



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Sostenibilitat en la producció de biodièsel

Autora: Neus Cardona Fernández

Tutora: Pilar Ramírez de la Piscina

Curs acadèmic: 2017-2018

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



Contingut

1. Introducció	1
1.1. Concepte de sostenibilitat	1
1.2. Els biocarburants	2
2. Descripció del biodièsel: propietats i reaccions del procés de producció	3
2.1. Definició i propietats principals del biodièsel	3
2.2. La transesterificació	5
3. Objectius	6
4. Metodologia	7
5. Anàlisi sobre la producció actual de biodièsel	8
5.1. Anàlisi de diferents matèries primeres	8
5.1.1. Cultius energètics	9
5.1.2. Microalgues	10
5.1.3. Olis usats	10
5.1.4. Tria de la matèria primera més sostenible	11
5.2. Anàlisi de l'ús dels olis usats en la producció de biodièsel	12
5.2.1. Transport de la matèria primera al centre de producció	12
5.2.2. Alcohols	14
5.2.3. Catalitzadors homogenis	15
5.2.4. Catalitzadors heterogenis	17
5.2.5. Comparació entre catalitzadors homogenis i heterogenis	19
5.2.6. L'òxid de calci com a catalitzador	20
5.2.6.1. Materials que contenen CaCO_3	21
5.2.7. Altres opcions en l'ús de catalitzadors	22
5.2.7.1. Sense catalitzador	22
5.2.7.2. Biocatalitzadors	22
5.2.8. Característiques del procés	23
6. Conclusions	27
7. Bibliografia	29
8. Annexes	34
Annex I. Estabilitat davant l'oxidació	34
Annex II. Emissions atmosfèriques	35
Annex III. L'esterificació	37
Annex IV. Transesterificació detallada en funció dels catalitzadors homogenis	39
Annex V. Mecanisme de reacció de l'òxid de calci	41
Annex VI. Usos del glicerol	43
9. Abstract	44

1. Introducció

Des de la Revolució Industrial, la qualitat de vida dels éssers humans ha augmentat sense precedents, emprant combustibles fòssils com a font bàsica d'energia. Tant el consum de petroli com de gas natural i carbó engloba més del 70% del consum total d'energia primària mundial en l'actualitat. De fet, durant 2016 es varen consumir diàriament 96,56 milions de barrils (15,35 milions de m³) de cru de petroli aproximadament (BP p.l.c. 2017).

Els combustibles fòssils són la font bàsica de subministrament d'energia a nivell mundial. No obstant això, els mètodes per la seva extracció i ús són contaminants pel medi ambient, tenint com a conseqüència directa l'augment de la temperatura mitjana del planeta, cosa que comporta canvis en pràcticament tots els ecosistemes i pèrdues extraordinàries de biodiversitat, entre altres problemes ambientals. Segons l'informe de síntesi sobre canvi climàtic del Panel Intergovernamental d'Experts sobre el Canvi Climàtic (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC), cap a l'any 2100 no s'hauria de superar la temperatura mitjana del planeta més de 3 °C. No obstant això, l'augment de temperatura és inevitable ja que, si es reduïssin les emissions de Gasos d'Efecte Hivernacle (GEH) entre el 40 i el 70% al 2050 respecte el 2010, la temperatura mitjana ascendiria 2 °C de mitjana respecte els nivells del període 1850-1900.

Aquest model es torna doncs completament insostenible i resulta necessària la transició cap a un sistema "low-carbon" per garantir una bona salut ambiental i humana (Pachauri *et al.* 2014). Una de les vies per no dependre en excés dels combustibles fòssils és el desenvolupament i aplicació dels biocarburants.

1.1. Concepte de sostenibilitat

Aquest apartat pretén mostrar una idea o definició bàsica de la sostenibilitat, ja que és el concepte principal que s'aplica en el present Treball.

La sostenibilitat, o desenvolupament sostenible és un concepte ampli, però que en sentit general es defineix com l'equilibri present i futur entre el desenvolupament econòmic, social i ambiental.

Aquest concepte va sortir a la llum per primera vegada a l'informe *Our Common Future* (El Nostre Futur Comú), realitzat al 1987 per diverses agrupacions de la Organització de les Nacions Unides (ONU) liderats per la ex-primera ministra de Noruega Gro Harlem Brundtland. En aquest Informe, d'importància global pel seu contingut, es defineix desenvolupament sostenible com aquell que satisfà les necessitats del present sense comprometre les necessitats de les futures generacions.

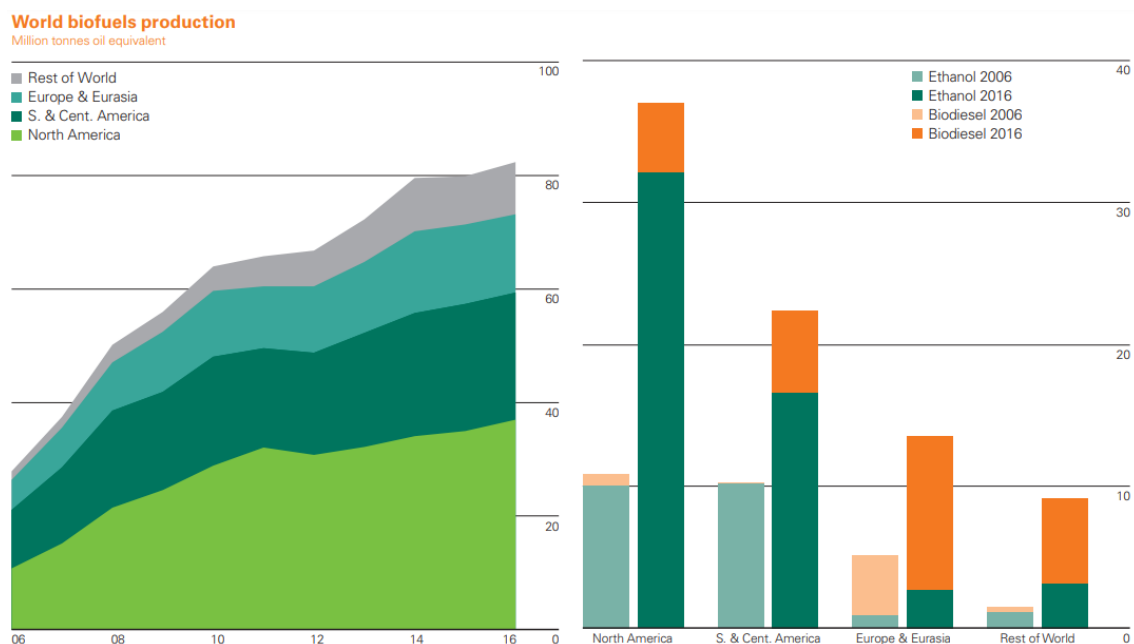
1.2. Els biocarburants

Els biocarburants (bioetanol i biodièsel principalment) són biocombustibles procedents de matèria vegetal (sobre tot biomassa) o bé animal. Com que presenten característiques físico-químiques semblants als carburants convencionals, la seva funció principal és substituir-los de manera total o bé mesclat amb aquests (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía 2013). A més, a partir de la biomassa es poden generar biocombustibles en qualsevol estat d'agregació: sòlids (pellets), líquids (biodièsel i bioetanol) o gasosos (hidrogen, biogàs).

L'ús de biocarburants es remunta al 1900, quan s'exposà a Paris un motor dièsel que funcionava amb oli de cacauet. Entre els anys 20 i 40, l'ús d'olis vegetals era habitual, fins que el petroli començà a predominar en la enginyeria automobilística. No va ser a partir dels anys 70 que neix de nou l'interès pel món del biocarburant (Du *et al.* 2016). Al 2016, la producció de biocombustibles ascendí a 82,31 milions de tep (tones equivalents de petroli), un 2,6% més que a l'any anterior (BP p.l.c. 2017). De fet, l'increment en la producció en la dècada 2005-2015 respecte la dècada anterior va ser del 14,1% a nivell global.

En la Figura 1 s'observa que totes les regions han incrementat la fabricació de biocarburants (en milions de tones equivalents de petroli o *tep*). Europa principalment i Àsia són els continents que més biodièsel produeixen i els que més aposten per aquest biocarburant. Per altra banda, Amèrica (sobre tot Estats Units i Brasil) és el principal continent productor de bioetanol: Estats Units es centra molt en l'aprofitament de cultius de blat de moro, i Brasil de sucre de canya.

Figura 1. Producció global de biodièsel al 2016
(BP p.l.c. 2017)



En els últims anys, molts governs apostaven per proporcionar ajudes econòmiques a aquelles empreses que fabriquessin biocombustibles, fet que va ajudar a què augmentés de manera significativa aquest sector. No obstant això, moltes d'aquestes ajudes s'han anat retirant, provocant que algunes de les empreses no poguessin sobreviure en el mercat. Mentrestant, les empreses que romanen han d'apostar molt més per tecnologies més eficients i per oferir productes de millor qualitat amb l'objectiu de sobreviure en un mercat cada vegada més competitiu.

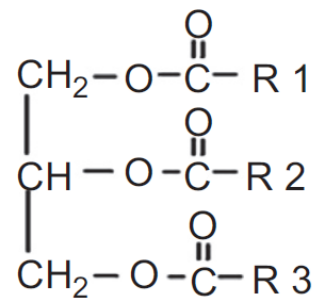
2. Descripció del biodièsel: propietats i reaccions del procés de producció

2.1. Definició i propietats principals del biodièsel

El present estudi es centra en el biodièsel, un biocombustible format per èsters alquílics d'àcids grassos de cadena llarga format a partir de lípids vegetals (olis) o animals (greixos) utilitzats prèviament o no. El biodièsel es genera principalment a partir de la transesterificació dels triglicèrids (TG d'aquí endavant) continguts en els lípids esmentats, més un alcohol de cadena curta (el més utilitzat avui dia és el metanol, CH₃OH), per donar lloc a l'èster alquílic més glicerol. El biodièsel es compon de diferents molècules en funció de la matèria primera emprada per produir-lo.

Els TG són molècules insolubles en aigua compostes de tres mols d'àcids grassos, que poden presentar o no dobles enllaços, unides mitjançant enllaç èster a un glicerol.

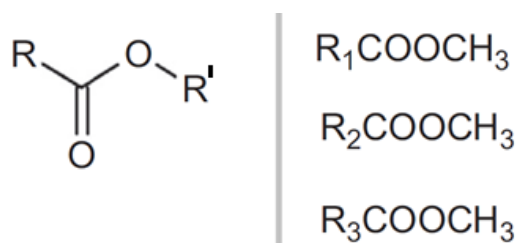
Figura 2. Estructura d'un TG
(Tajuddin, Lee i Wilson 2016)



Interessa que la majoria dels TG continguin sobre tot àcids grassos monoinsaturats (un doble enllaç en la cadena), tot i que també és viable que puguin presentar-ne de saturats (cap doble enllaç). Els àcids grassos que no interessen són els poliinsaturats (més d'un doble enllaç en la seva cadena), ja que els dobles enllaços generen inestabilitat amb el temps, per tant més fàcil que el biodièsel s'oxidi, i indueixen a la formació de gomes i a una re-polimerització (Calderón Sáenz 2016).

En la Figura 3 s'observa a l'esquerra l'estructura general d'un èster alquílic i, a la dreta, un èster metílic d'àcid gras (Fatty Acid Methyl-Esther, FAME en anglès), ja que la via més emprada per obtenir biodièsel és fer reaccionar els TG amb metanol via transesterificació, de manera que s'obté el FAME.

Figura 3. Estructura general d'un èster alquílic i un FAME
(Tajuddin, Lee i Wilson 2016)



La cadena R de l'èster alquílic equival a les R₁, R₂ i R₃ del FAME, i el R' de l'èster equival als CH₃ que apareixen al final de les cadenes que componen el FAME.

Per tenir millor idea de les propietats del biodièsel, la Taula 1 compara importants característiques entre aquest i el dièsel (Tajuddin, Lee i Wilson 2016):

Taula 1. Característiques generals del dièsel i el biodièsel

Propietat	Dièsel	Biodièsel
Composició (carbonis)	10 – 21	12 – 22
PCI [kWh/kg] ^A	11,80 ^B	10,25 ^B
Viscositat cinemàtica a 40 °C [mm ² /s] ^C	1,3 – 4,1	1,9 – 6,0
Densitat a 15 °C [kg/m ³]	848	878
Contingut en aigua [ppm]	161	< 500
Contingut en carbó [% pes]	87	77
Contingut en hidrogen [% pes]	13	12
Contingut en oxigen [% pes]	0	11
Contingut en sofre [% pes]	< 0,05	< 2,40E-03
Punt d'ebullició [°C]	188 – 343	182 – 338
Punt d'inflamabilitat [°C]	60 – 80	100 – 170
Punt de congelació [°C]	-35 a -15	-15 a 10
Número de cetà ^D	40 – 55	48 – 65
Ràtio estequiomètric màssic aire/fuel	15	13,8
Estabilitat davant l'oxidació [h]	-	> 3 ^E

^A Poder Calorífic Inferior

^B Dades extretes de la base de dades del IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía)

^C Viscositat cinemàtica és la resistència de les partícules d'un fluid a un esforç tallant, en relació amb la densitat d'aquest

^D L'índex de cetà representa la capacitat d'autoignició d'un carburant en la cambra de combustió del motor. Un índex alt indica, resumidament, que el motor és més eficient en el procés.

^E Paràmetre marcat segons l'especificació ASTM (American Society of Testing Materials) D6751 (Franco y Larrayoz 2013). La norma UNE-EN 14214 estableix un mínim en 6 hores. El dièsel no presenta problemes greus d'oxidació.

Un paràmetre molt important en el biodièsel és l'estabilitat davant l'oxidació, la qual s'explica en l'Annex I.

Com a aspectes positius, tant l'índex de cetà com el punt d'inflamabilitat del biodièsel són més alts que en el dièsel. A més, els motors de combustió interna requereixen una menor entrada d'aire quan se'ls aplica biodièsel en comptes de dièsel ja que les seves pròpies molècules presenten oxigen. També s'ha de destacar que el contingut en sofre és força menor, i interessa que sigui així ja que la legislació marca un màxim de 15 ppm.

