ésteres, dificultando el arranque en frío de los motores, en el presente estudio no se constataron problemas al respecto. Peterson y Reece (1994) encontraron que el punto de inflamación era unos 38 °C superior al del gasoil. Los resultados obtenidos coinciden o superan los valores encontrados por diversos autores al analizar ésteres metílicos de aceite de colza europea, soja y girasol (Pischinger et al., 1982a; Einfalt y Goering, 1985; Fuentes, 1985; Camps, 1993; García Calvo et al., 1995; Karaosmanoglu et al., 1996a; Purcell et al., 1996; Moreno et al., 1997; Navarro, 1997). Otros autores, incluso, encontraron un valor de 62 °C para el gasoil n° 2 y de 23 °C para el éster metílico de sebo de vaca, muy por debajo de la normativa (Sims, 1985; Sharp, 1998).

5.3.15. Agua y sedimentos

A pesar de tratarse de un parámetro no considerado como tal en las normativas sometidas a estudio (para gasóleos y biogasóleos), diversos países sí han considerado pertinente su inclusión, por lo que se estimó interesante analizar el valor que alcanzaba este parámetro en los biocombustibles ensayados. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 30. Como se ha mencionado, la propuesta de normativa de biogasóleos no contempla este parámetro, aunque sí, por separado, la contaminación total (partículas sólidas) y el contenido de agua, siendo la suma de ambos parámetros superior a los resultados desprendidos de los análisis de los biocombustibles estudiados. El valor que presentan estos últimos es similar al del gasoil n°2, aunque algo superior al que muestra el éster metílico de aceite de soja (Einfalt y Goering, 1985; Sharp, 1998). Del mismo modo, este parámetro no existe como tal en la normativa de gasóleos EN 590, aunque se observa que ambos biocombustibles presentan unos valores muy inferiores a los que exige dicha norma

para agua y contaminación total, con lo cual, su uso no entrañaría problemas derivados de este parámetro, como podrían ser la saturación de filtros, la disminución del poder calorífico, etc.

5.3.16. Índice de yodo

Este parámetro indica el nivel de insaturación que poseen los ácidos grasos presentes en los biocombustibles de aceite vegetal. Aunque la propuesta de Normativa Europea sobre biogaseles aún no se ha pronunciado sobre la importancia del mismo y el límite máximo que debe exigirse, actualmente se baraja la posibilidad de fijarlo en 120, valor que se asegura será revisado en un futuro próximo. Según diversos investigadores, si los valores de índice de yodo son elevados, podrían presentar peor calidad como combustibles, especialmente en lo que respecta al deterioro durante almacenamientos prolongados, ya que se oxidan y polimerizan, provocando la formación de gomas y carbonilla en los motores (Kalayasiri et al., 1996). En este sentido, otro autor encontró una estrecha relación entre la acumulación de residuos en el interior del motor y el aumento del índice de yodo (Walton, 1938). Sin embargo, según Mittelbach (1996a), la Normativa Europea sobre biogaseles debería limitar el alto contenido de ácidos grasos insaturados (linolénico, etc.) en lugar del grado de insaturación o índice de yodo, ya que al calentar los ácidos grasos insaturados se polimerizan, lo cual puede suponer la formación de depósitos o deterioro del aceite de lubricación.

En cualquier caso, no hay pruebas concluyentes de que contenidos elevados causen daño en el motor. De hecho, parece ser que en la propuesta de normativa se pretende seleccionar el valor que presenta el éster metílico de aceite de colza europea, que es el más extendido en los Países miembros de la UE que investigan sobre biocombustibles (Tinaut et al., 1997b). En este sentido, Navarro (1997) no constató diferencias de funcionamiento del motor al utilizar éster metílico de aceite de girasol o de colza europea, a pesar de que el primero tenía un índice de yodo superior al segundo.

Los resultados obtenidos en este estudio se muestran en la Tabla 30. Según se aprecia, el valor que presentan los biocombustibles procedentes de aceite usado es menor que el del biodiesel de colza etíope sin ácido erúxico. Así mismo, se constata que el valor de aquellos concuerda con el del aceite de oliva sin usar (Tabla 1), coincidiendo con el límite inferior, posiblemente debido a la oxidación y calentamiento sufridos por los aceites. De hecho, la oxidación causa un descenso en el índice de yodo, es decir, de los ácidos grasos polinsaturados (Fishinger, 1980). Tyagi y Vasishtha (1996) también constataron que al aumentar el tiempo y la temperatura de calentamiento, disminuye el índice de yodo. En cuanto al biodiesel de aceite de colza etíope sin ácido erúxico, si se observa la Tabla 1 se aprecia que el aceite de colza europea de alto contenido en ácido erucico tiene un índice de yodo inferior al de bajo contenido, posiblemente motivado por la presencia de este ácido.

5.4. PROPIEDADES DE LOS SUBPRODUCTOS DE LA REACCIÓN

Con la finalidad de caracterizar la glicerina, obtenida como subproducto de la reacción, se procedió a determinar su densidad, viscosidad cinemática y poder calorífico superior e inferior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 32.

Tabla 32. Densidad, viscosidad cinemática y poder calorífico superior e inferior de la glicerina, generada durante la transesterificación del aceite usado y del de colza etíope, sin ácido erúico

	Glicerina (a partir de aceites usados)	Glicerina (a partir de aceite de colza etíope sin ácido erúico)
Densidad 15 °C (kg/m ³)	1'0578	1'0560
Viscosidad cinemática 40 °C (mm ² /s)	148'90	137'26
Poder calorífico superior (MJ/kg)	26'13	26'18
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	24'01	24'18

Se observó que se trataba de residuos muy alcalinos, que gelificaban al neutralizarse con ácido. Asimismo, a la vista de la Tabla 27, se aprecia que los valores de viscosidad son entre 3 y 4 veces superiores a los que presentaron los aceites, antes de ser transesterificados. Por otro lado, la densidad también es más elevada que la de estos (Tabla 26). En cuanto al contenido energético, si se usase en las calderas en lugar del coque, como el PCI de éste asciende a 33'44 MJ/kg, se precisaría añadir más cantidad de glicerina para efectuar idéntica sustitución energética; en concreto, sería preciso adicionar 0'4 kg suplementarios por cada kg de combustible usado. En cualquier caso, su valor es superior al del alperujo (19 y 17'7 MJ/kg de PCS y PCI, respectivamente) y al del orujo (21'8 y 20'4 MJ/kg de PCS y PCI, respectivamente), que actualmente se están usando como combustibles alternativos para calderas (Perry, 1979). Esto convierte a la glicerina en combustible idóneo para ser usado en calderas o sistemas de calefacción. Para ello, bastaría limpiar periódicamente los restos de catalizador que se fuesen depositando al quemarla en las calderas. De este modo, el proceso tendría un valor añadido sin necesidad de purificar la glicerina, cuyo procedimiento es costoso.

5.5. TRANSESTERIFICACIÓN A GRAN ESCALA

Al llevar a cabo las transesterificaciones se observó que si la velocidad de agitación era lenta, de 78/94 rpm, se precisaba aumentar el tiempo de reacción al doble e incluso al triple del óptimo. De este modo se aseguraba la consecución de la reacción, al permitirse un contacto íntimo del aceite con los reactivos.

Puesto que la temperatura ambiente era de 15 °C, no se utilizó como temperatura de

decantación, ya que al ser tan reducida dificultaba y enlentecía notablemente la separación de las dos fases, que se llevaba a cabo a los 4 ó 5 días. Por este motivo, se optó por calentar los productos de la reacción a 40 °C durante 24 h.

Al lavar el éster con agua destilada, se agitó mecánicamente para que se mezclasen bien ambos. Era fundamental que la agitación se realizase lo más suavemente posible, ya que podían formarse emulsiones que dificultaban notablemente la separación del éster y la fase acuosa, pudiendo transcurrir varios días hasta concluir el proceso. En cualquier caso, fue imposible evitar la formación de jabones al mezclarse el agua con los ésteres metílicos, que quedaron depositados junto a la fase acuosa, tal como muestra la Figura 50, una vez se extrajo la fase de los ésteres. En este caso, se procedió nuevamente a calentar la mezcla para acelerar la separación de la fase de ésteres del resto.

Tras separar la fase superior (ésteres metílicos) de la inferior (glicerina), y efectuar el lavado posterior, los productos obtenidos (biocombustibles y glicerina) se almacenaron en distintos recipientes, como se muestra en la Figura 51, en la que se aprecia la proporción existente entre unos y otros.



Figura 50. Saponificación del aceite en el reactor tras lavar los ésteres con agua destilada



Figura 51. Productos de la reacción. La glicerina se almacenó en los bidones transparentes (izquierda); los ésteres metílicos en los bidones de acero (derecha)

5.6. ENSAYOS EN MOTORES ENDOTÉRMICOS DE ENCENDIDO POR COMPRESIÓN

5.6.1. Plan de trabajo del motor

5.6.1.1. Plan de funcionamiento del motor

Se inició el estudio el 22 de noviembre de 2000, empleándose como combustible gasoil 100%, efectuándose con él un primer ensayo, denominado 'Gasoil 0 h'.

A continuación, se prosiguió alimentando el motor con el biocombustible procedente de aceites usados, efectuándose un ensayo una vez que se aseguró que por los conductos del circuito de alimentación sólo circulaba el biocombustible. Este ensayo fue denominado 'Biodiesel 0 h'. La acumulación de horas se ejecutó bajo un régimen de funcionamiento variable, oscilando entre 8 y 15 kW (para ello se seleccionó un rango comprendido entre el 25 y 50% de la potencia máxima que puede suministrar el motor) a unas 450 - 525 rpm de la toma de fuerza (entre el 75 y 90% de las revoluciones máximas del motor).

Al cumplir las 45 horas de funcionamiento, se efectuaron los últimos ensayos de comprobación, uno de ellos con el biocombustible ('Biodiesel 50 h'). Posteriormente se

efectuó otro con gasoil ('Gasoil 50 h'), observando las mismas precauciones que para el ensayo a las 0 horas, en lo que al circuito de alimentación se refiere. De este modo se completaron 50 h de funcionamiento del motor, motivo por el cual a estos últimos ensayos se les conoce como 'Ensayos a las 50 h'.

A efectos de control de la actividad seguida por el motor, se rellenó diariamente un estadillo, en que se indicaba la fecha, combustible usado, temperatura ambiente, cantidad rellenada de aceite en el cárter (en caso de ser necesario), hora de inicio y finalización de funcionamiento, horas acumuladas diarias y totales, carga aplicada al motor, régimen de revoluciones, consumo horario, así como posibles observaciones o sucesos acaecidos. Esto permitió la elaboración de la Tabla 33, en que se resume todo el trabajo diario e incidencias surgidas.

El funcionamiento del motor no sufrió ninguna alteración. En este sentido, el ruido al usar biodiesel fue similar al proporcionado por el empleo de gasoil. Así mismo, el aceite del cárter no precisó ser rellenado. En definitiva, no se constataron incidencias negativas.

Tabla 33. Plan de funcionamiento diario del motor Perkins

Fecha	Combustible	Temperatura ambiente (°C)	Hora comienzo	Hora finalización	Número parcial de horas	Número total de horas acumuladas	Velocidad angular de la toma de fuerza en vacío (rpm)	Velocidad angular de la toma de fuerza con carga (rpm)	Potencia (kW)	Consumo horario (l/h)
23/11/00	Gasoil 100%	20'6	11:05	12:30	1:25	1:25	Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo
23/11/00	Biodiesel 100%	25	12:58	13:40	0:48	2:13	Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo
24/11/00	Biodiesel 100%	16	8:45	14:10	5:25	7:38	528	519	15	6'2
27/11/00	Biodiesel 100%	18	8:30	14:20	5:50	13:28	528	518	15	6'2
28/11/00	Biodiesel 100%	12	8:30	14:08	5:38	19:06	527	520	10	5'1
29/11/00	Biodiesel 100%	11	8:50	14:25	5:35	24:41	528	518	10	5'1
30/11/00	Biodiesel 100%	9	8:10	14:55	6:45	31:26	524	511	12	5'7
1/12/00	Biodiesel 100%	13	8:25	14:10	5:45	37:11	457	450	8	4'7
4/12/00	Biodiesel 100%	10	8:50	14:40	5:50	43:01	458	450	8	4'7
15/1/01	Biodiesel 100%	12	8:30	10:00	1:59	45:00	457	450	8	4'7
7/2/01	Biodiesel 100%	21'5	9:30	12:30	3:00	48:00	Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo
7/2/01	Gasoil 100%	24	12:30	14:30	2:00	50:00	Ensayo	Ensayo	Ensayo	Ensayo

5.6.1.2. Controles realizados al motor

Se siguieron rigurosamente las recomendaciones del fabricante, sin considerar que estábamos trabajando con un combustible distinto al gasoil.

En lo referente a los controles diarios, se cuidó de observar cada día el nivel del aceite del cárter, procediendo a rellenarlo en caso de que la varilla indicadora señalase una posición intermedia entre el máximo y el mínimo (como ya se ha mencionado, no fue necesario).

5.6.2. **Ensayos con el freno dinamométrico. Curvas características**

Los resultados proporcionados por los ensayos al freno del motor se recogen en el Anexo I.

5.6.2.1. Potencia al freno

Con los datos de potencia al freno, una vez corregidos con las condiciones ambientales (presión y temperatura), se confeccionaron las curvas de potencia al freno que se muestran en las Figuras 52 y 53. La Figura 52 corresponde a la potencia suministrada por el motor al inicio de la prueba, a alimentación máxima y a cargas parciales, utilizando sólo gasoil como combustible. La Figura 53 muestra la potencia suministrada por el motor al inicio (una vez efectuada la prueba con gasoil a las 0 horas), haciendo uso exclusivamente del éster metílico de aceite usado como combustible del motor.

A las 45 h de funcionamiento del motor con biocombustible elaborado a partir de aceite usado, se volvió a realizar otro ensayo con éste, y a continuación con gasoil, completando las 50 h de funcionamiento del motor. Los resultados se recogen en las Figuras 54 y 55, respectivamente.

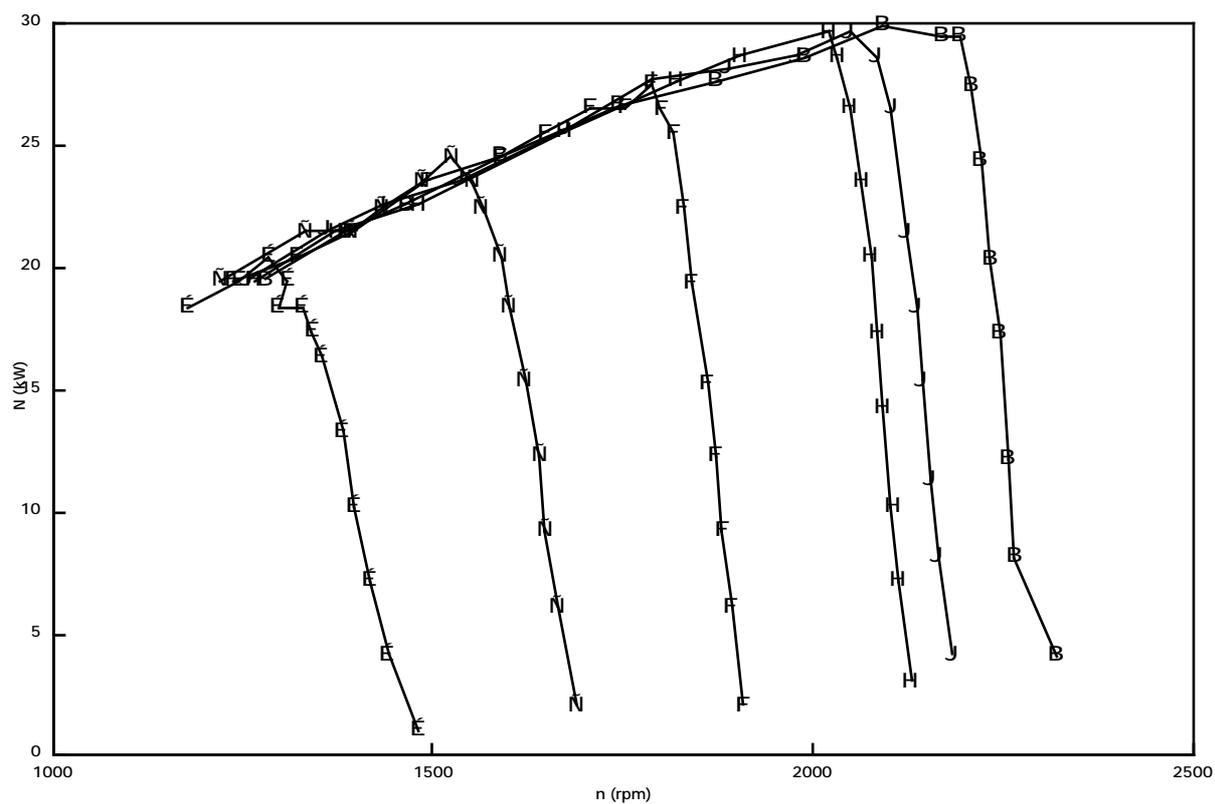


Figura 52. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas

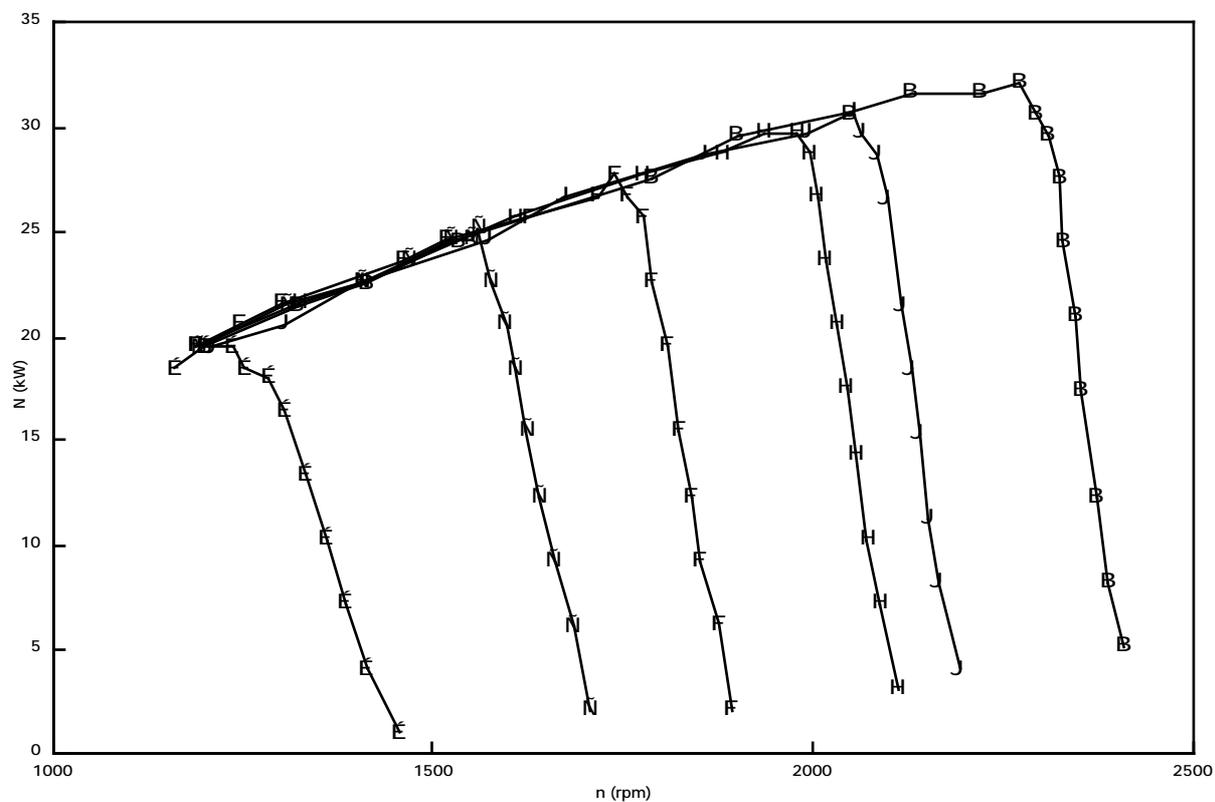


Figura 53. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas

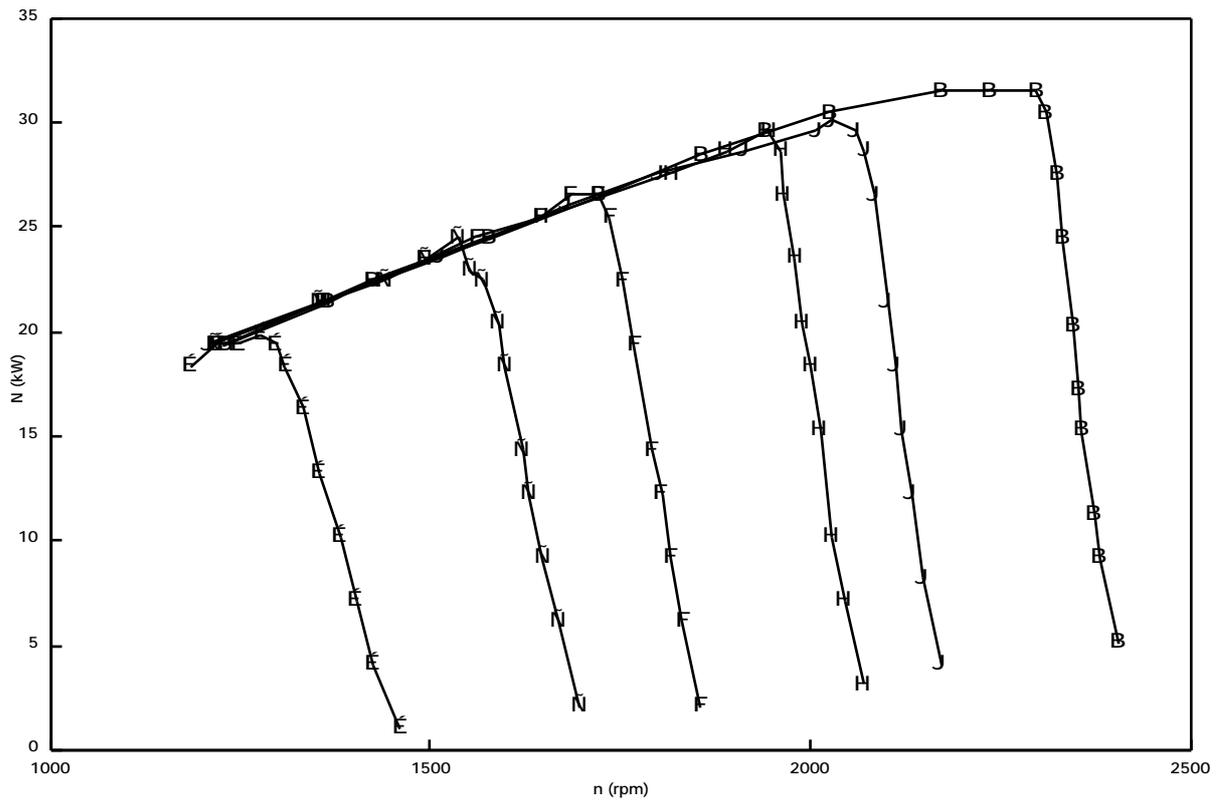


Figura 54. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas

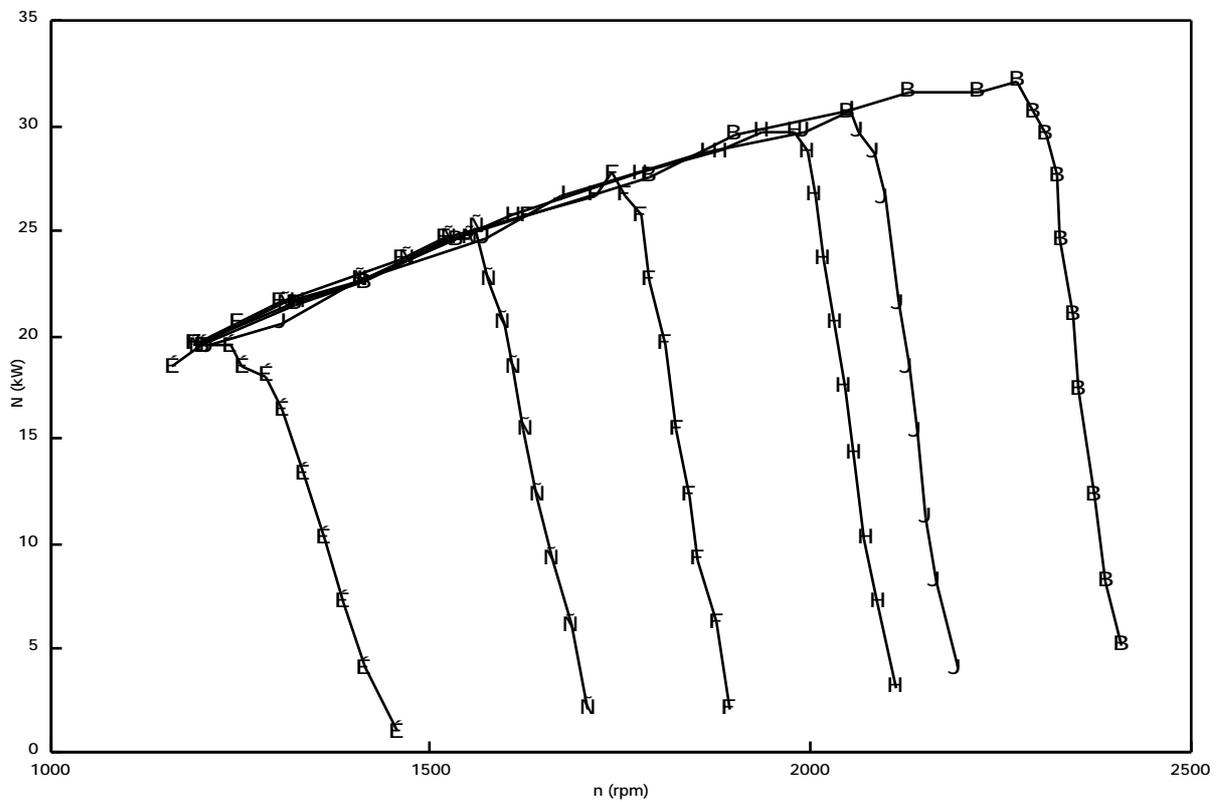


Figura 55. Potencia al freno suministrada por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que los valores de potencia suministrados son bastante similares, si bien se observa que la potencia máxima es ligeramente superior (1'7 kW superior, es decir, un 5'7% más de potencia máxima) al alimentar el motor con biocombustible procedente de aceite usado a las 0 h, frente al gasoil a las 0 h. Esto podría deberse a que al ser mayor el contenido de oxígeno del biocombustible, la combustión fue más eficaz (Staat y Vallet, 1994). En cuanto al resto de ensayos a las 50 h, la potencia máxima fue similar en ambos, siendo 0'64 kW superior la proporcionada por el ensayo con gasoil, que equivale a 2% más de potencia máxima, lo cual está dentro del rango de error del dinamómetro. Otros autores también observaron que la potencia permanecía inalterable al usar biodiesel de aceite de soja (Pischinger et al., 1982b; Pryor et al., 1983; Einfalt y Goering, 1985; Peterson, 1986; Tinaut et al., 1997a). Sin embargo, estos resultados contradicen las afirmaciones de diversas investigaciones, que aseguraron que la potencia del motor disminuye en torno a un 10% al usar biodiesel (Kaufman y Ziejewski, 1984; Peterson et al., 1987; Peterson, 1994; Staat y Vallet, 1994; Bradin, 1996; De Zanche et al., 1996; Gil Amores et al., 1997a; Peterson y Reece, 1997). Respecto a las investigaciones efectuadas hasta la fecha con biocombustibles procedentes de aceites usados, se encontró una reducción de potencia similar a la constatada en el presente estudio (Mittelbach y Tritthart, 1988; NBB, 1997a).

