



Universidad de la República
Facultad de Química
Departamento de Ciencia y Tecnología de los Alimentos
Laboratorio de Grasas y Aceites



Tesis de Doctorado en Química:

**“Transesterificación en alcoholes
supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”**

Ing. Alim. Ignacio Vieitez Osorio

Directores:

Dr. Iván Jachmanián Alpuy
Laboratorio de Grasas y Aceites
Facultad de Química.

Dra. María Antonia Grompone
Laboratorio de Grasas y Aceites.
Facultad de Química.

Montevideo, Uruguay.

Setiembre de 2010.



El presente trabajo para obtener el título de Doctor en Química (PEDECIBA Química) de la Universidad de la República, fue realizado en el Laboratorio de Grasas y Aceites del Departamento de Ciencia y Tecnología de Alimentos de la Facultad de Química (Montevideo, Uruguay) y en el Departamento de Engenharia de Alimentos de la Universidade Integrada do Alto Uruguai e das Missões, URI – Campus Erechim, (Erechim, RS, Brasil).

La dirección del mismo estuvo a cargo de los Doctores María Antonia Grompone e Iván Jachmanián.

El tribunal a los efectos de la realización de la defensa de dicho trabajo de tesis, estuvo integrado por: el Dr. Esteban Alberto Brignole (Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina), el Dr. José Vladimir Oliveira (Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, Brasil) y el Dr. Gustavo Seoane (Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay).

AGRADECIMIENTOS

- A Dios por estar conmigo en cada paso que doy y guiar mis elecciones siempre en la mejor dirección, por fortalecer mi espíritu e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a todas las personas que han sido soporte y compañía durante toda mi vida y, en particular, durante este trabajo.
- Al Dr. Iván Jachmanián, director de esta tesis, por el apoyo recibido en todas las instancias del desarrollo de este trabajo, por todas las oportunidades brindadas desde el comienzo y hasta el final del mismo, brindándome continuamente el asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente. Y, finalmente, por el tiempo dedicado a las correcciones del mismo.
- A la Dra. María Antonia Grompone, codirectora de esta tesis, por el apoyo recibido, las oportunidades brindadas en todo momento, por su disposición para permitir el desarrollo de este trabajo y poder recurrir a su capacidad y experiencia científica.
- Al Dr. José Vladimir de Oliveira, por su calidez y hospitalidad durante mis estadías en la ciudad de Erechim, por su disposición a recibirme junto con su equipo de trabajo en la Universidade Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, brindándome todo el apoyo necesario para la realización de este trabajo.
- A los integrantes del Laboratorio de Grasas y Aceites que de una forma u otra siempre me apoyaron en la realización de este trabajo: Bruno Irigaray, María José Pardo, Mercedes Moltini, Nadia Segura, Yenny Pinchak y Nahir Urruzola.
- A la Facultad de Química y al PEDECIBA-área Química, por el apoyo recibido.
- Al PDT por la beca recibida a través del Subprograma II – desarrollo y aplicaciones de ciencia y tecnología componente: capacitación en áreas de oportunidad.

- A mi esposa Cecilia y a mis hijos Nicolás y Guillermo por todo el apoyo, estímulo, cariño y comprensión que me brindaron y por el tiempo que este trabajo no me permitió estar con ellos.
- A mis padres Carlos y Charo por estar siempre a mi lado, ser incondicionales y enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr los objetivos.
- A mis amigos, por el apoyo de siempre.
- A todos los integrantes del Departamento de Engenharia de Alimentos, de la Universidade Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus de Erechim, y en especial a Clarissa Dalla Rosa y Gustavo Borges, por los momentos compartidos y su gentil y permanente colaboración durante mi estadía en la ciudad en Erechim.
- Al Dr. Gabriel González, por su gentil colaboración en los análisis realizados en el GC-MS.
- A los Srs. Manuel Casal y Heinkel Pereira por su ayuda en la construcción del reactor para la elaboración de biodiesel en alcoholes supercríticos en el Laboratorio de Grasas y Aceites.
- Y a todos los que de una u otra forma contribuyeron y me apoyaron en la realización de esta tesis.