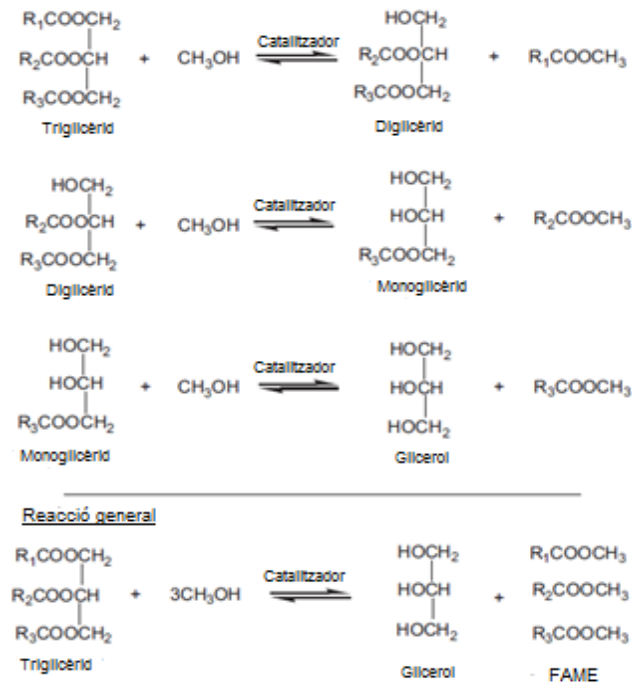
Com a aspectes negatius, el biodièsel conté més aigua, fet que pot conduir a la formació d'àcids grassos lliures i, per consegüent, a la formació de sabons tal com es comentarà en posteriors apartats. Addicionalment, el biodièsel és més dens i viscos que el dièsel, i la densitat energètica és més baixa (0,79 tep/m³ pel biodièsel i 0,86 tep/m³ pel dièsel), per tant es necessita més biodièsel que dièsel per recórrer la mateixa distància. Cal remarcar que la densitat energètica no varia en funció del procés executat sinó de l'oli utilitzat (Aransiola et al. 2014).

2.2. La transesterificació

La **transesterificació** es defineix com la reacció endotèrmica reversible entre un TG i un alcohol de baix pes molecular per donar lloc a un èster alquílic (usualment, metílic o mono-alquílic) i glicerol (en l'Annex VI s'especifiquen algunes de les sortides que presenta el glicerol en el mercat). La transesterificació permet realitzar la conversió dels TG a biodièsel amb una alta eficiència i poca complexitat (Tajuddin, Lee i Wilson 2016). L'èster alquílic resultant presenta propietats molt semblants al dièsel.

Tal com s'apreciarà en la Figura 4, la transesterificació és un conjunt de reaccions en cadena en el què es produeixen primer diglicèrids i monoglicèrids com intermediaris. Igualment, aquesta Figura mostra les reaccions a nivell general, ja que els passos són diferents en funció del tipus de catalitzador que es faci servir. Com a informació addicional, les reaccions que es duen a terme en la transesterificació en funció d'un tipus de catalitzadors, els homogenis, com a exemple s'expliquen en l'Annex IV.

Figura 4. Reacció de transesterificació emprant metanol
(Tajuddin, Lee i Wilson 2016)



3. Objectius

S'ha escollit estudiar el biodièsel perquè personalment sempre m'ha interessat el món dels biocarburants, sobre tot pel que fa als avantatges ambientals d'aquests respecte els carburants convencionals. Des d'aquest punt de vista, sobre tot es volia conèixer quines són les possibilitats i limitacions a l'hora de produir biodièsel de la manera més sostenible possible.

Com a objectius generals, destaquen:

- Recerca d'articles científics útils per l'estudi.
- Síntesi de tota la informació recopilada.
- Comparació de diferents dades.
- Interpretació de resultats.
- Donar explicacions rigoroses científiques a la vegada que comprensibles per qualsevol persona aliena al camp del biodièsel.

Els objectius específics a remarcar són els següents:

- Donar una base del món del biodièsel i agrupar, en un sol estudi, quins són els criteris més sostenibles avui dia aplicables en la cadena de producció.
- Avaluar la **sostenibilitat** de la producció del biodièsel en funció dels següents paràmetres:
 - Matèria primera amb menor impacte ambiental
 - Transport eficient de la matèria primera
 - Altres components necessaris en el procés, com alcohols i catalitzadors
 - Característiques del procés de producció més sostenibles
- Comparar tota la informació per concloure, per cada un dels casos acabats de mencionar, quines són les opcions més sostenibles que redueixin l'impacte ambiental global del biodièsel.
- Saber quines limitacions a nivells de coneixements especialitzats poden haver
- A la vegada, saber determinar objectivament els avantatges i inconvenients dels paràmetres estudiats.

4. Metodologia

El present estudi es centra en la recerca bibliogràfica de criteris de sostenibilitat en la producció de biodièsel. En aquesta recerca s'han tingut en compte els següents criteris de sostenibilitat, que s'han mencionat anteriorment:

- Matèries primeres: les més emprades són les procedents de cultius energètics, però presenten molts problemes a nivell ambiental i social. Es pretén avaluar qualitativament la sostenibilitat de cada una de les matèries primeres que actualment es poden utilitzar en la fabricació de biodièsel a partir d'anàlisis DAFO.
- Transport de les matèries: una vegada escollida quina és la matèria primera més sostenible, s'ha d'estudiar quina és la manera més eficient per transportar-la fins al centre de producció del biodièsel.
- Alcohol: usualment s'empra metanol com a reactant, però donat que procedeix de fonts fòssils, és necessari trobar altres més sostenibles com el biometanol.
- Catalitzadors: en la majoria de casos, dins el procés de producció s'empren catalitzadors, que presenten diferents comportaments. Es pretén analitzar i comparar els diferents grups de catalitzadors per avaluar quin és el més sostenible.
- Condicions del procés: una vegada escollides quines són les matèries primeres, alcohols i catalitzadors més sostenibles, s'ha estudiat la proporció òptima a utilitzar per cada un.

Inicialment, es volia analitzar quines són les emissions associades als motors de combustió interna amb biodièsel, però no ha estat possible degut a la falta de concordança entre els diferents estudis, ja que les emissions depenen de diversos

factors, sobre tot de les característiques del motor. L'Annex II explica de manera més detallada aquest tema.

Tenint en compte que el present estudi s'enfoca en la comparació i l'avaluació de la sostenibilitat d'un biocombustible, no és pretén donar una explicació excessivament tècnica del procés productiu d'aquest.

Cal mencionar que els autors dels articles referenciats permeten adjuntar les seves Figures a tesis i treballs finals.

5. Anàlisi sobre la producció actual de biodièsel

Aquest apartat es divideix en dos: primer, s'escollirà la matèria primera amb menor impacte ambiental i econòmic per produir biodièsel, i a continuació s'especificaran els materials i condicions del procés més sostenibles. Per últim, s'ha redactat un apartat ampliant les dificultats en obtenir dades sobre les emissions dels vehicles que empen biodièsel.

5.1. Anàlisi de diferents matèries primeres

Avui dia, la matèria primera més utilitzada per la fabricació de biodièsel és l'oli de les llavors de cultius energètics (Tajuddin, Lee i Wilson 2016). A mode d'exemple, la producció de biodièsel a Europa procedeix principalment de l'oli de colza (Mendecka, Lombardi i Koziol 2017). No obstant això, des de la última dècada el món científic ha aprofundit en la recerca de noves matèries primeres per la producció de biocarburants, com poden ser el creixement d'algues fotosintètiques o l'aprofitament d'olis usats, per tal de disminuir l'impacte ambiental en la cadena de producció del biodièsel.

Per avaluar la situació actual de les matèries primeres, es realitzarà per cada una d'elles un anàlisi DAFO. L'eina DAFO (Debilitats, Amenaces, Fortaleses i Oportunitats) és una matriu que analitza les característiques internes (Debilitats i Fortaleses) i externes (Amenaces i Oportunitats) del projecte o empresa d'estudi, amb l'objectiu de comparar quina és la millor opció de cara al futur.

- Debilitats: característiques pròpies del projecte i que l'obstaculitzen per seguir endavant.
- Amenaces: situacions negatives externes que impacten contra el projecte.
- Fortaleses: característiques internes que generen avantatges competitiu respecte els altres.
- Oportunitats: factors positius externs que poden ser aprofitats.

S'han creat les matrius DAFO a partir de les l'estructura facilitada per la Direcció General d'Indústria i de la Petita i Mitjana Empresa (IPYME), del Ministeri d'Economia, indústria i Competitivitat (MEIC). S'han creat un total de tres DAFO, un per cada matèria primera a considerar. No s'inclouen les estratègies defensives, ofensives, de supervivència ni d'adaptació ja que l'objectiu principal és analitzar les característiques de cada material i extreure la que presenti un impacte menor.

5.1.1. Cultius energètics

Els cultius energètics són aquells cultius destinats únicament a obtenir matèria primera que serveixi per generar biocombustibles.

En l'actualitat, són la matèria primera més emprada per adquirir olis, que són extrets de les llavors oleaginoses de plantes com colza, gira-sol, palma o soja (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. 2013). Només interessa la part lipídica de les llavors d'aquests cultius: per exemple, la soja presenta entre un 19,5 i un 22% d'olis, mentre que les llavors de gira-sol són de les més riques en olis (45-50%) junt amb les de colza (40-48%). Un altre avantatge és que els cultius absorbeixen una part del diòxid de carboni que s'emet quan s'utilitza el biodièsel.

Un dels grans inconvenients dels cultius energètics és la competència amb la cadena alimentària, motiu principal pel qual s'ha incentivat la recerca d'altres fonts com olis usats, microalgues, cultius de *Jatropha*¹, etc., per obtenir biocarburants (Luna *et al.* 2016; Tajuddin, Lee i Wilson 2016). A mode d'exemple, més de la meitat de biodièsel fabricat al Regne Unit durant 2014 i 2015 procedia d'oli de cuina usat (Du *et al.* 2016). A més, es necessita una àrea considerable de cultiu per extreure una part mínimament aprofitable d'olis per obtenir el biodièsel, amb la consegüent despesa en aigua de regadiu.

Figura 5. Anàlisi DAFO pels cultius energètics

<p> Debilitades</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Solo es aprovechable la parte lipídica de las semillas procedentes de estos cultivos (Importancia Media) ○ Necesidad de áreas para el cultivo muy extensas (Importancia Crucial) ○ Necesitat de elevados volúmenes de agua para riego (Muy Importante) 	<p> Amenazas</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Crean competencia con la cadena alimentaria (Importancia Crucial) ○ El elevado impacto ambiental y social provoca que sea una técnica cada vez menos aceptada (Muy Importante) ○ El cambio en usos del suelo genera deforestación, pérdida de biodiversidad, ... (Muy Importante)
<p> Fortalezas</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Constituyen en la actualidad la materia prima más utilizada para producir biodiésel (Muy Importante) ○ Las técnicas de aprovechamiento de los cultivos para obtener aceites son de las más desarrolladas (Muy Importante) 	<p> Oportunidades</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Los cultivos absorben parte del CO2 que se genera durante la utilización de biodiésel (Muy Importante) ○ Se pueden plantar especies con menor impacto social como <i>Jatropha curcas</i> (Muy Importante)

¹ *Jatropha curcas* és una espècie que genera fruits no comestibles i les llavors contenen aproximadament un 40% de lípids. A més, poden ser conreades en zones on plantes destinades a l'alimentació no sobreviuen.





5.1.2. Microalgues

Les microalgues són organismes fotosintètics que converteixen l'energia solar a energia química i són capaços d'acumular elevades quantitats de material lipídic. Són sobre tot les algues verdes (*Chlorophyceae*) les que presenten un major potencial de fabricar TG (Tran i Chen 2013).

Les microalgues fabriquen més lípids per hectàrea que els cultius energètics. A més, necessiten diòxid de carboni per créixer, per tant contribueixen a mitigar el canvi climàtic (Moazami *et al.* 2012; Liew, Hassim i Ng 2014). Fins i tot, s'ha arribat a estudiar que les algues tenen prou potencial per substituir els combustibles fòssils.

No obstant això i malgrat el potencial que podria arribar a tenir, presenta nombroses limitacions, principalment l'elevat consum d'aigua i energia. Si s'investigués més sobre les microalgues per obtenir olis, es podria reduir el seu impacte tant econòmic com ambiental, sobre tot en reutilització d'aigües o en fomentar l'ús d'aigües que altres sectors no volen i les generen com a residu.

Figura 6. Anàlisi DAFO per les microalgues

<p> Debilitades</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Se necesita mucha energía para su cultivo y para la extracción de los aceites (Importancia Media) ◦ Requiere enormes volúmenes de agua para el cultivo (Importancia Crucial) 	<p> Amenazas</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Todavía no es una tecnología suficientemente viable económicamente para implantar a grandes escalas (Importancia Crucial) ◦ Hoy en día presenta un impacto ambiental elevado (Muy Importante)
<p> Fortalezas</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ El cultivo se realiza con facilidad en ambientes controlados (Muy Importante) ◦ Para su crecimiento, necesitan entrada de CO2, lo que contribuye a mitigar el cambio climático (Muy Importante) ◦ El contenido lipídico de las algas puede llegar a ser del 80% (Importancia Crucial) 	<p> Oportunidades</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ La necesidad de alternativas en la obtención de aceites abre más las puertas al uso de microalgas (Importancia Crucial) ◦ Nueva tecnología que puede llegar a dar muchos beneficios a escala de producción y ambiental (Muy Importante) ◦ Producen más biomasa por hectárea que los cultivos energéticos (Muy Importante)

5.1.3. Olis usats





Els olis usats (UCO, *Used Cooking Oil*, en anglès) són residus municipals generats principalment a llars i comerços, resultat de cuinar aliments amb olis vegetals (Ahanchi *et al.* 2018; Vinyes *et al.* 2012).