5.6.2.1.1. *Cálculo integral de la superficie de potencia a alimentación máxima*

Una vez integradas las curvas de potencia al freno a alimentación máxima, atendiendo a la expresión (16) y usando como intervalo de integración los valores de la velocidad angular del motor (1.300, 2.300) rpm, los resultados se muestran en la Tabla 34. En ésta, además, se proporciona el valor del perímetro que envuelve dichas áreas, así como la relación entre estas áreas, S_i , y la suministrada por el ensayo con gasoil a las 0 horas, S_o . Esto nos brinda la diferencia entre la potencia suministrada en cada ensayo respecto a la proporcionada por el gasoil al inicio de los ensayos. No se indican las unidades pues carecen de significación práctica.

Tabla 34. Área encerrada por las curvas de potencia al freno a alimentación máxima y su comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas

	Superficie	Perímetro	S_i/S_o
<i>Gasoil 0 h</i>	30'37	21'90	1'00
<i>Éster metílico de aceite usado 0 h</i>	27'93	21'18	0'92
<i>Éster metílico de aceite usado 50 h</i>	28'06	21'27	0'92
<i>Gasoil 50 h</i>	28'32	21'36	0'93

Como se puede apreciar, según indica la relación entre las superficies, la diferencia entre éstas es mínima. El área de integración máxima la proporcionó el ensayo con gasoil a las 0

h, difiriendo con el de gasoil a las 50 h en un 7%. Los dos ensayos con biocombustible procedente de aceite usado, a las 0 h y 50 h de funcionamiento del motor, proporcionaron la misma superficie N-n (muy similar al ensayo con gasoil a las 50 h, por otra parte), un 8% inferior a la suministrada por el ensayo con gasoil a las 0 h. Esto indica una ligera disminución de potencia al utilizar el biocombustible, nunca superior al 8%, que coincide con los resultados obtenidos por varios investigadores al usar ésteres metílicos y etílicos de colza, de girasol álcali-refinado, de soja y de sebo de vaca (Kaufman y Ziejewski, 1984; Mittelbach y Tritthart, 1988; Peterson, 1994; De Zanche et al., 1996; Gil Amores et al., 1997a). Según estos autores, la disminución de la potencia se debe al menor contenido energético del biocombustible. Esto se podría corregir efectuando ajustes en la bomba de combustible. Según Staat y Vallet (1994), la pérdida de potencia se compensa por la mejor combustión alcanzada, al aumentar la presencia de oxígeno. En cualquier caso, los resultados obtenidos contradicen a Bradin (1996), que constató una disminución de potencia superior al 19%, o a otros que no observaron ninguna disminución al usar éster metílico de soja, de girasol o de aceites usados (Pischinger et al., 1982b; Pryor et al., 1983; Einfalt y Goering, 1985; Pelkmans, 1997; Tinaut et al., 1997a).

5.6.2.1.2. *Estudio estadístico*

Tras calcular la media y desviación estándar de los datos de potencia corregida, correspondientes a los ensayos con gasoil (0 y 50 h) y con biocombustible procedente de aceite usado (0 y 50 h), se observó que estos prácticamente no diferían entre sí (Figura 56). En la Tabla 35 se recoge el tamaño de la muestra, la media, el error estándar de la media, la desviación estándar, los valores mínimos y máximos del intervalo de confianza del 95%, así como los datos mínimos y los máximos para cada ensayo. En este sentido, las muestras de cada población presentaron tamaños muy similares. Del mismo modo, se aprecia que la desviación estándar contempla las fluctuaciones de potencia observadas en el apartado precedente, con lo cual no se puede afirmar que existan diferencias entre los valores analizados. Por otro lado, los datos de potencia se sometieron a un test estadístico ANOVA, de análisis de varianza, que confirmó que estos no diferían significativamente entre los distintos ensayos. Con esto se concluye que, en lo referente a potencia, los ensayos aportaron valores muy similares en las cuatro pruebas efectuadas. Finalmente, en el Anexo II, correspondiente a los resultados estadísticos, se presentan los resultados proporcionados al aplicar el test ANOVA a los datos de potencia.

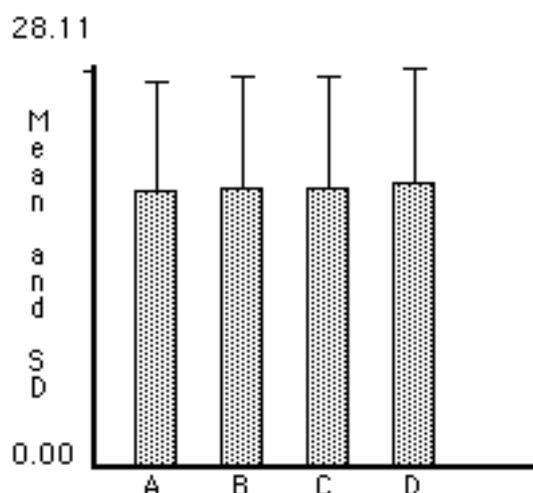


Figura 56. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de potencia de los ensayos al freno

Tabla 35. Análisis estadístico aplicado a los resultados de potencia obtenidos

	Gasoil 0 h	Biodiesel 0 h	Biodiesel 50 h	Gasoil 50 h
Media	19'39	19'61	19'58	19'96
SD	7'72	7'90	8'05	8'14
Tamaño muestra	96	97	94	96
SEM	0'787907	0'802595	0'829947	0'83114
95% CI min	17'82	18'02	17'93	18'31
95% CI max	20'96	21'21	21'23	21'62
mínimo	1'02	1'03	1'02	1'03
máximo	29'99	31'68	31'52	32'16

(SD: desviación estándar, 95% CI: intervalo de confianza del 95%, SEM: error estándar de la media)

5.6.2.2. Par motor

Con los datos obtenidos, como respuesta del motor a la carga solicitada por el freno dinamométrico, se confeccionaron las Figuras 57, 58, 59 y 60, correspondientes al uso de gasoil a las 0 h, de éster metílico de aceite usado a las 0 h, de éster metílico de aceite usado a las 50 h y de gasoil a las 50 h, respectivamente, atendiendo al orden en que se fueron ejecutando.

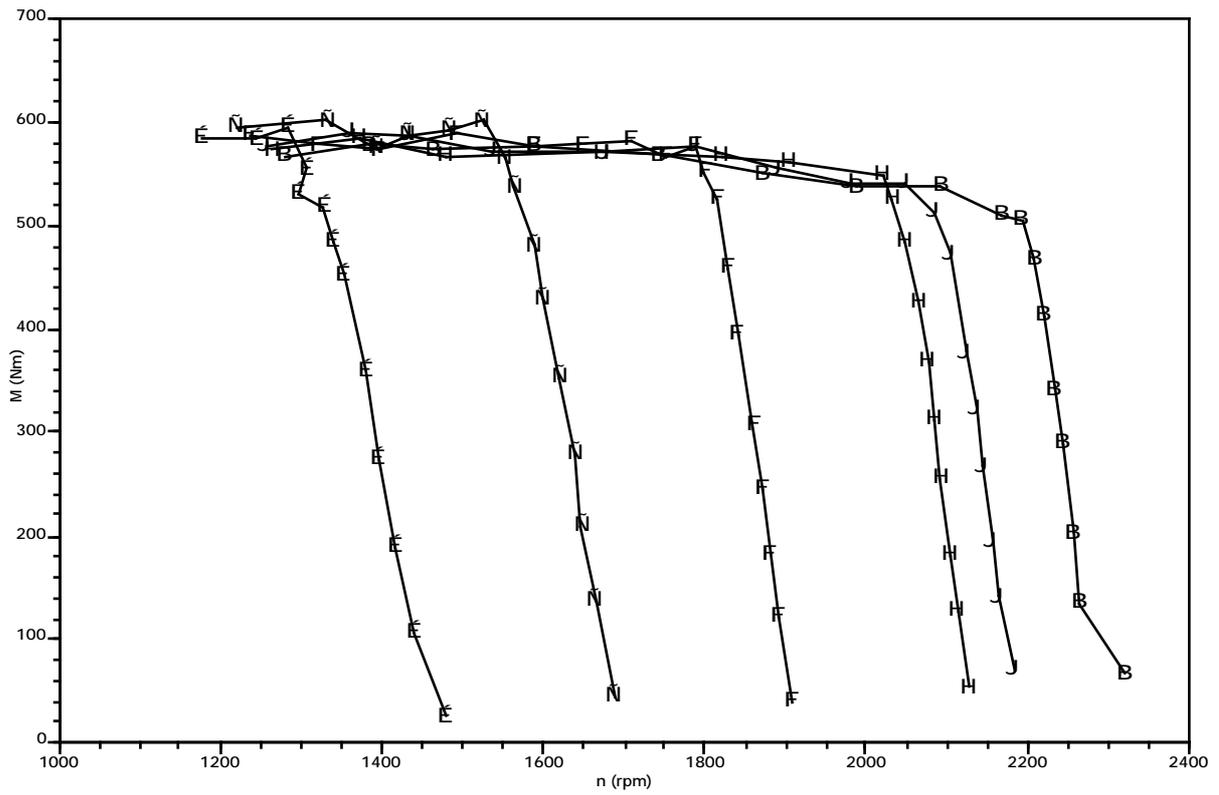


Figura 57. Par motor suministrado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas

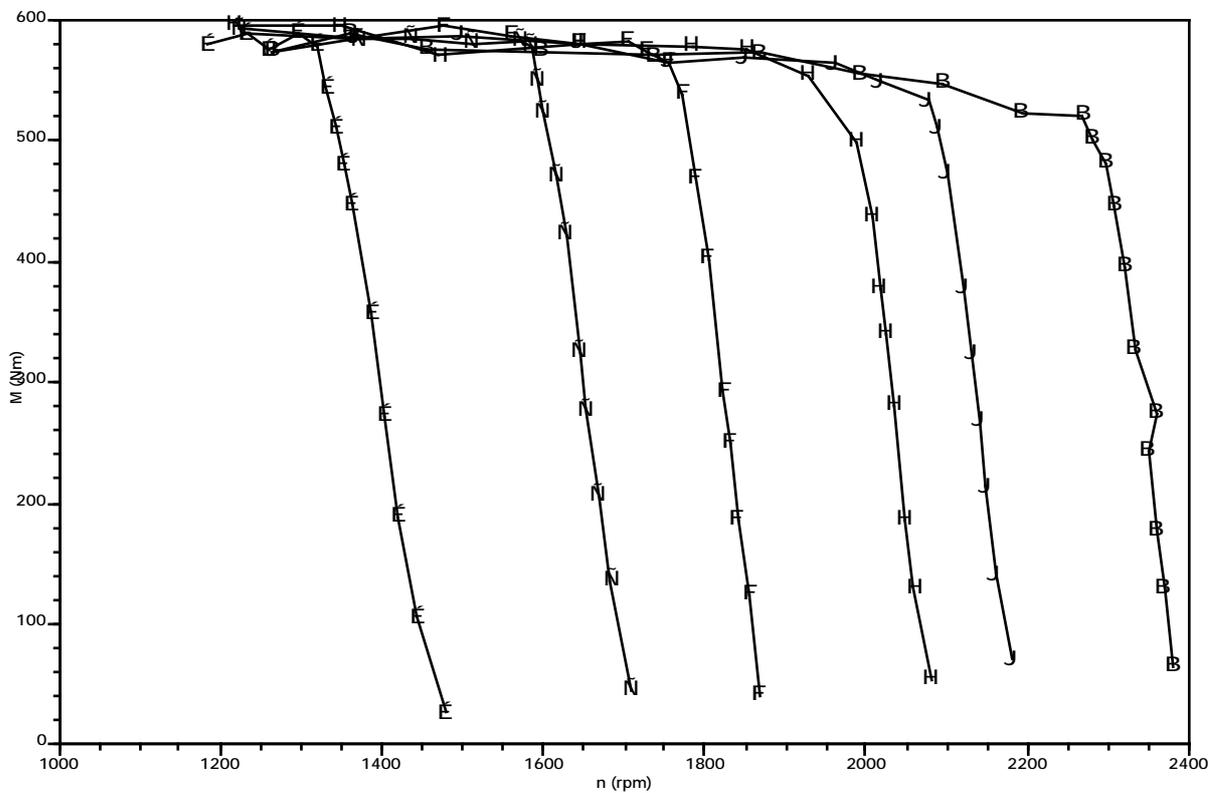


Figura 58. Par motor suministrado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas

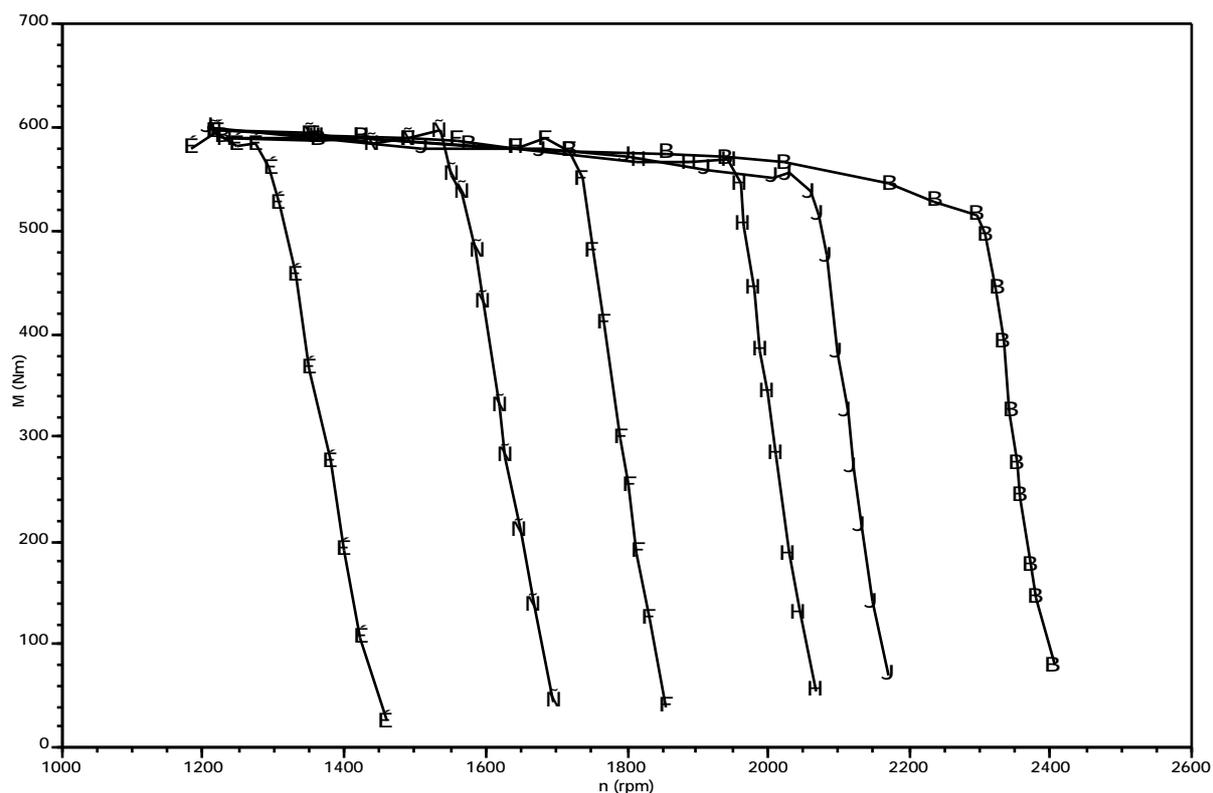


Figura 59. Par motor suministrado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas

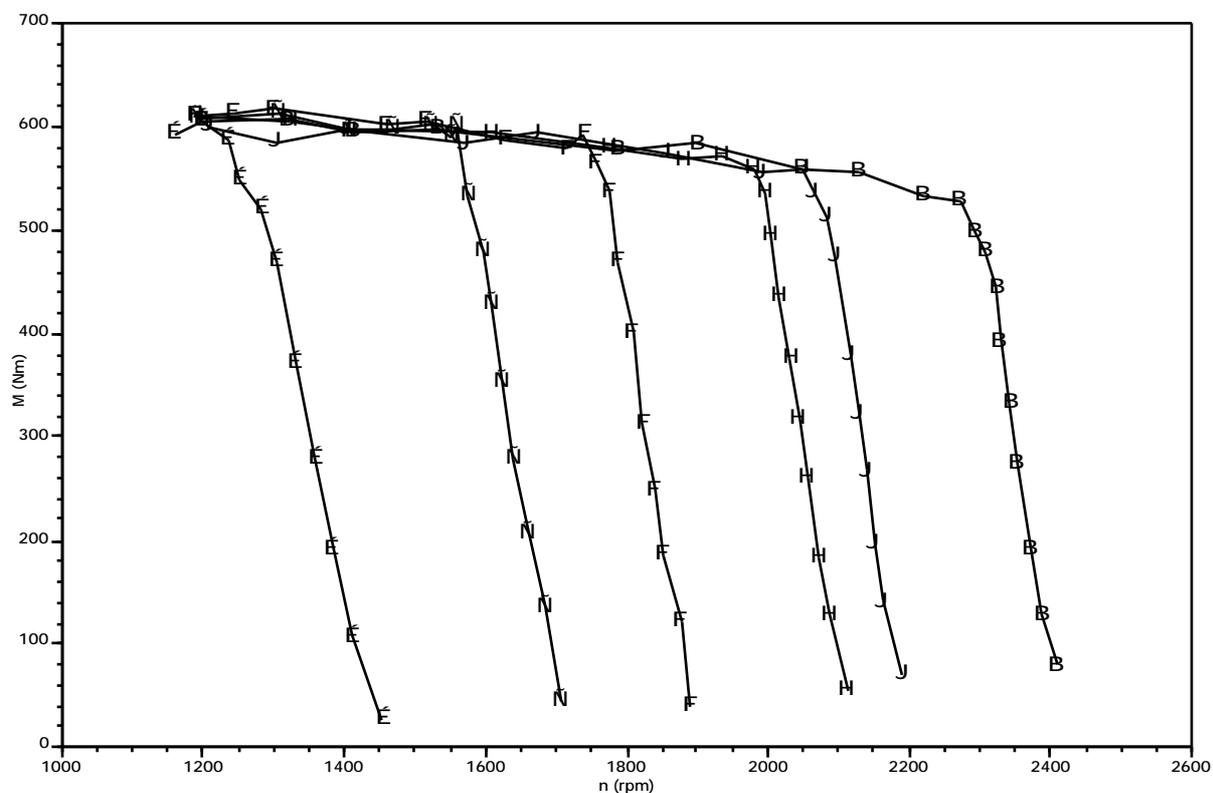


Figura 60. Par motor suministrado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas

Se observa que los ensayos efectuados difieren escasamente (al igual que ocurría con los de potencia), tanto si se usa gasoil como éster metílico de aceite usado como combustible, lo cual coincide con las afirmaciones de De Zanche et al. (1996). En cuanto al par máximo, se aprecia que el valor más elevado lo suministró el ensayo con gasoil a las 50 h, aunque los resultados fueron bastante próximos a los valores proporcionados por el resto de los ensayos. En este sentido, Pischinger et al. (1982b) observaron que al usar éster metílico de soja, el par motor suministrado era similar al obtenido al emplear gasoil como combustible. Peterson (1994) encontró que las curvas de par motor eran más planas al usar éster metílico de colza o soja. Esto indicaría una mejor respuesta tanto a bajas como a altas revoluciones del motor. En el presente estudio, en cambio, las curvas obtenidas al usar gasoil o biodiesel fueron bastante planas y similares entre sí (Figuras 57, 58, 59 y 60).

Por otro lado, no se puede afirmar que el uso del biodiesel mermase las prestaciones del motor en lo referente al par, ya que el máximo valor proporcionado por el motor, a las 50 h, fue superior al obtenido durante el ensayo a las 0 h, ambos con gasoil. La diferencia entre estos valores está incluida dentro del margen de error del freno dinamométrico.

5.6.2.2.1. *Estudio estadístico*

La media y desviación estándar de los datos de par motor, correspondientes a los ensayos efectuados, prácticamente no difirieron entre estos (Figura 61). En la Tabla 36 se recoge el tamaño de la muestra, la media, el error estándar de la media, la desviación estándar, los valores mínimos y máximos del intervalo de confianza del 95%, así como los datos mínimos y los máximos para cada ensayo. En este sentido, las muestras de cada población exhibieron tamaños muy similares entre sí. Al igual que ocurrió con la potencia, si se analiza la desviación estándar, se aprecia que las fluctuaciones entre los valores están dentro del rango de error en la medida, por lo que no se puede afirmar que exista diferencia entre estos. Por otro lado, los datos de par motor se sometieron a un test estadístico ANOVA, de análisis de varianza, mostrando que estos no variaron significativamente entre los distintos ensayos. Con esto se concluye que, en lo referente a par motor, los ensayos aportaron valores muy similares en las cuatro pruebas efectuadas. Finalmente, en el Anexo II, correspondiente a los resultados estadísticos, se presentan los resultados proporcionados al aplicar el test ANOVA a los datos de par motor.

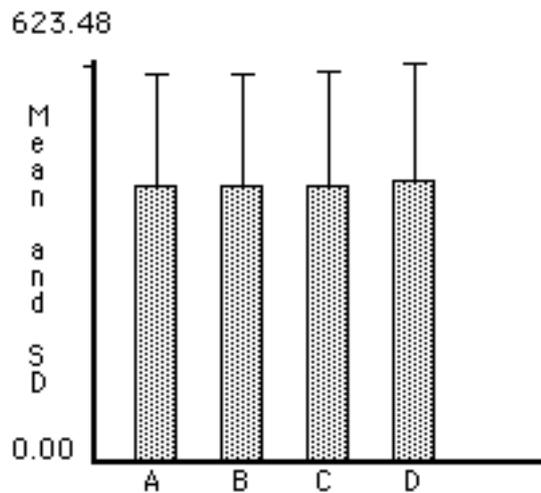


Figura 61. Comparación entre las medias y las desviaciones estándar de los resultados de par motor de los ensayos al freno

Tabla 36. Análisis estadístico aplicado a los resultados de par motor obtenidos

	Gasoil 0 h	Biodiesel 0 h	Biodiesel 50 h	Gasoil 50 h
Media	431'14	430'81	431'42	440'29
SD	176'73	178'27	180'43	183'19
Tamaño muestra	97	97	94	96
SEM	17'94	18'10	18'61	18'70
95% CI min	395'47	394'83	394'41	403'12
95% CI max	466'82	466'80	468'44	477'47
mínimo	25'81	25'81	26'16	26'23
máximo	602'21	596'83	600'78	617'03

(SD: desviación estándar, 95% CI: intervalo de confianza del 95%, SEM: error estándar de la media)

5.6.2.3. Consumo horario de combustible

Con los datos obtenidos al inicio y al final de la experimentación, usando gasoil y éster metílico de aceite usado, se ha representado el consumo horario en función de la velocidad angular de giro del eje del motor, observándose que el valor máximo lo suministran los ensayos con biodiesel (Figuras 62, 63, 64 y 65). Un estudio más exhaustivo se efectúa en el apartado 5.6.2.3.1.

Según se aprecia en los datos del Anexo I, a igualdad de potencia y velocidad angular del motor, el consumo horario aumentó ligeramente al emplear los ésteres metílicos de aceite usado en lugar de gasoil. En este sentido, el consumo mínimo no varió y se obtuvo, tanto para el gasoil como para el éster metílico de aceite usado, entre 1.456 y 1.480 rpm, a una

potencia entre 1'02 y 1'03 kW, demandando entre 1'6 y 1'7 l/h. Sin embargo, el consumo máximo presentó una cierta disparidad, siendo más elevado para el biodiesel a las 50 h (11'9 l/h para 2.296 rpm y 31'54 kW), seguido por el biodiesel a las 0 h (11'7 l/h para 2.268 rpm y 31'68 kW), gasoil a las 50 h (11'4 l/h para 2.272 rpm y 32'16 kW) y gasoil a las 0 h (11'2 l/h para 2.168 rpm y 29'48 kW).