Contenido	Página
RESUMEN	11
1 INTRODUCCIÓN	14
1.1 Antecedentes.	15
1.2 El Biodiesel como alternativa renovable.	18
1.3 Marco nacional y regional.	19
1.4 Etanol como materia prima para la elaboración de biodiesel.	24
1.5 Diferentes métodos para la transesterificación de aceites.	25
1.5.1 Generalidades sobre la reacción de transesterificación.	25
1.5.2 Factores que afectan la reacción de transesterificación.	28
1.5.3 Catálisis química.	29
1.5.4 Catálisis enzimática.	31
1.5.5 Métodos alternativos sin catálisis.	32
1.6 Elaboración de Biodiesel en condiciones supercríticas.	33
1.6.1 Fundamento de la metodología.	33
1.6.2 Antecedentes específicos.	36
1.7 Objetivos de la Tesis	43
1.7.1 Objetivo general.	43
1.7.2 Objetivos específicos.	43
1.8 Bibliografía	44
2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	52
2.1 Materiales empleados.	53
2.2 Métodos analíticos normalizados	53
2.3 Otros métodos analíticos	53
2.3.1 Contenido de éster y composición en ácidos grasos.	53
2.3.2 Grado de descomposición.	54
2.3.3 Análisis por GC de ésteres alquílicos.	54
2.3.4 Análisis por GC de mono-, di- y triglicéridos.	55
2.3.5 Análisis por GC-MS.	55
2.4 Reacciones de transesterificación.	55
2.4.1 Transesterificación mediante catálisis química.	55
2.4.2 Descripción del equipamiento utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos.	56

2.4.3	Procedimiento para la transesterificación en alcoholes supercríticos.	59
2.4.4	Acondicionamiento de los productos para su posterior análisis.	59
2.5	Construcción del reactor continuo para transesterificación supercrítica en el Laboratorios de Grasas y Aceites.	59
2.6	Bibliografía	62
3	CATALISIS QUÍMICA CONVENCIONAL	63
3.1	Introducción.	64
3.2	Procedimiento experimental.	65
3.2.1	Materiales.	65
3.2.2	Catálisis Química.	66
3.3	Resultados y Discusión.	66
3.4	Conclusiones.	71
3.5	Bibliografía.	72
4	METANÓLISIS SUPERCRÍTICA EN CONTINUO DEL ACEITE DE SOJA	75
4.1	Introducción.	76
4.2	Procedimiento experimental.	78
4.3	Resultados y Discusión.	79
4.3.1	Eficiencia del proceso.	79
4.3.2	Descomposición del aceite.	83
4.3.3	Contenido de glicéridos.	86
4.3.4	Experiencias realizadas con aceite degomado en metanol supercrítico.	93
4.3.4.1	Eficiencia del proceso.	93
4.4	Conclusiones.	96
4.5	Bibliografía.	97
5	ETANÓLISIS SUPERCRÍTICA EN CONTINUO DEL ACEITE DE SOJA	100
5.1	Introducción.	101
5.1.1	Antecedentes.	101
5.1.2	Etanólisis supercrítica.	102
5.2	Procedimiento experimental.	104
5.3	Resultados y Discusión.	105
5.3.1	Efecto de las condiciones de reacción sobre el rendimiento del proceso.	105
5.3.2	Composición del producto.	110
5.3.3	Descomposición del aceite.	119