Els olis usats es generen a qualsevol zona, des de pobles fins els centres urbans més poblats, ja que la cuina en les llars es realitza principalment amb olis vegetals. A més,

s'aprofita un residu que, en cas contrari, pararia principalment a les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR) ja que la tendència de la ciutadania és a llençar els olis sobrants a la xarxa d'aigües residuals. D'aquesta manera, l'aprofitament del residu comporta una reducció de l'impacte ambiental del procés de producció, ja que contribueix a reduir 2,8 kg CO₂ / kg oli (Iglesias *et al.* 2012).

El principal inconvenient és que encara es requereix major desenvolupament en les tecnologies d'aprofitament dels residus per generar biodièsel. Sobre tot, aquestes tecnologies necessiten de més recerca perquè siguin viables econòmicament i poder ser implantades a gran escala. A més, s'ha de tenir cura a l'hora d'utilitzar catalitzadors, sobre tot els bàsics, ja que són molt sensibles als FFA (Free Fatty Acids, FFA, en anglès). Per últim, és molt important que la transesterificació amb olis usats es realitzi en dos passos: primer, esterificació per convertir els FFA en FAME (reacció explicada a l'Annex III), i després la transesterificació per obtenir el biodièsel. Aquests dos passos encareixen el procés.

Figura 7. Anàlisi DAFO per olis usats

<p> Debilidades</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Se necesitan procesos previos de limpieza y purificación de los aceites usados (Importancia Media) ◦ Las impurezas e inhibidores dificultan la acción de muchos catalizadores (Muy Importante) 	<p> Amenazas</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Requiere de mayor investigación para que sea más viable su implantación a gran escala (Muy Importante) ◦ Los procesos de pre-tratamiento encarecen el proceso de producción (Importancia Media)
<p> Fortalezas</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Aceite disponible en prácticamente cualquier zona (Muy Importante) ◦ Reducción del impacto ambiental y la huella de carbono gracias a la reutilización de aceites usados (Muy Importante) ◦ Se utilizan menos recursos debido a la reutilización de residuos (Muy Importante) 	<p> Oportunidades</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ Se aprovecha una parte de los residuos municipales, comercios y HORECA (Importancia Crucial) ◦ Los aceites también sirven para otros usos, por ejemplo aceite térmico (Muy Importante) ◦ El fomento en la reutilización de residuos promueve el interés por estas vías (Muy Importante) ◦ Es un residuo de otros sectores, por tanto el coste de obtención es más bajo que en otras materias (Importancia Crucial)

NOTA: El sector HORECA és el que engloba Hotels, Restaurants i Càtering.

5.1.4. Tria de la matèria primera més sostenible

De totes les matèries presentades, la considerada com la més sostenible és l'oli usat, principalment perquè s'aprofita un residu local i es redueix l'impacte ambiental i econòmic global del procés.

Els costos de compra de matèria primera són els més elevats en la producció de biodièsel, de fet pot arribar a ser pràcticament el 90% de tot el cost en la cadena de producció (Muhammad Sani, Mohd Ashri Wan Daud i Abdul Aziz 2014; Iglesias *et al.*

2012). Per tant, és de destacar que la obtenció de residus com a sub-producte és més barata que la compra de matèria primera.

Per aquests motius i donat que les altres matèries primeres presenten majors problemes a nivell tecnològic, social o ambiental, s'ha escollit els residus d'olis usats com a material d'entrada amb el què s'obtindrà el biodièsel.

5.2. Anàlisi de l'ús dels olis usats en la producció de biodièsel

5.2.1. Transport de la matèria primera al centre de producció

S'ha esmentat anteriorment que els olis usats o UCO procedeixen sobre tot de llars i comerços. Per tant, són múltiples els punts on recollir-los, fent així necessari estudiar quines vies de recollida són les més sostenibles.

A continuació s'analitzaran tres vies de recollida de UCO segons un Anàlisi de Sostenibilitat de Cicle de Vida (*Life Cycle Sustainability Assessment, LCSA*) realitzat per Vinyes *et al.*, 2012. Un LCSA és la combinació de cicles de vida econòmic (*Life cycle costing, LCC*), ambiental (*Life cycle assessment, LCA*) i social (*Social life cycle assessment, S-LCA*). S'ha escollit aquest article per tres motius principals. Primer, perquè s'estudia un cicle de vida que engloba les tres dimensions del desenvolupament sostenible: ambiental, econòmic i social. Segon, perquè ha eliminat el màxim de subjectivitat assumint, per exemple, que les tres dimensions tenen el mateix pes, i tercer perquè els tres sistemes de recollida de UCO s'estudien en una població de 10.000 habitants en Barcelona, fent-se extensius els resultats a qualsevol ciutat de la zona mediterrània.

En aquest article, tres sistemes de recollida són analitzats:

- Porta a porta: cada casa té un contenidor d'un litre per emmagatzemar l'oli usat, el qual és recollit una vegada al mes i els retornen un contenidor net. El contenidor ple és traslladat a un Centre de Treball Especial, on l'oli és dipositat en contenidors de 1.000 L que s'enviaran al centre de producció de biodièsel, i els contenidors d'1 L es renten amb un rentavaixelles industrial per ser reutilitzats.
- Escoles: el sistema és força semblant al porta a porta, amb la diferència que els contenidors d'1 L es dipositen a les escoles i des d'allí són transportats al Centre de Treball Especial. Han assimilat que la freqüència de recollida dels contenidors a les escoles és més gran que en el sistema porta a porta.
- Centres de Recollida Urbans o Deixalleries: els ciutadans es desplacen fins al Punt Verd o Deixalleria més proper i dipositen l'oli en un contenidor de 1.000 L i, quan aquest està ple, s'envia al centre de producció de biodièsel. Aquí, els ciutadans són els responsables de rentar els contenidors d'1 L.

L'estudi s'ha realitzat per un any de durada i tenint en compte que es poden arribar a generar, en un any i per 10.000 habitants, aproximadament 40.000 L d'olis usats.

A continuació es mostra una Taula resum dels resultats de l'article. El present estudi no té per objecte explicar com s'han calculat els indicadors d'impacte, o factors de sostenibilitat, de cada un dels tres cicles de vida considerats (ambiental, econòmic i social) i com ha ponderat els resultats entre 0 i 1 per poder comparar resultats entre els tres sistemes de recollida, només es mostraran els resultats finals.

Taula 2. Resultats del LCSA a Barcelona

Resultats generals			
	Porta a porta	Escoles	Deixalleries
Eficiència [%] ²	57	64	67
UCO total recollit [L]	21.600	24.000	25.200
Contenidors necessaris d'1 L	2.025	4.000	2.100
Resultats de l'anàlisi de sostenibilitat (LCSA)			
	Porta a porta	Escoles	Deixalleries
Ambiental (LCA)	0,82	0,65	1,00
Econòmic (LCC)	0,20	1,00	1,00
Social (S-LCA)	1,00	0,97	0,80

Respecte els resultats finals del LCSA, quant major sigui el número en cada factor estudiat (ambiental, econòmic i social), menor impacte presenta en el sistema de recollida:

- La recollida en escoles presenta el major impacte ambiental, degut sobre tot a que la freqüència de recollida és més gran ja que són moltes les persones que dipositen els seus contenidors en aquest punt. En canvi, els Centres de Recollida o Deixalleries tenen l'impacte més baix perquè només es necessita transport des d'aquesta instal·lació fins al centre de producció de biodièsel. A més, s'ha assumit que la Deixalleria està a prop dels ciutadans, així que poden anar caminant i així s'estalvia en emissions contaminants. L'únic inconvenient és l'aigua que gasten en rentar els contenidors, la qual s'ha considerat més alta que en els altres sistemes ja que s'ha considerat que el 60% dels ciutadans utilitzaven rentavaixelles i el 40% restant els rentaven a mà, mentre que en la resta de sistemes utilitzen rentavaixelles industrials.
- El sistema porta a porta és el sistema amb un manteniment més car perquè presenta una logística més complexa que els altres i es necessiten més treballadors. En canvi, les Deixalleries són la opció més econòmica ja que és el sistema que menys empleats necessita i no és necessari un Centre de Treball Especial perquè els ciutadans envien directament l'oli usat al punt. No obstant, per això mateix i perquè genera més litres d'oli usat que els altres sistemes, el transport des de Deixalleria

² Els ciutadans es poden veure més o menys interessats per la recollida d'olis usats en funció del sistema de recollida. Per exemple, en la recollida porta a porta, els ciutadans s'han d'inscriure en el registre perquè vinguin a recollir els contenidors, mentre que en el sistema de deixalleries només han de dipositar el residu.

fins a la instal·lació productora de biodièsel és major, però l'impacte econòmic global segueix sent el més baix.

- Malgrat el que s'acaba d'explicar, el sistema porta a porta necessita uns 55 treballadors, molts dels quals poden ser discapacitats fet que comporta que el seu impacte social sigui positiu. En canvi, a les Deixalleries es necessitarien aproximadament 14, per això la dimensió social no és tan bona en aquest cas.

Com a conclusió del present estudi, el sistema més sostenible per recollir els olis usats de les llars és a través de les Deixalleries, on també es dipositen altres residus municipals. Perquè resulti el més sostenible possible, s'instal·larien varies Deixalleries perquè la ciutadania no necessiti anar amb transport.

En canvi, no ocorre el mateix amb els comerços, ja que no disposen de prou temps perquè siguin ells els que hagin de traslladar-se fins a la Deixalleria, per la qual cosa en aquests casos es recomana implantar el sistema porta a porta, amb el principal objectiu que els comerços realment reciclin els olis, contribuint així a la producció de biodièsel.

5.2.2. Alcohols

Actualment, l'alcohol més utilitzat és metanol perquè és aquell amb la cadena més curta, cosa que facilita el procés, i a més és un dels més econòmics en l'actualitat (Luna et al. 2016).

Quant major sigui el ràtio molar metanol:oli o alcohol:oli, més alta serà la conversió del TG a èster metílic / alquílic, per tant més rendiment del procés, fins arribar al punt que en determinats casos no es requereix l'ajuda de catalitzador. Això es deu a què la reacció és reversible, per tant quant més reactant, major serà el desplaçament cap a la dreta de la reacció, és a dir, cap a la formació de productes. A més, el metanol i en general els alcohols de cadena curta augmenten la solubilitat de l'oli, fet que redueix la resistència en la transferència de masses dins les reaccions químiques (Girish et al. 2013).

No obstant això, existeix un límit de metanol que depèn del catalitzador emprat. Arriba un punt determinat en el què s'assoleix l'equilibri de la reacció, però l'addició excessiva de metanol dificulta la separació entre èster i glicerol i aquest últim es podria dissoldre en el metanol, dificultant l'esmentada separació (Girish *et al.* 2013; Hua Tan *et al.* 2015).

Adicionalment, la presència de metanol (o l'alcohol que s'utilitzi) residual en la mescla final redueix el punt d'ignició del biocarburant i pot afectar els elastòmers i metalls de l'automòbil, per tant és important que el contingut en pes del metanol sigui inferior al **0,2%** (Franco i Larrayoz 2013).

El principal inconvenient és que, per ara, el metanol procedeix principalment de fonts fòssils, tot i que s'estan descobrint vies perquè procedeixi de fonts sostenibles. Per ara es coneix que, introduint carbó, biomassa, residus sòlids o fins i tot CO₂ en el procés

termoquímic de gasificació en biorefineries, es fabrica un biometanol que no prové d'hidrocarburs. Malgrat el positivisme de la idea i de les proves en laboratori, la baixa eficiència i els costos energètics en planta dificulten notablement la implantació a gran escala (Melikoglu et al. 2016).

Altres vies alternatives al metanol / biometanol són el bioetanol, biopropanol i biobutanol. Tot i que les dues últimes tenen poders calorífics més alts que el bioetanol (fins i tot arriben a valors semblants a la dièsel), el bioetanol és un dels bioalcohols més produïts a nivell mundial.

Tots els bioalcohols que s'acaben de mencionar són els productes de nombroses investigacions per tal d'obtenir biodièsel procedent de fonts 100% sostenibles.

En el següents sub-apartats es comentaran els catalitzadors. La producció industrial de biodièsel requereix de l'ús de catalitzadors per aconseguir major eficàcia en el procés, i existeixen de diversos tipus: homogenis, heterogenis i enzimàtics (biocatalitzadors), fins i tot existeix una quarta opció, la d'utilitzar una major proporció d'alcohol (usualment metanol) per estalviar en catalitzadors.

5.2.3. Catalitzadors homogenis

En aquest sub-apartat es comentaran els catalitzadors homogenis, que són els més desenvolupats i emprats fins el moment. Aquests són els que es troben en el mateix estat d'agregació que els reactants, i es combinen amb aquests per formar un intermediari inestable i acabar generant èsters.

A continuació es mostren els principals avantatges i inconvenients dels dos tipus de catalitzadors homogenis més emprats: àcids i bàsics (Mendecka, Lombardi i Koziol 2017). En aquest cas no s'ha efectuat un anàlisi DAFO perquè falten característiques per completar tots els factors.

Taula 3. Avantatges i inconvenients de catalitzadors bàsics i àcids

	Avantatges	Inconvenients
Bàsics	<ul style="list-style-type: none"> - Menys temps per fabricar el biodièsel - Ràtio molar alcohol:oli més baix que els àcids 	<ul style="list-style-type: none"> - Es necessiten temperatures elevades per dur a terme la reacció (250 °C)
Àcids	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatures baixes (50 °C)³ - Combinació esterificació més transesterificació 	<ul style="list-style-type: none"> - Major impacte ambiental - Més cars que els bàsics

³ Les temperatures mostrades per cada catalitzador es varen obtenir en l'estudi de Tran-Nguyen et al. 2015, on utilitzaren residus municipals i un solvent de metanol més àcid acètic.

Dins dels catalitzadors homogenis, els més habituals són els bàsics. Generalment, la proporció molar alcohol:oli que més s'aplica en la generació de biodièsel quan s'empren catalitzadors bàsics és 6:1 (Marinković *et al.* 2016).