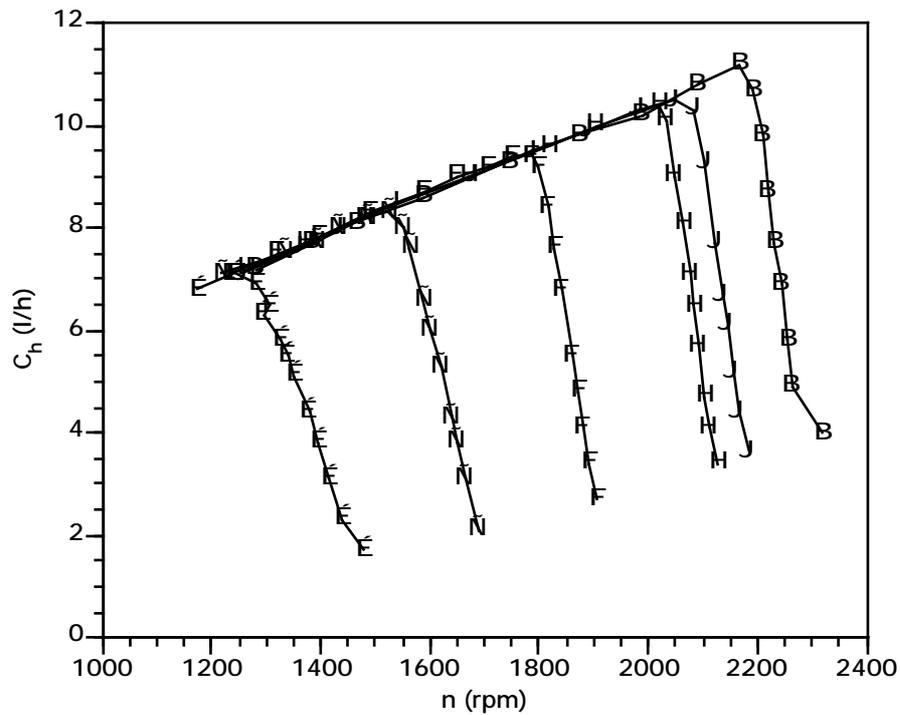


Figura 62. Consumo horario demandado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas

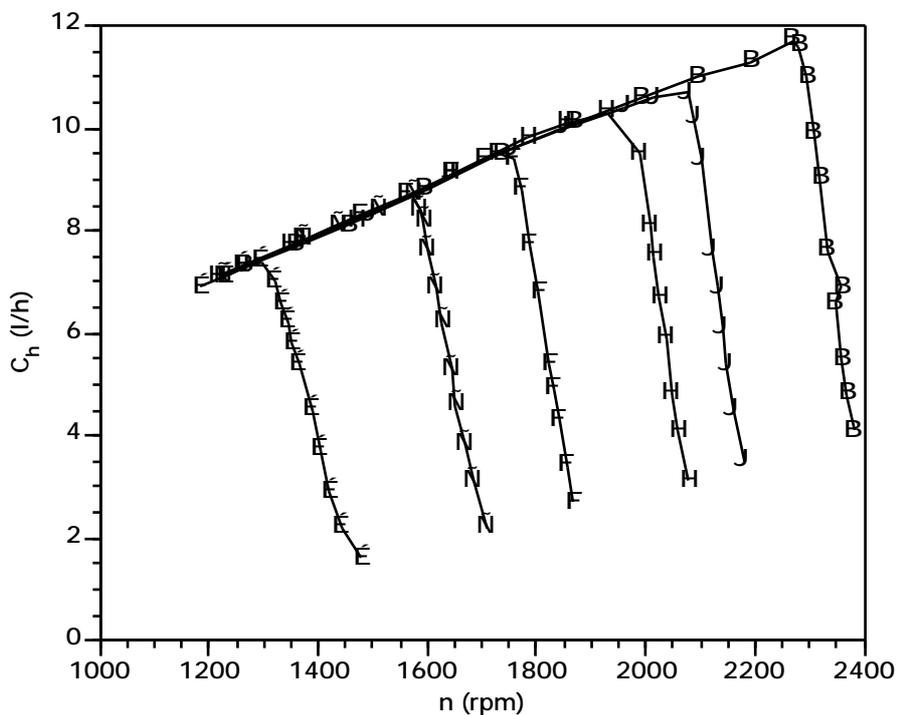


Figura 63. Consumo horario demandado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas

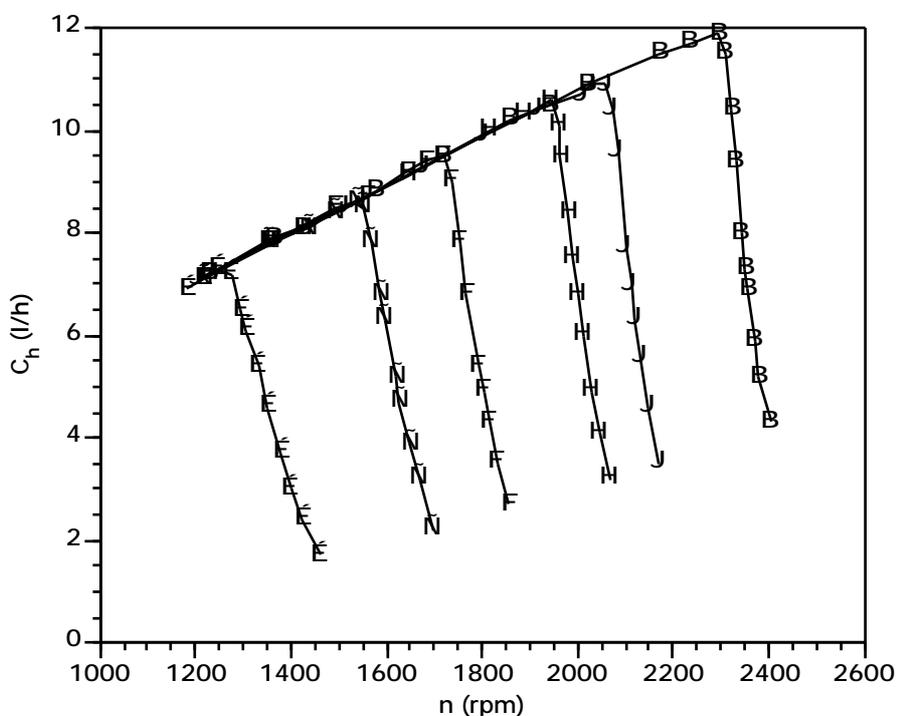


Figura 64. Consumo horario demandado por el motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas

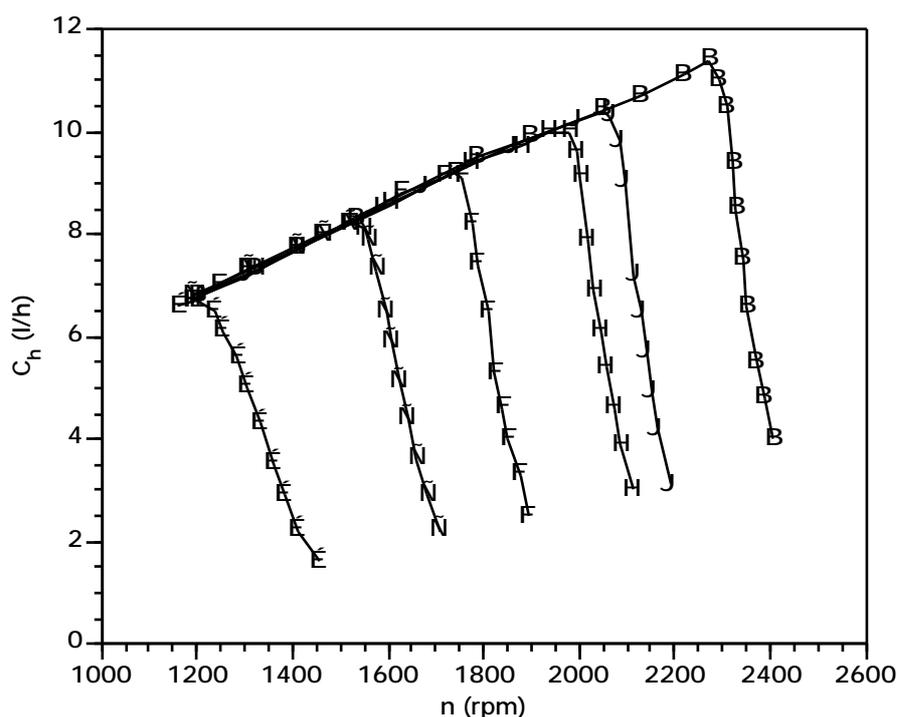


Figura 65. Consumo horario demandado por el motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas

5.6.2.3.1. Cálculo integral de la superficie de consumo horario a alimentación máxima

La variación relativa de los consumos horarios obtenidos en los distintos ensayos respecto al ensayo con gasoil a las 0 h se muestra en la Tabla 37. Estos resultados se han obtenido integrando las superficies comprendidas entre la curva de consumo horario a alimentación y el eje de abscisas (Figuras 62, 63, 64 y 65). El intervalo de integración seleccionado ha sido (1.300, 2.300) rpm, por las razones explicadas en el apartado 4.9.3.1.1 de Materiales y Métodos.

Tabla 37. Área encerrada por las curvas de consumo horario a alimentación máxima respecto a la velocidad angular de giro del motor. Comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas

	Superficie	Perímetro	S_i/S_o
Gasoil 0 h	6'82	10'47	1'00
Éster metílico de aceite usado 0 h	7'33	10'94	1'07
Éster metílico de aceite usado 50 h	6'53	10'41	0'96
Gasoil 50 h	6'24	10'11	0'92

Los resultados de consumo horario no han sido corregidos en función de las condiciones

meteorológicas, como se hizo con los datos de potencia, ya que no existe ninguna normativa al respecto para motores agrícolas. Esto implica que, si la humedad, la presión o la temperatura variaron sustancialmente entre los distintos ensayos, la cantidad de oxígeno inyectada durante la alimentación podía variar, con lo cual los resultados entre los distintos ensayos son difícilmente extrapolables. No obstante, se pueden comparar los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones. En este sentido, se aprecia que los ensayos efectuados a las 50 y 0 h muestran, respectivamente, un consumo entre 4 y 7% superior si se alimenta el motor con biodiesel en lugar de gasoil, lo cual coincide con las investigaciones realizadas por Mittelbach y Tritthart (1988). Según estos autores, como las emisiones de partículas se redujeron a la mitad, concluyeron que se podía tolerar un mayor *input* de combustible. Por otro lado, los resultados obtenidos en el presente estudio son mejores que los suministrados al usar éster metílico de aceite de girasol, en que el consumo horario se incrementó un 15% (Gil Amores et al., 1997a). La razón por la que el consumo de combustible aumenta se debe al menor poder calorífico inferior del combustible, que además proporciona menor potencia (Fuentes, 1985; Camps, 1993; Casanova y Valdés, 1994; Gil Amores et al., 1.995a).

5.6.2.3.2. Estudio estadístico

En la Tabla 38, correspondiente a los resultados estadísticos, se recoge el tamaño de la muestra, la media, la varianza, la desviación estándar, los valores mínimos y máximos para un intervalo de confianza del 95%, así como los datos mínimos y los máximos para cada ensayo. En este sentido, se observa que la media y desviación estándar de los datos de consumo horario prácticamente no difirieron entre los distintos ensayos efectuados (Figura 66), de modo que la variación constatada en el apartado precedente podría deberse en parte a un error de medida. Por otro lado, los datos se sometieron a un test estadístico ANOVA, de análisis de varianza, mostrando que los resultados no variaron significativamente entre sí. Con esto se concluye que, en lo referente a consumo horario, los ensayos aportaron valores muy similares en las cuatro pruebas efectuadas (Anexo II).

Tabla 38. Análisis estadístico aplicado a los resultados de consumo horario obtenidos

	Gasoil 0 h	Biodiesel 0 h	Biodiesel 50 h	Gasoil 50 h
Media	7'12	7'29	7'40	7'03
SD	2'29	2'41	2'48	2'38
Tamaño muestra	96	97	94	96
SEM	0'233416	0'244271	0'255598	0'242643
95% CI min	6'66	6'80	6'90	6'55
95% CI max	7'59	7'77	7'91	7'51
mínimo	1'70	1'60	1'70	1'60
máximo	11'20	11'70	11'90	11'40

(SD: desviación estándar, 95% CI: intervalo de confianza del 95%, SEM: error estándar de la media)

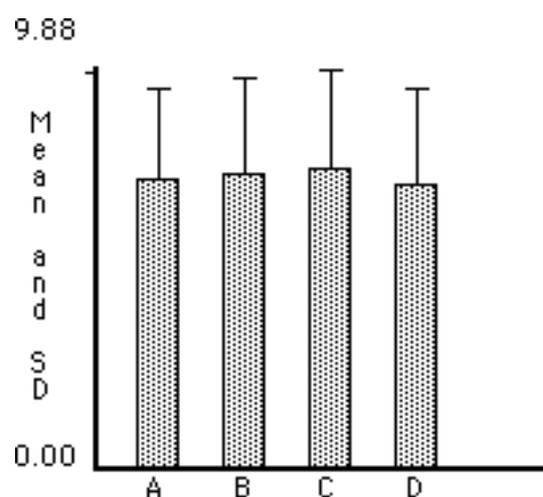


Figura 66. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de consumo horario de los ensayos al freno

5.6.2.4. Consumo específico de combustible

Se ha representado la variación del consumo específico en relación a la velocidad angular de giro del motor (Figuras 67, 68, 69 y 70), obtenida para los ensayos efectuados con gasoil a las 0 h, éster metílico de aceite usado a las 0 h, éster metílico de aceite usado a las 50 h y gasoil a las 50 h. En este sentido, al igual que ocurría con los datos de consumo horario, sólo es factible comparar resultados efectuados bajo las mismas condiciones climáticas.

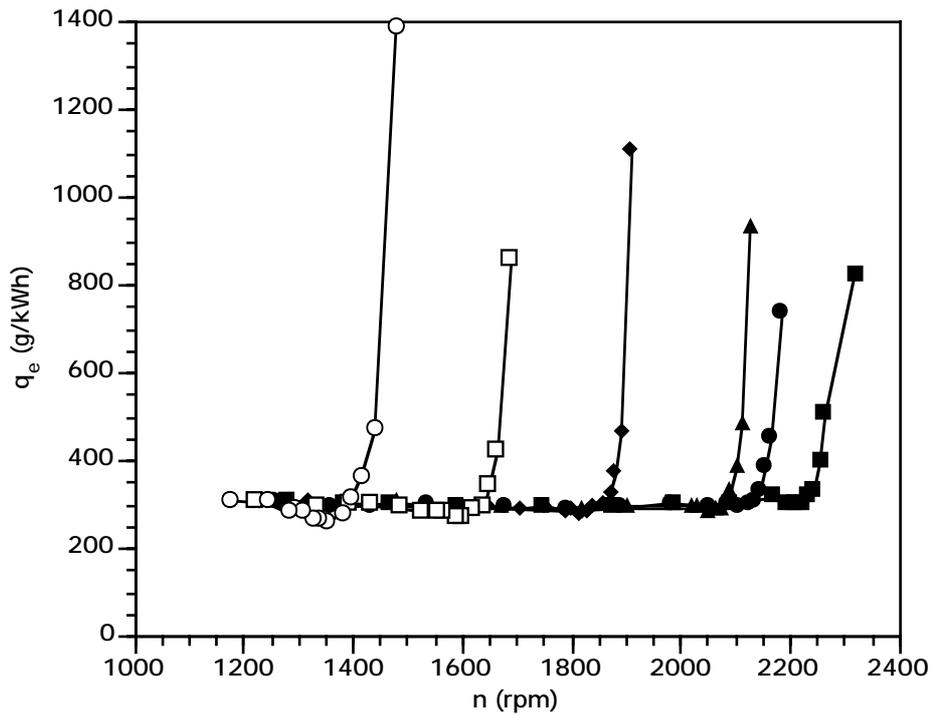


Figura 67. Consumo específico del motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas

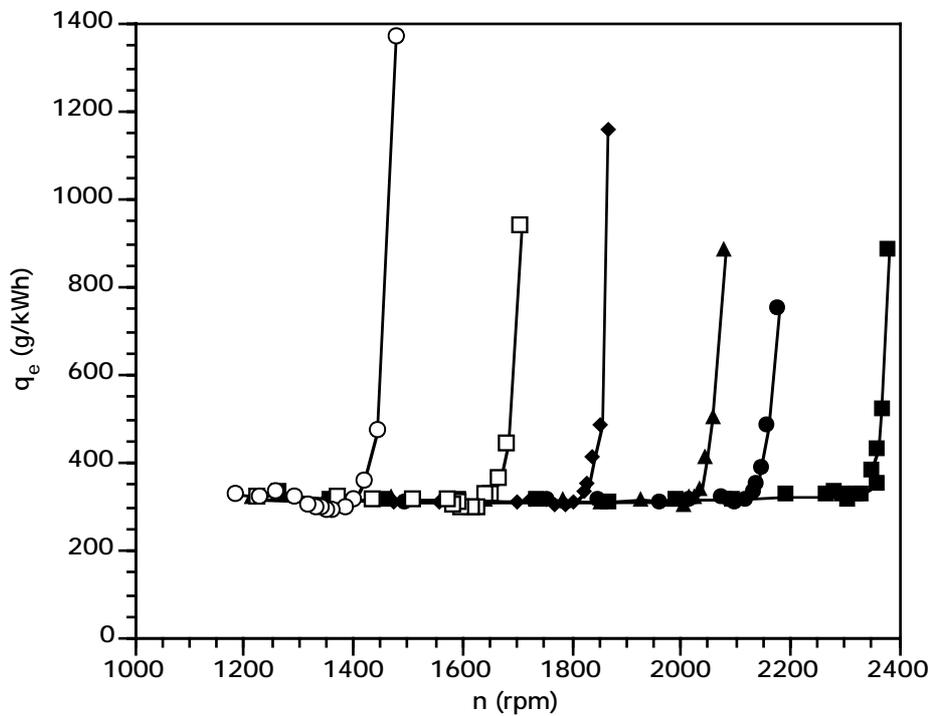


Figura 68. Consumo específico del motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas

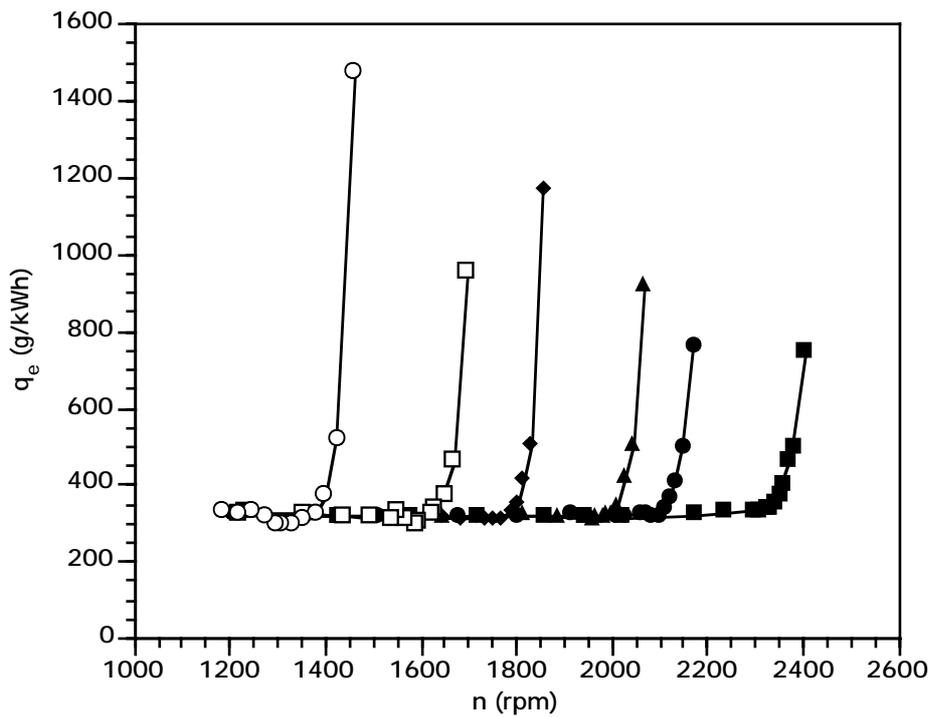


Figura 69. Consumo específico del motor al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas

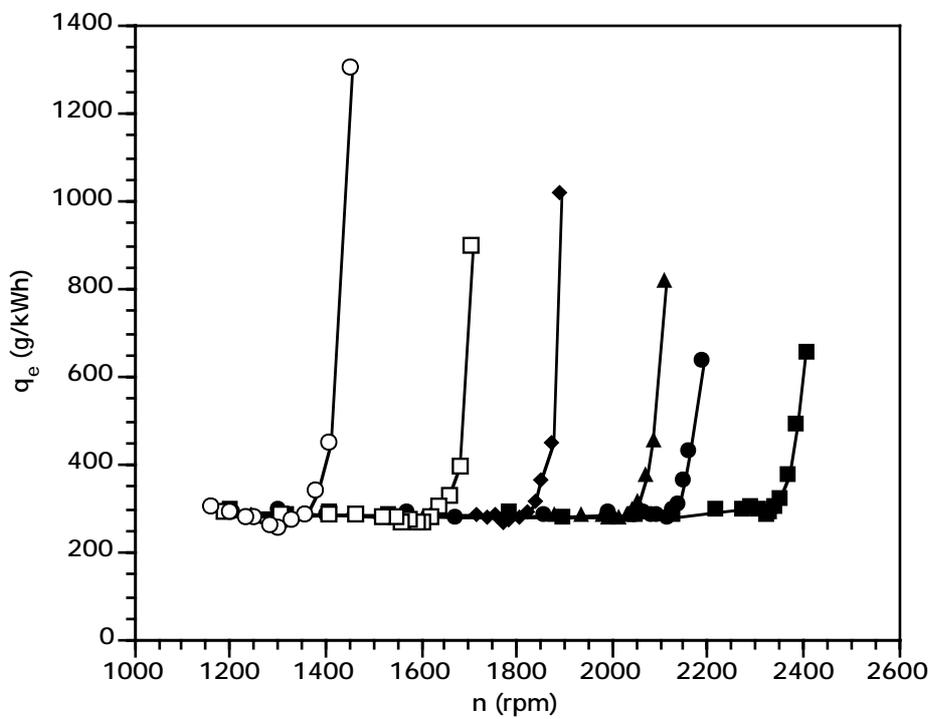


Figura 70. Consumo específico del motor al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas

Atendiendo a estas Figuras, se aprecia que el mínimo consumo se obtiene al usar gasoil. De hecho, el ensayo a las 0 horas mostró un consumo específico mínimo de 260'32 g/kWh a 1.352 rpm del motor y de 288'75 g/kWh a 1.364 rpm del motor, al utilizar gasoil y éster metílico de aceite usado, respectivamente (Anexo I). Según estos resultados, en las condiciones de consumo específico mínimo, el biodiesel requiere un consumo específico en torno al 10'92% superior al que requeriría el gasoil, en esas mismas condiciones. Por otro lado, el ensayo a las 50 horas de funcionamiento del motor presentó un consumo específico mínimo de 291'93 g/kWh a las 1.332 rpm y de 254'29 g/kWh a las 1.304 rpm, al usar biodiesel y gasoil, respectivamente. En términos de porcentaje y bajo las mismas condiciones, el mínimo consumo específico que muestra el biodiesel es 14'80% superior al que presenta el gasoil. Se concluye, por tanto, que el uso de biocombustible de aceite usado incrementa el **consumo específico mínimo** entre 10'92 y 14'80%. Estos porcentajes, si bien coinciden o son incluso inferiores a los encontrados por varios investigadores al usar éster metílico de aceite de girasol y de soja (Einfalt y Goering, 1985; De Zanche et al., 1996; Gil Amores et al., 1997a; Moreno et al., 1999), en cambio son superiores a los encontrados por Pischinger et al. (1983), que observó un incremento de un 5 - 6% al usar éster metílico de soja. Por otro lado, otros autores utilizaron biocombustible de aceite usado, así como de curcas y de girasol (sin pretratamientos y álcali-refinado), constatando un consumo específico similar al que presenta el gasoil (Kaufman y Ziejewski, 1984; Ishii y Takeuchi, 1987; Pelkmans, 1997; Tinaut et al., 1997a).

5.6.2.4.1. *Cálculo integral del volumen de consumo específico en relación a la potencia y velocidad angular de giro del motor*

La variación relativa de los consumos específicos obtenidos en los distintos ensayos, V_i , respecto al ensayo con gasoil a las 50 h, V_0 (que fue el que presentó el menor consumo específico) se muestra en la Tabla 39. Estos resultados se han obtenido integrando el volumen encerrado bajo la superficie generada por la potencia (en un rango entre 10 y 25 kW, como se explicó en el apartado 4.9.3.1 de Materiales y Métodos) en el intervalo normal de funcionamiento del motor (de 1.300 a 2.300 rpm), según la expresión (19). Los métodos de integración empleados, regla trapezoidal, de Simpson y 3/8 de Simpson, arrojaron unos resultados a los que se procedió a calcular el valor medio.

Tabla 39. Volumen encerrado por las curvas de consumo específico y su comparación con el ensayo con gasoil a las 50 horas

Ensayos	Volumen				V_i/V_0
	Regla trapezoidal	Regla de Simpson	Regla de los 3/8 de Simpson	Valor medio	
Gasoil 0 h	3172540'7924	3171060'6212	3168667'9263	3170756'4466	109'62
Biodiesel 0 h	3376947'1299	3362534'345	3362064'724	3367182'0663	116'41
Biodiesel 50 h	3654768'3512	3654669'9148	3652695'8971	3654044'721	126'33
Gasoil 50 h	2892452'6072	2891262'4006	2893922'8519	2892545'9532	100'00

Se observa que el ensayo con gasoil a las 0 h mostró un incremento de consumo específico de 9'62% respecto al ensayo a las 50 h. Esto no indica que, con el tiempo, el consumo fuese disminuyendo, sino que por determinados factores ambientales y por el rango de error de medida del dinamómetro, el consumo difirió en ese porcentaje. Por este motivo, resulta más interesante comparar los ensayos efectuados bajo las mismas condiciones meteorológicas. En este sentido, se aprecia que a las 0 h, el ensayo con biodiesel presentó un consumo específico de combustible 6'79% superior al que mostró el de gasoil. A las 50 h, en cambio, el uso de biodiesel supuso un ascenso del consumo específico del 26'33%. Estos valores están comprendidos dentro del rango de variación encontrado por diversos autores con éster metílico de girasol, de colza y de soja (Einfalt y Goering, 1985; Peterson, 1994; De Zanche et al., 1996; Gil Amores et al., 1997a; Moreno et al., 1999).

5.6.2.4.2. Estudio estadístico

En la Tabla 40 se recoge el tamaño de la muestra, la media, el error estándar de la media, la desviación estándar, los valores mínimos y máximos para un intervalo de confianza del 95%, así como los datos mínimos y los máximos para cada ensayo. A la luz de los datos suministrados, se observa que la media y desviación estándar de los valores de consumo específico prácticamente no variaron entre sí (Figura 71). Por otro lado, los datos se sometieron a un test estadístico ANOVA, de análisis de varianza, mostrando que los resultados no difieren significativamente entre los distintos ensayos (Anexo II). Con esto se concluye que, en lo referente a consumo específico, los ensayos aportaron valores muy similares en las cuatro pruebas efectuadas. Esto, en cierto modo, era previsible, ya que el consumo específico se obtuvo a partir del consumo horario y de la potencia, demostrándose previamente que los resultados de estos eran independientes de los ensayos efectuados.

