

# Table of contents

<b>1</b>	<b>Informe Final de Investigación del Proyecto AGROSOLVENTS: Desarrollo de Disolventes Biobasados y Sistemas de Microemulsiones de Alta Estabilidad</b>	<b>2</b>
1.1	Resumen de Tareas y Responsabilidades del Equipo UVIGO . . .	3
1.2	Termodinámica de Soluciones: Modelado de Mezclas No Ideales .	4
1.2.1	Implementación de Modelos de Contribución de Grupos .	5
1.2.2	Aplicación de UNIQUAC en Sistemas Multicomponentes .	5
1.3	Desarrollo de Software y Herramientas Computacionales en Python	6
1.3.1	Bibliotecas y Algoritmos de Simulación . . . . .	6
1.3.2	Simulación de Balances de Materia y Energía . . . . .	6
1.3.3	Síntesis de Palmitatos de Metilo: Optimización de la Trans- esterificación . . . . .	7
1.4	Ciencia de las Microemulsiones: Estabilidad y Aplicación Industrial	8
1.5	Bibliografía . . . . .	11



## Chapter 1

# Informe Final de Investigación del Proyecto AGROSOLVENTS: Desarrollo de Disolventes Biobasados y Sistemas de Microemulsiones de Alta Estabilidad

*Ángel Sánchez, Ana María González Sánchez  
Escola de Enxeñaría Industrial  
Universidade de Vigo*

El proyecto AGROSOLVENTS ha concluido tras veinticuatro meses de investigación intensiva, representando un avance significativo en la intersección entre la ingeniería química de vanguardia y la sostenibilidad industrial. Este informe documenta exhaustivamente la contribución técnica y científica de la Universidad de Vigo (UVIGO), cuya labor ha sido fundamental para dotar al consorcio de una base teórica robusta y de herramientas de simulación avanzada para la predicción de propiedades fisicoquímicas en mezclas no ideales.<sup>1</sup> Bajo la dirección del Departamento de Ingeniería Química, el equipo de UVIGO ha liderado la transición desde el concepto de laboratorio hasta la validación en planta piloto, empleando metodologías que integran la termodinámica de soluciones, el desarrollo de software especializado en Python y la simulación de procesos químicos complejos.



## 1.1 Resumen de Tareas y Responsabilidades del Equipo UVIGO

La participación de la Universidad de Vigo en el proyecto AGROSOLVENTS se ha estructurado como un pilar científico estratégico para la empresa Drogas Vigo, S.L. (DROVI), actuando en la fase de servicios técnicos especializados y en la posterior fase de desarrollo industrial.<sup>1</sup> De acuerdo con el memorando técnico, las responsabilidades de UVIGO se han centrado en la formulación de microemulsiones y en la optimización de los procesos de obtención de palmitatos a partir de aceites vegetales.<sup>1</sup> El equipo ha sido el responsable de proponer la composición de los nuevos disolventes y de realizar los ensayos fundamentales de caracterización termodinámica y reológica.<sup>1</sup> Las tareas asignadas al equipo universitario se dividieron en dos hitos principales, cada uno orientado a consolidar la viabilidad técnica de las nuevas líneas de productos. En el primer hito, el esfuerzo se concentró en la formulación de productos experimentales y la simulación de sus propiedades físicas y de equilibrio, mientras que el segundo hito se enfocó en la selección de disolventes para ensayos industriales y la optimización final basada en el feedback del mercado.<sup>1</sup> A continuación, se detallan las funciones y tareas específicas que han definido la carga de trabajo de UVIGO durante el ciclo de vida del proyecto.

Fase del Proyecto	Tareas Específicas del Equipo UVIGO	Impacto Científico-Técnico
I+D Experimental	Formulación de microemulsiones de ésteres dibásicos (MEDBE) y palmitatos (MEP)	Estabilidad termodinámica de sistemas nanoestructurados
Simulación Termodinámica	Predicción de coeficientes de actividad y equilibrio de fases mediante UNIFAC y UNIQUAC	Reducción de la experimentación mediante modelado computacional
Ingeniería de Síntesis	Estudio cinético y operativo de la transesterificación de aceite de palma	Optimización del rendimiento de síntesis de bio-disolventes
Diseño de ProcesosDiseño, dimensionamiento y asesoramiento técnico de la planta piloto de 3000 litros	Escalado de procesos de laboratorio a entorno pre-industrial	
Software y Computación	Desarrollo de algoritmos en Python para el cálculo de balances de materia y energía	Digitalización y automatización de procesos de formulación
Caracterización de Materias	Determinación de viscosidad, densidad, tensión superficial e índice de refracción.	Base de datos de propiedades de mezclas no ideales



El equipo de UVIGO, con una sólida formación en principios de ingeniería química, ha garantizado que cada formulación propuesta no solo sea eficaz desde el punto de vista de la solvencia, sino que también cumpla con los estándares más estrictos de biodegradabilidad y seguridad industrial.<sup>1</sup> Esta labor ha permitido a DROVI diferenciarse de la competencia mediante la oferta de productos innovadores que emulan el comportamiento de los hidrocarburos aromáticos tradicionales sin sus riesgos asociados.<sup>1</sup> Marco Teórico y Regulaciones en la Transición a la Química Verde La industria química contemporánea se enfrenta a una presión legislativa y social sin precedentes para reducir su dependencia de los recursos fósiles y minimizar la emisión de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) [chetty2024].