En la Taula 4 es mostren els impactes que presenten tots els catalitzadors homogenis bàsics, àcids i *No M* en diferents camps (Mendecka, Lombardi i Koziol 2017). *No M* fa referència a les condicions supercrítiques d'absència de catalitzador afegint més proporció d'alcohol.

Els resultats s'extreuen d'un anàlisi multi-criteri realitzat per Mendecka, Lombardi i Koziol, 2017, les característiques del qual no són objecte del present estudi. Els resultats de la Taula mostren els següents paràmetres⁴:

- Consum energètic global: es varen considerar consums d'exergía en tota la cadena de producció de biodièsel per tal de realitzar un anàlisi d'impacte energètic en funció dels tipus de catalitzadors utilitzats. Així, quant més consum d'exergía, major impacte energètic.
- Potencial d'escalfament global: mesura ambiental de categorització del canvi climàtic en funció de metodologies de càlcul desenvolupades als Països Baixos, calculat en un horitzó de 100 anys. Per tant, quant més potencial d'escalfament, major impacte ambiental.
- Indicador de salut humana: es va emprar l'indicador DALY (Disability-Adjusted Life Years) que considera la severitat de la malaltia amb els paràmetres de mortalitat i morbiditat. Així, quant major sigui el DALY, major serà l'impacte social.
- Costos d'inversió i operació: pel que fa a l'aspecte econòmic, es poden emprar molts indicadors, i en aquest cas es va emprar un indicador de costos d'inversió i operació (es va considerar que el preu de la matèria primera fos fixe). Quant major sigui la inversió inicial i els costos d'operació, major serà l'impacte econòmic.

Donat que s'utilitzen catalitzadors homogenis, el màxim contingut d'aigua en els TG ha de ser del **0,06%**, i del **0,5%** en pes d'àcids grassos lliures. Com a alcohol, per tots quatre processos de transesterificació es va utilitzar metanol.

Taula 4. Indicadors d'impacte segons el catalitzador homogeni

Catalitzador	Consum energètic cumulatiu (GJ/t UCO)	Potencial d'escalfament global (kgCO ₂ /t UCO)	Indicador de salut humana (DALY/t UCO)	Costos d'inversió i operació (EURO/t UCO)
NaOH	6,5	223,7	2,00E-04	768,3
Àcid	17,3	813,2	6,10E-04	756,7
KOH	8,7	233,5	2,70E-04	773,1
No M	13,2	682,6	4,60E-04	764,8

⁴ La unitat funcional és una tona de UCO (Used Cooking Oil) referenciada amb un 99,8% de trioleïna (C₅₇H₁₀₄O₆) i un 0,2% d'àcid oleic (C₁₈H₃₄O₂).

Com es visualitza, el catalitzador homogeni que menor impacte general presenta és el d'hidròxid de sodi (NaOH).

Donat que la compra de matèria primera ha quedat com un valor fixe per tots quatre casos, l'indicador econòmic gairebé no presenta variacions.

Amb l'ús de catalitzadors bàsics, el consum de calor en la planta és el paràmetre que més contribueix a augmentar l'impacte de tots els camps. Pels catalitzadors bàsics i en condicions supercrítiques, el paràmetre que major augment provoca en els indicadors d'impacte és el consum de substàncies químiques en la planta.

Malgrat les elevades taxes de conversió i rapidesa en la reacció, baixes temperatures de reacció, facilitat per aconseguir-los i el seu cost baix, aquests catalitzadors homogenis resulten molt difícils de recuperar, a més que poden crear problemes de saponificació, és a dir, la formació de sabó com es visualitza en la Figura 8:

Figura 8. Reacció de saponificació
(Tajuddin, Lee i Wilson 2016)



La probabilitat de formar sabons augmenta si es supera el percentatge màxim de contingut en aigua o àcids grassos lliures en els TG (percentatges mencionats anteriorment en aquest apartat, marcats en negreta), ja que els catalitzadors bàsics són molt sensibles a aquests dos components (Muhammad Sani, Mohd Ashri Wan Daud i Abdul Aziz 2014).

En segon lloc, no només existeix el perill de les reaccions no desitjades de saponificació. També s'ha d'explicar que els catalitzadors homogenis resulten molt difícils de separar dels productes, fet que dificulta força el seu reciclatge. Aquesta separació es duu a terme a través de processos de post-tractament (neutralització i neteja) d'alta intensitat energètica que generen grans volums d'aigües residuals (Tajuddin, Lee i Wilson 2016). Aquest pas és necessari ja que els catalitzadors homogenis necessiten ser eliminats per prevenir la corrosió posterior dels components del motor de combustió interna.

5.2.4. Catalitzadors heterogenis

Els catalitzadors heterogenis són aquells que es troben en una fase diferent als reactants i proporcionen una superfície a on la reacció tindrà lloc, és a dir, on té lloc l'adsorció dels reactants i la desorció dels productes. Tant aquests com els homogenis

presenten taxes de conversió de TG a biodièsel elevades, però difereixen en molts aspectes.

Els catalitzadors heterogenis es poden comportar de dues maneres diferents, que es coneixen com Eley-Rideal (ER) i com Langmuir-Hinshel-wood-Hougen-Watson (LHHW). ER consisteix en adsorbir molècules a partir d'una molècula del reactant present en la superfície, mentre que al LHHW tots els reactants queden adsorbits en la superfície del catalitzador. És en aquesta superfície on, en tots dos casos, ocorre la reacció de transesterificació.

Igual que els homogenis, els catalitzadors heterogenis poden ser tant bàsics com àcids. La majoria de catalitzadors heterogenis bàsics desenvolupats són òxids amb elements del grup IIA, sobre tot calci (Ca), magnesi (Mg), bari (Ba) i estronci (Sr), a més d'òxids de metalls de transició, zeolites bàsiques i hidrocalcites (HT). En canvi, els catalitzadors heterogenis àcids es componen per òxids metàl·lics sulfatats, zeolites, resines d'intercanvi d'ions sulfòniques, sílice meso-estructurada sulfònica, heteropoliàcids (HPA), catalitzadors sulfonats àcid-base o líquids iònics àcids. A continuació es presenta una Taula resum amb els principals tipus i exemples de catalitzadors heterogenis (Tajuddin, Lee i Wilson 2016).

Taula 5. Principals catalitzadors heterogenis existents

Catalitzadors heterogenis BÀSICS	Catalitzadors heterogenis ÀCIDS
Mescla d'òxids (Mg-Zn, mesclades MgAl, CaFeAl, ...)	Grup d'òxids (Fe_2O_3 -MnO- SO_4^{2-} /ZrO ₂ , WO ₃ /ZrO ₂ , S ₂ O ₈ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ , ...)
Carbonats (SrCO ₃ , Ca(C ₃ H ₇ O ₃) ₂ /CaCO ₃ , dolomites)	Àcids sulfònics (resines macroporoses d'intercanvi de cations, composite de sílice mesoporós de carbó amb àcid sulfònic, SO_4^{2-} /ZrO ₂)
Òxids de metalls de transició (Sr ₃ Al ₂ O ₆ , SrO, ZnO, TiO ₂ , CaO, òxids de zircònia de tungstè, ...)	
Hidrocalcites (HT) o hidròxids de doble capa (LDH) (MgCaAlHT, HT de Al-Ca, HT de Zr-Zn-Al, ...)	Polioxometalats aquosos combinats amb àcids (Zr suportat en HPA, H ₃ PO ₄ /NaY, ...)
Zeolites bàsiques	

Els catalitzadors heterogenis àcids tenen el benefici respecte els bàsics que poden utilitzar-se tant en l'esterificació com en la transesterificació, reduint així costos i passos intermedis (Maçaira *et al.* 2011). A més, els àcids tenen l'avantatge sobre els bàsics que són menys sensibles als àcids grassos lliures (Tajuddin, Lee i Wilson 2016). No obstant, els àcids són menys emprats que els bàsics perquè necessiten unes temperatures més elevades per operar i el rendiment global és lleugerament menor.

5.2.5. Comparació entre catalitzadors homogenis i heterogenis

Contràriament al que s'ha explicat pels catalitzadors homogenis, els heterogenis són fàcilment reciclables, per tant es reutilitzen i es redueixen costos de separació i purificació dels productes finals. A més, no generen problemes de saponificació, no són corrosius, són econòmicament més viables avui dia en comparació amb anys passats i a més s'aconsegueixen uns percentatges de puresa dels productes finals molt elevats (arribant a percentatges del 98% mínim tant pel biodièsel com pel glicerol) (Aransiola *et al.* 2014). La suma de tots aquests beneficis fa que els catalitzadors heterogenis siguin millors des del punt de vista ambiental (Tajuddin, Lee i Wilson 2016). No obstant això, aquests catalitzadors encara presenten alguns problemes.

Els catalitzadors heterogenis necessiten unes condicions de pressió i temperatura més elevades que en el cas dels catalitzadors homogenis, a més d'un ràtio molar alcohol:oli més alta (entre 6:1 i 18:1, sent el més habitual 12:1). A més, no es poden reutilitzar un nombre infinit de vegades degut a l'enverinament i lixiviació que pateixen durant el procés. Sobre tot, són els olis usats els causants dels problemes d'enverinament, mentre que la lixiviació provoca contaminació dels productes finals, cosa que genera un augment de costos (Marinković *et al.* 2016).

Ja que aquests dos tipus de catalitzadors són els més emprats i estudiats, es realitza un anàlisi DAFO per cada un d'ells. Aquests DAFO també s'han realitzat amb l'eina del IPYME:

Figura 9. Anàlisi DAFO pels catalitzadors homogenis





 Debilitades	 Amenazas
<ul style="list-style-type: none"> ◦ Muy difíciles de recuperar y reutilizar (Importancia Crucial) ◦ Generación de elevados volúmenes de aguas residuales (Muy Importante) ◦ Alta intensidad energética en la neutralización y limpieza (Muy Importante) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Pueden crear problemas de formación de jabones (Importancia Crucial) ◦ Muy sensibles a FFA y humedad (Importancia Crucial) ◦ La presencia de estos catalizadores provoca corrosión de ciertas partes del motor (Muy Importante)
 Fortalezas	 Oportunidades
<ul style="list-style-type: none"> ◦ Elevadas tasas de conversión de los TG a biodiésel (Muy Importante) ◦ Rapidez en las reacciones de conversión a biodiésel (Muy Importante) 	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Catalizadores hoy en día muy económicos (Importancia Crucial) ◦ Son fáciles de obtener y utilizar respecto otros catalizadores (Importancia Crucial)

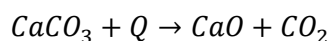
Figura 10. Anàlisi DAFO en catalitzadors heterogenis

 Debilidades <ul style="list-style-type: none"> ◦ Las condiciones de presión y temperatura de la reacción son elevadas (Muy Importante) ◦ El ratio molar alcohol:aceite es más alto en comparación con los catalizadores homogéneos (Importancia Media) 	 Amenazas <ul style="list-style-type: none"> ◦ Problemas de envenenamiento y lixiviación que dificultan la reutilización (Importancia Crucial) ◦ Puede haber problemas de envenenamiento sobre todo con aceites usados (Muy Importante) ◦ Necesitarían aún mayor investigación para ser completamente aplicados a gran escala (Importancia Media)
 Fortalezas <ul style="list-style-type: none"> ◦ Fácilmente recuperables (Importancia Crucial) ◦ Son reutilizables (Importancia Crucial) ◦ Se reducen costes de separación y purificación de los productos finales respecto los homogéneos (Muy Importante) 	 Oportunidades <ul style="list-style-type: none"> ◦ No suele presentar problemas de saponificación (Importancia Crucial) ◦ No son corrosivos (Muy Importante) ◦ La pureza final de los productos es elevada (Muy Importante) ◦ Su impacto ambiental y en la producción es menor que en el caso de catalizadores homogéneos (Muy Importante)

Es conclou que els catalitzadors heterogenis són els que presentarien menor impacte ambiental. Com s'ha observat, existeixen de diversos tipus, tots aconseguint taxes de conversió molt elevades i podent ser reutilitzats. De tots els existents, s'ha escollit l'òxid de calci (CaO) com a catalitzador més sostenible des del punt de vista de la seva disponibilitat ja que és un òxid molt abundant a la natura i amb nombroses aplicacions. No és un material, per tant, difícil d'aconseguir i, a més, es pot obtenir en la mateixa regió de producció del biodièsel, sobre tot si el biocarburant es fabrica en zona Mediterrània ja que aquesta es caracteritza per l'abundància en roques calcàries. Les calcàries contenen més del 50% de CaCO₃, poden ser calcinades i obtenir així el CaO.

5.2.6. L'òxid de calci com a catalitzador

L'òxid de calci, de fórmula CaO, és un òxid alcalí amb estructura cristal·lina de sal gemma d'ions divalents abundant a la natura. S'obté gràcies a la calcinació de pedra calcària, dolomies o closques d'ou entre molts altres materials, a elevades temperatures (reacció endotèrmica) de manera que el carbonat de calci (CaCO₃), que és el component principal de tots aquests materials, és inestable i allibera una molècula de CO₂.



En l'Annex V es resumeix el mecanisme de reacció del CaO en la transesterificació. La temperatura de calcinació ronda de mitjana els 900 °C. Aquesta temperatura afecta significativament la formació d'òxid de calci. Durant la calcinació de la roca o mineral, es perd una part de la massa inicial sobre tot degut a la pèrdua de CO₂, a més d'aigua i

altres molècules que no suportin temperatures tan elevades (Bilton, Brown y Milne 2012).

S'emet 1 mol de CO_2 per cada mol de CaCO_3 calcinat, per tant és necessari estudiar vies per retenir aquest Gas d'Efecte Hivernacle. La carbonatació és amplament estudiada, i consisteix en la reacció entre CaO i CO_2 a elevades temperatures per tornar a obtenir CaCO_3 . El principal objectiu d'aplicar la carbonatació en la producció de biodièsel seria donar un ús a aquell òxid de calci que ha estat usat varies vegades com a catalitzador i presenta poca activitat de conversió del TG a biodièsel. Així, en comptes de què el CaO gastat sigui enviat a abocador, es podria estudiar la opció de què retengui el CO_2 alliberat en la calcinació i, fins i tot, el carbonat de calci resultant podria ser emprat en diversos sectors. Per tal objectiu, el CO_2 resultant de la calcinació hauria de ser emmagatzemat.