Tabla 40. Análisis estadístico aplicado a los resultados de consumo específico obtenidos

	Gasoil 0 h	Biodiesel 0 h	Biodiesel 50 h	Gasoil 50 h
Media	362'84	372'54	382'23	336'17
SD	176'11	174'72	181'61	159'62
Tamaño muestra	97	97	94	96
SEM	17'88	17'74	18'73	16'29
95% CI min	327'29	337'27	344'97	303'78
95% CI max	398'39	407'81	419'49	368'56
mínimo	282'96	288'75	291'93	254'29
máximo	1365'21	1365'21	1470'46	1301'97

(SD: desviación estándar, 95% CI: intervalo de confianza del 95%, SEM: error estándar de la media)

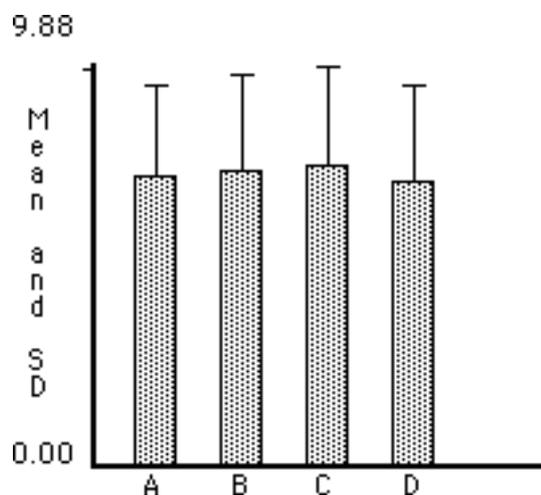


Figura 71. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de consumo específico de los ensayos al freno

5.6.2.5. Relación entre la energía obtenida y la suministrada

Con los resultados obtenidos en los cuatro ensayos efectuados, utilizando las expresiones (20), (21) y (22), empleando tanto gasoil como éster metílico de aceite usado como combustibles, se confeccionaron las Figuras 72, 73, 74 y 75.

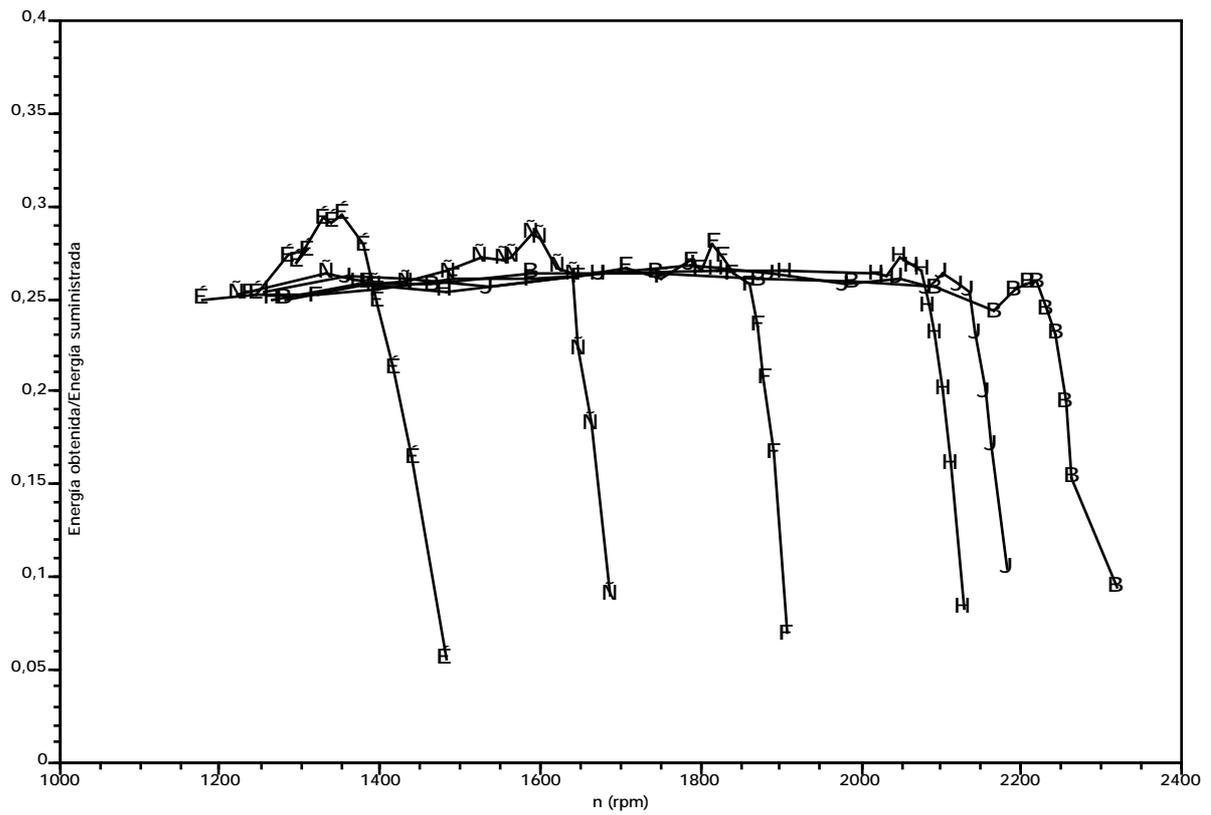


Figura 72. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 0 horas

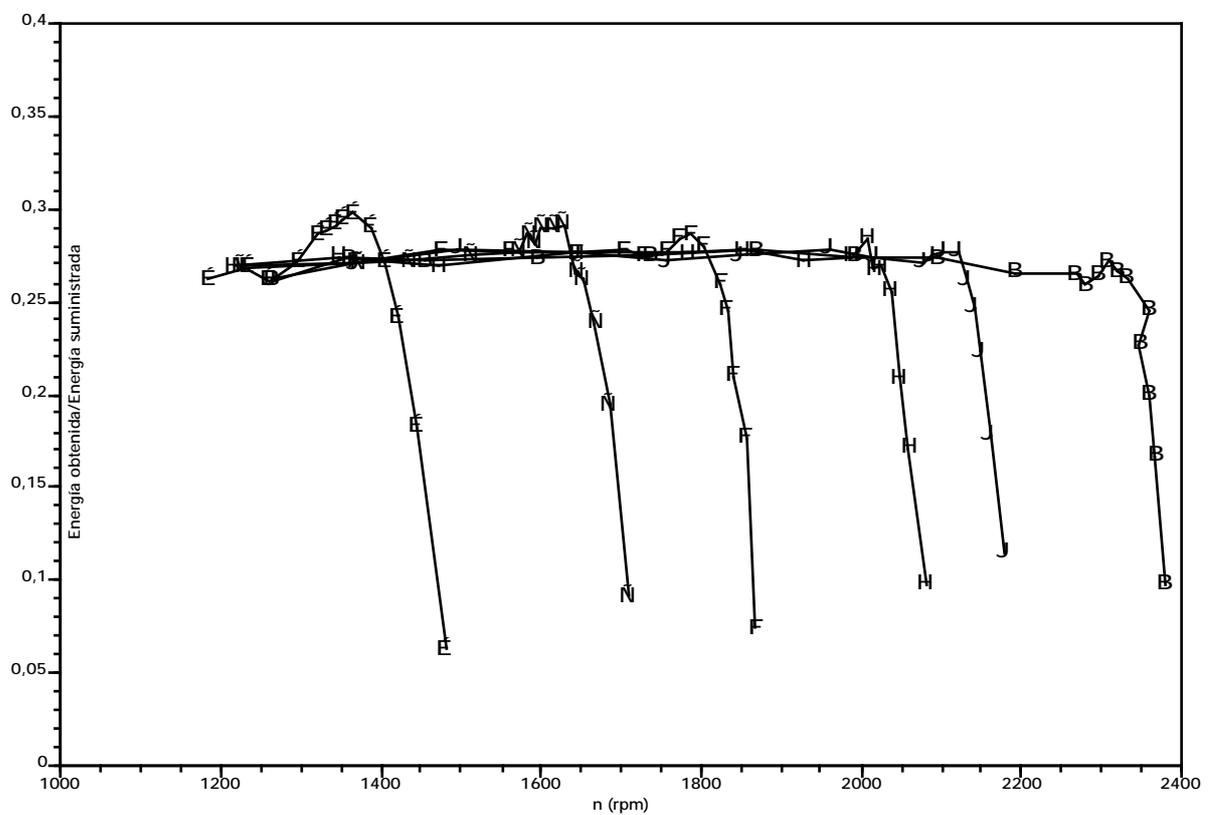


Figura 73. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 0 horas

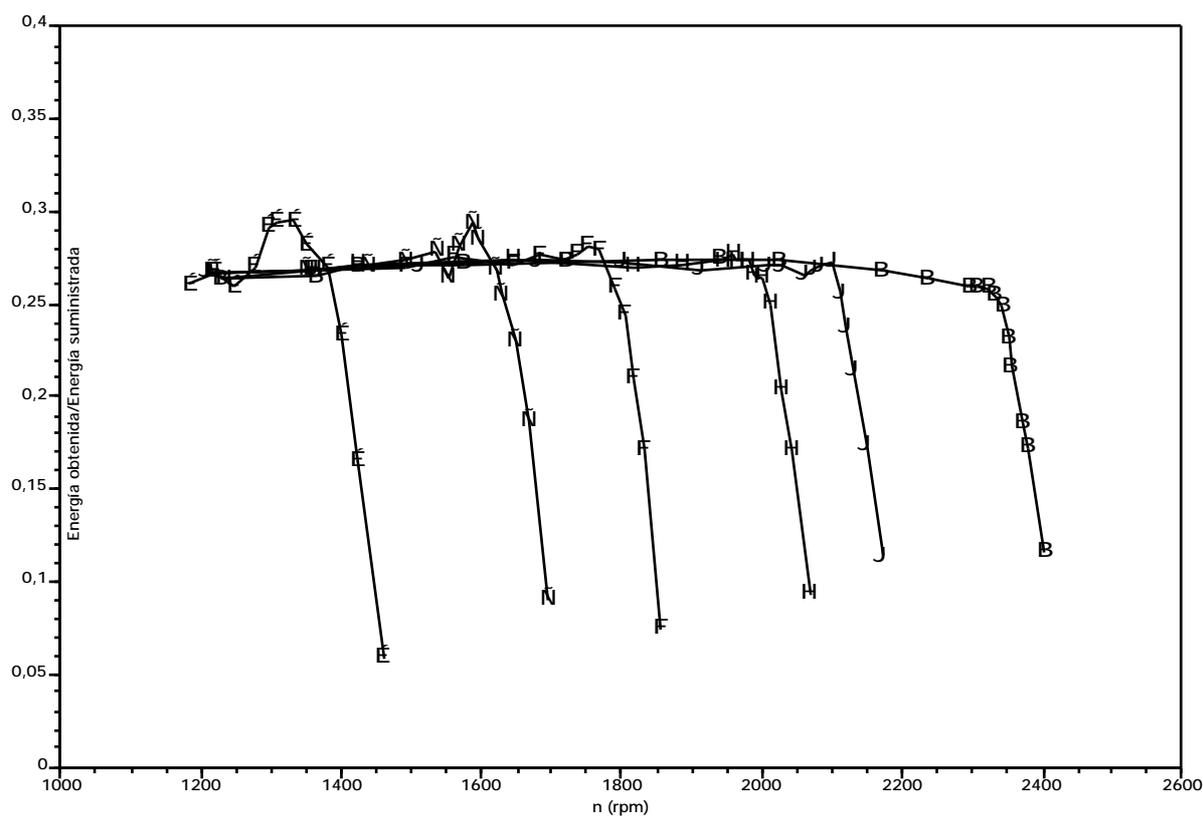


Figura 74. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar éster metílico de aceite usado como combustible. Ensayo a las 50 horas

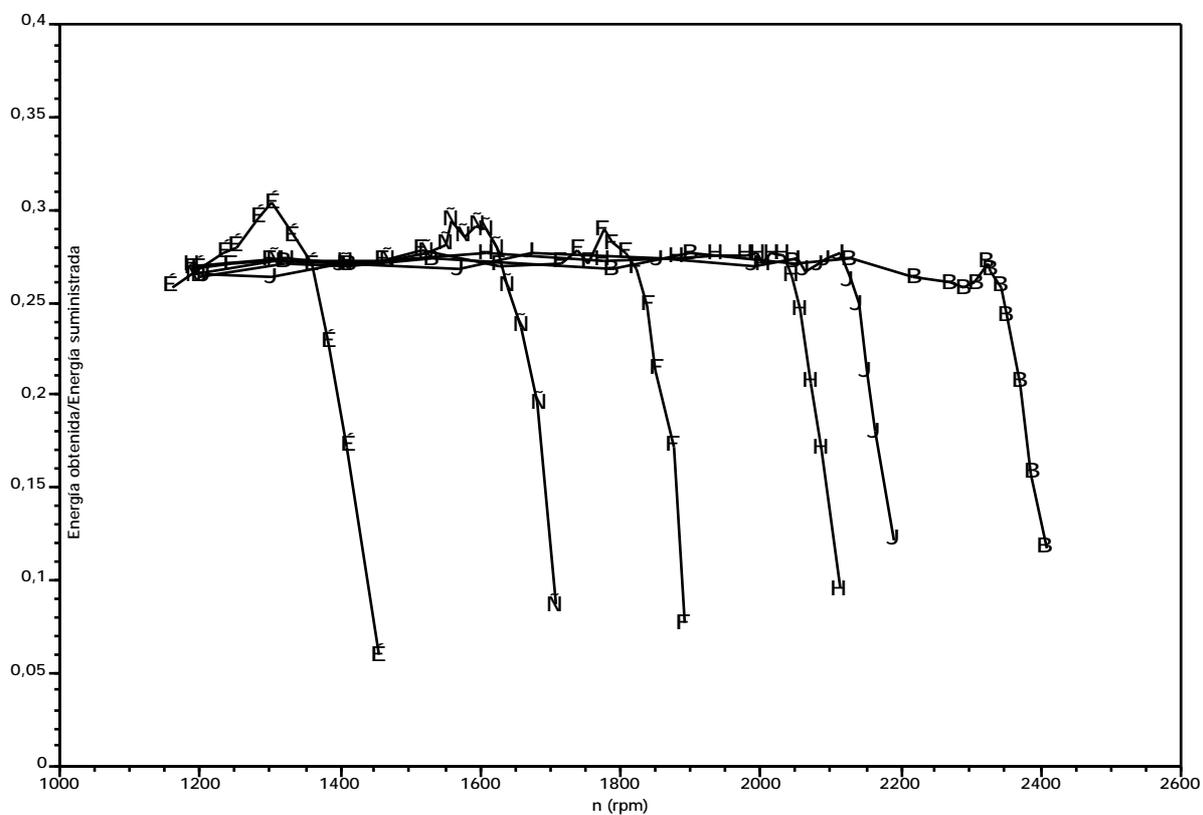


Figura 75. Relación entre la energía obtenida y la suministrada por ciclo, al utilizar gasoil como combustible. Ensayo a las 50 horas

En estas Figuras, si se observa la envolvente de las curvas, que correspondería al ensayo a alimentación máxima, se puede apreciar que los resultados son muy similares entre sí, constatándose un ligero descenso al utilizar éster metílico de aceite usado a las 50 h frente al mismo ensayo con gasoil. No obstante, durante el ensayo a las 0 h, el resultado proporcionado por el éster fue más favorable que al utilizar gasoil, concluyéndose que la disparidad se debe, principalmente, al error propio de la medida.

5.6.2.5.1. Cálculo integral de la superficie energía obtenida / energía suministrada a alimentación máxima

Se efectuó la integración de las curvas de energía obtenida / energía suministrada (E_{obt}/E_{sum}) a alimentación máxima, usando como intervalo de integración los valores de la velocidad angular del motor (1.300, 2.300) rpm, así como las expresiones (20), (21) y (22). Los resultados se exhiben en la Tabla 41. En ésta, además, se proporciona el valor del perímetro que envuelve dichas áreas, así como la relación entre estas superficies, S_i , y la suministrada por el ensayo con gasoil a las 0 horas, S_o . Esto nos brinda la variación entre la relación E_{obt}/E_{sum} en cada ensayo respecto a la proporcionada por el gasoil al inicio de los ensayos. No se indican las unidades pues carecen de significación práctica.

Tabla 41. Área encerrada por las curvas de E_{obt}/E_{sum} a alimentación máxima respecto a la velocidad angular de giro del motor. Comparación con el ensayo con gasoil a las 0 horas

	Superficie	Perímetro	S_i/S_o
<i>Gasoil 0 h</i>	21'19	20'01	1'00
<i>Éster metílico de aceite usado 0 h</i>	22'52	20'33	1'06
<i>Éster metílico de aceite usado 50 h</i>	22'27	19'84	1'05
<i>Gasoil 50 h</i>	22'35	20'25	1'05

Como se puede apreciar, según indica la relación entre las superficies, la diferencia entre éstas es mínima. El área de integración máxima la proporcionó el ensayo con biocombustible a las 0 h, difiriendo con el de gasoil a las 0 h en un 6%. Los dos ensayos, a las 50 h de funcionamiento del motor, proporcionaron un resultado un 5% superior al proporcionado por el ensayo con gasoil a las 0 h. Esto indica que la eficiencia de la conversión energética es similar tanto si se usa gasoil como biodiesel procedente de aceite usado. Si se comparan los ensayos efectuados el mismo día, se aprecia que a las 50 h los resultados son bastante similares, mientras que a las 0 horas el biodiesel de aceite usado proporcionó una relación E_{obt}/E_{sum} un 6% superior a la que se obtuvo al emplear gasoil.

5.6.2.5.2. Estudio estadístico

En la Tabla 42 se recoge el tamaño de la muestra, la media, el error estándar de la media, la desviación estándar, los valores mínimos y máximos para un intervalo de confianza del 95%, así como los datos mínimos y los máximos para cada ensayo. Según se observa, la media y desviación estándar de los valores prácticamente no difirieron entre los distintos ensayos efectuados (Figura 76). Por otro lado, los datos se sometieron a un test estadístico ANOVA, de análisis de varianza, mostrando que los resultados no variaron significativamente entre sí (Anexo II). Con esto se concluye que los ensayos aportaron valores muy similares en las cuatro pruebas efectuadas.

Tabla 42. Análisis estadístico aplicado a los resultados de Eobt/Esum obtenidos

	Gasoil 0 h	Biodiesel 0 h	Biodiesel 50 h	Gasoil 50 h
Media	0'240208	0'252062	0'245859	0'251250
SD	0'050304	0'050723	0'05247	0'050016
Tamaño muestra	96	97	99	96
SEM	0'005134	0'005150	0'005273	0'005105
95% CI min	0'23	0'241823	0'235379	0'241100
95% CI max	0'250417	0'262300	0'256339	0'2614
mínimo	0'06	0'06	0'06	0'06
máximo	0'30	0'30	0'30	0'30

(SD: desviación estándar, 95% CI: intervalo de confianza del 95%, SEM: error estándar de la media)

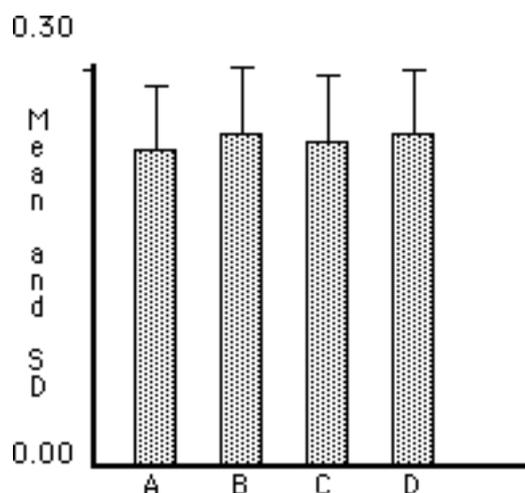


Figura 76. Comparación entre las medias y desviaciones estándar de los resultados de Eobt/Esum de los ensayos al freno

5.7. VIABILIDAD ECONÓMICA

Para conocer la factibilidad del uso de los biocombustibles desarrollados, una vez aprobados los aspectos técnicos, es preciso estudiar si los condicionantes económicos posibilitan la comercialización de los mismos. En este sentido, puesto que el combustible al que sustituirían es el gasoil, se procede a comparar el coste final de su producción y comercialización con el que actualmente poseen los gasóleos de automoción. Para ello se ha confeccionado la Tabla 43, en la que se desglosan los procesos previos a su obtención, así como sus costes atribuidos, hasta concluir con la comercialización de los biocombustibles.

Según se aprecia en la Tabla 43, el coste del biocombustible de aceite de colza etíope sin ácido erúxico, ascendería a 109'4 ptas./kg, mientras que el del aceite usado sería de 68'7 ptas./kg. Estos costes incluyen el precio de adquisición de la materia prima, tratamientos posteriores, IVA, transporte y comercialización. Como ingresos se han considerado la venta de la torta de la semilla de colza (una vez extraído el aceite), como harina para alimentación animal y la glicerina generada durante el proceso de transesterificación, sin purificar. Si este subproducto se purificase, se conseguiría un valor añadido de 8 ptas./kg de éster, aunque también incluiría la construcción y mantenimiento de una planta de purificación de glicerina (Tinaut et al., 1997b). No se ha definido el uso posterior de la glicerina, aunque como se abordó en el apartado 5.4, podría emplearse como combustible de generadores de calor, para lo cual el proceso de purificación no sería excesivamente exhaustivo (bastaría con eliminar los residuos de catalizador).

Si se compara con el coste actual del gasoil suministrado en el surtidor de las gasolineras, con fecha 16/2/01, el precio de éste asciende a 117'9 ptas./l, es decir, entre 137'1 y 143'8 ptas./kg (considerando el intervalo de valores que puede adoptar la densidad, según la normativa EN 590, reflejada en la Tabla 30), que es más elevado que el obtenido para los biocombustibles desarrollados. Esto contradice los resultados obtenidos por Fernández González (1995) o por Van Dyne et al. (1996), que afirmaron que el biodiesel sólo puede competir con el gasoil si se produce en cooperativas. En cualquier caso, para comprobar la rentabilidad del uso de estos, es preciso estudiar conjuntamente este factor con el poder calorífico inferior de cada uno de los combustibles, y comprobar la cantidad de biodiesel que se precisa para sustituir 1 kg de gasoil, desde el punto de vista energético. En este sentido, observando la Tabla 30, se ha confeccionado la Tabla 44, en la que se muestra el coste de la energía producida por los biocombustibles ensayados y por el gasoil. En este sentido, se aprecia que el MJ producido al usar gasoil, cuesta entre 3'5 y 3'7 ptas., mientras que si se usa biocombustible de aceite usado o de aceite de *Brassica carinata*, cada MJ producido cuesta entre 1'9 y 2'9 ptas., respectivamente.

Tabla 43. Costes en ptas./kg asociados a la producción y posterior comercialización de los biocombustibles desarrollados (16/2/01)

Biocombustible de aceite de <i>Brassica carinata</i>			Biocombustible de aceite usado		
	Gastos (ptas./kg)	Ingresos (ptas./kg)		Gastos (ptas./kg)	Ingresos (ptas./kg)
OBTENCIÓN DE LOS ACEITES					
Semilla (1)	70		Coste de adquisición del aceite calentado (incluido transporte)	25	
Extracción del aceite	8				
Harina		28	Filtrado previo	5	
OBTENCIÓN DE LOS ÉSTERES METÁLICOS					
KOH (2)	4		KOH	3	
Metanol (2)	24		Metanol	19	
Energía y agua	2		Energía y agua	2	
PURIFICACIÓN DE LOS ÉSTERES METÁLICOS					
Na ₂ SO ₄ (2)	1		Na ₂ SO ₄	1	
Filtrado	5		Filtrado	5	
SUBPRODUCTO DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN					
Glicerina (3)		7	Glicerina		11
OTROS					
Mano de obra	1'5		Mano de obra	1'5	
SUBTOTAL	80'5		SUBTOTAL	50'5	
16% IVA	12'9		16% IVA	8'1	
20% Transporte y distribución	16		20% Transporte y distribución	10'1	
TOTAL	109'4		TOTAL	68'7	

(1) El rendimiento de la semilla es del 37% (Fernández, 2001). Esto indica que para obtener 1 kg de aceite de colza etíope se precisan 2'7 kg de semilla. Por este motivo, los costes se calculan para 2'7 kg de semilla de *Brassica carinata*. Por otro lado, el coste del kg de semillas de colza etíope es de 26 ptas./kg (Fernández, 2001). Al efectuar estos cálculos se ha considerado que de cada kg de aceite de colza y aceite usado se obtiene 95 g y 93 g de ésteres metílicos, respectivamente.

(2) Costes de los reactivos, calidad industrial, facilitados por ALBUS, Hermanos Blanco Barrena, S.A., Córdoba.

(3) La producción de glicerina por kg de éster es de 0'05 kg, en el caso del aceite de colza etíope, y de 0'08 kg, en el caso de aceite usado. El precio de venta de la glicerina sin purificar es de 142 ptas./kg (Tinaut et al., 1997b).

Estos precios son más competitivos que los que presenta el gasoil, siempre y cuando no se aplique a los biocombustibles el Impuesto Especial de Hidrocarburos, que dependiendo de la actividad a que se destine el gasoil, tendrá un valor distinto. Así, si se usa para automoción, su valor asciende a 44'90 ptas./l, mientras que si tiene fines agrícolas asciende a 13'09 ptas./l (CAP, 2000). En caso de gravarlos con dichos impuestos, emplear los biocombustibles obtenidos a partir de aceite usado sigue resultando más rentable que

utilizar gasoil. En el caso de los biocombustibles procedentes de aceite de *Brassica carinata*, sólo resultaría más rentable si se utiliza en actividades agrícolas.

Tabla 44. Costes en ptas./kg de la energía suministrada por el gasoil y los biocombustibles desarrollados (16/2/01)

Combustible	Precio (ptas./kg)	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Coste energético (ptas./MJ)
<i>Gasoil</i>	137'1 - 143'8	38'97	3'5 - 3'7
<i>Biocombustible de aceite usado</i>	68'7	36'79	1'9
<i>Biocombustible de aceite de colza etíope sin ácido erúxico</i>	109'4	37'25	2'9

Todo esto, sin olvidar que el precio de las oleaginosas industriales es inferior al de las destinadas a alimentación, que las semillas oleaginosas y grasas tendrían un valor añadido y que se incrementaría el número de puestos de trabajo (ahorro para el PER, impacto social en zonas rurales con fuerte desempleo) así como el impuesto base de las operaciones en planta e ingresos (CIEMAT, 1995; García Calvo et al., 1995; Van Dyne et al., 1996), lo cual no ha sido considerado en el presente estudio. Por otro lado, sería preciso estudiar el impacto que ocasionaría a los productores de semillas oleaginosas, así como sobre las industrias de transformación relacionadas. El impacto medioambiental respecto a los combustibles clásicos, es decir, el análisis de ecotoxicidad, también tiene importancia a la hora de efectuar la evaluación económica (Aracil, 1998a).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Sorprendernos por algo es el primer paso de la mente
hacia el descubrimiento.*

Louis Pasteur (1822-1895); químico, biólogo y bacteriólogo francés.