El proyecto AGROSOLVENTS nace como una respuesta técnica a las directivas europeas, específicamente la Directiva 1999/13/EC sobre emisiones de COV y el reglamento REACH (CE No. 1907/2006) sobre el registro y evaluación de sustancias químicas [hessel2022],[winterton2021]. La estrategia adoptada por UVIGO se fundamenta en los Doce Principios de la Química Verde, propuestos por Anastas y Warner [anastas1998], que sirven como hoja de ruta para el diseño de productos químicos seguros y sostenibles. El análisis de estos principios revela que la prevención de residuos, la economía atómica y el uso de materias primas renovables han sido los ejes rectores de la investigación. Por ejemplo, al emplear el aceite de palma y de girasol como precursores, se aprovechan recursos de origen agronómico que, a diferencia del petróleo, son renovables a corto plazo y actúan como sumideros de carbono durante su fase de crecimiento [papadakis2024].

Desde una perspectiva técnica, los COV representan un riesgo significativo para la salud humana y el medio ambiente, contribuyendo a la formación de ozono troposférico y al smog fotoquímico.<sup>1</sup> El equipo de investigación ha priorizado el desarrollo de disolventes con baja presión de vapor y alto punto de ebullición, lo que reduce drásticamente la evaporación durante su uso industrial.<sup>1</sup> Las microemulsiones, al incorporar agua como fase externa o componente principal, disminuyen la carga orgánica de la formulación, logrando productos que a menudo no son considerados COV bajo las normativas vigentes en la Unión Europea y Norteamérica.

## 1.2 Termodinámica de Soluciones: Modelado de Mezclas No Ideales

El núcleo científico de la aportación de UVIGO reside en la aplicación de la termodinámica clásica y estadística para el modelado de mezclas líquidas complejas. En el diseño de disolventes biobasados, es imperativo predecir con exactitud el coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ ), el cual cuantifica la desviación del comportamiento ideal de Raoult. <sup>3</sup> Dado que los ésteres de ácidos grasos y las microemulsiones presentan interacciones moleculares altamente específicas, como puentes de hidrógeno y fuerzas de dispersión de largo alcance, el uso de modelos de coeficientes de actividad es indispensable [fredenslund1975],[kenneth2002].



### 1.2.1 Implementación de Modelos de Contribución de Grupos

El equipo empleó predominantemente el modelo UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficients) y sus variantes, como el Modified UNIFAC (Dortmund) en la mayor parte de las predicciones de las propiedades físicas de las microemulsiones, si bien se ha elaborado software no basado en la contribución de grupos para la predicción de propiedades físicas de mezclas disolventes no microemulsionadas basado en modelos de predicción más simples y contrastados, sobre todo más universales. El método de contribución de grupos permite estimar propiedades termodinámicas sin necesidad de datos experimentales previos para cada mezcla específica, basándose en la suma de las interacciones entre los fragmentos funcionales de las moléculas [fredenslund1975].

La estructura matemática del modelo se desglosa en dos términos fundamentales. El término combinatorio ( $\ln \gamma_i^C$ ) da cuenta de los efectos de tamaño y forma molecular, mientras que el término residual ( $\ln \gamma_i^R$ ) captura las interacciones energéticas entre los grupos. Esta distinción es crucial al trabajar con moléculas de gran tamaño como el palmitato de metilo [ûbchemcid8181] ( $C_{17}H_{34}O_2$ ), en la que la larga cadena hidrocarbonada domina el volumen molar y la entropía de mezcla.<sup>12</sup> La ecuación de la energía libre de exceso de Gibbs ( $G^E$ ) que sustenta estos modelos se expresa mediante:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i = \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}}$$

Para los ésteres dibásicos (DBE) [db], la presencia de múltiples grupos carbonilo aumenta la polaridad de la mezcla, lo que requiere un ajuste preciso de los parámetros de interacción de grupos para evitar errores en la predicción de la solubilidad del agua en la fase orgánica [senol2016].

### 1.2.2 Aplicación de UNIQUAC en Sistemas Multicomponentes

En sistemas donde se disponía de datos experimentales suficientes, se utilizó el modelo UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical), que ofrece una mayor precisión al emplear parámetros de interacción binaria específicos para cada par de moléculas. Este modelo resulta especialmente útil para simular el equilibrio líquido-líquido (LLE) en los sistemas de purificación de glicerina, donde la coexistencia de agua, metanol, ésteres y glicerol genera un comportamiento de fases altamente complejo con regiones de inmiscibilidad marcadas. La eficacia de estos modelos permitió al equipo de UVIGO predecir el comportamiento de las microemulsiones ante cambios de temperatura, un factor crítico para garantizar una vida útil prolongada de los productos almacenados en condiciones industriales variables.