5.3.4	Contenido de glicéridos.	123
5.3.5	Comparación de la etanólisis con la metanólisis.	131
5.3.6	Eficiencia del proceso realizado con aceite degomado en etanol supercrítico.	134
5.4	Conclusiones.	135
5.5	Bibliografía.	136
6	EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL MATERIAL GRASO SOBRE LA EFICIENCIA DE LA ETANÓLISIS SUPERCRÍTICA	139
6.1	Introducción.	141
6.1.1	Efecto de la materia prima lipídica utilizada sobre las propiedades del biodiesel.	141
6.1.2	Importancia de la estabilidad oxidativa del material graso.	141
6.1.3	Generalidades sobre la oxidación lipídica y la estabilidad.	142
6.1.4	Eficiencia de la reacción con diferentes aceites.	145
6.1.5	Aceites poco comunes pero de particular interés local y en la región.	146
6.2	Procedimiento experimental.	148
6.3	Resultados y Discusión.	150
6.3.1	Composición, calidad y estabilidad oxidativa de las diferentes materias primas.	150
6.3.2	Contenido de éster en los productos obtenidos por etanólisis supercrítica a partir de los diferentes aceites.	154
6.3.2.1	Aceite de soja (SBO).	154
6.3.2.2	Aceite de girasol tradicional (SFO).	155
6.3.2.3	Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).	157
6.3.2.4	Aceite de ricino (CO).	159
6.3.2.5	Análisis comparativo de las eficiencias obtenidas con cada aceite.	164
6.3.3	Composición del producto.	167
6.3.4	Descomposición de los ácidos grasos.	169
6.3.4.1	Aceite de soja (SBO).	169
6.3.4.2	Aceite de girasol (SFO).	170
6.3.4.3	Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).	171
6.3.4.4	Aceite de ricino (CO).	172
6.3.4.5	Análisis comparativo de la descomposición.	176
6.4	Conclusiones.	179

6.5	Bibliografía.	180
7	EFFECTO DE LA EXPOSICIÓN DE LOS ÉSTERES ETÍlicos DE SOJA A LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN EN ETANOL SUPERCRÍTICO	183
7.1	Introducción.	185
7.1.1	Oxidación lipídica: Complejidad en el caso de la transesterificación.	185
7.1.2	La Descomposición lipídica en medio supercrítico.	185
7.1.3	Estabilidad oxidativa del biodiesel comparada con la del aceite de partida.	189
7.2	Procedimiento experimental.	192
7.2.1	Preparación de los ésteres etílicos del aceite de soja	192
7.2.2	Exposición de los esteres etílicos de soja a etanol supercrítico.	192
7.2.3	Análisis realizados para identificar los productos de descomposición	193
7.2.3.1	Determinación de la presencia de polímeros.	193
7.2.3.2	Análisis por GC-MS.	193
7.3	Resultado y Discusión.	193
7.3.1	Contenido de éster del producto.	193
7.3.2	Porcentaje de descomposición.	201
7.3.3	Comparación de la descomposición de lo ésteres etílicos sometidos a condiciones supercríticas con la descomposición producida en la transesterificación supercrítica.	203
7.3.4	Identificación de los productos de descomposición.	205
7.4	Conclusiones.	207
7.5	Bibliografía.	209
8	ENFOQUE CINÉTICO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN EN ALCOHOLES SUPERCRÍTICOS	211
8.1	Introducción.	212
8.1.1	Planteo del problema.	212
8.1.2	Antecedentes.	213
8.2	Procedimiento experimental.	215
8.2.1	Cálculo de los tiempos de residencia.	216
8.3	Resultados y Discusión.	221
8.3.1	Estimación de parámetros cinéticos.	221
8.3.1.1	Constantes de velocidad.	221
8.3.1.2	Energía de activación de la etanolisis.	226

8.3.2	Parámetros cinética de la descomposición de los ésteres etílicos.	229
8.4	Conclusiones.	235
8.5	Bibliografía.	236
9	CONCLUSIONES FINALES	238
9.1	Conclusiones Finales.	239
10	DIFUSIÓN DE RESULTADOS	241
10.1	Trabajos publicados en Revistas.	242
10.2	Trabajos presentados en Congresos.	243
10.3	Planeamiento y sugerencias para la continuación del trabajo.	244
11	ANEXOS	247
11.1	Anexos del capítulo 1	249
11.1.1	Normativa vigente.	249
11.2	Anexos del Capítulo 2.	252
11.2.1	Técnicas analíticas.	252
11.3	Anexos del Capítulo 3.	256
11.3.1	Determinación del contenido de éster.	256
11.4	Anexos del Capítulo 4.	257
11.4.1	Datos teóricos y experimentales en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.	257
11.4.2	Contenido de éster, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG Y TAG en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.	258
11.5	Anexos del Capítulo 5.	261
11.5.1	Condiciones teóricas y experimentales de trabajo en las experiencias efectuadas en etanol supercrítico.	261
11.5.2	Contenidos de Ester, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG y TAG en las experiencias realizadas con etanol supercrítico.	263
11.6	Anexos del Capítulo 6.	267
11.6.1	Experiencias realizadas con Etanol en condiciones supercríticas con diferentes aceites.	267
11.6.2	Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.	268
11.6.3	Determinación de la OIT (Oxidation Induction Time) a 130°C para los aceites utilizados como materia prima.	271
11.7	Anexos del Capítulo 7.	274