6. CONCLUSIONES

Si bien buscas, encontrarás.
Platón (c.428-c.347 a. C.); filósofo griego.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han estudiado dos nuevos biocombustibles, obtenidos mediante la reacción química de transesterificación de triglicéridos, a partir de aceite usado para freír y de aceite de las semillas de *Brassica carinata* sin ácido erúxico. A la vista de los resultados obtenidos y la posterior discusión de los mismos, se plantean las siguientes conclusiones:

1. Si el índice de acidez de los aceites es superior a 10, la reacción de transesterificación no se puede llevar a cabo. Del mismo modo, si la presencia de ácido erúxico es muy elevada, la reacción queda igualmente impedida.
2. La oxidación de los aceites es un factor de mínima influencia en la consecución de la reacción de transesterificación. La mayor oxidación de los aceites usados podría explicar el aumento de viscosidad que experimentaron. No obstante, estas variaciones no afectaron al rendimiento de la reacción de transesterificación.
3. Los aceites usados en fritura suelen presentar un bajo contenido en agua que no dificulta, en modo alguno, su transformación en ésteres metílicos.
4. Los mejores rendimientos tras la transesterificación de los aceites se obtuvieron con el uso de hidróxido potásico, como catalizador, y de metanol, como alcohol. El NaOH y el etanol enlentecían la reacción y disminuían notablemente su eficacia, encareciendo el proceso.
5. Los valores óptimos de los parámetros de la reacción difieren en función de la materia prima empleada.
6. Si la cantidad de catalizador aportada es menor de la precisa, quedan muchos triglicéridos sin reaccionar, proporcionando una fase turbia mezclada con los ésteres metílicos. Del mismo modo, si fuese superior a la deseada, se dificulta la separación entre fases por la formación de jabones. Además se precisa un volumen de agua superior para lavar la fase de ésteres, encareciendo el proceso.
7. Si la cantidad de alcohol es menor de la que requiere la reacción, no se produce separación de fases. En el caso de que se produzca, aparece una capa gelatinosa formada por triglicéridos sin reaccionar. Si se añade metanol en exceso, la fase de los ésteres aparece turbia, ya que el alcohol sobrante tiene un efecto negativo en la conversión de los triglicéridos.
8. Si la temperatura ambiente es inferior a 25 °C, la separación de fases entre los ésteres metílicos y la glicerina precisa varios días, e incluso en determinadas ocasiones, varias semanas.

9. Una vez elaborados los biocombustibles, se han de purificar. Para ello bastará con lavarlos con agua destilada, a temperatura ambiente. Posteriormente se han de secar con sulfato sódico anhidro.
10. Los rendimientos obtenidos en ambos casos fueron bastante similares. Tras la purificación, las pérdidas constatadas fueron del 3 – 4%.
11. En general, las propiedades como combustibles son mejores para los ésteres metílicos de aceite de colza etíope frente a los de aceite usado. Si se comparan con las del gasoil, no se aprecian cambios significativos que indiquen un comportamiento inadecuado, ni siquiera en climas fríos o en invierno.
12. El estudio estadístico efectuado a los resultados proporcionados por los ensayos con biodiesel y gasoil no mostró diferencias significativas entre los resultados sí. Los resultados arrojados por el motor tras alimentarlo con biocombustible procedente de aceite usado fueron satisfactorios.
13. La potencia suministrada fue, en el caso más desfavorable, un 7% inferior a la obtenida al emplear gasoil. El consumo horario aumentó entre 4 y 7%. El consumo específico aumentó entre 6'79 y 26'33%.
14. A lo largo de los ensayos realizados no se observó ninguna anomalía de funcionamiento en el motor ensayado.
15. Finalmente, en cuanto a la viabilidad económica, se observa que el precio de la energía proporcionada por ambos biocombustibles, especialmente por el procedente de aceite usado, es inferior al del gasoil.

6.1. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

En cuanto a la propuesta de futuras líneas de trabajo, se recomendarían las siguientes vías de investigación:

1. Estudiar las repercusiones de las condiciones ambientales en la elaboración del biodiesel a partir de aceite. Para ello, sería interesante obtenerlo durante las distintas estaciones a lo largo del año.
2. Estudiar la importancia que tiene sobre la transesterificación la presencia de determinados ácidos grasos presentes en la composición de los aceites.
3. Hacer ensayos de larga duración en motores, combinando estudios en banco junto con otros en condiciones reales de trabajo, en vehículos pesados y ligeros (flota de autobuses urbana, camiones y turismos).
4. Elaborar un mapa de emisiones, tanto para los motores en banco como para los acoplados a los vehículos.
5. Continuar la búsqueda de nuevos cultivos, de reducido coste y buen rendimiento, que proporcionen aceite susceptible de ser transformado en biodiesel.
6. Definir los estándares de calidad de los biocombustibles y elaborar la normativa que los contemple.
7. Ensayar otros tipos de catalizadores homogéneos y heterogéneos.
8. Estudiar las emisiones gaseosas producidas por los motores Diesel alimentados con los biocombustibles elaborados.

7. BIBLIOGRAFÍA

*El nombre propio es el que marca la individualidad;
el apellido, las relaciones sociales.*

Ángel Ganivet (1865-1898); escritor y diplomático español.

7. BIBLIOGRAFÍA

ABI (1997) Biodiesel: development status world-wide. Vienna (Austria): Austrian Biofuels Institute. <http://www.biodiesel.at/index2.html>.

Adams C, Peters JF, Rand MC, Schroer BJ y Ziemke MC (1983) Investigation of soybean oil as a Diesel fuel extender: endurance tests. *JAOCS* 60:1574–1579.

Agüera Vega J (1993) Balance energético del tractor. *Máquinas y Tractores* 4:70–74.

Ahn E, Koncar M, Mittelbach M y Marr R (1995) A low-waste process for the production of biodiesel. *Separation Science and Technology* 30:2021–2033.

Ahouissoussi NBC y Wetzstein ME (1995) Life-cycle costs of alternative fuels: is biodiesel cost competitive for urban buses? United States Department of Agriculture. Economic Research Service. Noviembre. Special article IUS-5S.

Ali Y y Hanna MA (1994) Alternative Diesel fuels from vegetable oils. *Bioresource Technology* 50:153–163.

Ali Y, Hanna MA y Borg JE (1996) In-cylinder pressure characteristics of a CI engine using blends of Diesel fuel and methyl esters of beef tallow. *Transactions of the ASAE* 39:799–804.

Anggraini AA, H.-P. Löhrllein y Krause R (1998) Possibilities and limits of the re-use of used cooking oils with animal fat content as motor and heating fuel. *Biomass for Energy and Industry*. 10th European Conference and Technology Exhibition, 8–11 Junio, CARMEN, Würzburg (Alemania), pp. 572–574.

Anggraini AA (1999) Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölen/-fetten im energetisch-technischen Bereich –ein Verfahren und dessen Bewertung–, Dto. AgrarTechnik, Universität Gesamthochschule Kassel, Witzenhausen, Alemania, pp. 193.

AOCS (1980) Official and tentative methods of the American Oil Chemist's Society. Method Cd 8–53. Champaign IL EE.UU.: American Oil Chemist Society.

APAG (1991) Uses of methyl ester of rapeseed oil for Diesel fuel (Biodiesel). London: AB/TM, 13 Noviembre. pp. 7.

Aracil J (1998a) Utilización de aceites vegetales para la obtención de biodiesel. Análisis cinético, optimización e implantación del proceso. Comunicación personal.

Aracil J (1998b) Desarrollo del proceso integrado de obtención de biodiesel. Comunicación personal.

Aracil J (1998c) Obtención de monoglicéridos de ácidos grasos. Comunicación personal.

Atenciano S, Dorado MP, López Giménez FJ, Arnal Almenara JM, Gómez García J y Gil Amores A (1998) Esterificación de aceite de girasol para su uso como biocombustible. *Tecnoambiente Octubre*:13-16.

Ballesteros E, Gallego M y Valcárcel M (1993) Automatic method for on-line preparation of fatty acid methyl esters from olive oil and other types of oil prior to their gas chromatographic determination. *Analytical Chimica Acta* 282:581-588.

Bam N, Drown D, Korus R, Hoffman D, Johnson T y Washam J (1995) Method for purifying alcohol esters: United States Patent: Idaho Research Foundation, Moscow, ID., pp. 22.

Bartlett PJ (1971) Diesel fuel filter testing. National Combined Fuels and Lubricants Powerplant and Truck, Octubre, Society of Automotive Engineers, St. Louis MO (EE.UU.).

Basu H, Bartell M, Norris M y Lynd M (1996) Process for production of esters for use as a Diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst: United States Patent: Agricultural Utilization Research Institute, Marshall, Minn. (EE.UU.), pp. 7.

Beijner H (1998) Cheap Diesel : Internet (Deja news), 18 Septiembre. <http://xt.dejanews.com/getdoc.xp?AN=392295303&CONTEXT=908108155.1006305409&hitnum=4>.

Belitz HD y Grosch W (1985a) Grasas y aceites comestibles. Química de los alimentos, vol. 1. Editorial Acribia SA, (España), pp. 691-723.

Belitz HD y Grosch W (1985b) Lípidos. Química de los alimentos, vol. 1. Editorial Acribia SA (España), pp. 175-269.

Bio-Energy (1995) Grow your own Diesel fuel. Australia: Bio-Energy Pty. Ltd. pp. 5.

Bockisch M (1993) Nahrungsfette und Öle: Verlag Eugen Ulmer, pp. 12.

BOE (1989) ORDEN de 26 de enero de 1989 por la que se aprueba la Norma de Calidad para los Aceites y Grasas Calentados, Madrid: Boletín Oficial del Estado, 26, pp. 2665-2667.

BOE (1998) Ley 10/1998, de 21 de abril de Residuos, Madrid: Boletín Oficial del Estado, 96, pp. 13372-13384.

- BOE (1999) Real Decreto 1728/1999, del 13 de noviembre, por el que se fijan las especificaciones de los gasóleos de automoción y de las gasolinas, Madrid: Boletín Oficial del Estado, 272, pp. 39659–39664.
- BOE (2000) Resolución de 13 de enero de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo del Consejo de Ministros, de 7 de enero de 2000, por el que se aprueba el Plan Nacional de Residuos Urbanos, Madrid: Boletín Oficial del Estado, 28, pp. 4810–4829.
- Boocock GB (1996) Organic chemical/environmental engineering: the conversion of biomass and wastes to fuels and chemicals. <http://www.chem-eng.utoronto.ca/faculty/boocock.html>.
- Boocock GB, Konar SK y Sidi H (1996) Phase diagrams for oil/methanol/ether mixtures. *JAOCS* 73:1247–1251.
- Bradin D (1996) Biodiesel fuel: United States Patent: BRT, Macon, Ga., pp. 6.
- Bruwer JJ, van D. Boshoff B, Hugo FJC, du Plessis LM, Fuls J, Hawkins C, van der Walt AN y Engelbrecht A (1980) Sunflower seed oil as an extender for Diesel fuel in agricultural tractors. 1980 Symposium of the South African Institute of Agricultural Engineers, 11–13 Junio, Aliwal North, República de Sudáfrica, pp. 7.
- Camps M, López FJ y Fuentes J (1984) Utilización de aceites vegetales como combustible Diesel. *Anales de Ingeniería Mecánica*, vol. 1, pp. 361–367.
- Camps M (1993) Presente y futuro de los combustibles de origen vegetal en motores Diesel: Seminario de Ingeniería Rural, Universidad de Córdoba.
- Canakci M y Van Gerpen J (1999) Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE* 42:1203–1210.
- Canakci M, Monyem A y Van Gerpen J (1999) Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Transactions of the ASAE* 42:1565–1572.
- Canola Council of Canada (1990) *Canola Oil and Meal: Standards and Regulations*. CCC, Winnipeg (Canadá), pp. 4.
- CAP (2000) Estado actual y perspectivas del biodiesel en Andalucía. Sevilla (España): Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía, 12 diciembre, pp. 34.
- Carceller R (1998) Esters based on vegetable oils. *New Applications for Vegetable Oils. First Workshop*, 8–9 Septiembre, CTVO-NET, Copenhagen (Dinamarca), pp. 15. <http://www.dainet.de/fnr/ctvo/>.

- Carling RW (1997) Engine combustion research. www.ca.sandia.gov/CRF/Research/Applied/ice/ice.html.
- Casado Fernández E y Sobrino Vesperina E (1995) Producción de biodiesel. Costes agrícolas e industriales. *Agricultura*:680–686.
- Casanova J y Valdés M (1994) Características de los bio-óleos de pirólisis comparadas con las de combustibles convencionales para motores Diesel. XI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, vol. 2, pp. 325–332.
- CEN (1993) Norma Europea EN 590. Dieselkraftstoff Mindestanforderungen und Prüfverfahren: European Committee for Standardization. Alemania, pp. 5.
- CEN (2000) Draft of generally applicable requirements and test methods for 5% and 100% FAME. Reino Unido: CEN/TC 19/WG 24 N214, pp. 6.
- Chang DYZ, Van Gerpen JH, Lee I, Johnson LA, Hammond EG y Marley SJ (1996) Fuel properties and emissions of soybean oil esters as Diesel fuel. *JAOCS* 73:1549–1555.
- CIEMAT (1995) El 60% de las tierras agrónomicamente arables pueden suministrar el 4% de los carburantes para el transporte. *Agricultura*:446–447.
- Clark NN y Lyons DW (1999) Class 8 truck emissions testing: effects of test cycles and data on biodiesel operation. *Transactions of the ASAE* 42:1211–1219.
- Coteron A, Vicente G, Martínez M y Aracil J (1997) Biodiesel production from vegetable oils. Influence of catalysts and operating conditions. *Recent Res. Devel. in Oil Chem.* 1:109–114.
- De Filippis P, Giavarini C, Scarsella M y Sorrentino M (1995) Transesterification processes for vegetable oils: a simple control method of methyl ester content. *JAOCS* 72:1399–1404.
- De la Rosa F, Barrado E, Vega M y Pardo R (1998) Multivariate analysis applied to the study of the changes produced in fatty acid composition of shellfish species after cooking. *Química Analítica* 17:131–137.
- De Zanche C, Friso D, Belli A y Baldoín C (1996) Trials of the performance of an agricultural tractor fuelled by biodiesel. *AgEnd'96*, Madrid, vol. 16, pp. 1–7.
- DIN (1993a) DIN 51601. Dieselkraftstoff. Alemania, pp. 5.
- DIN (1993b) Eigenschaften von PEM bzw. RME nach Vornorm DIN 51606. Alemania, pp. 6.
- Dobarganes MC y Márquez-Ruiz G (1995) Calidad de las grasas de fritura en el sector de la

- restauración de Andalucía. *Grasas y Aceites* 46:115–120.
- DOCE (1991a) Determinación del grado de acidez: Diario Oficial de las Comunidades Europeas: N° L 248, 5 Septiembre, pp. 6–7.
- DOCE (1991b) Determinación del índice de peróxidos: Diario Oficial de las Comunidades Europeas: N° L 248, 5 Septiembre, pp. 8–9.
- DOCE (1997a) Agenda 2000. Strasbourg/Bruxelles: U.E. 15 Julio, pp. 172.
- DOCE (1997b) Energía para el futuro: Fuentes de energía renovables. Libro Blanco para una Estrategia y un Plan de Acción Comunitarios. Bruselas (Bélgica): Comisión de las Comunidades Europeas. pp. 59.
- DOE (1997) Alternatives to traditional transportation fuels 1996. Washington, DC (EE.UU.): Energy Information Administration. Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, DOE/EIA-0585(96), Diciembre, pp. 67.
- Dorado MP (1995) Comportamiento de los motores Diesel con mezclas de gasoil y aceite de girasol en ensayos de larga duración, Dpto. Ingeniería Rural, Universidad de Córdoba, pp. 272.
- Dorado MP, Arnal Almenara JM, Gil Amores A, Gómez García J y López Giménez FJ (1998) Renewable alternative for Diesel fuel: 10% waste oil/90% Diesel fuel blend. *AgEnd'98*, 24–27 Agosto, Oslo (Noruega), pp. 1036–1037.
- Du Plessis LM, de Villiers JBM y Hawkins CS (1983) Methods of preparing and purifying methyl and ethyl fatty acid esters from sunflowerseed oil. Pretoria, Republic of South Africa: SAE, pp. 9.
- Dunn RO, M.W. S y Bagby MO (1996) Improving the low-temperature properties of alternative Diesel fuels: vegetable oil-derived methyl esters. *JAOCS* 73:1719–1728.
- Einfalt J y Goering CE (1985) Methyl soyate as a fuel in a Diesel tractor. *Transactions of the ASAE*:70–74.
- EPA (1998) Smog precursors and biodiesel. EE.UU.: EPA Engineering, Science and Technology, Inc. pp. 10.
- Faaij A (1997) Energy from biomass and waste: Dep. of Science, Technology and Society of the Utrecht University (Holanda), pp. 10.
http://www.chem.uu.nl/nws/www/publica/97046_a.htm.
- FAO (1999) Producción mundial de aceites y grasas.
<http://apps.fao.org/lim500/nph-wrap.pl?Production.Crops.Derived&Domain=SUA>.

- Fernández González J (1995) Agroelectricidad en la Comunidad de Madrid. Posibilidades de desarrollo. *Agricultura*:979-984.
- Fernández J (2001) Rendimientos de las semillas de *Brassica carinata*. KOIPESOL (Sevilla). Comunicación personal.
- Fishinger MK (1980) Waste oil as a Diesel fuel substitute. Tesis de master, The Ohio State University, EE.UU., pp. 69.
- Flechtner MK y Gushee DE (1993) Biodiesel fuel: what is it? Can it compete? Congressional Research Service - The Library of Congress. CRS Report for Congress, EE.UU., 10 Diciembre, 93-1027, pp. 11.
- Foglia T, Lloyd N y Marmet W (1998) Production of biodiesel, lubricants and fuel and lubricant additives: United States Patent. EE.UU.: The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, Washington, D.C., pp. 7.
- Freedman B y Pryde EH (1982) Fatty esters from vegetable oils for use as a Diesel fuel. *Proc. Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, pp. 117-122.
- Freedman B, Pryde EH y Mounts TL (1984) Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *JAOCS* 61:1638-1643.
- Frega N, Mozzon M y Lercker G (1999) Effects of free fatty acids on oxidative stability of vegetable oils. *JAOCS* 76:325-329.
- Frikha MH, Benzina M y Gabsi S (1996) Estérificación des acides gras libres de l'huile de grignon d'olive par l'éthanol ou le méthanol. Effet inhibiteur de l'alcool. *Bulletin de la Société Chimique de France* 133:875-879.
- Frisby JC y Schumacher LG (1993) Biodiesel fuel. Department of Agricultural Engineering, University of Missouri-Columbia. EE.UU. Agricultural publication G01990, 1 Octubre. <http://muextension.missouri.edu/xplor/agguides/agengin/g01990.htm>.
- Fuentes J (1985) Estudio de las respuestas del motor Diesel al utilizar como combustible mezclas de gas-oil con aceites vegetales, Dpto. Ingeniería Rural, Universidad de Córdoba, pp. 229.
- Fuentes J, López FJ y Camps M (1985) Ensayos a larga duración con aceite de oliva como combustible Diesel. *Anales de Ingeniería Mecánica*, vol. 1, pp. 197-202.
- Fuls J, Hawkins CS y Hugo FJC (1984) Tractor engine performance on sunflower oil fuel. *Journal of Agricultural Engineering Research* 30:29-35.
- Ganesan, V (1996) Internal combustion engines. Editorial McGraw-Hill (EE.UU.), pp. 534

- García Calvo A, Cunill F y Tejero J (1995) Los aceites vegetales y sus ésteres metílicos como combustibles. *Ingeniería Química Mayo*:151–157.
- Gauglitz EJ y Lehman LW (1963) The preparation of alkyl esters from highly unsaturated triglycerides. *JAOCS* 40:197–198.
- Geller DP, Goodrum JW y Knapp SJ (1999) Fuel properties of oil from genetically altered *Cuphea viscosissima*. *Industrial Crops and Products* 9:85–91.
- Gettman J (1996) Hemp and the new energy technologies: High Times. Magazine Rack: The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture, Washington, D.C. vol. 245. <http://www.hightimes.com/~hightimes/ht/mag/9601/newtech.html>.
- Geyer SM, Jacobus MJ y Lestz SS (1984) Comparison of Diesel engine performance and emissions from neat and transesterified vegetable oils. *Transactions of the ASAE*:375–384.
- Gil Amores A, López Giménez FJ, Gómez García J y Gil Ribes J (1995) Propiedades como combustible de las mezclas gasoil–aceite de girasol. 26ª Conferencia Internacional de Mecanización Agraria. Zaragoza, 31, marzo.
- Gil Amores A, López Giménez FJ, Dorado MP y Fuentes J (1996a) *Sinapis alba*. A kind with possibilities for production of oil for their employment as biofuel. 9th European Bioenergy Conference, 1st European Energy from Biomass Technology Exhibition, 24–27 Junio, Copenhagen (Dinamarca), pp. 163.
- Gil Amores A, Vázquez Cobo A y Dorado MP (1996b) Tres cultivos para aprovechamiento energético. *Agricultura* 770:744–750.
- Gil Amores A (1997) Comportamiento de los motores Diesel al empleo como combustible, mezclas de aceite de girasol con gasoil en bajo porcentaje de aceite y éster metílico del mismo, Dpto. Ingeniería Rural, Universidad de Córdoba, pp. 245.
- Gil Amores A, Gómez García J, Arnal Almenara JM y López FJ (1997a) Empleo de éster metílico de girasol en motores Diesel. *Tecnoambiente*:42–44.
- Gil Amores A, Gómez García J, Holgado de Latorre G, López Giménez FJ y Dorado M (1997b) Efectos causados sobre el sistema de alimentación de un motor Diesel al utilizar éster metílico de aceite. *Tecnoambiente* 76:53–55.
- Goering CE y Daugherty MJ (1982) Energy accounting for eleven vegetable oil fuels. *Transactions of the ASAE*:1209–1215.
- Goering CE, Schwab AW, Daugherty MJ, Pryde EH y Heatin AJ (1982) Fuel properties of

- eleven vegetable oils. Transactions of the ASAE:1473–1483.
- Goodrum JW, Patel VC y McClendon RW (1996) Diesel injector carbonization by three alternative fuels. Transactions of the ASAE 39:817–821.
- Graef M, Krahl J y Bünger J (1996) Energetic balancing and environmental aspects of vegetable oil fuel production and use. AgEnd'96, Madrid, vol. 16, pp. 8.
- Guereña Tomás A (1995) Desarrollo de cultivos energéticos y biocombustibles. Vida Rural 18:50–52.
- Gutiérrez F (1989) Determinación de la estabilidad oxidativa de aceites de oliva vírgenes: comparación entre el método del oxígeno activo (A.O.M.) y el método Rancimat. Grasas y Aceites 40:1–5.
- Hall DO, Rosillo–Calle F, Williams RH y Woods J (1993) Biomass for energy: supply prospects: Renewable energy, source for fuels and electricity, Island Press: Washington DC.
- Hamilton B (1998) Biodiesel. Dejanews, 10 Febrero. [http://x9.dejanews.com/\[ST_chan=sci\]/getdoc.xp?AN=396801827&CONTEXT=909942349.178893620&hitnum=1](http://x9.dejanews.com/[ST_chan=sci]/getdoc.xp?AN=396801827&CONTEXT=909942349.178893620&hitnum=1).
- Harrington KJ (1986) Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on Diesel fuel performance. Biomass 9:1–17.
- Harrington KJ y D'Arcy–Evans C (1985) A comparison of conventional and *in situ* methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. JAOCS 62:1009–1013.
- Hawkins CS (1981) Alcohol/sunflower oil esters: Fuel Performance Tests in Compression Ignition Engines, vol. 2, pp. 285–292.
- Hoe E (1987) Bio–fuel production: Bio–Energy Technology Ltd. Gran Bretaña, pp. 11.
- Holbrook JB (1995) Investigating the use of vegetable oils as a fuel: International Council of Associations for Science Education, Octubre. http://sunsite.anu.edu.au/icase/i_exemp1.html.
- Howard L (1994) Biodiesel vs. other alternate fuels. St. Louis, MO (EE.UU.): Bi–State Development Agency, pp. 30.
- Huguenard CM (1951) Dual fuel for Diesel engines using cottonseed oil with variable injection timing, The Ohio State University, Ohio (EE.UU.), pp. 30.

- IDAE (1996) Biocarburantes: Manuales de energías renovables. Libro 3. Energía de la biomasa: Biblioteca CINCO DIAS. Instituto para la Diversificación y el Ahorro Energético:73–82.
- IDAE (1999) Plan de fomento de las energías renovables en España para el periodo 2000–2010. Resumen: Difusión del Instituto para la Diversificación y el Ahorro Energético. Madrid, 30 Diciembre, pp. 27.
- IEA-BA (1995a) The liquid biofuels newsletter: Information from the IEA – BA "Liquid Biofuels Activity".
<http://www.fri.cri.nz/ieabioenergy/liquid/volumes/vol3.htm#influence>.
- IEA-BA (1995b) The liquid biofuels newsletter: Information from the IEA – BA "Liquid Biofuels Activity".
<http://www.fri.cri.nz/ieabioenergy/liquid/volumes/vol1.htm#enea>.
- Ishii Y y Takeuchi R (1987) Transesterified *Curcas oil* blends for farm Diesel engines. Transactions of the ASAE 30:605–609.
- Isigigür A, Karaosmanoglu F y Aksoy HA (1994) Methyl ester from safflower seed oil of Turkish origin as a biofuel for Diesel engines. Applied Biochemistry and Biotechnology 45:103–112.
- IUPAC (1964) Standard methods for the analysis of oils, fats and soaps: International Union of Pure and Applied Chemistry, C.1.1., vol. 2.
- James J (1997) Truckers burn up the highway with DOE's french-fried biodiesel. EverGreen Oct./Nov. <http://ag.arizona.edu/OALS/NUC/EG/EG-10/James.html>.
- Jeberg B y Eriksen J (1998) Practical non-food application of rapeseed oil. New Applications for Vegetable Oils. First Workshop, 8–9 Septiembre, CTVO-NET, Copenhagen (Dinamarca). <http://www.dainet.de/fnr/ctvo/>.
- Johnson L y Hammond E (1996) Soybean oil ester fuel blends: United States Patent: Iowa State University Research Foundation, Inc., Ames, Iowa, pp. 5.
- Joriajuria D (1992) Aplicación de aceites vegetales en los motores de combustión interna. Máquinas y Tractores 3:72–75.
- Kalayasiri P, Jeyashoke N y Krisnangkura K (1996) Survey of seed oils for use as Diesel fuels. JAOCS 73:471–474.
- Karaosmanoglu F, Akdag A y Cigizoglu KB (1996a) Biodiesel from rapeseed oil of Turkish origin as an alternative fuel. Applied Biochemistry and Biotechnology 61:251–265.