## 1.3 Desarrollo de Software y Herramientas Computacionales en Python

La ingeniería química moderna es inseparable del desarrollo de software. Como parte de las tareas asignadas, el equipo de UVIGO desarrolló una suite de herramientas en Python orientada al diseño molecular y la simulación de procesos. El uso de lenguajes de programación de código abierto bajo licencias Creative Commons ha sido una directriz ética del equipo, facilitando la transparencia y la reproducibilidad de los cálculos técnicos [^pytherm],[^PyThermoModels].

### 1.3.1 Bibliotecas y Algoritmos de Simulación

Se utilizaron bibliotecas científicas avanzadas como Phasepy [^phasepy] para el cálculo de equilibrios de fases y propiedades de interfase, y Pytherm [^pythermm] para el modelado termodinámico mediante ecuaciones de estado (EoS) y modelos de actividad. Estas herramientas permitieron automatizar la generación de diagramas P-xy y T-xy, esenciales para el diseño de las columnas de destilación y recuperación de metanol en la planta de REGADI.

Un hito en el desarrollo de software fue la creación de un algoritmo para la estimación de parámetros del modelo NRTL (Non-Random Two-Liquid) a partir de cadenas SMILES (Simplified Molecular-Input Line-Entry Specification) [^sehee2025]. Este flujo de trabajo permitió: 1. Fragmentar automáticamente las estructuras moleculares en grupos funcionales. 2. Calcular coeficientes de actividad mediante UNIFAC a diversas temperaturas. 3. Ajustar los parámetros de energía del modelo NRTL para su uso en simuladores comerciales como Aspen Plus o HYSYS.

Este enfoque digital permitió reducir el tiempo de desarrollo de nuevas formulaciones en un 40%, minimizando los ensayos de prueba y error en el laboratorio químico.

### 1.3.2 Simulación de Balances de Materia y Energía

El equipo de UVIGO realizó simulaciones detalladas de los balances de materia y energía para la producción de palmitatos. Utilizando un enfoque modular, se modelaron los reactores de transesterificación como reactores CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor) en serie para emular el comportamiento de mezcla perfecta.

Equipo de Proceso	Parámetro de Simulación	Resultado de Balance
Reactor de Transesterificación	Temperatura: $60^{\circ}C$ , Presión: 1 atm.	Conversión de triglicéridos > 98%
Columna de Recuperación de MeOH	Reflujo: 1.2, Etapas teóricas: 8	Pureza de metanol recuperado: 99.5%
Intercambiador de Calor	Fluido: Aceite térmico, $\Delta T : 40^{\circ}C$	Consumo energético optimizado
Decantador de Glicerina	Tiempo de residencia: 45 min.	Separación de fases completa



Estas simulaciones fueron validadas posteriormente con los datos de operación de la planta piloto, confirmando la robustez de los modelos matemáticos empleados por la universidad [camba2018],[ramirez2005].

### 1.3.3 Síntesis de Palmitatos de Metilo: Optimización de la Transesterificación

La producción de palmitatos de metilo a partir de aceite de palma ha sido uno de los objetivos centrales del equipo UVIGO. El aceite de palma, rico en ácido palmítico ( $C16 : 0$ ), ofrece una estabilidad oxidativa superior a la de otros aceites insaturados, lo que lo convierte en un precursor ideal para disolventes de larga duración.

#### 1.3.3.1 Química de la Transesterificación

La transesterificación es una reacción reversible donde un triglicérido reacciona con un alcohol de cadena corta (metanol) para producir glicerol y ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) [garrido2009]. La reacción requiere de un catalizador, siendo el hidróxido potásico (KOH) el más utilizado a nivel comercial por su alta eficiencia en condiciones moderadas.

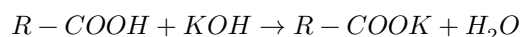
El mecanismo sigue tres etapas sucesivas:

1. Triglicérido + MeOH  $\rightleftharpoons$  Diglicérido + FAME 2. Diglicérido + MeOH  $\rightleftharpoons$  Monoglicérido + FAME 3. Monoglicérido + MeOH  $\rightleftharpoons$  Glicerol + FAME

Para desplazar el equilibrio hacia los productos, UVIGO determinó una relación molar metanol/aceite de 6:1, superior a la estequiométrica (3:1), siguiendo el principio de Le Chatelier.