No obstant això, una vegada s'ha estat utilitzant el CaO diverses vegades com a catalitzador, perd capacitat per retenir qualsevol molècula, incloent CO_2 , per tant s'hauria d'activar. Una via ja estudiada és mesclar l'òxid de calci amb el glicerol. Aplicant una mescla glicerol / CaO òptima de 25 mg/L i unes condicions de carbonatació de 800 °C durant 60 minuts, s'aconsegueix de mitja un 70% de conversió (Chi *et al.* 2017). Aquesta, per tant, és una possible via de sortida pel glicerol.

El segon aspecte a considerar és la necessitat d'aconseguir elevades temperatures per dur a terme tant la calcinació com la carbonatació. És per tant de màxima importància fomentar l'ús d'energies renovables que permetin assolir temperatures tan altes. Alguns exemples són l'energia geotèrmica, en la què s'obté directament calor del subsol, o bé energia eòlica o solar.

5.2.6.1. Materials que contenen CaCO_3

La calcinació de residus com petxines de crancs, bivalves, closques d'ous i altres és una bona opció per augmentar la producció sostenible de biodièsel. Altres materials d'interès per obtenir el carbonat de calci com les roques carbonàtiques (sobre tot les dolomies i les roques calcàries) es poden obtenir a partir dels residus generats en indústries com la de construcció.

La dolomia és una roca sedimentària composta principalment per dolomita, mineral format amb carbonat de calci i carbonat de magnesi ($\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$) i molt abundant en la natura. L'ús principal és en la metal·lúrgia i en la construcció i, en aquest cas, presenta un elevat interès com a precursor de la fabricació de catalitzadors (Tajuddin, Lee i Wilson 2016; Issitt 2013). El mateix ocorre per les calcàries, la tercera roca sedimentària més comuna al món (Harris 2013), també presenta abundants usos en una gran diversitat de sectors.

5.2.7. Altres opcions en l'ús de catalitzadors

Els catalitzadors homogenis i heterogenis són els més empleats en la producció de biodièsel. No obstant això, en la transesterificació existeixen dues altres opcions: els biocatalitzadors o catalitzadors enzimàtics, i la no addició de cap catalitzador. Aquesta última opció ha estat contemplada en l'anàlisi dels catalitzadors homogenis.

5.2.7.1. Sense catalitzador

Una opció en la transesterificació és no afegir catalitzador, de tal manera que es redueixen costos de recuperació de catalitzadors i neteja dels productes, però com a contrapartida, les condicions del procés encareixen la producció. Això és degut a què, donat que no s'inclou catalitzador, s'afegeix major proporció de metanol, i la temperatura i pressió del procés s'incrementa significativament en comparació amb l'ús de catalitzadors. A mode d'exemple, la següent Taula mostra els resultats obtinguts en els estudis d'Aboelazayem *et al.*, 2018 i Kiss *et al.*, 2014:

Taula 6. Condicions del procés de producció de biodièsel sense ús de catalitzadors

	Aboelazayem <i>et al.</i> 2018	Kiss <i>et al.</i> 2014
Rendiment	91 %	89,9 – 93 %
Ràtio molar metanol:oli	37:1	42:1
Temperatura	253,5 °C	250 – 350 °C
Pressió	198,5 bar	80 – 120 bar
Temps de reacció	14,8 min	7 – 30 min

A l'afegir notablement major proporció de metanol, és aquí on augmenta encara més la importància d'obtenir alcohols de producció sostenible.

Mentre que es redueixen costos de compra i recuperació de catalitzadors i neteja dels productes de la reacció, els costos augmenten en la obtenció de metanol i l'elevada pressió i temperatura que es necessiten. Aquestes condicions de procés encareixen el procés productiu i no asseguren taxes de conversió dels TG tan elevades com amb catalitzadors, per això és una opció no gaire desenvolupada a gran escala. Es recomana sobre tot fomentar la producció sostenible de metanol, perquè així la producció de biodièsel sigui més sostenible.

5.2.7.2. Biocatalitzadors

Els biocatalitzadors són catalitzadors enzimàtics i els principalment emprats són les lipases, capaces de de dur a terme la transesterificació en un sol pas, és a dir, convertir directament els FFA i TG en biodièsel. Aquest concepte és rellevant per abaratir costos de procés i reduir el temps de reacció. Fins i tot, aquests catalitzadors són recomanables per emprar en la transesterificació d'olis usats (Christopher *et al.* 2014).

Les lipases es poden obtenir a través de microorganismes, plantes i animals, tot i que les més utilitzades són les procedents de microorganismes perquè són més estables i més econòmiques. Dins d'aquestes, les termofíliques són les emprades habitualment ja que suporten temperatures entre 60 i 80 °C, per tant treballen dins el rang de temperatura on es duu a terme la transesterificació.

Com a beneficis, les lipases presenten principalment les següents (Christopher *et al.* 2014):

- Temperatures de reacció baixes
- Reducció de costos de recuperació del catalitzador
- Biodegradabilitat
- Menor ràtio molar alcohol:oli
- Minimització d'impureses en els productes finals
- S'eviten reaccions paral·leles
- Separació més ràpida dels productes.

Com a inconvenients, destaquen l'elevat cost general del procés (tot i que l'ús d'olis usats abarateix el procés), la pèrdua d'activitat enzimàtica amb el temps i la inhibició dels enzims degut a la presència de metanol i a què el glicerol queda absorbit en la superfície de les lipases. A més, alguns estudis com el de Maçaira *et al.*, 2011 expliquen que els biocatalitzadors no són fàcilment recuperables.

Així doncs, estudis posteriors podrien anar enfocats a obtenir enzims més resistents al metanol i que presentin una activitat més ràpida.

5.2.8. Característiques del procés

Per definir les característiques òptimes de procés, es definirà en primer lloc si és més viable situar els centres de producció de biodièsel centralitzats o descentralitzats.

Prèviament, s'ha destacat que les Deixalleries són els sistemes que presenten el menor impacte ambiental i econòmic pel transport d'olis usats des dels llars fins a les fàbriques de biodièsel. Així, és d'esperar que els centres de producció de biodièsel estiguin situats en zones properes a les Deixalleries, que abunden sobre tot en centres urbans. Per tant, els centres de producció haurien de ser descentralitzats, és a dir, que s'instal·lin més fàbriques amb menor capacitat de producció, ja que el benefici és tant econòmic com ambiental. Des del punt de vista econòmic, es busca que els costos associats a recollida de matèria primera siguin els més baixos possibles, i des del punt de vista ambiental, s'estalviarien emissions contaminants associades al transport.

Donat que la producció de biodièsel no requereix de reactors força complicats, els costos d'inversió i manteniment no augmentarien en excés, però a la vegada no és recomanable excedir-se en la descentralització de les plantes perquè en aquest cas els

costos sí que es veurien notablement augmentats. Per tant, l'ideal és trobar un sistema equilibrat de producció descentralitzada (Iglesias *et al.* 2012).

Pel que fa als reactors en la producció del biodièsel, la transesterificació es duu a terme mitjançant agitació d'oli, alcohol i catalitzador en un reactor tipus batch o continu. Els reactors tipus batch no necessiten escalfament, mentre que els reactors continus han millorat aplicant altres tècniques com la destil·lació reactiva, és a dir, procés on la transesterificació i la destil·lació ocorren en el mateix reactor. No obstant això, aquestes tecnologies queden fora de l'abast d'aquest estudi, per tant no són explicats sinó que només es mencionen com a informació addicional.

A continuació es mostren les característiques de la transesterificació amb olis usats, metanol i catalitzador de CaO procedent de diferents materials en funció de l'estudi:

Taula 7. Condicions òptimes del procés segons tres estudis diferents

Condicions	Girish <i>et al.</i>, 2013 (Girish et al. 2013)	Boey <i>et al.</i>, 2012 (Boey et al. 2012)	Hua Tan <i>et al.</i>, 2015 (Hua Tan et al. 2015)	
Origen del catalitzador	Petxines de bivalva blanca	Petxines de cranc de fang i escopinyes	Closques d'ous de gallina	Closques d'ous d'estruç
Assecatge	105 °C, 24 h	105 °C, 2 h	100 °C, tota la nit	
Trituració	Fragments de mida petita	< 1 mm (tamisat)	< 0,5 mm (tamisat)	
Calcinació	900 °C, 4 h	900 °C, 2 h	1000 °C, 4 h	
Ràtio molar metanol:oli usat	18:1	15:1	12:1	
Temps de reacció	3 h	32,1 min	2 h	
Velocitat d'agitació	600 rpm	500 rpm	250 rpm	
Conversió a FAME	95,84%	99,5%	92%	96%
Catalitzador	CaO, 5% pes	CaO, 3,39% pes	CaO, 1,5 % pes	

És molt recomanable eixugar la matèria primera a uns 105 °C (durant 2 hores aproximadament, no es necessari tota la nit) i després triturar-la, deixant-la així llesta perquè la calcinació sigui més eficient.

Els tres estudis mostren condicions de procés semblants en general. A continuació es mostren les gràfiques de l'estudi de Hua Tan *et al.*, 2015 per mostrar com varia el rendiment del procés (*yield* en anglès) en funció de la quantitat de catalitzador (en % en pes), ràtio molar metanol:oli, temperatura (°C), temps de reacció (hores) i velocitat d'agitació (rpm).

Figura 11. Variació del rendiment en funció de la quantitat de catalitzador

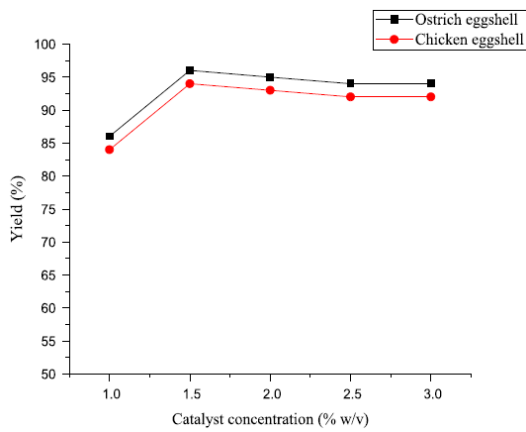


Figura 14. Variació del rendiment en funció de la temperatura de reacció

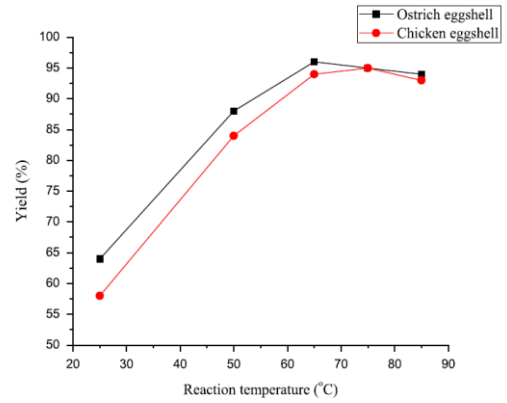


Figura 12. Variació del rendiment en funció del ràtio molar metanol:oli

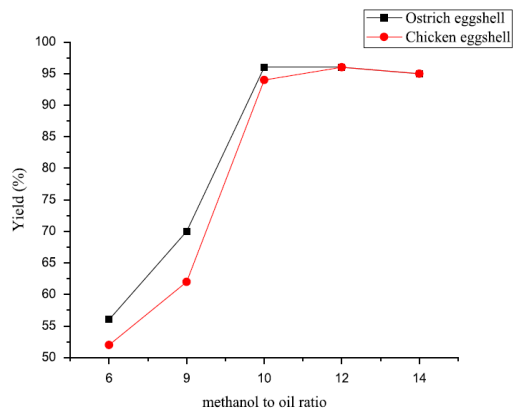


Figura 15. Variació del rendiment en funció de la velocitat d'agitació

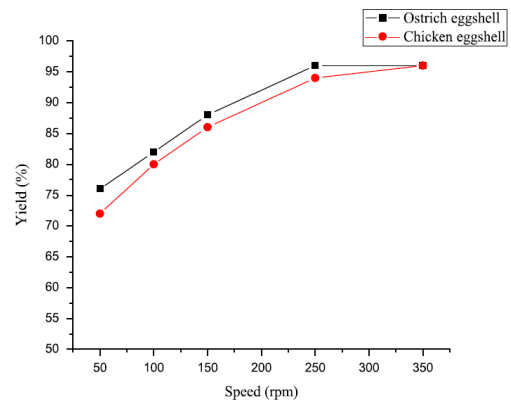
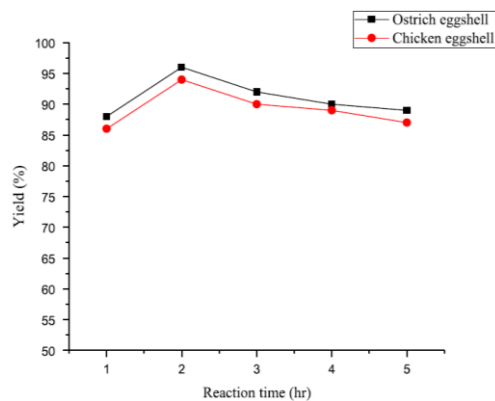


Figura 13. Variació del rendiment en funció del temps de reacció



A partir dels resultats dels estudis s'extreuen els següents resultats, que s'apliquen a altres estudis de característiques semblants:

- Els residus sòlids que serviran com a catalitzadors han de ser prèviament rentats i assecats a 100 – 105 °C per eliminar impureses i aigua. Després, han de ser triturats per tal que la calcinació sigui més efectiva.
- El CaO obtingut de la calcinació haurà de ser activat mesclant-lo amb metanol a una temperatura inferior al punt d'ebullició d'aquest. La temperatura òptima és 65 °C.
- Resulta favorable realitzar el procés en dos passos: primer esterificació per convertir FFA en FAME i després la transesterificació.
- El percentatge, en pes, òptim de catalitzador és a partir de 1,5%. Valors més alts gasten molt catalitzador per generar rendiments semblants.
- El rendiment de la reacció incrementa a partir del ràtio molar metanol:oli de 6:1, sent el més òptim 12:1. Els estudis amb petxines indiquen ràtios òptims més elevats i el rendiment aconseguït és força semblant al obtingut en l'estudi amb closques d'ou. Com s'ha esmentat, la tendència és a afegir més alcohol perquè la reacció es desplaci el màxim possible a la formació de productes, però un excés significatiu provoca que la separació entre èster i glicerol resulti més complicada i, a més, el glicerol es podria dissoldre en el metanol, dificultant encara més la separació.
- El temps òptim de reacció oscil·la entre les 2 i les 3 hores, tot i que a escala de laboratori Boey *et al.*, 2012 aconseguiren el rendiment màxim als 30 minuts. És important que no transcorrin més de 3 ó 4 hores perquè si no la reacció es pot desplaçar a la formació de reactants.
- En tots els estudis, la temperatura de reacció fou de 65 °C, ja que és el punt d'ebullició del metanol. Si es supera, el metanol s'evaporarà, així que no es podrà recuperar. Això no significa que la reacció es dugui a terme en el punt d'ebullició de l'alcohol que s'utilitzi (per exemple l'etanol té el seu punt d'ebullició a 78 °C) ja que s'han de mantenir les propietats del glicerol i la resta de substàncies.
- Per assolir les temperatures òptimes en les reaccions, s'haurien d'emprar fonts d'energia renovables, tals com plaques solars tèrmiques.
- L'agitació ha de ser alta per combinar els reactants, en estat líquid, amb el catalitzador, en estat sòlid. Tot i així, velocitats molt altes no augmenten el rendiment i, fins i tot, poden dificultar el contacte entre metanol i oli. L'estudi de closques d'ou mostra que l'agitació òptima està a 250 rpm, dada que difereix notablement dels estudis de Girish *et al.*, 2013 i Boey *et al.*, 2012.
- Una vegada finalitzada la conversió dels TG a biodièsel, el catalitzador es separa amb centrifugació i es renta, usualment amb n-hexà, per eliminar impureses.

Analitzant els estudis, s'observa que els dos paràmetres que més difereixen són ràtio molar metanol:oli, velocitat d'agitació i quantitat de catalitzador. La tendència lògica sembla ser que, quant major sigui la quantitat de metanol afegit, més quantitat de catalitzador s'emprarà, donant lloc a una velocitat d'agitació major per assegurar que tots els diferents components reaccionin.

Així, es conclou en aquest apartat el mateix que s'ha conclòs en l'esterificació: es recomana investigar sobre substàncies de neteja del catalitzador que siguin recuperables i no perjudicials pel medi. Components com el n-hexà són re-circulats, però

són tòxics pel medi ambient, per tant es recomana utilitzar altres que siguin més biodegradables per evitar possibles problemes ambientals.

Respecte l'aigua, se'n necessita molta en la cadena de producció, tot i que bona part pot ser reutilitzada. El present estudi aposta per posteriors estudis sobre totes les vies possibles per reutilitzar la màxima quantitat d'aigua possible i, en cas que no sigui possible, investigar en materials de rentat sostenibles (per exemple, en la substitució del n-hexà) i biodegradables perquè siguin més fàcils de metabolitzar en les plantes de tractament de les aigües residuals.

6. Conclusions

El biodièsel és un biocarburant amb força potencial per ser emprat en els motors de combustió interna. No obstant això, encara queden molts passos a realitzar per aconseguir que la seva producció estigui més normalitzada i pugui competir sense problemes en el mercat. Per això, s'ha estat plantejant durant el present estudi diferents anàlisis que es podrien dur a terme en el futur, per tal de conduir el biodièsel a una producció més sostenible i, fins i tot, a seguir algunes de les estratègies d'economia circular ⁵.

En aquest estudi s'ha conclòs que la matèria primera més sostenible per produir biodièsel és l'oli usat, procedent de llars i comerços, i la opció més sostenible perquè els ciutadans dipositin l'oli per transportar-lo al centre de producció és la Deixalleria.

El biometanol és un alcohol que hauria de ser més investigat i aplicat a gran escala per tal de substituir el metanol convencional, procedent de fonts fòssils. Pel que fa als catalitzadors, els més sostenibles serien els heterogenis, concretament l'òxid de calci degut a la seva abundància a la natura. A la vegada, s'ha tingut en compte les elevades emissions de CO₂ i l'elevada temperatura de la reacció de calcinació i s'han proposat solucions per reduir l'impacte ambiental de la reacció. Per últim, unes òptimes condicions pel procés de producció del biodièsel han estat avaluades.

No obstant això, el principal problema a Espanya és l'aturada de la majoria de plantes de producció de biodièsel, principalment degut a l'eliminació de les ajudes a aquest tipus de sectors. Per tant, perquè el sector creixi fins al punt de poder competir sense problemes en el mercat, necessita d'una ajuda inicial tal com en disposava fa pocs anys, i paral·lelament fomentar la recerca en aquest camp amb l'objectiu d'avançar i progressar dins d'un món cada vegada més ofegat per les conseqüències de la massiva utilització de combustibles fòssils.

⁵ L'economia circular és una oportunitat de negoci en la que s'integren productor, consumidor i medi ambient. La idea base és deixar de tractar el medi ambient com un reservori de residus i com un extractor infinit de recursos, sinó que s'ha d'aprofitar la màxima capacitat dels recursos, tenint en compte que els residus es poden re-integrar en el cicle de vida del producte o servei.

7. Bibliografia

- ABOELAZAYEM, O., GADALLA, M. y SAHA, B., 2018. Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation. *Renewable Energy* [en línea], vol. 124, pp. 144-154. [Consulta: 17 junio 2018]. DOI 10.1016/j.renene.2017.06.076. Disponible en: https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S0960148117305803/1-s2.0-S0960148117305803-main.pdf?_tid=1d80de0c-73ef-4ee5-a70c-9eab9a8eebb1&acdnat=1529244467_ad0bf9aa0d1199edb1411d8783c7d762.
- AHANCI, M., TABATABAEI, M., AGHBASHLO, M., REZAEI, K., TALEBI, F., GHAFFARI, A., KHOSHNEVISAN, B. y KHOUNANI, Z., 2018. Pistachio (*Pistachia vera*) wastes valorization: enhancement of biodiesel oxidation stability using hull extracts of different varieties. *Journal of Cleaner Production* [en línea], vol. 185, pp. 852-859. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.03.089. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.089>.
- ARANSIOLA, E.F., OJUMU, T. V., OYEKOLA, O.O., MADZIMBAMUTO, T.F. y IKHU-OMOREGBE, D.I.O., 2014. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* [en línea], vol. 61, pp. 276-297. ISSN 09619534. DOI 10.1016/j.biombioe.2013.11.014. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.
- ATADASHI, I.M., AROUA, M.K. y AZIZ, A.A., 2011. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy* [en línea], vol. 36, pp. 437-443. [Consulta: 15 mayo 2018]. DOI 10.1016/j.renene.2010.07.019. Disponible en: https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S0960148110003435/1-s2.0-S0960148110003435-main.pdf?_tid=ad1a108f-bc47-4728-bbb8-7ec51512fbfe&acdnat=1526406498_ab3fa273b722df23cf57172d452d7037.
- BILTON, M., BROWN, A.P. y MILNE, S.J., 2012. Investigating the optimum conditions for the formation of calcium oxide, used for CO₂ sequestration, by thermal decomposition of calcium acetate. *Journal of Physics: Conference Series* [en línea]. Leeds: Institute of Physics Publishing, pp. 1-5. [Consulta: 26 mayo 2018]. DOI 10.1088/1742-6596/371/1/012075. Disponible en: <http://stacks.iop.org/1742-6596/371/i=1/a=012075?key=crossref.1cba5d865c69b5c9b260e64716c608d6>.
- BOEY, P.-L., GANESAN, S., MANIAM, G.P. y KHAIRUDDEAN, M., 2012. Catalysts derived from waste sources in the production of biodiesel using waste cooking oil. *Catalysis Today* [en línea], vol. 190, pp. 117-121. [Consulta: 27 mayo 2018]. DOI 10.1016/j.cattod.2011.11.027. Disponible en: https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S0920586111008030/1-s2.0-S0920586111008030-main.pdf?_tid=5351e88f-b705-42d1-9b11-71a33db365ba&acdnat=1527417119_c6b726944009616ee44f39c91cd6473b.
- BP P.L.C., 2017. BP Statistical Review of World Energy 2017. [en línea], pp. 52. [Consulta: 30 noviembre 2017]. Disponible en: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>.
- CALDERÓN SÁENZ, F., 2016. *Formación de goma en diésel derivado del plástico (plasticcombustible) DPC en mezcla con diésel B10* [en línea]. 2016. Bogotá,

- Colombia: Dr. Calderón Laboratorios. [Consulta: 19 mayo 2018]. Disponible en: <http://www.drcaideronlabs.com/Plasticombustibles/Investigaciones/Formacion de Goma en mezclas de Plasticombustible con Diesel B10.pdf>.
- CHI, C., LI, Y., MA, X. y DUAN, L., 2017. CO₂ capture performance of CaO modified with by-product of biodiesel at calcium looping conditions. *Chemical Engineering Journal* [en línea], vol. 326, pp. 378-388. [Consulta: 17 junio 2018]. DOI 10.1016/j.cej.2017.05.163. Disponible en: https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S1385894717309324/1-s2.0-S1385894717309324-main.pdf?_tid=52456fe7-7317-4f86-9e64-ebc3fb66331e&acdnat=1529256076_97be8d31dc8d0c89676b495a401488b9.
- CHRISTOPHER, L.P., KUMAR, H., ZAMBARE, V.P. y CHRISTOPHER, L.P., 2014. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy* [en línea], vol. 119, pp. 497-520. [Consulta: 17 junio 2018]. DOI 10.1016/j.apenergy.2014.01.017. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>.
- DU, C., ZHAO, X., LIU, D., LIN, C.S.K., WILSON, K., LUQUE, R. y CLARK, J., 2016. Introduction: an overview of biofuels and production technologies. *Handbook of Biofuels Production* [en línea], pp. 3-12. DOI 10.1016/B978-0-08-100455-5.00001-1. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081004555000011>.
- FEDERACIÓN EMPRESARIAL DE LA INDUSTRIA QUÍMICA, 2015. *Guía Metodológica de Análisis de Riesgos Medioambientales en el sector Químico y Petroquímico*. S.l.: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. ISBN 9789588935089.
- FRANCO, M. y LARRAYOZ, M.A., 2013. Simulación del proceso de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en condiciones súper-críticas. *Proyecto Fin de Máster, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)* [en línea], pp. 79. [Consulta: 21 mayo 2018]. Disponible en: [https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/19694/TFM.Simulaci n del proces?sequence=1](https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/19694/TFM.Simulaci%20n%20del%20proces?sequence=1).
- GHADIKOLAEI, M.A., CHEUNG, C.S. y YUNG, K.-F., 2018. Study of combustion, performance and emissions of diesel engine fueled with diesel/biodiesel/alcohol blends having the same oxygen concentration. *Energy* [en línea], vol. 157, pp. 258-269. ISSN 03605442. DOI 10.1016/j.energy.2018.05.164. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544218310090>.
- GIRISH, N., NIJU, S.P., MEERA SHERIFFA BEGUM, K.M. y ANANTHARAMAN, N., 2013. Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil. *Fuel* [en línea], vol. 111, pp. 653-658. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2013.03.069. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.069>.
- HARRIS, C.D., 2013. Limestone. *Salem Press Encyclopedia of Science* [en línea], pp. 5. [Consulta: 27 mayo 2018]. Disponible en: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=0&sid=332350d0-18a4-4261-bc14-2929e7696a1c%40sessionmgr4009&bdata=Jmxhbmc9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3D%3D#AN=88806515&db=ers>.
- HERNÁNDEZ, F.J.R., DIAZ, J.L.G., MARTÍNEZ, S.S., HERNÁNDEZ, J.A. y

- GALLEGOS, A.Á., 2015. Castor biodiesel-diesel blend to power a diesel engine: Evaluation of the bus efficiency and emissions under driving conditions. *Interciencia*, vol. 40, no. 1, pp. 32-37. ISSN 03781844.
- HUA TAN, Y., OMAR ABDULLAH, M., NOLASCO-HIPOLITO, C. y HIN TAUFUQ-YAP, Y., 2015. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy* [en línea], vol. 160, pp. 58-70. [Consulta: 3 junio 2018]. DOI 10.1016/j.apenergy.2015.09.023. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.023>.
- IGLESIAS, L., LACA, A., HERRERO, M. y DÍAZ, M., 2012. A life cycle assessment comparison between centralized and decentralized biodiesel production from raw sunflower oil and waste cooking oils. *Journal of Cleaner Production*, vol. 37, pp. 162-171. ISSN 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2012.07.002.
- INSTITUTO PARA LA DIVERSIFICACIÓN Y AHORRO DE LA ENERGÍA., 2013. *Planta biodièsel (IDAE)* [en línea]. 2013. Alcaná de Henares (Madrid): IDAE. [Consulta: 4 marzo 2018]. Disponible en: http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_Presentacion_Planta_Biodiesel_a8b7c070.pdf.
- INSTITUTO PARA LA DIVERSIFICACIÓN Y AHORRO DE LA ENERGÍA, 2013. *Biocarburantes en el transporte*. Octubre de. Madrid: s.n. ISBN 978-84-96680-42-5.
- ISSITT, M.L., 2013. Dolomite. *Salem Press Encyclopedia of Science* [en línea], pp. 4. [Consulta: 27 mayo 2018]. Disponible en: <http://eds.a.ebscohost.com/eds/detail/detail?vid=0&sid=43c0a6c8-5faa-4647-9345-b49b999ea834%40sessionmgr4009&bdata=Jmxhbm9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3D%3D#db=ers&AN=88806485>.
- KISS, F.E., MICIC, R.D., TOMIĆ, M.D., NIKOLIĆ-DJORIĆ, E.B. y SIMIKIĆ, M.C.D.S., 2014. Supercritical transesterification: Impact of different types of alcohol on biodiesel yield and LCA results. *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 86, pp. 23-32. ISSN 08968446. DOI 10.1016/j.supflu.2013.11.015.
- LIEW, W.H., HASSIM, M.H. y NG, D.K.S., 2014. Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. *Journal of Cleaner Production* [en línea], vol. 71, pp. 11-29. [Consulta: 6 mayo 2018]. ISSN 0959-6526. DOI 10.1016/J.JCLEPRO.2014.01.006. Disponible en: https://www.sciencedirect.com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0959652614000158?_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_docanchor=&md5=b8429449ccfc9c30159a5f9aeaa92ffb&ccp=y.
- LUNA, C., LUNA, D., CALERO, J., BAUTISTA, F.M., ROMERO, A.A., POSADILLO, A. y VERDUGO-ESCAMILLA, C., 2016. *Biochemical catalytic production of biodiesel* [en línea]. S.l.: Elsevier Ltd. ISBN 9780081004562. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00007-2>.
- MAÇAIRA, J., SANTANA, A., RECASENS, F. y LARRAYOZ, M.A., 2011. Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel* [en línea], vol. 90, pp. 2280-2288. [Consulta: 24 mayo 2018]. DOI 10.1016/j.fuel.2011.02.017. Disponible en: <https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S0016236111000871/1-s2.0-S0016236111000871->

main.pdf?_tid=a78e710f-5a99-47c4-97b0-b9b11e550703&acdnat=1527188918_d0553dee37fa115630329b2b38500cfb.