- Karaosmanoglu F, Cigizoglu KB, Tüter M y Ertekin S (1996b) Investigation of the refining step of biodiesel production. *Energy & Fuels* 10:890–895.
- Kaufman KR y Ziejewski M (1984) Sunflower methyl esters for direct injected Diesel engines. *Transactions of the ASAE*:1626–1633.
- Kaufman KR, German TJ, L. PG y Derry J (1986) Field evaluation of sunflower oil/Diesel fuel blends in Diesel engines. *Transactions of the ASAE* 29:2–9.
- Kern C, Bernhard W y Wilharm T (1996) Standardisation of rape seed oil as a fuel in adapted Diesel engines. *Biomass for Energy and Industry*, pp. 623–626.
- Kimber DS y McGregor DI (1995) The species and their origin, cultivation and world production: *Brassica* oilseeds: Production and Utilization. Wallingford (Gran Bretaña): CAB International, pp. 1–7.
- Knothe G (1999) Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *JAOCS* 76:795–800.
- Koßmehl S-O y Heinrich H (1998) Assessment of the use of biofuels in passenger vehicles: Sustainable agriculture for food, energy and industry. London (Reino Unido): James & James (Science Publishers) Ltd., pp. 867–875.
- Krishnaswamy C (1998) Rooting for fuel: India's No. 1 Weekly News Magazine The Week. 15 Marzo, vol. 1. <http://www.the-week.com/98mar15/life1.htm>.
- Lague CM, Lo KV y Staley LM (1987) Waste vegetable oil as a Diesel fuel extender. *Canadian Agricultural Engineering*:27–32.
- Lee I, Johnson LA y Hammond EG (1996) Reducing the crystallization temperature of biodiesel by winterizing methyl soyate. *JAOCS* 73:631–636.
- Liu K (1994) Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *JAOCS* 71:1179–1187.
- López Sastre JA, Guijosa L y Sanz JM (1995) Los aceites vegetales como combustibles ecológicos. *Energía Septiembre/Octubre*:71–76.
- Loreto R, Martínez L y Rivas D (1994) Performance of a Diesel engine working with mixtures of Diesel-coconut oil. XI Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, vol. 3, pp. 531–536.
- McCormick RL, Graboski MS y Alleman TL (1999) Health related emissions from biodiesel. Colorado (EE.UU.): Colorado Institute for fuels and engine research. Colorado School of Mines, 18 Octubre.

- McDonnell K, Ward S, Leahy JJ y McNulty P (1999) Properties of rapeseed oil for use as a Diesel fuel extender. *JAOCS* 76:539–543.
- Mellado Ríder JA (2000) Obtención de ésteres metílicos a partir de aceites de fritura usados. Dpto. Ingeniería Rural: Universidad de Córdoba, pp. 187.
- Mellado Ríder JA, Lizaur Graciani A y Gil Amores A (2000) Biocombustibles. *Agricultura* 816:444–446.
- Mendham NJ y Salisbury PA (1995) Physiology: crop development, growth and yield: *Brassica* oilseeds. Production and Utilization. Wallingford (Gran Bretaña): CAB International, pp. 11–64.
- Miró P (1997) Los biocarburantes y compuestos oxigenados en el refino europeo. *Tecnoambiente*:107–111.
- Mittelbach M, Tritthart P y Junek H (1985) Diesel fuel derived from vegetable oils, II: Emission tests using rape oil methyl ester. *Energy in Agriculture* 4:207–215.
- Mittelbach M y Tritthart P (1988) Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *JAOCS* 65:1185–1187.
- Mittelbach M, Pokits B y Silberholz A (1992) Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. *Liquid Fuels from Renewable Resources*, pp. 431–434.
- Mittelbach M (1996a) Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: specifications and quality control of biodiesel. *Bioresource Technology* 56:7–11.
- Mittelbach M (1996b) The high flexibility of small scale biodiesel plants. 2nd European Motor Biofuels Forum, Joanneum Research, Graz (Austria), pp. 183–187.
- Mittelbach M, Roth G y Bergman A (1996) Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel. *Chromatographia* 42:431–434.
- Mittelbach M (1999) The importance of Diesel fuel substitutes from non-edible seed oils. Graz (Austria): Department of Renewable Resources, Karl-Franzens-Universität Graz, 6 Octubre. File:///c:/martin~1.htm.
- Mittelbach M y Enzelsberger H (1999) Transesterification of heated rapeseed oil for extending Diesel fuel. *JAOCS* 76:545–550.
- Moreno F, Muñoz M, González A y Morea-Roy J (1997) Éster metílico de girasol como combustible en motores Diesel. XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, Universidad de Zaragoza, pp. 203–210.

- Moreno F, Muñoz M y Morea-Roy J (1999) Sunflower methyl ester as a fuel for automobile Diesel engines. *Transactions of the ASAE* 42:1181-1185.
- Morrison RT y Boyd RN (1998) Ésteres. En SAdCV Addison Wesley Longman de México (ed.): *Química orgánica*. Quinta edición. Boston (EE.UU.): Allyn and Bacon, Inc., pp. 858-868.
- Moya Paniagua MA (1996) Proyecto de planta de procesado de aceite de fritura usado para combustible en el polígono industrial Ciudad Blanca (Dos Hermanas), Dpto. Ingeniería Rural, Universidad de Córdoba, pp. 167.
- Muniyappa PR, Brammer SC y Nouredini H (1996) Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology* 56:19-24.
- Muñoz M y Payri F (1983) Motores de combustión interna alternativos. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, pp. 725.
- Navarro R (1997) Derivados de aceite de girasol como biocarburantes. *Tecnoambiente*:103-105.
- Nawar W (1984) Chemical changes in lipids produced by thermal processing. *Journal of Chemical Education* 61:299-302.
- NBB (1992) Taking an alternative route. Fueling the future. EE.UU.: U.S. Department of Energy, National Biodiesel Board.
- NBB (1996a) Biodiesel. National Biodiesel Board. <http://web.spinners.on.ca/reed/reed05.htm>.
- NBB (1996b) Biodiesel usage checklist. National Biodiesel Board (EE.UU.). RESEARCH\96\BIOUSE.796.
- NBB (1996c) Summary of recent studies citing economic attributes resulting from the successful commercialization of biodiesel in the US. EE.UU.: National Biodiesel Board, pp. 4.
- NBB (1997a) Biodiesel testing in two on-road pickups. National Biodiesel Board. http://rredc.nrel.gov/biomass/doe/rbep/hs_diesel/seven.html.
- NBB (1997b) Biodiesel. Uses for Methyl Esters, Glycerol. EE.UU.: National Biodiesel Board.
- NBB (1998a) Biodiesel - the renewable alternative. EE.UU.: National Biodiesel Board. <http://www.sentex.net/~crfa/bioindex.html>.

- NBB (1998b) Biodiesel recipes from new oil. EE.UU.: National Biodiesel Board.
- NBB (1998c) Frequently asked questions about biodiesel. EE.UU.: National Biodiesel Board. <http://www.biodiesel.org/text/general/faq.htm>.
- NBB (1998d) Home mixing of used vegetable oil into fuel for Diesel engines. EE.UU.: National Biodiesel Board. <http://www.dancingrabbit.org/biodiesel/flrecipe.html>.
- NBB (1998e) The regulation of biodiesel and biodiesel feedstocks in aquatic environments. EE.UU.: National Biodiesel Board.
- NBB (1998f) Summary results from NBB/USEPA TIER I health and environmental effects testing for biodiesel under the requirements for USEPA registration of fuels and fuel additives (40 CFR part 79, sec 21 1 (b)(2) and 21 1 (e)). Final report: National Biodiesel Board (EE.UU.).
- Nelson LA, Foglia TA y Marmer WN (1996) Lipase-catalyzed production of biodiesel. *JAOCS* 73:1191-1195.
- Niehaus RA, Goering CE, Savage LD y Sorenson SC (1986) Cracked soybean oil as a fuel for a Diesel engine. *Transactions of the ASAE* 29:683-689.
- Nitscke WR y Wilson CM (1965) Rudolph Diesel, pioneer of the age of power: The University of Oklahoma Press (EE.UU.).
- Nouredini H y Medikonduru V (1997) Glycerolysis of fats and methyl esters. *JAOCS* 74:419-425.
- Nye MJ y Southwell PH (1984) Conversion of rapeseed oil to esters for use as Diesel fuel. *Proc. 5th Canadian Bioenergy Res. and Develop. Seminar*, pp. 487-490.
- Nye MJ, Williamson TW, Deshpande S, Schrader JH y Snively WH (1983) Conversion of used frying oil to Diesel fuel by transesterification: preliminary tests. *JAOCS* 60:1598-1601.
- Olson JC y Backer LF (1983) Filtration test of sunflower oil for fuel. *Transactions of the ASAE*:1610-1613.
- ÖNORM (1991) ÖNORM C 1190. Rapsölmethylester, Anforderungen, 1 Febrero. pp. 1.
- Ortiz-Cañavate J (1995) Combustibles derivados de la biomasa. *Vida Rural* 16:78-82.
- Ortiz-Cañavate J (1997) Biocombustibles líquidos. *Vida Rural* 41:61-62.
- Otera J (1993) Transesterification. *Chemical Reviews* 93:1449-1470.

- Özgül S y Türkay S (1993) *In situ* esterification of rice bran oil with methanol and ethanol. *JAOCS* 70:145–147.
- Payri F, Lapuerta M y González R (1992) La medición de emisión de partículas en motores Diesel. CMT. Dpto. Máquinas y Motores Térmicos. Universidad Politécnica de Valencia.
- Pelkmans L (1997) Biodiesel as an alternative motor fuel. Mol (Bélgica): VITO. http://www.caddet-ee.org/newsdesk/nw397_02.htm.
- Perry JH (1979) Manual del Ingeniero Químico. Ed. Unión Tipográfica, Tercera edición, vol. 2, pp. 2465–2524.
- Peterson CL, Auld DL y Korus RA (1983a) Winter rape oil fuel for Diesel engines: recovery and utilization. *JAOCS* 60:1579–1587.
- Peterson CL, Wagner GL y Auld DL (1983b) Vegetable oil substitutes for Diesel fuel. *Transactions of the ASAE*:322–332.
- Peterson CL (1986) Vegetable oil as a Diesel fuel: status and research priorities. *Transactions of the ASAE* 29:1413–1422.
- Peterson CL, Korus RA, Mora PG y Madsen JP (1987) Fumigation with propane and transesterification effects on injector coking with vegetable oil fuels. *Transactions of the ASAE* 30:28–35.
- Peterson CL (1994) Production and testing of ethyl and methyl esters: Biodiesel recipes from new oil: National Biodiesel Board, University of Idaho (EE.UU.).
- Peterson CL y Reece D (1994) Toxicology, biodegradability and environmental benefits of biodiesel. Moscow (EE.UU.): Department of Agricultural Engineering, pp. 5.
- Peterson CL y Reece D (1996) Emissions characteristics of ethyl and methyl ester of rapeseed oil compared with low sulfur Diesel control fuel in a chassis dynamometer test of a pickup truck. *Transactions of the ASAE* 39:805–816.
- Peterson CL y Reece D (1997) On-road testing of biodiesel – A report of past research activities. Moscow (EE.UU.): Department of Agricultural Engineering, University of Idaho. http://biodiesel.ag.uidaho.edu/research/past_research.html.
- Pischinger G, Falcon AM, Siekmann RW y Fernandes FR (1982a) Methyl esters of plant oils as Diesel fuels, either straight or in blends. International First Conference on Plant & Vegetable Oil as Fuel, 2 – 8 Agosto, Fargo, North Dakota (EE.UU.), pp. 11.
- Pischinger G, Siekmann RW, Falcon AM y Fernandes FR (1982b) Results of engine and

- vehicle tests with methyl esters of plant oils as alternative Diesel fuels. International First Symposium on Alcohol Fuel Technology, 13–18 Mayo, Auckland (Nueva Zelanda), pp. 9.
- Pischinger G, Falcon AM y Siekmann RW (1983) Soybean ester as alternative Diesel fuel tested in DI engine powered Volkswagen trucks, 19–20 Octubre, Peoria, Illinois (EE.UU.), pp. 8.
- Ponte D, Fernández P y Prieto I (1997) Efectos de la calidad de ignición del combustible en las emisiones contaminantes en los motores Diesel. XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica. Anales de Ingeniería Mecánica, Febrero, vol. 4, pp. 153–160.
- Porter NA, Caldwell SE y Mills KA (1995) Mechanism of free radical oxidation of unsaturated lipids. *Lipids* 30:277–290.
- PQSA (1995) Aceites y grasas: Métodos Analíticos en Alimentaria. Panreac Química, S.A., pp. 121.
- Pryde EH (1981) Vegetable oil vs. Diesel fuel: chemistry and availability of vegetable oils. Alcohol and vegetable oil as alternative fuels. Proceedings of Regional Workshop, 7–9 Abril, Raleigh, N.C. (EE.UU.), pp. 217–232.
- Pryor RW, Hanna MA, Schinstock JL y Bashford LL (1983) Soybean oil fuel in a small Diesel engine. *Transactions of the ASAE*:333–337.
- Purcell DL, McClure BT, McDonald J y Basu HN (1996) Transient testing of soy methyl ester fuels in an indirect injection, compression ignition engine. *JAOCS* 73:381–388.
- Quick GR (1980) Developments in use of vegetable oils as fuel for Diesel engines: ASAE paper 80–1525.
- Raneses AR, Glaser LK, Price JM y Duffield JA (1999) Potential biodiesel markets and their economic effects on the agricultural sector of the United States. *Industrial Crops and Products* 9:151–162.
- Ranney J y Mann L (1994) Environmental considerations in energy crop production. *Biomass and Bioenergy* 6:211–228.
- Reed T (1996) Biodiesel in the kitchen, 29 Marzo. <http://www.crest.org/renewables/bioenergy-list-archive/9603/msg00256.html>.
- Research (1996) Biodiesel production technology overview. Research.
- Reznik B (1996) Interstate clean transportation corridor project under way: Alternative fuels, vol. 5(2). <http://www.afdc.doe.gov/1/trknews>.

- Rodenbush CM, Hsieh FH y Viswanath DS (1999) Density and viscosity of vegetable oils. *JAOCS* 76:1415–1419.
- Romano S (1982) Vegetable oils – A new alternative. *Vegetable oil fuels. Proc. Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, pp. 106–116.
- Ryan TW, Dodge ILG y Callahan TJ (1984) The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different Diesel engines. *JAOCS* 61:1610–1619.
- Ryu D, Katta SK, Bullerman LB, Hanna MA y Gennadios A (1996) Viability in methyl soyate of microbial contaminants from farm fuel storage tanks. *Transactions of the ASAE* 39:2001–2004.
- Sams T, Tieber J y Mittelbach M (1996) Biodiesel from used frying oil. *ALTENER–Conference: Renewable Energy, Entering the 21st Century, DG XII, Barcelona*, pp. 1391–1408.
- Scharmer K, Golbs G, Krings L, H. SK y Suttor W (1989) Fuel from rapeseed oil and straw–technology and economics. *5th European Conference Biomass for Energy and Industries, 9–13 Octubre, Lisboa (Portugal)*.
- Scharmer K y Golbs G (1997) Biodiesel. *Energie– und Umweltbilanz Rapsölmethylester. Bonn (Alemania): Union zur Förderung von Oel– und Proteinpflanzen e. V., Julio*, pp. 41.
- Scharmer K (1998) Biodiesel from set–aside land. *A story of success?: Sustainable agriculture for food, energy and industry. London (Reino Unido): James & James (Science Publishers) Ltd., pp. 844–848.*
- Schlautman NJ, Schinstock JL y Hann MA (1986) Unrefined expelled soybean oil performance in a Diesel engine. *Transactions of the ASAE* 29:70–74.
- Schumacher L (1996) Identification of known tested elastomers and biodiesel's effect on them (as compared to Diesel). *Missouri (EE.UU.): National Biodiesel Board, 22 Enero*, pp. 1.
- Schumacher LG, Borgelt SC, Fosseen D, Goetz W y Hires WG (1996) Heavy–duty engine exhaust emission tests using methyl ester soybean oil/Diesel fuel blends. *Bioresource Technology* 57:31–36.
- Schwab AW, Bagby MO y Freedman B (1987) Preparation and properties of Diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66:1372–1378.
- Seidel R (1992) *A transesterificação de óleos vegetais. Hilpoltstein (Alemania): Elsbett–Konstruktion*, pp. 6.

- Sharp CA (1998) Exhaust emissions and performance of Diesel engines with biodiesel fuels. Biodiesel Environmental Workshop, 4 Junio, Southwest Research Institute, Washington DC (EE.UU.), pp. 19.
- Shimada Y, Watanabe Y, Samukawa T, Sugihara A, Noda H, Fukuda H y Tominaga Y (1999) Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase. JAOCS 76:789–793.
- Silvis TW (1977) Waste vegetable oil as a Diesel fuel, The Ohio State University, EE.UU., pp. 36.
- Sims REH (1985) Tallow esters as an alternative Diesel fuel. Transactions of the ASAE 28:716–721.
- Sinha S y Chandra Misra N (1997) Diesel fuel alternative from vegetable oils. Chemical Engineering World 32 (10). <http://www.exicom.org/cew/oct97/sinha.htm>.
- Staat F y Vallet E (1994) Vegetable oil methyl ester as a Diesel substitute. Chemistry & Industry 7:863–865.
- Stern R, Hillion G, Gateau P y Guibet J-C (1987) Process for manufacturing a composition of fatty acid esters useful as gas oil substitute motor fuel with hydrated ethyl alcohol and the resultant esters composition: United States Patent. France: Institut Français du Petrol, Rueil-Malmaison, pp. 7.
- Streitwieser A y Heathcock CH (1989a) Ácidos carboxílicos. En McGraw-Hill (ed.): Química Orgánica, pp. 514–517.
- Streitwieser A y Heathcock CH (1989b) Derivados de los ácidos carboxílicos. En McGraw-Hill (ed.): Química Orgánica, pp. 562–567.
- Streitwieser A y Heathcock CH (1989c) Estructuras orgánicas. En McGraw-Hill (ed.): Química Orgánica, pp. 38–39.
- Summers P (1998) Studies highlight biodiesel's benefits. Golden, Colo. (EE.UU.): US Department of Energy's National Renewable Energy Laboratory (NREL), 6 Julio. <http://nrelinfo.nrel.gov/hot-stuff/press/30biodiesel.html>.
- Tickell J y Tickell K (1997) The great american Veggie van adventure. <http://www.veggievan.org/letters.html>.
- Tinaut FV, Melgar A, Briceño Y y Castaño V (1997a) Comportamiento del éster metílico de girasol como combustible en motores Diesel. XII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, pp. 187–194.

- Tinaut FV, Melgar A, Castaño V y Briceño Y (1997b) Posibilidades de utilización de los biocombustibles en motores de automoción. Valladolid: Centro de Investigación y Desarrollo en Automoción (CIDAUT), Abril, DOC.97.001, pp. 32.
- Tinaut FV y Briceño Bueno Y (1998) Optimización del proceso de transesterificación en la obtención de biogaso. XIII Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, pp. 360-365.
- Torres JL, Casajus I y Prieto E (1998) Homologación del biodiesel en Europa. Ingeniería Química mayo:173-178.
- Trent WR (1945) Process of treating fatty glycerides: United States Patent Office. EE.UU.: 462,370, pp. 8.
- TÜV (1996) Biodiesel for vehicles. Future applications of technology. Alemania: TÜV Bayern Hobling AG, pp. 53.
- Tyagi VK y Vasishtha AK (1996) Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. JAOCS 73:499-506.
- USDA (1997) Petroleum use and greenhouse gas emissions of selected alternative fuels. U.S. Department of Energy. Office of Transportation Technologies & EA Engineering, Science and Technology, Inc., 20 Mayo.
- Valcárcel Cases M y Gómez Hens A (1994) Cromatografía de gases. Generalidades. En Reverté (ed.): Técnicas Analíticas de Separación. Barcelona, pp. 615-657.
- Van Dyne DL, Weber JA y Braschler CH (1996) Macroeconomic effects of a community-based biodiesel production system. Bioresource Technology 56:1-6.
- Van Gerpen JH, Hammond EG, Yu L y Monyem A (1997) Determining the influence of contaminants on biodiesel properties. Warrendale (EE.UU.): Society of Automotive Engineers. <http://www.epa.gov/>.
- Vázquez Minguela J (1991) Biocombustibles y biolubricantes: Una posibilidad abierta a la agricultura europea. Laboreo October:76-79.
- VD (1992) Rape oil ester as a fuel in Valmet Diesel engines. Austria: Valmet Diesel, 19 Octubre, pp. 9.
- VeggieVan (1997) Transesterification: turning used vegetable oil into clean burning biodiesel fuel. <http://www.veggievan.org/science.html>.
- Venendaal R (1998) European energy crops overview. Utilisation for power & heat generation and for the production of transport fuels: Sustainable agriculture for

food, energy and industry. London (Reino Unido): James & James (Science Publishers) Ltd., pp. 737–742.

Venture P (1995) Bioaceite. Una posible energía alternativa. *Agricultura*:305–309.

Vermeersch G (1988) Utilisation énergétique des huiles végétales et de leurs produits de transestérification. *CEMAGREF, BTMEA 30*:10–15.

Vicente G (1997) Ésteres metílicos de ácidos grasos como combustibles. *Tecnoambiente*:101–102.

Vicente G, Coteron A, Martinez M y Aracil J (1997) Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. Elsevier. *Industrial crops and products July*:1–7.

Volckens KV (1998) Strategies to reduce the emission of CO₂ and their potentials, for example in Germany: Sustainable agriculture for food, energy and industry. London (Reino Unido): James & James (Science Publishers) Ltd., pp. 61–63.

Vida Rural (1997) Las oleaginosas en España. *Vida Rural 41*:48.

Walker KC (1996) Developments in feedstocks available for biodiesel production. Scottish agriculture college. 2nd European Motor Biofuels Forum, Graz (Austria).

Walton J (1938) The fuel possibilities of vegetable oil. *Gas and Oil Power 33*:167–168.

Weber JA y Van Dyne DL (1993) Cost implications of feedstock combinations for community sized biodiesel production. University of Missouri–Columbia (EE.UU.), pp. 32.

Zheng DN y Hanna MA (1996) Preparation and properties of methy esters of beef tallow. *Bioresource Technology 57*:137–142.

8. ANEXOS

REMEMBER TO HANDLE ALL CHEMICALS WITH CARE! [...] The methanol will burn with an almost invisible flame, so extinguish all fires, the lye can burn your fingers or blind you, and the triglycerides could make you FAT, so don't eat.

Thomas Reed (1996); Environmental Energy Associates.