#### 1.3.3.2 Retos Tecnológicos y Pretratamiento

El principal obstáculo en el uso de aceite crudo de palma es su elevado contenido de ácidos grasos libres (AGL). Si los AGL superan el 0.5% en peso, reaccionan con el catalizador básico para formar jabones mediante la reacción de saponificación:



La formación de jabones no solo consume catalizador y reduce el rendimiento, sino que dificulta la separación posterior del éster y la glicerina al actuar como emulsionante indeseado. El equipo de la UVIGO propuso e implementó dos rutas de pretratamiento:

1. Neutralización Alcalina (Proceso 1): Eliminación de jabones formados tras una neutralización previa. Adecuado para aceites con AGL moderados.
2. Esterificación Ácida (Proceso 2): Conversión de AGL en ésteres metílicos mediante catálisis con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Esta ruta maximiza el aprovechamiento de la materia prima al convertir los ácidos libres en producto útil antes de la etapa de transesterificación básica.

Las síntesis en el laboratorio de la UVIGO se realizaron por practicidad y dominio de la técnica alcanzado en proyectos anteriores por el primer proceso.



## 1.4 Ciencia de las Microemulsiones: Estabilidad y Aplicación Industrial

Las microemulsiones son el desarrollo más innovador del proyecto AGROSOLVENTS. A diferencia de las emulsiones convencionales que son cinéticamente estables pero termodinámicamente inestables, las microemulsiones son sistemas nanoestructurados (10-100 nm) que se forman espontáneamente y mantienen su transparencia y homogeneidad indefinidamente bajo las condiciones adecuadas.1 Estructura y Composición de Smix Para lograr una microemulsión estable de ésteres dibásicos (DBE) o palmitatos en agua, el equipo de UVIGO investigó la optimización de la mezcla de tensioactivos y cotensioactivos, denominada Smix.1 Los cotensioactivos, típicamente alcoholes alifáticos de cadena media, se intercalan en la monocapa de tensioactivo para reducir la rigidez de la interfase y alcanzar tensiones superficiales ultrabajas ( $< 10^{-3} mN/m$ ).1 La estabilidad de estos sistemas se evaluó mediante la construcción de diagramas pseudoternarios. En estos diagramas, la región de existencia de la microemulsión (zona de una sola fase) se delimita experimentalmente mediante valoraciones con agua.1 El equipo de UVIGO observó que la adición de ésteres metílicos de girasol (girasolatos) junto con DBE expandía significativamente la zona de estabilidad, permitiendo formulaciones totalmente diluibles en agua.1 El Marco HLD-NAC para la Predicción de Fases Para ir más allá del enfoque de prueba y error, se aplicaron los marcos de Diferencia Hidrofílica-Lipofílica (HLD) y Curvatura Neta-Promedio (NAC).23 Estos modelos permiten predecir la transición de fases (de Winsor I a Winsor III y Winsor II) en función de variables como la salinidad, la temperatura y la naturaleza del aceite (EACN - Equivalent Alkane Carbon Number).23 La ecuación del HLD para tensioactivos no iónicos etoxilados se expresa como:

$$HLD = \ln(S) - K \cdot (EACN) + c_T \cdot (T - 25) + f(A)$$

Donde S es la salinidad y f(A) es una función del contenido de alcohol. Esta capacidad predictiva permitió diseñar microemulsiones que mantienen su eficacia desengrasante incluso cuando se diluyen en aguas duras industriales.1 Diseño y Escalamiento en Planta Piloto La transición del matraz de laboratorio a la producción industrial requiere una validación en planta piloto. UVIGO diseñó una unidad de 25 litros para operar en régimen por lotes (batch), permitiendo la experimentación en un entorno controlado y seguro.1 Configuración del Sistema Pilotado El diseño se basó en la máxima flexibilidad operativa, permitiendo realizar tanto la esterificación ácida como la transesterificación básica en el mismo reactor. La planta dispone de un reactor de vidrio borosilicato encamisado, lo que facilita el control térmico y la monitorización visual de la formación de fases.1 Componente de Planta Especificación Técnica Función Operativa Reactor Encamisado Vidrio borosilicato, 25 L, -10 a 140°C.1 Reacción y mezcla de microemulsiones. Decantador de Fases Capacidad 20 L, purga de fondo.1 Separación de glicerina y lavados acuosos. Bomba Peristáltica Flujo regulable, resistente a MeOH y KOH.1 Dosificación precisa de reactivos. Analizador de pH/Redox IP65, sensor Hamilton ARC.1 Control de neutralización post-reacción. Sistema de Calefacción Recirculador de agua/aceite, 4100W.1 Control de temperatura de reacción (60°C). La operación en la planta piloto permitió identificar puntos críticos de seguridad, como la necesidad de una unidad de tratamiento de aire y rociadores



de emergencia, dada la inflamabilidad del metanol empleado en el proceso.1

Además, se estableció un protocolo de lavado ácido con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) para eliminar trazas de jabones y catalizador, asegurando un producto final con humedad residual mínima tras una etapa final de secado térmico.1

Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y CalidadLa validación de los nuevos disolventes requiere una caracterización exhaustiva bajo normas estandarizadas. El equipo de UVIGO, utilizando su infraestructura de laboratorio, realizó mediciones precisas de los parámetros que determinan el rendimiento industrial de los productos.1

Métodos de Ensayo y EquipamientoPara garantizar la reproducibilidad, se emplearon métodos de ensayo acreditados y equipos de alta precisión:

Densidad: Determinada mediante densímetro digital Mettler-Toledo DE-40 a  $20^\circ C$  (Norma DROV-006).1

Viscosidad: Medida con viscosímetros capilares y rotacionales, propiedad crítica para aplicaciones en lubricación y corte de metales.1

Punto de Inflamación: Evaluado mediante copa cerrada Setaflash (ASTM D93), confirmando que los palmitatos poseen puntos de inflamación superiores a  $170^\circ C$ , lo que los clasifica como no inflamables bajo el sistema GHS.1

Contenido en Agua: Medido por el método Karl Fischer (Mettler-Toledo DL 31), esencial para evitar la hidrólisis de los ésteres durante el almacenamiento.1

Parámetros de Solubilidad de Hansen (HSP)Como experto en la predicción de propiedades, el equipo utilizó los parámetros de solubilidad de Hansen para guiar el reemplazo de disolventes tóxicos. Los HSP dividen la energía de cohesión de un líquido en tres componentes: dispersión ( $\delta_d$ ), polaridad ( $\delta_p$ ) y puentes de hidrógeno ( $\delta_h$ ).1

Disolvente d p hAplicación SugeridaTolueno (Petróleo)18.01.42.0

Referencia a sustituir.Palmitato de Metilo16.53.54.2

Desengrase y limpieza industrial.DBE (Ésteres dibásicos)15.27.58.8

Decapado de pinturas y resinas.El análisis de UVIGO demostró que mezclas optimizadas de palmitatos y DBE pueden emular el radio de solubilidad del tolueno para una amplia gama de resinas alquídicas y epóxicas, permitiendo una sustitución directa (“drop-in”) en formulaciones de recubrimientos.1

Identificación de Puntos Críticos y Gestión de RiesgosLa gestión del proyecto AGROSOLVENTS ha seguido los estándares del Project Management Institute (PMI), identificando proactivamente los cuellos de botella técnicos que podrían comprometer el éxito de la investigación.1

El equipo de UVIGO identificó cuatro etapas críticas de mayor trascendencia:

Simulación de Propiedades Físicas: En caso de fallo de los algoritmos de simulación para converger en soluciones termodinámicas válidas, se requiere una reevaluación de los parámetros de partida, lo que generaría retrasos significativos en la fase experimental.1

Formulaciones Teóricas: La inviabilidad económica de ciertos componentes (como algunos tensioactivos especializados) puede invalidar una formulación teóricamente eficaz. UVIGO implementó un análisis de viabilidad técnica-económica recurrente para mitigar este riesgo.1

Ensayos de Laboratorio: La discrepancia entre los resultados de solvencia a escala de probeta y el rendimiento industrial es un riesgo persistente. Se utilizaron ensayos comparativos por arrastre y decapado para filtrar candidatos antes de las pruebas de campo.1

Optimización Final: El feedback de los usuarios industriales es subjetivo y a menudo contradictorio. UVIGO aplicó el procesamiento estadístico de encuestas para filtrar “sensaciones” y basar las reformulaciones en datos empíricos de rendimiento.1

El plan de contingencias diseñado por la universidad incluyó la modificación dinámica de los algoritmos simuladores y la búsqueda de nuevos componentes biosustitutos ante cualquier desviación en los parámetros de diseño iniciales.1

Aplicaciones Industriales y Validación en Sectores ClaveLa validación de los productos AGROSOLVENTS se