- MAN, X.J., CHEUNG, C.S., NING, Z., WEI, L. y HUANG, Z.H., 2016. Influence of engine load and speed on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with diesel fuel blended with waste cooking oil biodiesel. *Fuel* [en línea], vol. 180, pp. 41-49. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2016.04.007. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.007>.
- MARINKOVIĆ, D.M., STANKOVIĆ, M. V., VELIČKOVIĆ, A. V., AVRAMOVIĆ, J.M., MILADINOVIĆ, M.R., STAMENKOVIĆ, O.O., VELJKOVIĆ, V.B. y JOVANOVIĆ, D.M., 2016. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 56, pp. 1387-1408. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2015.12.007.
- MELIKOGLU, M., SINGH, V., LEU, S.Y., WEBB, C. y LIN, C.S.K., 2016. Biochemical production of bioalcohols. *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*, pp. 237-258. DOI 10.1016/B978-0-08-100455-5.00009-6.
- MENDECKA, B., LOMBARDI, L. y KOZIOŁ, J., 2017. Probabilistic multi-criteria analysis for evaluation of biodiesel production technologies from used cooking oil. *Renewable Energy*, pp. 1-12. ISSN 18790682. DOI 10.1016/j.renene.2017.05.037.
- MOAZAMI, N., ASHORI, A., RANJBAR, R., TANGESTANI, M., EGHTESEADI, R. y NEJAD, A.S., 2012. Large-scale biodiesel production using microalgae biomass of *Nannochloropsis*. *Biomass and Bioenergy* [en línea], vol. 39, pp. 449-453. [Consulta: 23 mayo 2018]. DOI 10.1016/J.BIOMBIOE.2012.01.046. Disponible en: https://www.sciencedirect.com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0961953412000669?_rdoc=1&fmt=high&origin=gateway&_docanchor=&md5=b8429449ccfc9c30159a5f9aeaa92ffb&ccp=y.
- MUHAMMAD SANI, Y., MOHD ASHRI WAN DAUD, W. y ABDUL AZIZ, A.R., 2014. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Applied Catalysis A: General* [en línea], vol. 470, pp. 140-161. [Consulta: 15 mayo 2018]. Disponible en: https://ac-els-cdn-com.sire.ub.edu/S0926860X13006716/1-s2.0-S0926860X13006716-main.pdf?_tid=7eccd439-7a47-4fb4-8ded-b774f6970849&acdnat=1526412894_cc42dbbf9f81416f3ffd15888384393b.
- PACHAURI, R.K., MEYER, L., BRINKMAN, S., VAN KESTEREN, L., LEPRINCE-RINGUET, N. y VAN BOXMEER, F., 2014. Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. [en línea]. Ginebra, Suiza: [Consulta: 2 diciembre 2017]. Disponible en: http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf.
- PATLE, D.S., SHARMA, S., AHMAD, Z. y RANGAIAH, G.P., 2014. Multi-objective optimization of two alkali catalyzed processes for biodiesel from waste cooking oil. *Energy Conversion and Management* [en línea], vol. 85, pp. 361-372. ISSN 01968904. DOI 10.1016/j.enconman.2014.05.034. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.034>.
- TAJUDDIN, N.A., LEE, A.F. y WILSON, K., 2016. *Production of biodiesel via catalytic*

upgrading and refining of sustainable oleagineous feedstocks [en línea]. Segona. S.l.: Elsevier Ltd. ISBN 9780081004562. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00006-0>.

TRAN-NGUYEN, P.L., GO, A.W., ISMADJI, S. y JU, Y.-H., 2015. Transesterification of activated sludge in subcritical solvent mixture. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 197, pp. 30-36. [Consulta: 24 marzo 2018]. ISSN 0960-8524. DOI 10.1016/J.BIORTECH.2015.08.033. Disponible en: [https://www.sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0960852415011372?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0960852415011372?via%3Dihub).

TRAN, D.-T. y CHEN, C.-L., 2013. Effect of solvents and oil content on direct transesterification of wet oil-bearing microalgal biomass of *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biodiesel synthesis using immobilized lipase as the biocatalyst. *Bioresource Technology* [en línea], vol. 135, pp. 213-221. [Consulta: 21 mayo 2018]. DOI 10.1016/J.BIORTECH.2012.09.101. Disponible en: https://www.sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0960852412014514?_rdoc=1&_fmt=high&_origln=gateway&_docanchor=&md5=b8429449ccfc9c30159a5f9aeaa92ffb&ccp=y.

VINYES, E., OLIVER-SOLÀ, J., UGAYA, C., RIERADEVALL, J. y GASOL, C.M., 2012. Application of LCSA to used cooking oil waste management. *International Journal of Life Cycle Assessment*, vol. 18, no. 2, pp. 445-455. ISSN 09483349. DOI 10.1007/s11367-012-0482-z.

8. Annexes

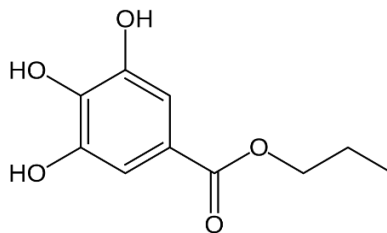
Annex I. Estabilitat davant l'oxidació

L'estabilitat davant l'oxidació (*Oxidation Stability*, OS) és la capacitat d'autooxidació o degradació del biodièsel emmagatzemat. Són sobre tot els dobles enllaços i el contingut en oxigen els que més contribueixen a la seva degradació.

La oxidació del biodièsel té lloc per la formació de radicals lliures. Si s'addicionen antioxidants, els radicals lliures tenen més tendència a reaccionar amb aquests que amb els èsters alquílics, de manera que es permet mantenir intacta la composició del producte.

Avui dia, un dels antioxidants més emprats és gal·lat de propil, però el seu elevat impacte ambiental i social provoca que hagin sorgit alternatives a aquest. Un exemple és utilitzar oli extret de closques de pistatxo, un fruit sec la producció del qual és abundant a Espanya (Ahanchi *et al.* 2018). L'estudi d'Ahanchi *et al.*, 2018 demostrà que encara es necessita més recerca en l'aplicació d'antioxidants naturals, i que una mescla de 2500 ppm d'antioxidant natural (oli de closca de pistatxo) i 250 ppm d'antioxidant sintètic (gal·lat de propil) permetia arribar a períodes d'estabilitat de mínim 3 h tal com obliga l'especificació tècnica ASTM D6751.

Figura 16. Estructura del gal·lat de propil



Altres estudis han emprat altres materials naturals com catecol, curcumina o β -carotè per augmentar l'estabilitat del biodièsel però es va determinar que alguns d'aquests components augmenten l'oxidació del biodièsel. Per tant, major recerca en aquest camp resulta indispensable per augmentar la sostenibilitat en l'emmagatzematge del biodièsel.

Annex II. Emissions atmosfèriques

És per tothom sabut que els cotxes amb motor dièsel emeten menys hidrocarburs, CO i partícules, però més NO_x. En el present estudi s'ha estat analitzant alguns estudis comparatius entre emissions de dièsel, mesclades de dièsel i biodièsel (B100) (Ghadikolaei, Cheungi Yung 2018; Man *et al.* 2016; Hernández *et al.* 2015) i s'ha estat observant que no existeix una tendència clara o concordança sobre quines són les emissions contaminants amb biodièsel.

A mode d'exemple, diversos estudis han avaluat que el biodièsel emet més òxids de nitrogen, mentre que la resta d'emissions contaminants regulades, que són els HC (hidrocarburs incremats), CO, partícules en suspensió (PM_{2,5} i PM₁₀), i CO₂, tendeixen a ser més baixes en comparació amb les emissions d'un motor de combustió amb dièsel. No obstant això, són molts els estudis que determinen el contrari, és a dir, que les emissions d'alguns contaminants augmenten si s'aplica biodièsel al motor.

Respecte les emissions no regulades, tampoc existeix una conclusió prou clara. Les emissions no regulades són grups carbonil (formaldehid, acetaldehid), olefines (1,3-butadiè, propè, etè) i fracció BTX (benzè, toluè i xilè). En aquest cas, la variació de conclusions esdevé encara més notòria que en les emissions regulades.

No obstant això, tots els estudis conclouen en un aspecte comú: les emissions atmosfèriques no depenen únicament del biocarburant, sinó sobre tot de les característiques de treball del motor (càrrega, velocitat del motor, ...). De fet, són ja molts els autors com Man *et al.*, 2016 que defensen que les emissions pràcticament no varien en funció del tipus de biocarburant emprat. Així doncs, la clara conclusió és que les emissions sobre tot vindran donades en funció de les condicions del propi motor. Malgrat això, en aquest estudi no es realitzarà un anàlisi en profunditat de quina és la tecnologia més sostenible per aplicar en un motor de combustió interna. Es recomana per futurs estudis realitzar una comparativa de totes aquestes tecnologies per determinar la menys contaminant.

No obstant, l'escenari d'emissions pels vehicles dièsel del mercat no és força millor, ja que no es compleix la normativa de regulació d'emissions. De fet, la majoria de cotxes turisme presents actualment en el mercat no compleixen amb les limitacions especificades en la normativa europea d'emissions.

La normativa europea regula els límits d'emissions acceptables pels motors de combustió interna dels vehicles nous que es venen en els Estats Membres de la Unió Europea. Aquestes regulacions es publiquen en forma de Directives, i cada cert període surt una nova més restrictiva que l'anterior. Avui dia, la normativa vigent és EURO VI, que estableix els següents límits d'emissions pels vehicles turisme⁶:

⁶ Les emissions de CO₂ no es troben dins la norma EURO VI sinó que s'acordaren entre la UE i la indústria de l'automòbil. Així, s'acordà que les emissions de CO₂ no haurien de superar els 130 g/km, que baixa a 95 g/km a partir de 2020.

Taula 8. Emissions màximes pels turisme dièsel, segons normativa EURO VI, en g/km

CO	NO_x	PM	HC + NO_x
0,50	0,08	0,005	0,17

Tenint en compte aquests valors, *Emissions Analytics* és una organització que comprova les emissions dels cotxes que es venen en el mercat, i analitza els que compleixen amb la normativa europea d'emissions. La norma EURO VI es va començar a aplicar a partir de 2015 i, des del moment, *Emissions Analytics* ha analitzat que, de 157 models diferents de cotxes turisme dièsel del mercat, només 11 compleixen amb la norma EURO VI respecte emissions de NO_x, el contaminant que més preocupa en els motors dièsel.

Annex III. L'esterificació

L'esterificació és la reacció química, a baixes temperatures i poc temps de reacció, entre un àcid gras (usualment àcid carboxílic) i un alcohol, amb l'objectiu d'eliminar àcids grassos lliures en la matèria primera. Aquesta reacció és una reacció química d'equilibri, per la qual cosa és necessari anar eliminant contínuament el producte i l'aigua que es forma.

Les llavors procedents dels cultius energètics no solen contenir preocupants quantitats d'àcids grassos, però els olis usats sí. Per tant, l'esterificació és sobre tot necessària en el cas d'utilitzar olis usats com a matèria primera.

Abans de dur a terme la reacció, és necessari pre-tractar l'oli usat. Un primer pas obligatori és la **neteja**: eliminar part de l'aigua i sobrants d'aliment fregit o cuinat, mitjançant escalfament i posterior colat amb filtres. Una vegada obtinguda la matèria primera neta, s'ha d'avaluar quina és la concentració d'àcids grassos lliures que presenta (els olis usats contenen entre un 2 i un 7% d'àcids grassos lliures habitualment) (Patle *et al.* 2014). Així, interessa que el contingut d'aquestes biomolècules d'origen lipídic sigui inferior al 0,5% ja que provoquen la solidificació dels èsters alquílics a baixes temperatures degut a la formació de sabons (reacció de saponificació), un component que crea problemes en els motors de combustió interna (Federación Empresarial de la Industria Química 2015). De la mateixa manera, interessa que el contingut en aigua sigui mínim en el producte final perquè incentiva la formació d'àcids grassos lliures.

El següent pas després de la neteja de l'oli és l'**esterificació**. L'aigua és, com s'ha comentat abans, un subproducte que no interessa, per tant es destil·la i separa durant l'esterificació mitjançant agents d'arrossegament (formen azeòtrops amb aquestes molècules d'aigua) i després amb co-dissolvents (utilitzats després de l'esterificació).