ANEXO I

(Resultados proporcionados por los ensayos al freno)

Ensayo: **Gasoil (0 h de funcionamiento del motor)**

Fecha de inicio: 23/11/00

rpm	rpm _{correg}	N (kW)	T _{aceite} (°C)	T _{amb} (°C)	Patm (mm)	M (N*m)	N _{correg} (kW)	C _h (l/h)	q _e (g/kWh)	E _{obt} (J/ciclo)	E _{sum} (J/ciclo)	E _{obt} /E _{sum}
580	2320	4	83	20'7	754'4	65'9	4'1	4	821'48	210'30	9218'10	0'023
566	2264	8	84	20'7	754'4	135'0	8'1	4'9	503'15	431'01	19359'51	0'022
564	2256	12	86	20'7	754'4	203'2	12'2	5'8	397'05	648'81	29245'58	0'022
561	2244	17	87	20'7	754'4	289'4	17'3	6'9	333'42	924'06	41875'54	0'022
558	2232	20	87	20'7	754'4	342'3	20'3	7'7	316'27	1092'97	49796'50	0'022
555	2220	24	89	20'7	754'4	412'9	24'4	8'7	297'79	1318'65	60403'56	0'022
552	2208	27	89	20'7	754'4	467'1	27'4	9'8	298'17	1491'55	68694'64	0'022
548	2192	29	90	20'7	754'4	505'3	29'5	10'7	303'10	1613'73	74864'19	0'022
542	2168	29	91	20'7	754'4	510'9	29'5	11'2	317'26	1631'59	76530'87	0'021
523	2092	29'5	92	20'7	754'4	538'6	30'0	10'8	300'74	1720'02	83609'55	0'021
497	1988	28	91	23'7	754'4	538'0	28'6	10'2	297'74	1726'72	87878'47	0'020
468	1872	27	91	24'3	754'4	550'9	27'6	9'8	296'36	1770'01	95567'30	0'019
436	1744	26	90	24'9	754'4	569'5	26'6	9'3	291'76	1831'40	106032'16	0'017
397	1588	24	89	25'1	754'4	577'3	24'6	8'6	292'18	1857'21	118050'40	0'016
366	1464	22	88	25'4	754'4	574'0	22'5	8'1	300'06	1847'57	127320'33	0'015
346	1384	21	87	25'4	754'4	579'6	21'5	7'7	298'83	1865'53	135989'18	0'014
320	1280	19	87	25'9	754'4	567'0	19'5	7'2	308'58	1826'53	143843'71	0'013
546	2184	4	89	24'2	754'4	70'0	4'1	3'6	734'96	224'73	10401'88	0'022
541	2164	8	89	23'7	754'4	141'2	8'2	4'4	449'52	453'22	21190'09	0'021
539	2156	11		23'6	754'4	194'9	11'2	5'2	386'43	625'39	29352'99	0'021
536	2144	15	15'3	23'5	754'4	267'2	15'3	6'1	332'49	857'43	40476'12	0'021
534	2136	18	18'4	23'3	754'4	321'9	18'4	6'7	304'43	1032'42	48935'86	0'021
531	2124	21	21'4	23'5	754'4	377'7	21'4	7'7	299'78	1211'71	57738'77	0'021
526	2104	26	26'5	23'7	754'4	472'0	26'6	9'3	292'35	1514'98	72851'60	0'021
521	2084	28	28'6	23'9	754'4	513'2	28'6	10'3	300'55	1647'73	79968'66	0'021
512	2048	29	29'6	24'6	754'4	540'9	29'7	10'5	295'48	1738'62	85762'08	0'020
495	1980	28	28'6	24'8	754'4	540'2	28'7	10'3	300'10	1736'90	88590'04	0'020
472	1888	27'5	28'1	25'5	754'4	556'4	28'2	9'9	293'34	1791'11	95694'27	0'019
447	1788	27	27'5	25'7	754'4	576'8	27'7	9'5	286'61	1857'52	104757'70	0'018

Continuación ensayo: Gasoil (0 h de funcionamiento del motor)

419	1676	25	25'5	25'6	754'4	569'8	25'6	9	293'30	1834'56	110394'95	0'017
384	1536	23	23'5	25'9	754'4	572'0	23'6	8'5	300'94	1842'55	120921'25	0'015
358	1432	22	22'4	26	754'4	586'8	22'6	8	296'06	1890'76	133074'20	0'014
340	1360	21	21'4	26'2	754'4	589'8	21'5	7'6	294'55	1901'00	140831'14	0'013
314	1256	19	19'4	26'3	754'4	577'8	19'5	7'1	304'09	1862'68	149393'45	0'012
532	2128	3	3'1	22'9	754'4	53'8	3'1	3'4	927'54	172'60	8217'42	0'021
528	2112	7	7'1	22'7	754'4	126'6	7'1	4'1	479'52	405'65	19465'58	0'021
526	2104	10	10'2	22'7	754'4	181'5	10'2	4'7	384'79	581'70	28019'85	0'021
523	2092	14	14'3	22'7	754'4	255'6	14'3	5'7	333'33	819'05	39679'11	0'021
521	2084	17	17'3	22'8	754'4	311'6	17'3	6'5	312'98	998'55	48552'40	0'021
519	2076	20	20'4	23'1	754'4	368'0	20'4	7'1	290'44	1179'89	57561'56	0'020
516	2064	23	23'5	23'3	754'4	425'6	23'5	8'1	288'03	1365'22	66967'75	0'020
512	2048	26	26'5	23'6	754'4	484'9	26'6	9	282'96	1556'14	76890'14	0'020
508	2032	28	28'6	24	754'4	526'3	28'6	10'1	294'67	1690'18	84113'92	0'020
505	2020	29	29'6	24'3	754'4	548'4	29'7	10'4	292'81	1761'83	88156'12	0'020
476	1904	28	28'6	24'7	754'4	561'7	28'7	10	291'41	1805'93	95803'50	0'019
455	1820	27	27'5	24'8	754'4	566'7	27'6	9'6	290'06	1822'11	101106'30	0'018
418	1672	25	25'5	25	754'4	571'1	25'6	9	293'59	1837'10	110923'79	0'017
370	1480	22	22'4	25'3	754'4	567'8	22'5	8'2	303'82	1827'29	124582'34	0'015
343	1372	21	21'4	25'3	754'4	584'6	21'5	7'7	298'88	1881'53	138378'40	0'014
316	1264	19	19'4	25'5	754'4	574'2	19'5	7'2	308'78	1848'41	147508'38	0'013
477	1908	2	2'0	25'3	756'5	40'0	2'0	2'7	1103'47	128'50	6814'44	0'019
473	1892	6	6'1	25'1	756'5	121'1	6'1	3'4	463'34	388'62	20790'56	0'019
470	1880	9	9'2	24'9	756'5	182'9	9'2	4'1	372'62	586'45	31585'23	0'019
468	1872	12	12'2	24'7	756'5	244'9	12'2	4'8	327'28	785'01	42474'35	0'018
465	1860	15	15'3	24'6	756'5	308'0	15'3	5'5	300'06	987'43	53780'22	0'018
460	1840	19	19'4	24'5	756'5	394'4	19'4	6'8	292'93	1264'13	69610'57	0'018
457	1828	22	22'4	24'5	756'5	459'7	22'4	7'6	282'75	1473'34	81663'41	0'018
454	1816	25	25'5	24'5	756'5	525'8	25'5	8'4	275'01	1685'31	94029'81	0'018
450	1800	26	26'5	24'6	756'5	551'7	26'5	9'2	289'57	1768'60	99537'23	0'018
447	1788	27	27'5	24'7	756'5	576'8	27'6	9'4	284'86	1849'26	104757'70	0'018
438	1752	26	26'5	24'8	756'5	566'9	26'5	9'4	295'77	1817'67	105066'04	0'017
427	1708	26	26'5	25'1	756'5	581'5	26'6	9'2	289'33	1865'43	110549'01	0'017
412	1648	25	25'5	25'3	756'5	579'4	25'5	9	294'26	1859'61	114178'10	0'016
397	1588	24	24'5	25'5	756'5	577'3	24'5	8'7	296'20	1853'30	118050'40	0'016

Continuación ensayo: Gasoil (0 h de funcionamiento del motor)

373.....	1492.....	23.....	23'5.....	25'5.....	756'5.....	588'8.....	23'5.....	8'3.....	294'87.....	1890'36.....	128158'50.....	0'015
349.....	1396.....	21.....	21'4.....	25'7.....	756'5.....	574'6.....	21'5.....	7'8.....	303'40.....	1845'29.....	133661'30.....	0'014
330.....	1320.....	20.....	20'4.....	25'7.....	756'5.....	578'7.....	20'4.....	7'5.....	306'32.....	1858'60.....	142376'84.....	0'013
309.....	1236.....	19.....	19'4.....	25'8.....	756'5.....	587'2.....	19'4.....	7'1.....	305'19.....	1885'99.....	154267'30.....	0'012
422.....	1688.....	2.....	2'0.....	25'8.....	756'5.....	45'3.....	2'0.....	2'1.....	857'54.....	145'37.....	8706'47.....	0'017
416.....	1664.....	6.....	6'1.....	25'5.....	756'5.....	137'7.....	6'1.....	3'1.....	422'18.....	442'16.....	26878'30.....	0'016
412.....	1648.....	9.....	9'2.....	25'3.....	756'5.....	208'6.....	9'2.....	3'8.....	345'12.....	669'46.....	41104'12.....	0'016
410.....	1640.....	12.....	12'2.....	25'1.....	756'5.....	279'5.....	12'3.....	4'3.....	293'00.....	896'67.....	55341'48.....	0'016
405.....	1620.....	15.....	15'3.....	25.....	756'5.....	353'7.....	15'3.....	5'3.....	288'96.....	1134'48.....	70895'47.....	0'016
400.....	1600.....	18.....	18'4.....	25.....	756'5.....	429'7.....	18'4.....	6.....	272'60.....	1378'39.....	87214'72.....	0'016
397.....	1588.....	20.....	20'4.....	25.....	756'5.....	481'1.....	20'4.....	6'6.....	269'87.....	1543'12.....	98375'34.....	0'016
391.....	1564.....	22.....	22'4.....	25.....	756'5.....	537'3.....	22'5.....	7'6.....	282'51.....	1723'48.....	111559'46.....	0'015
388.....	1552.....	23.....	23'5.....	25.....	756'5.....	566'1.....	23'5.....	8.....	284'45.....	1815'75.....	118440'88.....	0'015
381.....	1524.....	24.....	24'5.....	25.....	756'5.....	601'5.....	24'5.....	8'3.....	282'82.....	1929'51.....	128173'59.....	0'015
371.....	1484.....	23.....	23'5.....	25'1.....	756'5.....	592'0.....	23'5.....	8'2.....	291'51.....	1899'28.....	129543'99.....	0'015
358.....	1432.....	22.....	22'4.....	25'5.....	756'5.....	586'8.....	22'5.....	8.....	297'13.....	1883'93.....	133074'20.....	0'014
348.....	1392.....	21.....	21'4.....	25'7.....	756'5.....	576'2.....	21'5.....	7'7.....	299'51.....	1850'59.....	134430'57.....	0'014
333.....	1332.....	21.....	21'4.....	25'8.....	756'5.....	602'2.....	21'5.....	7'5.....	291'68.....	1934'28.....	146814'20.....	0'013
305.....	1220.....	19.....	19'4.....	25'9.....	756'5.....	594'9.....	19'4.....	7'1.....	305'14.....	1911'04.....	158340'19.....	0'012
370.....	1480.....	1.....	1'0.....	26'2.....	756'5.....	25'8.....	1'0.....	1'7.....	1387'47.....	82'95.....	5662'83.....	0'015
360.....	1440.....	4.....	4'1.....	26'2.....	756'5.....	106'1.....	4'1.....	2'3.....	469'29.....	341'03.....	23927'22.....	0'014
354.....	1416.....	7.....	7'1.....	25'6.....	756'5.....	188'8.....	7'2.....	3'1.....	361'80.....	606'31.....	43304'07.....	0'014
349.....	1396.....	10.....	10'2.....	25'6.....	756'5.....	273'6.....	10'2.....	3'8.....	310'45.....	878'56.....	63648'24.....	0'014
345.....	1380.....	13.....	13'3.....	25'7.....	756'5.....	359'8.....	13'3.....	4'4.....	276'47.....	1155'57.....	84672'50.....	0'014
338.....	1352.....	16.....	16'3.....	25'8.....	756'5.....	452'0.....	16'4.....	5'1.....	260'32.....	1451'93.....	108573'50.....	0'013
335.....	1340.....	17.....	17'3.....	25'7.....	756'5.....	484'6.....	17'4.....	5'5.....	264'27.....	1556'23.....	117434'73.....	0'013
332.....	1328.....	18.....	18'4.....	25'7.....	756'5.....	517'7.....	18'4.....	5'8.....	263'20.....	1662'67.....	126599'96.....	0'013
324.....	1296.....	18.....	18'4.....	25'6.....	756'5.....	530'5.....	18'4.....	6'3.....	285'94.....	1703'43.....	132929'00.....	0'013
327.....	1308.....	19.....	19'4.....	25'6.....	756'5.....	554'9.....	19'4.....	6'5.....	279'49.....	1781'57.....	137751'18.....	0'013
321.....	1284.....	20.....	20'4.....	25'5.....	756'5.....	595'0.....	20'4.....	6'9.....	281'90.....	1910'07.....	150472'51.....	0'013
311.....	1244.....	19.....	19'4.....	25'6.....	756'5.....	583'4.....	19'4.....	7'1.....	305'29.....	1873'23.....	152289'54.....	0'012
294.....	1176.....	18.....	18'4.....	25'7.....	756'5.....	584'6.....	18'4.....	6'8.....	308'58.....	1877'57.....	161441'47.....	0'012

Ensayo: Éster metílico de aceite usado (0 h de funcionamiento del motor)

Fecha de inicio: 23/11/00

rpm	rpm _{correg}	N (kW)	T _{aceite} (°C)	T _{amb} (°C)	Patm (mm)	M (Nm)	N _{correg} (kW)	C _h (l/h)	q _e (g/kWh)	E _{obt} (J/ciclo)	E _{sum} (J/ciclo)	E _{obt} /E _{sum}	dens f(T) (kg/l)
595	2380	4	104	24'7	756'5	64'20	4'08	4'1	883'04	205'82	2112'59	0'097	0'879
592	2368	8	104	24'7	756'5	129'04	8'16	4'8	516'90	413'72	2485'81	0'166	0'879
590	2360	11	105	24'7	756'5	178'04	11'23	5'5	430'75	570'80	2857'98	0'200	0'879
587	2348	15	106	24'7	756'5	244'02	15'31	6'6	379'06	782'34	3447'10	0'227	0'879
590	2360	17	106	24'7	756'5	275'15	17'35	6'9	349'67	882'14	3585'47	0'246	0'879
583	2332	20	107	25	756'5	327'59	20'42	7'6	327'13	1050'81	3996'63	0'263	0'879
580	2320	24	107	25	756'5	395'14	24'50	9	322'82	1267'49	4757'33	0'266	0'879
577	2308	27	107	25	756'5	446'85	27'57	9'9	315'65	1433'34	5260'27	0'272	0'879
574	2296	29	108	25'5	756'5	482'45	29'63	11	326'13	1548'86	5875'29	0'264	0'879
570	2280	30	108	25'5	756'5	502'59	30'66	11'6	332'45	1613'51	6239'24	0'259	0'879
567	2268	31	108	25'5	756'5	522'09	31'68	11'7	324'50	1676'11	6326'32	0'265	0'879
548	2192	30	111	26'2	756'5	522'77	30'69	11'3	323'30	1680'25	6321'88	0'266	0'878
524	2096	30	111	26'2	756'5	546'71	30'69	11	314'71	1757'21	6435'91	0'273	0'878
498	1992	29	111	26'2	756'5	556'08	29'67	10'6	313'73	1787'32	6525'67	0'274	0'878
467	1868	28	111	26'2	756'5	572'55	28'65	10'1	309'61	1840'24	6630'60	0'278	0'878
434	1736	26	111	27'5	756'5	572'08	26'66	9'5	312'61	1842'72	6710'93	0'275	0'877
399	1596	24	111	27'5	756'5	574'39	24'61	8'8	313'71	1850'18	6761'74	0'274	0'877
364	1456	22	111	27'5	756'5	577'15	22'56	8'1	315'00	1859'07	6822'32	0'272	0'877
340	1360	21	111	27'5	756'5	589'81	21'53	7'7	313'71	1899'83	6943'21	0'274	0'877
316	1264	19	109	27'8	756'5	574'17	19'49	7'3	328'47	1850'37	7082'46	0'261	0'877
545	2180	4	107	27'2	756'5	70'09	4'10	3'5	749'17	225'64	1968'88	0'115	0'877
540	2160	8	107	27'2	756'5	141'47	8'20	4'5	481'61	455'46	2554'86	0'178	0'877
537	2148	12	108	26'8	756'5	213'39	12'29	5'4	385'67	686'56	3082'96	0'223	0'878
535	2140	15	108	26'8	756'5	267'74	15'36	6'1	348'53	861'40	3495'62	0'246	0'878
533	2132	18	108	26'8	756'5	322'49	18'43	6'9	328'53	1037'56	3968'90	0'261	0'878
530	2120	21	108	26'5	756'5	378'37	21'50	7'6	310'40	1216'73	4396'29	0'277	0'878
525	2100	26	108	26'5	756'5	472'92	26'61	9'4	310'08	1520'78	5489'30	0'277	0'878
522	2088	28	108	26'5	756'5	512'22	28'66	10'2	312'44	1647'17	5990'71	0'275	0'878
519	2076	29	108	26'5	756'5	533'58	29'68	10'7	316'45	1715'86	6320'70	0'271	0'878

Continuación ensayo: Éster metílico de aceite usado (0 h de funcionamiento del motor)

504	2016	29	108	26'5	756'5	549'46	29'68	10'6	313'50	1766'93	6447'98	0'274	0'878
490	1960	29	108	26'5	756'5	565'16	29'68	10'4	307'58	1817'41	6507'07	0'279	0'878
462	1848	27'5	108	26'5	756'5	568'41	28'15	10	311'88	1827'86	6636'00	0'275	0'878
439	1756	26	110	28'5	756'5	565'56	26'70	9'6	315'13	1824'76	6704'33	0'272	0'877
411	1644	25	110	28'5	756'5	580'86	25'68	9'1	310'66	1874'11	6788'10	0'276	0'877
374	1496	23	110	28'8	756'5	587'25	23'63	8'3	307'76	1895'70	6803'85	0'279	0'876
342	1368	21	110	28'8	756'5	586'36	21'58	7'8	316'77	1892'80	6992'25	0'271	0'876
316	1264	19	109	28'7	756'5	574'17	19'52	7'3	327'75	1853'14	7082'46	0'262	0'876
520	2080	3	108	28'4	756'5	55'09	3'08	3'1	882'13	177'72	1827'71	0'097	0'877
515	2060	7	108	28'4	756'5	129'80	7'19	4'1	500'01	418'71	2440'76	0'172	0'877
512	2048	10	108	28'4	756'5	186'51	10'27	4'8	409'76	601'66	2874'22	0'209	0'877
509	2036	15	108	27'3	756'5	281'41	15'37	5'9	336'69	906'16	3553'72	0'255	0'877
506	2024	18	108	27'3	756'5	339'70	18'45	6'7	318'62	1093'84	4059'50	0'269	0'877
504	2016	20	108	27'3	756'5	378'94	20'50	7'5	321'00	1220'20	4562'25	0'267	0'877
502	2008	23	108	27'3	756'5	437'52	23'57	8'1	301'46	1408'82	4946'86	0'285	0'877
497	1988	26	108	27'3	756'5	499'56	26'65	9'5	312'76	1608'60	5860'24	0'274	0'877
482	1928	28	108	27'3	756'5	554'73	28'70	10'3	314'88	1786'25	6551'47	0'273	0'877
463	1852	28	108	27'3	756'5	577'49	28'70	10'1	308'77	1859'55	6687'89	0'278	0'877
446	1784	27	108	27'3	756'5	578'10	27'67	9'8	310'69	1861'49	6736'58	0'276	0'877
411	1644	25	109	27'8	756'5	580'86	25'65	9'1	311'20	1871'93	6788'10	0'276	0'877
368	1472	22	109	27'8	756'5	570'88	22'57	8'2	318'66	1839'78	6831'48	0'269	0'877
337	1348	21	108	28'5	756'5	595'06	21'57	7'7	312'94	1919'93	7005'02	0'274	0'877
304	1216	19	108	28'5	756'5	596'83	19'51	7'1	318'93	1925'65	7160'33	0'269	0'877
467	1868	2	108	28'3	756'5	40'90	2'05	2'7	1152'74	131'91	1772'54	0'074	0'877
464	1856	6	108	28'3	756'5	123'48	6'16	3'4	483'87	398'28	2246'52	0'177	0'877
460	1840	9	108	28'3	756'5	186'83	9'24	4'3	407'97	602'61	2865'89	0'210	0'877
458	1832	12	108	28'3	756'5	250'20	12'32	4'9	348'67	806'99	3280'04	0'246	0'877
456	1824	14	107	26'5	756'5	293'18	14'33	5'4	330'82	942'79	3630'59	0'260	0'878
451	1804	19	107	26'5	756'5	402'30	19'45	6'8	306'96	1293'68	4622'54	0'280	0'878
447	1788	22	107	26'4	756'5	469'99	22'52	7'7	300'26	1511'10	5281'19	0'286	0'878
443	1772	25	107	26'4	756'5	538'90	25'59	8'8	301'98	1732'67	6090'14	0'285	0'878
439	1756	26	107	26'4	756'5	565'56	26'61	9'4	310'16	1818'39	6564'65	0'277	0'878
432	1728	26	108	27'4	756'5	574'72	26'65	9'5	312'69	1850'94	6741'99	0'275	0'877
426	1704	26	108	27'4	756'5	582'82	26'65	9'4	309'40	1877'01	6764'98	0'277	0'877
411	1644	25	108	28	756'5	580'86	25'65	9'1	311'04	1872'55	6788'10	0'276	0'877

Continuación ensayo: Éster metílico de aceite usado (0 h de funcionamiento del motor)

390	1560	24	108	28	756'5	587'65	24'63	8'7	309'76	1894'45	6839'17	0'277	0'877
369	1476	23	108	28	756'5	595'21	23'60	8'3	308'37	1918'84	6896'05	0'278	0'877
342	1368	21	107	29'2	756'5	586'36	21'59	7'8	316'46	1894'06	6992'25	0'271	0'876
308	1232	19	107	29'2	756'5	589'08	19'54	7'1	318'38	1902'84	7067'34	0'269	0'876
427	1708	2	106	28'8	756'5	44'73	2'06	2'2	938'12	144'38	1579'59	0'091	0'876
421	1684	6	106	28'8	756'5	136'09	6'17	3'1	440'63	439'32	2257'50	0'195	0'876
417	1668	9	106	28'4	756'5	206'10	9'24	3'8	360'44	664'86	2793'80	0'238	0'877
413	1652	12	106	28'4	756'5	277'46	12'32	4'6	327'24	895'07	3414'73	0'262	0'877
411	1644	14	106	28'4	756'5	325'28	14'38	5'3	323'18	1049'33	3953'51	0'265	0'877
407	1628	18	105	27'1	756'5	422'33	18'44	6'2	294'99	1359'45	4670'31	0'291	0'877
404	1616	20	105	27'1	756'5	472'74	20'49	6'9	295'46	1521'72	5236'20	0'291	0'877
400	1600	22	105	27'1	756'5	525'21	22'54	7'6	295'85	1690'63	5825'08	0'290	0'877
398	1592	23	105	27'2	756'5	551'84	23'57	8'2	305'25	1776'66	6316'54	0'281	0'877
396	1584	24	105	27'2	756'5	578'74	24'60	8'4	299'67	1863'26	6503'28	0'287	0'877
393	1572	24	105	27'2	756'5	583'16	24'60	8'7	310'37	1877'49	6786'96	0'277	0'877
378	1512	23	105	27'9	756'5	581'04	23'60	8'4	312'16	1872'84	6812'96	0'275	0'877
359	1436	22	105	27'9	756'5	585'19	22'57	8'1	314'69	1886'22	6917'34	0'273	0'877
343	1372	21	105	27'9	756'5	584'65	21'55	7'8	317'47	1884'47	6971'87	0'270	0'877
306	1224	19	105	28'4	756'5	592'93	19'51	7'1	319'00	1912'74	7113'53	0'269	0'877
370	1480	1	105	28'6	756'5	25'81	1'03	1'6	1365'21	83'29	1325'77	0'063	0'876
361	1444	4	105	28'6	756'5	105'81	4'11	2'2	469'29	341'45	1868'37	0'183	0'876
355	1420	7	105	28'2	756'5	188'30	7'19	2'9	353'84	607'23	2504'48	0'242	0'877
351	1404	10	105	28'2	756'5	272'06	10'27	3'7	316'01	877'35	3231'79	0'271	0'877
347	1388	13	105	28'2	756'5	357'75	13'34	4'5	295'65	1153'70	3975'86	0'290	0'877
341	1364	16	102	27'5	756'5	448'06	16'40	5'4	288'75	1443'25	4854'99	0'297	0'877
338	1352	17	102	27'5	756'5	480'29	17'43	5'8	291'90	1547'06	5260'90	0'294	0'877
336	1344	18	102	27'5	756'5	511'57	18'46	6'2	294'69	1647'82	5657'19	0'291	0'877
333	1332	19	102	26'9	756'5	544'85	19'46	6'6	297'64	1753'28	6076'43	0'289	0'878
330	1320	20	102	26'9	756'5	578'74	20'49	7	299'89	1862'33	6503'28	0'286	0'878
324	1296	20	102	26'9	756'5	589'46	20'49	7'4	317'03	1896'82	7002'21	0'271	0'878
315	1260	19	102	26'9	756'5	575'99	19'46	7'3	329'20	1853'46	7104'95	0'261	0'878
308	1232	19	102	26'9	756'5	589'08	19'46	7'1	320'18	1895'59	7067'34	0'268	0'878
296	1184	18	102	27'8	756'5	580'70	18'46	6'9	327'72	1871'43	7146'71	0'262	0'877

Ensayo: Éster metílico de aceite usado (50 h de funcionamiento del motor)

Fecha de inicio: 7/2/01

rpm	rpm _{correg}	N (kW)	T _{aceite} (°C)	T _{amb} (°C)	Patm (mm)	M (Nm)	N _{correg} (kW)	C _h (l/h)	q _e (g/kWh)	E _{obt} (J/ciclo)	E _{sum} (J/ciclo)	E _{obt} /E _{sum}	dens f(T) (kg/l)
601	2404	5	84	21'5	752'6	79'44	5'10	4'3	742'95	254'65	2193'52	0'116	0'881
595	2380	9	84	21'5	752'6	144'44	9'18	5'2	499'14	462'98	2679'38	0'173	0'881
593	2372	11	87	21'5	752'6	177'14	11'22	5'9	463'36	567'78	3050'32	0'186	0'881
589	2356	15	87	19'5	752'6	243'19	15'25	6'9	399'38	776'85	3591'55	0'216	0'883
588	2352	17	87	19'5	752'6	276'08	17'29	7'3	372'83	881'93	3806'22	0'232	0'883
586	2344	20	88	19'5	752'6	325'91	20'34	8	347'29	1041'10	4185'44	0'249	0'883
583	2332	24	90	19'5	752'6	393'11	24'40	9'4	340'05	1255'75	4943'20	0'254	0'883
581	2324	27	91	19'5	752'6	443'77	27'45	10'4	334'43	1417'58	5487'89	0'258	0'883
577	2308	30	92	19'5	752'6	496'50	30'50	11'5	332'82	1586'01	6110'41	0'260	0'883
574	2296	31	92	19'5	752'6	515'73	31'52	11'9	333'29	1647'44	6356'00	0'259	0'883
559	2236	31	93	19'5	752'6	529'57	31'52	11'7	327'68	1691'65	6416'86	0'264	0'883
543	2172	31	94	19'5	752'6	545'17	31'52	11'5	322'08	1741'50	6493'02	0'268	0'883
506	2024	30	94	19'5	752'6	566'16	30'50	10'9	315'45	1808'55	6604'27	0'274	0'883
485	1940	29	94	19'5	752'6	570'99	29'49	10'5	314'36	1823'97	6637'37	0'275	0'883
464	1856	28	94	19'5	752'6	576'25	28'47	10'2	316'28	1840'78	6739'55	0'273	0'883
430	1720	26	94	19'5	752'6	577'40	26'44	9'5	317'24	1844'44	6773'35	0'272	0'883
394	1576	24	93	20'5	752'6	581'68	24'45	8'8	317'55	1861'30	6847'55	0'272	0'882
356	1424	22	92	20'5	752'6	590'12	22'41	8'1	318'87	1888'32	6975'63	0'271	0'882
341	1364	21	92	20'5	752'6	588'08	21'39	7'9	325'80	1881'77	7102'66	0'265	0'882
307	1228	19	91	20'5	752'6	591'00	19'35	7'2	328'19	1891'11	7190'23	0'263	0'882
543	2172	4	93	21'5	752'6	70'34	4'08	3'5	755'91	225'48	1976'14	0'114	0'881
537	2148	8	93	21'5	752'6	142'26	8'16	4'6	496'74	455'99	2626'23	0'174	0'881
533	2132	12	93	21'5	752'6	214'99	12'24	5'6	403'15	689'12	3221'14	0'214	0'881
530	2120	15	93	21'5	752'6	270'26	15'30	6'3	362'84	866'27	3644'29	0'238	0'881
528	2112	18	93	21'5	752'6	325'54	18'37	7	335'96	1043'47	4064'55	0'257	0'881
525	2100	21	94	22	752'6	381'97	21'44	7'7	316'37	1225'37	4496'56	0'273	0'881
521	2084	26	94	22	752'6	476'55	26'55	9'6	318'58	1528'78	5649'14	0'271	0'881
518	2072	28	94	22	752'6	516'18	28'59	10'4	320'48	1655'91	6155'34	0'269	0'881
515	2060	29	94	22	752'6	537'73	29'61	10'9	324'30	1725'04	6488'85	0'266	0'881