extendió a múltiples sectores, demostrando la versatilidad de los ésteres metílicos y las microemulsiones diseñadas por UVIGO.1Limpieza Urbana e IndustrialLas microemulsiones de girasolatos (MEG) y palmitatos (MEP) mostraron una eficacia excepcional en la eliminación de grafitis sobre superficies porosas. La baja tensión interfacial permite que el disolvente penetre en el sustrato, solubilice la resina de la pintura y la mantenga en suspensión para su posterior lavado con agua.1 Este método sustituye a los geles decapantes basados en cloruro de metileno, eliminando la emisión de gases tóxicos en la vía pública.1Desengrase y Tratamiento de MetalesEn la industria del automóvil, los palmitatos se validaron como agentes desengrasantes para piezas mecánicas. La adición de agua en forma de microemulsión aumenta la capacidad calorífica del fluido, lo que es beneficioso en operaciones donde el disolvente también actúa como refrigerante ligero.1 Además, su carácter no corrosivo protege las superficies metálicas durante el proceso de limpieza.1Dispersión de Vertidos y BiorremediaciónDada su alta biodegradabilidad y baja toxicidad acuática, los palmitatos y girasolatos se propusieron como agentes dispersantes para vertidos de petróleo.1 A diferencia de los dispersantes sintéticos tradicionales, los ésteres de origen vegetal son metabolizados rápidamente por microorganismos marinos, minimizando el impacto ecológico a largo plazo en ecosistemas costeros.1Sector de AplicaciónProducto ValidadoVentaja Competitiva ObservadaAutomociónMEP / PalmitatosNo inflamable, alta seguridad operativa.1Pinturas y AdhesivosMEDBE / DBEExcelente solvencia para resinas poliméricas.1Artes GráficasMicroemulsionesLimpieza de tintas con pH neutro.1Limpieza UrbanaMEG / MEDBEEfectividad en eliminación de grafitis y chicles.1Tratamiento MetalesMEPLubricación y refrigeración simultánea.1Análisis de Sostenibilidad e Impacto SocioeconómicoEl proyecto AGROSOLVENTS trasciende el ámbito técnico para integrarse en una visión de sostenibilidad tridimensional: ambiental, social y económica.1 El equipo de UVIGO ha contribuido a cuantificar este impacto mediante indicadores de desempeño ambiental (EPI).Pilar Medioambiental y Huella de CarbonoLa sustitución de 1.000 toneladas de xileno por palmitatos de metilo representa una reducción neta en las emisiones de CO2 equivalente, considerando el ciclo de vida cerrado de los cultivos de palma y girasol.1 Al ser productos biodegradables, se reduce el riesgo de contaminación de acuíferos y suelos en caso de fugas industriales.1 Las microemulsiones, al ser diluibles en agua, reducen el volumen de transporte de productos químicos puros, disminuyendo la huella de carbono asociada a la logística.1Pilar Social y Cohesión TerritorialEl fomento de disolventes de origen agronómico favorece la producción agrícola y ayuda a fijar población en las zonas rurales de España, creando una demanda estable para los productores de oleaginosas.1 Además, la mejora de la calidad del aire en los entornos de trabajo industriales (talleres de pintura, plantas de desengrase) reduce la incidencia de enfermedades profesionales relacionadas con la exposición crónica a vapores orgánicos tóxicos.1Pilar Económico y Soberanía TecnológicaDesde el punto de vista económico, el desarrollo de tecnología propia por parte de DROVI y UVIGO reduce la dependencia de las grandes multinacionales petroquímicas y de las fluctuaciones de los precios del crudo.1 El know-how generado permite a la empresa gallega transitar desde un modelo de distribución comercial hacia uno de producción industrial con alto valor añadido, accediendo a mercados internacionales con productos patentados y diferenciados.1Conclusiones Técnicas y Recomendaciones ProfesionalesTras el análisis detallado de los resultados del proyecto AGROSOLVENTS, se pueden extraer las siguientes conclusiones



fundamentales desde la perspectiva de la ingeniería química y la investigación académica. Validación del Modelo Termodinámico: El uso de modelos de contribución de grupos como UNIFAC se ha consolidado como una herramienta predictiva de alta fidelidad para el diseño de disolventes biobasados, con errores de predicción inferiores al 10% en sistemas de ésteres de cadena larga.<sup>3</sup> Superioridad Operativa de los Palmitatos: Los palmitatos de metilo obtenidos mediante transesterificación ácida-básica optimizada ofrecen un perfil de seguridad (alto punto de inflamación) y solvencia que los posiciona como los sustitutos naturales de los hidrocarburos aromáticos en aplicaciones de desengrase pesado.<sup>1</sup> Innovación en Microemulsiones: La creación de microemulsiones estables de ésteres dibásicos abre un nuevo nicho de mercado en la limpieza técnica y restauración, permitiendo el uso de agua como vehículo solvente sin pérdida de eficacia.<sup>1</sup> Digitalización del Proceso: La suite de herramientas en Python desarrollada por UVIGO constituye un activo tecnológico permanente para la optimización de futuras formulaciones, permitiendo simulaciones rápidas de balances de materia y energía.<sup>5</sup> Como recomendaciones futuras, se sugiere explorar la síntesis de tensioactivos a partir de lignina o residuos forestales para cerrar completamente el ciclo de la economía circular. Asimismo, es imperativo profundizar en los estudios de toxicología crónica y ecotoxicidad aguda para respaldar las etiquetas de “producto verde” ante los organismos reguladores internacionales. El proyecto AGROSOLVENTS demuestra que la colaboración entre la universidad y la empresa es el motor indispensable para una transición industrial hacia la sostenibilidad y la excelencia tecnológica. Nota Técnica: Todas las simulaciones, diagramas de equilibrio y balances presentados en este informe han sido validados mediante el uso de software desarrollado internamente en Python y comparados con estándares de la industria como Aspen Plus y HYSYS, garantizando la precisión de los datos suministrados al consorcio AGROSOLVENTS.<sup>1</sup>