Així doncs, resulta totalment necessària l'addició de matèries auxiliars per tal d'obtenir el producte desitjat. Segons la Guia Metodològica d'Anàlisi de Riscos Mediambientals (Federación Empresarial de la Industria Química 2015), aquests auxiliars són:

- Agents d'arrossegament: substàncies químiques tals com toluè, xilè o ciclohexà, que formen azeòtrops amb l'aigua a baix punt d'ebullició.
- Catalitzadors: s'empren normalment catalitzadors àcids com l'àcid sulfúric per facilitar la reacció d'esterificació.
- Co-dissolvents: substàncies que s'agreguen al producte resultant de l'esterificació per tal de separar les dues fases: fase orgànica i aigua que encara contingui.

En les Figures 17 i 18 es resumeix tot el procés d'esterificació:

Figura 17. Resum gràfic del procés d'esterificació



Figura 18. Reacció general d'esterificació



Els catalitzadors àmpliament emprats són els homogenis àcids, concretament àcid sulfúric, clorhídric, sulfònic i fosfòric (Aransiola *et al.* 2014).

L'esterificació constitueix un procés unitari en el què es pot destil·lar i així separar part de l'aigua gràcies a l'addició de l'agent d'arrossegament, obtenint com a producte un èster condensat. No obstant això, una vegada obtingut aquest condensat, caldrà addicionar un co-dissolvent per tal d'eliminar més aigua.

L'aigua obtinguda del condensat és tractada per recuperar els components i reutilitzar-los. Un cop obtingudes les substàncies d'interès, l'aigua pot parar a una planta de tractament d'aigües residuals. A continuació, les plantes de biodièsel duen a terme la reacció química de transesterificació.

El principal inconvenient és l'ús de substàncies perilloses pel medi ambient com són el toluè o el ciclohexà. Per tant, es recomana en posteriors estudis avaluar l'addició de substàncies menys perilloses i igualment fàcils de recuperar i reutilitzar, per tal que l'impacte ambiental i, a ser possible, l'econòmic, siguin menors.

Annex IV. Transesterificació detallada en funció dels catalitzadors homogenis

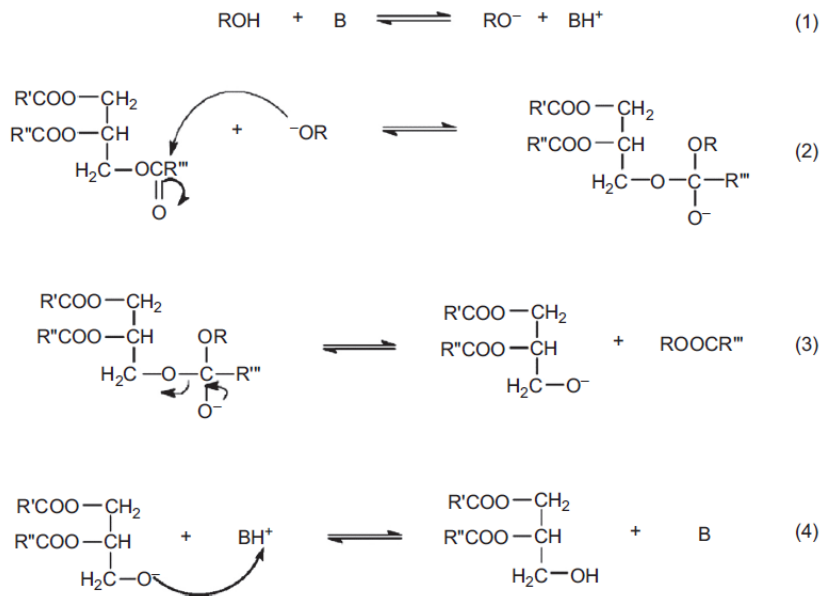
Tot procés de transesterificació amb catalitzadors homogenis passa per tres passos (Marinković *et al.* 2016):

1. Generació d'un tetraedre intermediari inestable
- 2 i 3. Trencament del tetraedre i formació d'un diglicèrid més un èster d'àcid gras
4. Transferència de protons per la recuperació del catalitzador.

Aquests passos es repeteixen per formar cada una de les tres molècules de l'èster alquílic més la molècula de glicerol.

En el cas dels catalitzadors homogenis bàsics amb ús de metanol com a alcohol, el nucleòfil de l'ió alcòxid (RO^-) ataca el grup carbonil del TG, formant un intermediari tetraèdric que, a continuació, es reordenarà formant una molècula d'èster metílic i un ió diglicèrid. Un altre atac nucleofilic acabarà per generar el glicerol i FAME.

Figura 19. Transesterificació emprant catalitzadors bàsics
(Tajuddin, Lee i Wilson 2016)

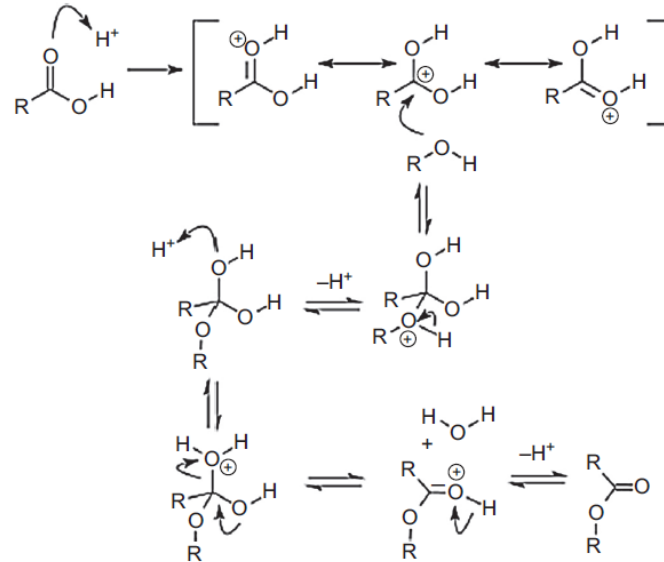


Pels catalitzadors àcids, l'atac nucleofilic es basa en la protonació del grup carbonil del TG⁷. La protonació fa que es debiliti l'enllaç π de carbó-oxigen, fet que provoca que el carbó del grup carbonil sigui més electròfil, i aquest és atacat per l'alcohol per crear un

⁷ El grup carbonil es protona abans que el grup OH⁻ de la part hidròfila de l'èster alquílic perquè té més tendència a cedir electrons.

intermedi i que, amb més desprotonacions com a passos intermedis, s'acabi creant l'èster alquílic (Aransiola *et al.* 2014).

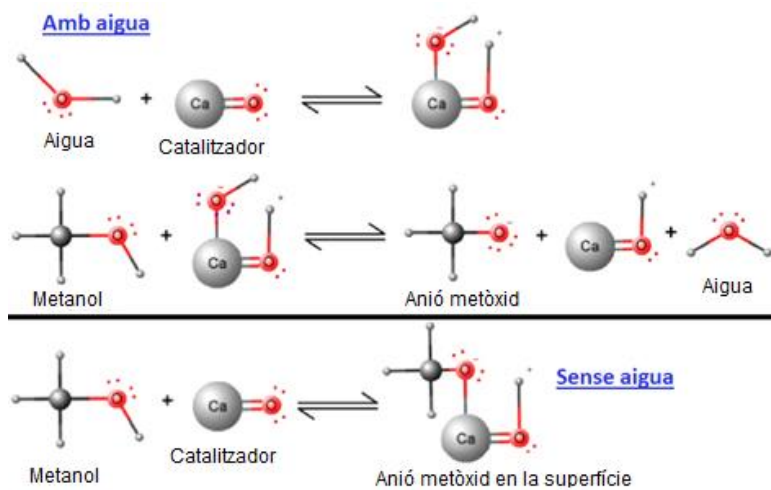
Figura 20. Transesterificació amb catalitzadors àcids
(Tajuddin, Lee y Wilson 2016)



Annex V. Mecanisme de reacció de l'òxid de calci

El CaO actua com a catalitzador gràcies al caràcter bàsic de l'anió òxid (O_2^-) present en la superfície de l'estructura. L'activitat catalítica comença amb l'adsorció un protó del TG. S'ha demostrat que l'addició de petites quantitats d'aigua amb l'alcohol millora l'activitat dels catalitzadors formats per òxids alcalins, com és el cas de CaO. Això és degut a l'activitat del grup OH^- , que procedeix de l'extracció d'un protó de l'aigua per part del CaO, i el OH^- restant extreu un protó del grup hidroxil del metanol, creant així un metòxid intermediari. Si no s'addiciona aigua, el O_2^- de l'òxid de calci és el que extreu un protó del metanol.

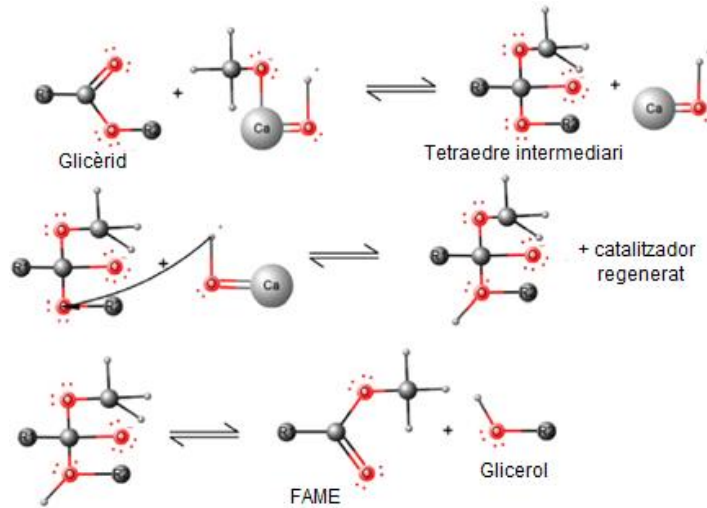
Figura 21. Formació d'un metòxid intermediari amb i sense addició d'aigua (Marinković et al. 2016)



Després, un anió del metòxid s'unirà al grup carbonil del TG per formar el tetraedre intermediari, i aquest agafarà un protó del catalitzador i reaccionarà amb el metanol, a més que es recupera el catalitzador. L'intermediari final és el que donarà lloc a la formació de la molècula d'èster i glicerol.

Figura 22. Formació de productes finals a partir d'un intermediari format amb CaO i sense addició prèvia d'aigua

(Marinković et al. 2016)



Annex VI. Usos del glicerol

El glicerol és un dels principals productes en la transesterificació, es produeix en un ràtio màssic glicerol:biodièsel d'aproximadament 1:10.

El glicerol és més dens que el biodièsel (densitat glicerol: 1050 kg/m³ vs. densitat mitjana biodièsel: 880 kg/m³). Per això és fàcil separar les dues fases mitjançant tècniques simples com sedimentació gravitacional o centrifugació, tot i que l'efectivitat en la separació dependrà de l'eficiència de la tècnica, formacions d'emulsions i solubilitat entre aquests dos components (Atadashi, Aroua i Aziz 2011). Després es passarà per un procés de refinat i extracció de l'alcohol que conté la mescla. Aquí roman la importància en l'ús de diferents catalitzadors perquè els catalitzadors homogenis pràcticament no es poden recuperar en els processos de neutralització i rentat, mentre que els heterogenis sí es poden reutilitzar.

La sortida principal del glicerol és als sectors cosmètic (cremes i sabons), farmacèutic (sobretot pasta de dents) i alimentari (conservant). No obstant això, durant l'època en la que es formaven enormes volums de biodièsel, la compra de glicerol va quedar saturada, de manera que actualment s'estan estudiant vies alternatives per treure profit a aquest producte, com per exemple per produir 1,3-propanodiol, àcid succínic o biogàs sota condicions anaeròbies (Du *et al.* 2016) entre altres.

Una de les opcions d'aprofitament del glicerol ja ha estat comentada en l'apartat de Catalitzadors heterogenis. Aquí, s'ha comentat que el glicerol es pot mesclar amb l'òxid de calci gastat per re-activar-lo i que, així, aquest presenti major capacitat per retenir el CO₂ format durant la calcinació de carbonat de calci. Aquesta és una via que necessita de major investigació i que, fins i tot, segueix la línia d'economia circular.

Existeixen més alternatives que donen sortida al glicerol en cas que la formació de sabons s'estanqui. No obstant això, les plantes de producció de biodièsel a Espanya es troben majoritàriament parades.

9. Abstract

Els biocombustibles estan cada vegada agafant més força en un món dominat pels combustibles fòssils. El biodièsel és una de les principals alternatives per reduir l'ús de carburants convencionals, però la seva producció no sempre està associada amb una reducció de l'impacte ambiental.

En primer lloc, és important establir una bona xarxa de centres de producció de biodièsel per baixar costos i millorar la producció sostenible. Si s'instal·len en àrees tan extenses com tota la península ibèrica, la millor opció és que els centres de producció siguin descentralitzats, i lo mateix ocorre si les plantes de producció s'instal·len en àrees més petites, com pot ser la regió de Catalunya.

El biodièsel s'obté a través de la transesterificació d'un triglicèrid i un alcohol per formar l'èster alquílic (biodièsel) i glicerol. Respecte les matèries primeres per produir el biodièsel, és evident que la utilització massiva de cultius energètics és insostenible. Així, s'ha determinat que els olis usats són la matèria primera més sostenible per generar el biodièsel, i es poden obtenir a través de la recollida en les Deixalleries d'aquells generats a les llars i a través del sistema porta a porta per aquells generats als comerços. Per altra part, l'altre reactant necessari, el metanol, és l'alcohol més usat, però actualment es genera en la seva majoria a través de fonts fòssils, per la qual cosa resulta rellevant augmentar la producció de biometanol.

S'ha pogut observar que els catalitzadors heterogenis són una bona opció per millorar la sostenibilitat en la cadena de producció, mentre que altres opcions com els biocatalitzadors podrien ser més utilitzats però encara necessiten de major recerca i proves d'implantació a gran escala. Dins dels catalitzadors heterogenis, l'òxid de calci és un catalitzador abundant que pot ser emprat si el diòxid de carboni emès durant la calcinació queda emmagatzemat al CaO residual del procés a través de la carbonatació.