Continuación ensayo: **Éster metílico de aceite usado (50 h de funcionamiento del motor)**

507	2028	29'5	95	22	752'6	555'63	30'12	10'9	318'81	1782'47	6591'24	0'270	0'881
502	2008	29	95	22	752'6	551'65	29'61	10'7	318'35	1769'71	6534'74	0'271	0'881
478	1912	28	96	22	752'6	559'37	28'59	10'4	320'48	1794'48	6670'43	0'269	0'881
450	1800	27	96	22	752'6	572'96	27'57	9'9	316'37	1838'06	6744'83	0'273	0'881
420	1680	25'5	95	22	752'6	579'78	26'04	9'3	314'68	1859'94	6788'63	0'274	0'881
378	1512	23	94	22	752'6	581'04	23'49	8'5	318'87	1864'00	6894'07	0'270	0'881
340	1360	21	93	22	752'6	589'81	21'44	7'8	320'48	1892'12	7033'38	0'269	0'881
302	1208	19	92	22	752'6	600'78	19'40	7'1	322'42	1927'33	7207'75	0'267	0'881
517	2068	3	93'5	22	752'6	55'41	3'06	3'2	920'34	177'76	1897'61	0'094	0'881
511	2044	7	93'5	22	752'6	130'81	7'15	4'1	505'37	419'65	2459'87	0'171	0'881
507	2028	10	93'5	22	752'6	188'35	10'21	4'9	422'78	604'23	2963'03	0'204	0'881
503	2012	15	22	752'6	284'77	15'32	6	345'13	913'55	3657'06	0'250	0'881	
500	2000	18	93	22	752'6	343'77	18'38	6'8	325'96	1102'84	4169'53	0'264	0'881
497	1988	20	93	22	752'6	384'28	20'42	7'5	323'56	1232'77	4626'51	0'266	0'881
495	1980	23	93	22	752'6	443'70	23'49	8'4	315'12	1423'41	5202'63	0'274	0'881
491	1964	26	93	22	752'6	505'66	26'55	9'5	315'26	1622'19	5931'86	0'273	0'881
490	1960	28	94	22	752'6	545'67	28'59	10'1	311'23	1750'53	6319'37	0'277	0'881
486	1944	29	94	22	752'6	569'81	29'61	10'6	315'38	1827'98	6686'80	0'273	0'881
472	1888	28	94	22	752'6	566'48	28'59	10'3	317'40	1817'29	6690'27	0'272	0'881
454	1816	27	94	22	752'6	567'91	27'57	10	319'56	1821'87	6752'94	0'270	0'881
411	1644	25	94	22	752'6	580'86	25'53	9'1	314'07	1863'40	6788'10	0'275	0'881
356	1424	22	93	22	752'6	590'12	22'47	8'1	317'68	1893'13	6975'63	0'271	0'881
340	1360	21	92	21'5	752'6	589'81	21'43	7'8	320'88	1890'52	7033'38	0'269	0'881
308	1232	19	92	21'5	752'6	589'08	19'39	7'2	327'37	1888'18	7166'88	0'263	0'881
464	1856	2	92	21'5	752'6	41'16	2'04	2'7	1166'26	131'93	1784'00	0'074	0'881
458	1832	6	91'5	21'5	752'6	125'10	6'12	3'5	503'94	400'98	2342'89	0'171	0'881
454	1816	9	91	21'5	752'6	189'30	9'18	4'3	412'75	606'77	2903'76	0'209	0'881
451	1804	12	91	21'5	752'6	254'08	12'24	4'9	352'76	814'41	3330'95	0'244	0'881
448	1792	14	91	21'5	752'6	298'41	14'28	5'4	333'22	956'51	3695'42	0'259	0'881
442	1768	19	91	21'5	752'6	410'49	19'39	6'8	309'18	1315'74	4716'67	0'279	0'881
438	1752	22	90'5	21'5	752'6	479'64	22'45	7'8	306'29	1537'41	5459'70	0'282	0'881
434	1736	25	91	21'5	752'6	550'07	25'51	9	311'00	1763'16	6357'72	0'277	0'881
430	1720	26	91	21'5	752'6	577'40	26'53	9'5	315'66	1850'74	6773'35	0'273	0'881
421	1684	26	91	21'5	752'6	589'74	26'53	9'4	312'33	1890'30	6845'33	0'276	0'881
411	1644	25	91	21'5	752'6	580'86	25'51	9'2	317'91	1861'82	6862'69	0'271	0'881

Continuación ensayo: Éster metílico de aceite usado (50 h de funcionamiento del motor)

390	1560	24	91	21'5	752'6	587'65	24'49	8'7	313'16	1883'59	6839'17	0'275	0'881
373	1492	23	91	21'5	752'6	588'83	23'47	8'5	319'27	1887'38	6986'48	0'270	0'881
339	1356	21	90	21	752'6	591'55	21'41	7'8	321'28	1894'48	7054'13	0'269	0'882
304	1216	19	90	21	752'6	596'83	19'37	7'1	323'23	1911'40	7160'33	0'267	0'882
424	1696	2	90	21	752'6	45'04	2'04	2'2	951'47	144'26	1590'76	0'091	0'882
417	1668	6	90	21	752'6	137'40	6'12	3'2	461'32	440'03	2352'68	0'187	0'882
412	1648	9	89	21	752'6	208'60	9'17	3'9	374'82	668'06	2902'12	0'230	0'882
407	1628	12	89	21	752'6	281'55	12'23	4'7	338'78	901'69	3540'40	0'255	0'882
405	1620	14	89	21	752'6	330'10	14'27	5'2	321'28	1057'17	3936'38	0'269	0'882
399	1596	18	89	21	752'6	430'79	18'35	6'3	302'74	1379'66	4840'79	0'285	0'882
397	1588	20	88	21	752'6	481'07	20'39	6'8	294'09	1540'67	5251'30	0'293	0'882
392	1568	22	88	21	752'6	535'93	22'43	7'8	306'67	1716'36	6100'38	0'281	0'882
388	1552	22'5	88	21	752'6	553'76	22'94	8'5	326'77	1773'46	6716'39	0'264	0'882
384	1536	24	88	21	752'6	596'83	24'47	8'6	309'95	1911'40	6866'19	0'278	0'882
373	1492	23	88	21	752'6	588'83	23'45	8'4	315'90	1885'78	6904'29	0'273	0'882
360	1440	22	88	21	752'6	583'57	22'43	8'1	318'47	1868'92	6898'13	0'271	0'882
338	1352	21	88	21	752'6	593'30	21'41	7'8	321'28	1900'09	7075'00	0'269	0'882
304	1216	19	88	21	752'6	596'83	19'37	7'1	323'23	1911'40	7160'33	0'267	0'882
365	1460	1	87	21	752'6	26'16	1'02	1'7	1470'46	83'79	1427'92	0'059	0'882
356	1424	4	86	21	752'6	107'30	4'08	2'4	518'99	343'62	2066'85	0'166	0'882
350	1400	7	85	21	752'6	190'99	7'14	3	370'70	611'65	2627'86	0'233	0'882
345	1380	10	85	21	752'6	276'79	10'19	3'7	320'04	886'45	3288'00	0'270	0'882
338	1352	13	85	21	752'6	367'28	13'25	4'6	306'07	1176'25	4172'44	0'282	0'882
333	1332	16	84	21	752'6	458'82	16'31	5'4	291'93	1469'42	4971'62	0'296	0'882
327	1308	18	84	21	752'6	525'65	18'35	6'1	293'13	1683'43	5719'14	0'294	0'882
324	1296	19	84	21	752'6	559'99	19'37	6'5	295'91	1793'41	6150'59	0'292	0'882
319	1276	19'5	84	21	752'6	583'73	19'88	7'2	319'38	1869'46	6919'75	0'270	0'882
312	1248	19	85	21	752'6	581'53	19'37	7'3	332'33	1862'39	7173'26	0'260	0'882
305	1220	19	85	21	752'6	594'87	19'37	7'1	323'23	1905'13	7136'86	0'267	0'882
296	1184	18	85	21	752'6	580'70	18'35	6'9	331'57	1859'74	7146'71	0'260	0'882

Ensayo: **Gasoil (50 h de funcionamiento del motor)**

Fecha de inicio: 7/2/01

rpm	rpm _{correg}	N (kW)	T _{aceite} (°C)	T _{amb} (°C)	Patm (mm)	M (Nm)	N _{correg} (kW)	C _h (l/h)	q _e (g/kWh)	E _{obt} (J/ciclo)	E _{sum} (J/ciclo)	E _{obt} /E _{sum}
602	2408	5	86	24	754	79'31	5'11	4	653'17	254'83	2157'70	0'118
597	2388	8	87	24	754	127'96	8'18	4'8	489'88	411'14	2610'92	0'157
593	2372	12	87	24	754	193'24	12'27	5'5	374'21	620'86	3011'86	0'206
588	2352	17	87	24	754	276'08	17'39	6'6	316'98	887'03	3644'97	0'243
586	2344	20'5	90	24	754	334'06	20'97	7'5	298'71	1073'31	4156'14	0'258
582	2328	24	90	24	754	393'78	24'54	8'5	289'17	1265'19	4742'67	0'267
581	2324	27	90	24	754	443'77	27'61	9'4	284'25	1425'79	5253'86	0'271
577	2308	29	92	23	754	479'95	29'61	10'5	296'12	1539'43	5909'36	0'261
573	2292	30	92	23	754	499'96	30'63	11	299'88	1603'63	6233'97	0'257
568	2272	31'5	94	23	754	529'58	32'16	11'4	295'98	1698'63	6517'54	0'261
555	2220	31	94	23	754	533'38	31'65	11'1	292'84	1710'82	6494'67	0'263
532	2128	31	94	23	754	556'44	31'65	10'7	282'29	1784'79	6531'29	0'273
512	2048	30	95	23	754	559'53	30'63	10'4	283'52	1794'68	6596'15	0'272
475	1900	29	95	23	754	583'01	29'61	9'9	279'20	1870'00	6768'13	0'276
447	1788	27	95	23	754	576'80	27'57	9'5	287'76	1850'09	6901'49	0'268
383	1532	24	95	24	754	598'39	24'54	8'3	282'36	1922'57	7037'30	0'273
353	1412	22	95	24	754	595'14	22'50	7'7	285'76	1912'13	7083'42	0'270
330	1320	21	93	24	754	607'68	21'48	7'3	283'82	1952'42	7183'49	0'272
300	1200	19	93	24	754	604'79	19'43	6'8	292'21	1943'13	7360'62	0'264
548	2192	4	95	24	754	69'70	4'09	3'1	632'76	223'95	1837'00	0'122
541	2164	8	95	24	754	141'21	8'18	4'2	428'65	453'69	2521'04	0'180
538	2152	11	94	25	754	195'25	11'27	4'9	363'09	628'36	2957'61	0'212
535	2140	15	94	25	754	267'74	15'37	5'7	309'74	861'66	3459'78	0'249
532	2128	18	95	25	754	323'10	18'44	6'5	294'34	1039'82	3967'61	0'262
529	2116	21	95	25	754	379'08	21'51	7'2	279'46	1220'01	4419'81	0'276
524	2096	26	96	25'5	754	473'82	26'66	9	281'91	1526'18	5577'48	0'274
521	2084	28	96	25'5	754	513'20	28'71	9'8	285'04	1653'04	6108'23	0'271
516	2064	29	96	25'5	754	536'68	29'73	10'3	289'26	1728'67	6482'08	0'267
513	2052	30	97	25'5	754	558'44	30'76	10'4	282'33	1798'73	6583'29	0'273

Continuación ensayo: Gasoil (50 h de funcionamiento del motor)

498	1992	29	97	25'5	754	556'08	29'73	10'2	286'45	1791'15	6651'16	0'269
464	1856	28	97	25'5	754	576'25	28'71	9'7	282'14	1856'11	6788'61	0'273
418	1672	26	96	26	754	593'97	26'68	8'9	278'55	1914'80	6914'18	0'277
393	1572	24	96	26	754	583'16	24'63	8'5	288'20	1879'94	7023'49	0'268
351	1404	22	95	26	754	598'53	22'57	7'7	284'81	1929'49	7123'78	0'271
326	1304	20	95	26	754	585'85	20'52	7'2	292'94	1888'59	7172'02	0'263
302	1208	19	95	26	754	600'78	19'50	6'8	291'23	1936'75	7311'88	0'265
528	2112	3	95	26'5	754	54'26	3'08	3	813'05	175'06	1845'08	0'095
522	2088	7	95	26'5	754	128'06	7'19	3'9	452'99	413'16	2426'17	0'170
518	2072	10	95	26'5	754	184'35	10'27	4'6	374'00	594'78	2883'73	0'206
514	2056	14	95	26'5	754	260'10	14'38	5'4	313'61	839'18	3411'60	0'246
511	2044	17	95	26'5	754	317'69	17'46	6'1	291'74	1024'98	3876'46	0'264
508	2032	20	95	26'5	754	375'96	20'54	6'9	280'50	1212'98	4410'75	0'275
504	2016	23	95	26'5	754	435'78	23'62	7'9	279'27	1406'00	5090'07	0'276
501	2004	26	96	26'5	754	495'57	26'70	9'1	284'57	1598'91	5898'35	0'271
499	1996	28	96	26'5	754	535'83	28'76	9'6	278'76	1728'81	6247'37	0'277
495	1980	29	96	26'5	754	559'45	29'78	10	280'36	1805'02	6560'27	0'275
484	1936	29	96	26'5	754	572'17	29'78	10	280'36	1846'04	6709'37	0'275
470	1880	28	97	27	754	568'89	28'78	9'7	281'43	1837'01	6701'94	0'274
444	1776	27	97	27	754	580'70	27'75	9'4	282'83	1875'13	6874'98	0'273
402	1608	25	96	27	754	593'86	25'70	8'6	279'46	1917'63	6947'03	0'276
352	1408	22	96	27	754	596'83	22'61	7'7	284'33	1927'22	7103'54	0'271
331	1324	21	96	27	754	605'85	21'58	7'3	282'40	1956'33	7161'79	0'273
297	1188	19	94	27	754	610'90	19'53	6'7	286'47	1972'64	7325'63	0'269
473	1892	2	95	27	754	40'38	2'06	2'5	1015'47	130'38	1716'35	0'076
469	1876	6	95	27	754	122'17	6'17	3'3	446'81	394'48	2284'90	0'173
463	1852	9	94	27	754	185'62	9'25	4	361'06	599'39	2805'47	0'214
460	1840	12	94	27	754	249'11	12'33	4'6	311'41	804'40	3247'33	0'248
456	1824	15	94	27	754	314'12	15'42	5'3	287'04	1014'33	3774'31	0'269
452	1808	19	93	27	754	401'41	19'53	6'5	277'92	1296'18	4669'84	0'278
447	1788	22	93	27	754	469'99	22'61	7'4	273'25	1517'63	5375'90	0'282
444	1776	25	94	27	754	537'68	25'70	8'2	266'46	1736'23	5997'33	0'290
439	1756	26	94	27	754	565'56	26'72	9'1	284'33	1826'25	6731'37	0'271
435	1740	27	94	27	754	592'71	27'75	9'2	276'81	1913'93	6867'92	0'279
429	1716	26	94	27	754	578'74	26'72	9'1	284'33	1868'82	6888'28	0'271

Continuación ensayo: Gasoil (50 h de funcionamiento del motor)

407	1628	25	94	27	754	586'56	25'70	8'8	285'96	1894'07	7021'26	0'270
379	1516	24	94	27	754	604'70	24'67	8'2	277'56	1952'64	7025'89	0'278
365	1460	23	93	26'5	754	601'74	23'62	8	282'80	1941'44	7117'44	0'273
325	1300	21	93	26'5	754	617'03	21'57	7'3	282'63	1990'79	7294'01	0'273
311	1244	20	93	26'5	754	614'10	20'54	7	284'57	1981'34	7309'11	0'271
297	1188	19	93	26'5	754	610'90	19'51	6'7	286'71	1971'00	7325'63	0'269
427	1708	2	93	26	754	44'73	2'05	2'2	895'11	144'19	1673'10	0'086
421	1684	6	92	26	754	136'09	6'16	2'9	393'30	438'73	2236'88	0'196
415	1660	9	92	26	754	207'09	9'24	3'6	325'49	667'61	2816'96	0'237
410	1640	12	92	26	754	279'49	12'31	4'4	298'37	901'00	3484'94	0'259
406	1624	15	92	26	754	352'81	15'39	5'1	276'67	1137'34	4079'16	0'279
402	1608	18	92	26	754	427'58	18'47	5'9	266'72	1378'39	4765'99	0'289
399	1596	20	91	26	754	478'66	20'52	6'5	264'46	1543'06	5290'14	0'292
394	1576	22	91	26	754	533'21	22'57	7'3	270'01	1718'91	6016'63	0'286
390	1560	24'5	91	26	754	599'89	25'14	7'9	262'39	1933'87	6577'93	0'294
388	1552	24	91	26	754	590'68	24'63	8'1	274'63	1904'17	6779'23	0'281
381	1524	24	91	26	754	601'53	24'63	8'2	278'03	1939'15	6989'01	0'277
367	1468	23	91	26	754	598'46	23'60	8	283'04	1929'25	7078'66	0'273
352	1408	22	91	26	754	596'83	22'57	7'7	284'81	1924'01	7103'54	0'271
327	1308	21	91	26	754	613'26	21'55	7'3	282'87	1976'96	7249'40	0'273
298	1192	19	91	26	754	608'85	19'50	6'8	291'23	1962'74	7410'02	0'265
364	1456	1	90	26	754	26'23	1'03	1'6	1301'97	84'57	1427'40	0'059
353	1412	4	90	26	754	108'21	4'10	2'2	447'55	348'83	2023'83	0'172
346	1384	7	89	26	754	193'19	7'18	2'9	337'12	622'80	2721'75	0'229
340	1360	10	89	26	754	280'86	10'26	3'5	284'81	905'41	3342'84	0'271
333	1332	13	88	26	754	372'79	13'34	4'3	269'16	1201'78	4193'25	0'287
326	1304	16	88	26	754	468'68	16'42	5	254'29	1510'88	4980'57	0'303
321	1284	17'5	88	26	754	520'60	17'96	5'6	260'39	1678'26	5665'13	0'296
313	1252	18	88	26	754	549'16	18'47	6'1	275'76	1770'33	6328'67	0'280
309	1236	19	88	26	754	587'17	19'50	6'5	278'38	1892'87	6830'96	0'277
300	1200	19	88	26	754	604'79	19'50	6'7	286'95	1949'66	7252'38	0'269
290	1160	18	88	26	754	592'71	18'47	6'6	298'37	1910'74	7390'48	0'259

ANEXO II
(Resultados del análisis estadístico)

Comparación de la potencia al freno entre los distintos ensayos

sábado, 10 febrero 2001 - 16:33

One-way Analysis of Variance (ANOVA)

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square
Treatments (between columns)	3	16'434	5'4780
Residuals (within columns)	379	23982	63'276
Total	382	23998	

F = 0'0866

The P value is 0'9674, considered not significant.

Variation among column means is not significantly greater than expected by chance.

Bartlett's test for homogeneity of variances.

ANOVA assumes that all columns come from populations with equal SDs. The following calculations test that assumption.

Bartlett statistic (corrected) = 0'3044

The P value is 0'9592.

This test suggests that the difference among the SDs is not significant.

Summary of Data

Group	Number of Points	Mean	Standard Deviation	Standard Error of Mean	Median
N gasoil 0 h	96	19'391	7'7199	0'7879	20'945
N éster 0 h	97	19'611	7'9046	0'8026	20'500
N éster 50 h	94	19'579	8'0466	0'8299	20'905
N gasoil 50 h	96	19'964	8'1435	0'8311	21'495

Group	Minimum	Maximum	Lower 95% Confidence Interval	Upper 95% Confidence Interval
N gasoil 0 h	1'0200	29'990	17'825	20'958
N éster 0 h	1'0300	31'680	18'016	21'207
N éster 50 h	1'0200	31'520	17'928	21'230
N gasoil 50 h	1'0300	32'160	18'311	21'616

Comparación del par motor entre los distintos ensayos

sábado, 10 febrero 2001 - 16:58

One-way Analysis of Variance (ANOVA)

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square
Treatments (between columns)	3	6070'8	2023'6
Residuals (within columns)	380	1e+07	32277
Total	383	1e+07	

F = 0'0627

The P value is 0'9795, considered not significant.

Variation among column means is not significantly greater than expected by chance.

Bartlett's test for homogeneity of variances.

ANOVA assumes that all columns come from populations with equal SDs. The following calculations test that assumption.

Bartlett statistic (corrected) = 0'1386

The P value is 0'9868.

This test suggests that the difference among the SDs is not significant.

Summary of Data

Group	Number of Points	Mean	Deviation	Standard Mean	Standard Error of Median
M gasoil 0 h	97	431'14	176'73	17'944	525'84
M éster 0 h	97	430'81	178'27	18'101	522'09
M éster 50 h	94	431'42	180'43	18'610	527'61
M gasoil 50 h	96	440'29	183'19	18'697	533'30

Group	Minimum	Maximum	Lower 95% Confidence Interval	Upper 95% Confidence Interval
M gasoil 0 h	25'810	602'21	395'47	466'82
M éster 0 h	25'810	596'83	394'83	466'80
M éster 50 h	26'160	600'78	394'41	468'44
M gasoil 50 h	26'230	617'03	403'12	477'47

Comparación del consumo horario entre los distintos ensayos

domingo, 11 febrero 2001 - 09:35

One-way Analysis of Variance (ANOVA)

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square
Treatments (between columns)	3	7'9291	2'6430
Residuals (within columns)	379	2160'6	5'7007
Total	382	2168'5	

F = 0'4636

The P value is 0'7078, considered not significant.

Variation among column means is not significantly greater than expected by chance.

Bartlett's test for homogeneity of variances.

ANOVA assumes that all columns come from populations with equal SDs. The following calculations test that assumption.

Bartlett statistic (corrected) = 0'6181

The P value is 0'8923.

This test suggests that the difference among the SDs is not significant.

Summary of Data

Group	Number of Points	Mean	Standard Deviation	Standard Error of Mean	Median
Ch gasoil 0 h	96	7'1219	2'2870	0'2334	7'5500
Ch éster 0 h	97	7'2866	2'4058	0'2443	7'6000
Ch éster 50 h	94	7'4043	2'4781	0'2556	7'7500
Ch gasoil 50	96	7'0312	2'3774	0'2426	7'3000

Group	Minimum	Maximum	Lower 95% Confidence Interval	Upper 95% Confidence Interval
Ch gasoil 0 h	1'7000	11'200	6'6578	7'5860
Ch éster 0 h	1'6000	11'700	6'8010	7'7722
Ch éster 50 h	1'7000	11'900	6'8959	7'9126
Ch gasoil 50 h	1'6000	11'400	6'5488	7'5137

Comparación del consumo específico entre los distintos ensayos

domingo, 11 febrero 2001 - 09:43

One-way Analysis of Variance (ANOVA)

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square
Treatments (between columns)	3	112657	37552
Residuals (within columns)	380	1e+07	29989
Total	383	1e+07	

F = 1'2522

The P value is 0'2906, considered not significant.

Variation among column means is not significantly greater than expected by chance.

Bartlett's test for homogeneity of variances.

ANOVA assumes that all columns come from populations with equal SDs. The following calculations test that assumption.

Bartlett statistic (corrected) = 1'6922

The P value is 0'6387.

This test suggests that the difference among the SDs is not significant.

Summary of Data

Group	Number of Points	Mean	Standard Deviation	Standard Error of Mean	Median
qe gasoil 0 h	97	362'84	176'11	17'881	308'58
qe éster 0 h	97	372'54	174'72	17'740	316'45
qe éster 50 h	94	382'23	181'61	18'731	321'28
qe gasoil 50	96	336'17	159'62	16'292	284'81

Group	Minimum	Maximum	Lower 95% Confidence Interval	Upper 95% Confidence Interval
qe gasoil 0 h	282'96	1365'2	327'29	398'39
qe éster 0 h	288'75	1365'2	337'27	407'81
qe éster 50 h	291'93	1470'5	344'97	419'49
qe gasoil 50	254'29	1302'0	303'78	368'56

Comparación de la relación Eobtenida/Esuministrada entre los ensayos

Monday, March 26, 2001 - 1:39 PM

One-way Analysis of Variance (ANOVA)

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square
Treatments (between columns)	3	0'0087	0'0029
Residuals (within columns)	384	0'9948	0'0026
Total	387	1'0036	

F = 1'1233

The P value is 0'3395, considered not significant.

Variation among column means is not significantly greater than expected by chance.

Bartlett's test for homogeneity of variances.

ANOVA assumes that all columns come from populations with equal SDs. The following calculations test that assumption.

Bartlett statistic (corrected) = 0'2696

The P value is 0'9656.

This test suggests that the difference among the SDs is not significant.

Summary of Data

Group	Number of Points	Mean	Standard Deviation	Standard Error of Mean	Median
Eo/Es gasoil 0 h	96	0'2402	0'0503	0'0051	0'2600
Eo/Es éster 0 h	97	0'2521	0'0507	0'0052	0'2700
Eo/Es éster 50 h	99	0'2459	0'0525	0'0053	0'2700
Eo/Es gasoil 50 h	96	0'2513	0'0500	0'0051	0'2700

Group	Minimum	Maximum	Lower 95% Confidence Interval	Upper 95% Confidence Interval
Eo/Es gasoil 0 h	0'0600	0'3000	0'2300	0'2504
Eo/Es éster 0 h	0'0600	0'3000	0'2418	0'2623
Eo/Es éster 50 h	0'0600	0'3000	0'2354	0'2563
Eo/Es gasoil 50 h	0'0600	0'3000	0'2411	0'2614