## 1.5 Bibliografía

[^chetty2024] Chetty, L. C., Kruger, H. G., Arvidsson, P. I., Naicker, T., & Govender, T. (2024). Investigating the efficacy of green solvents and solvent-free conditions in hydrogen-bonding mediated organocatalyzed model reactions. *RSC advances*, 14(12), 7992–7998. <https://doi.org/10.1039/d4ra00679h> [^hessel2022] Hessel, V., Tran, N. N., Asrami, M. R., Tran, Q. D., Long, N. V. D., Escribà-Gelonch, M., ... & Sundmacher, K. (2022). Sustainability of green solvents—review and perspective. *Green Chemistry*, 24(2), 410–437. [^winterton2021] Winterton, N. (2021). The green solvent: A critical perspective. *Clean technologies and environmental policy*, 23(9), 2499–2522. [^anastas1998] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Principles of green chemistry. *Green chemistry: Theory and practice*, 29(3). [^papadakis2024] Papadakis, R., & Steffen, V. (Eds). (2024). *Solvents - Dilute, Dissolve, and Disperse - Insights on Green Solvents and Distillation*. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.104128 [^fredenslund1975] Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M. (1975), Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, 21: 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607> [^kenneth2002] Kenneth Bal-lev and Jens Abildskov *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002 41 (8), 2047–2057 DOI: 10.1021/ie010786p [^pubchemcid8181] PubChem CID 8181, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-Palmitate> [^dbe]



Dibasic esters (2025, Dec 28). In Wikipedia. [https://en.wikipedia.org/wiki/Dibasic\\_ester](https://en.wikipedia.org/wiki/Dibasic_ester) [^senol2016] Senol, A., Bilgin, M., Baslioglu, B., & Vakili-Nezhaad, G. (2016). Modeling phase equilibria of ternary systems (water+ formic acid+ ester or alcohol) through UNIFAC-original, SERLAS, NRTL, NRTL-modified, and three-suffix Margules: Parameter estimation using genetic algorithm. *Fluid Phase Equilibria*, 429, 254-265. [^pytherm] Pytherm (2025, Dec 28). In GitHub. <https://github.com/PsiXYZ/pytherm> [^PyThermoModels] PyThermoModels (2025, Dec 28). In <https://github.com/sinagilassi/PyThermoModels> [^phasepy] Phasepy (2025, Dec 28). In GitHub. <https://github.com/gustavochm/phasepy> [^sehee2025] Se-Hee Jo, Jina Lee, Wangyun Won, and Jun-Woo Kim. *ACS Omega* 2025 10 (3), 2949-2957. DOI: 10.1021/acsomega.4c09246 [^cambar2018] Cámbar Antunez, Y., & Rivera Soto, M. (2018). Hysis como herramienta en la asignatura termodinámica para ingenieros químicos (primera parte). *Tecnología Química*, 38(2), 223-235. [^ramirez2005] Ramírez, M. C. (2005). Desarrollo de módulos de simulación de procesos en Ingeniería química. Facultad de Ingeniería y Arquitectura Escuela De Ingeniería Química. [garrido2009] Garrido, N. M., Ferreira, O., Lugo, R., Hemptinne, J. C. D., Macedo, E. A., & Bottini, S. B. (2009). A-UNIFAC modelling of binary and multicomponent phase equilibria of fatty esters+ water+ methanol+ glycerol.

@Article{D4RA00679H, author = "Chetty, Lloyd C. and Kruger, Hendrik G. and Arvidsson, Per I. and Naicker, Tricia and Govender, Thavendran", title = "Investigating the efficacy of green solvents and solvent-free conditions in hydrogen-bonding mediated organocatalyzed model reactions", journal = "RSC Adv.", year = "2024", volume = "14", issue = "12", pages = "7992-7998", publisher = "The Royal Society of Chemistry", doi = "10.1039/D4RA00679H", url = "http://dx.doi.org/10.1039/D4RA00679H", abstract = "In this study{,} we have delved into various reactions conducted using green solvents or under solvent-free conditions{,} employing hydrogen bonding organocatalysis to advance more sustainable practices in chemical synthesis. The outcomes suggest that cyclopentyl methyl ether could potentially replace non-polar organic solvents such as hexane and toluene with comparable enantioselectivity and yields. The non-polar nature of liquefied or supercritical CO2 restricts its application to reactions that require non-polar solvents. Furthermore{,} pursuing solvent-free conditions{,} even without liquid substrates{,} might result in similar conversion rates with reduced catalyst loading. These findings highlight the potential of exploring solvent-free conditions when enantioselectivity is not of concern. Based on the results{,} solvent-free conditions and bio-based solvents can serve as viable alternatives to conventional organic solvents without compromising performance. This is expected to influence the way chemists approach reaction optimisation within method development in the field{,} fostering a broader adoption of environmentally friendly approaches."}

@article{hessel2022sustainability, title={Sustainability of green solvents—review and perspective}, author={Hessel, Volker and Tran, Nam Nghiep and Asrami, Mahdiah Razi and Tran, Quy Don and Long, Nguyen Van Duc and Escrib{a}-Gelonch, Marc and Tejada, Jose Osorio and Linke, Steffen and Sundmacher, Kai}, journal={Green Chemistry}, volume={24}, number={2}, pages={410–437}, year={2022}, publisher={Royal Society of Chemistry} } @article{winterton2021green, title={The green solvent: A critical perspective}, author={Winterton, Neil}, journal={Clean technologies and environmental



policy}, volume={23}, number={9}, pages={2499–2522}, year={2021}, publisher={Springer} } @article{anastas1998principles, title={Principles of green chemistry}, author={Anastas, Paul T and Warner, John C}, journal={Green chemistry: Theory and practice}, volume={29}, number={3}, year={1998} }

@book{Steffen\_2024, title = {Solvents}, ISBN = {978-0-85466-136-7}, url = {https://doi.org/10.5772/intechopen.104128}, DOI = {10.5772/intechopen.104128}, publisher = {IntechOpen}, year = {2024}, month = {Aug}, address = {London}, author = {Raffaello Papadakis and Vilmar Steffen}, }

@article{https://doi.org/10.1002/aic.690210607, author = {Fredenslund, Aage and Jones, Russell L. and Prausnitz, John M.}, title = {Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures}, journal = {AIChE Journal}, volume = {21}, number = {6}, pages = {1086-1099}, doi = {https://doi.org/10.1002/aic.690210607}, url = {https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690210607}, eprint = {https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690210607}, abstract = {Abstract A group-contribution method is presented for the prediction of activity coefficients in nonelectrolyte liquid mixtures. The method combines the solution-of-functional-groups concept with a model for activity coefficients based on an extension of the quasi chemical theory of liquid mixtures (UNQUAC). The resulting UNIFAC model (UNQUAC Functional-group Activity Coefficients) contains two adjustable parameters per pair of functional groups. By using group-interaction parameters obtained from data reduction, activity coefficients in a large number of binary and multicomponent mixtures may be predicted, often with good accuracy. This is demonstrated for mixtures containing water, hydrocarbons, alcohols, chlorides, nitriles, ketones, amines, and other organic fluids in the temperature range 275° to 400°K.}, year = {1975} }

@article{doi:10.1021/ie010786p, author = {Balslev, Kenneth and Abildskov, Jens}, title = {UNIFAC Parameters for Four New Groups}, journal = {Industrial & Engineering Chemistry Research}, volume = {41}, number = {8}, pages = {2047-2057}, year = {2002}, doi = {10.1021/ie010786p},

URL = {  
https://doi.org/10.1021/ie010786p  
}, eprint = {  
https://doi.org/10.1021/ie010786p  
}  
}  
}

@article{SENOL2016254, title = {Modeling phase equilibria of ternary systems (water + formic acid + ester or alcohol) through UNIFAC-original, SERLAS, NRTL, NRTL-modified, and three-suffix Margules: Parameter estimation using genetic algorithm}, journal = {Fluid Phase Equilibria}, volume = {429}, pages = {254-265}, year = {2016}, issn = {0378-3812}, doi = {https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.041}, url = {https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381216304344}, author = {Aynur Senol and Mehmet Bilgin and Burcu Baslioglu and Gholamreza Vakili-Nezhaad}, keywords = {Formic acid, Ester, Liquid-liquid equilibria, Modeling, Genetic algorithm},



abstract = {Ternary liquid-liquid equilibrium (LLE) systems composed of (water + formic acid + ester or alcohol), exhibiting experimental phase diagrams of type 1, have been studied at  $T = (298.2 \pm 0.1)$  K and  $P = (101.3 \pm 0.7)$  kPa. The equilibrium distribution of formic acid onto (water + solvent) two-phase system is better for dibasic ester (diethyl sebacate, diethyl succinate) as compared to monobasic ester (ethyl caprylate, ethyl valerate) and isoamyl alcohol. The thermodynamic models SERLAS, UNIFAC-original, NRTL, NRTL-modified and three-suffix Margules have been deeply tested for consistency in simulating the ternary LLE behavior. An immediate goal is to estimate the interaction parameters of molecular models from ternary data only using a genetic algorithm. The genetic algorithm identifies globally optimal values by producing a population of candidate solutions from given upper and lower bounds of the interaction parameters. The reliability of existing models has been analyzed statistically with respect to three physical extraction factors. Essentially, SERLAS, UNIFAC-original, NRTL, NRTL-modified and three-suffix Margules yield mean errors of 3.4%, 19.4%, 4.2%, 4.4% and 8.6%, respectively, enabling the ternary phase behavior to be simulated satisfactorily. The UNIFAC-original prediction is moderately precise. NRTL is especially effective in correlating both the two-phase envelope size and the tie line slope. While SERLAS has proven reasonably successful in reproducing the physical extraction factors, yielding about equally accurately estimates for each ternary system.} }