11.7.1	Condiciones teóricas y experimentales de trabajo.	274
11.7.2	Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.	274
11.7.3	Cromatogramas obtenidos para la determinación de polímeros por HPLC y en el análisis por GC-MS.	276
11.8	Anexos del Capítulo 8.	279
11.8.1	Efecto del tiempo de residencia sobre la composición del producto.	279

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

Resumen

Resumen:

El biodiesel se obtiene tradicionalmente mediante la transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol, generalmente metanol, en presencia de un catalizador químico básico. Este método, si bien resulta conveniente por su alta eficiencia y bajo costo, presenta varios inconvenientes, como ser la necesidad de pretratamiento de los materiales grasos muy ácidos, la imposibilidad de utilizar etanol rectificado (por el contenido de agua presente), la baja calidad de la glicerina producida y la producción de elevados volúmenes de efluentes.

Existen numerosos antecedentes que indican que es posible alcanzar elevadas eficiencias en la síntesis de biodiesel mediante la exposición de aceites a metanol supercrítico, sin necesidad de utilizar catalizadores y aún en presencia a elevadas concentraciones de agua en el medio de reacción. La posibilidad de disponer de un método eficiente de transesterificación en presencia de agua resulta interesante a los efectos de la posible utilización de alcohol rectificado, actualmente producido en Uruguay a partir de azúcar de caña.

En esta tesis se estudió la eficiencia de la elaboración de biodiesel en un reactor de flujo continuo a partir de diferentes materiales grasos de origen nacional y mediante la utilización de etanol en condiciones supercríticas, determinándose el efecto sobre la eficiencia del proceso de los diferentes parámetros operativos y, en particular, del nivel de agua adicionado al alcohol.

Los resultados obtenidos indican que la elaboración de biodiesel en alcoholes supercríticos, tanto metanol como etanol, puede ser realizada en forma eficiente si se elige convenientemente los parámetros operativos del proceso. Se obtuvo contenidos de éster máximos en el entorno del 80%, operando un reactor continuo de 42 mL a una temperatura de 350°C, una presión de 20 MPa y una relación molar alcohol/aceite de 40:1, para flujos y contenidos de agua variables según el aceite utilizado. En esas condiciones, el proceso de conversión en biodiesel de los aceites vegetales refinados de soja, girasol y girasol de alto oleico y de ricino, en biodiesel en etanol supercrítico se pudo alcanzar en forma relativamente eficiente. Sin embargo, el análisis de los productos de reacción demostró que la exposición del material lipídico a las condiciones extremas de temperatura y presión requeridas para que ocurra la transesterificación, produjo la aparición de isómeros *trans* de todos los ácidos grasos insaturados y la reducción del porcentaje de los más insaturados.

En general, la adición de agua al alcohol destinado al proceso afectó favorablemente al rendimiento de la transesterificación en alcoholes supercríticos, lo que constituyó una diferencia muy significativa en relación al proceso conducido mediante la catálisis química convencional (el cual requiere del suministro de reactivos anhidros). Este efecto favorable se atribuyó a la combinación de dos fenómenos vinculados con la presencia de agua en el medio de reacción: el aumento de la velocidad de reacción y la disminución de la degradación de los ácidos grasos insaturados.

Los trabajos realizados permitieron demostrar que el método supercrítico de transesterificación sin catalizador constituye una alternativa válida a la catálisis química convencional para la síntesis de biodiesel, debiendo considerarse las características de la materia prima a utilizar para la selección de los parámetros operativos óptimos. Dado que la mayoría de las normativas sobre biodiesel exigen que esté constituido por no menos de un 96.5% de ésteres alquílicos, los trabajos en esta área continuarán enfocados a maximizar el contenido de éster, lo que únicamente se podrá lograr a costa de disminuir el grado de descomposición.

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la producción de biodiesel”

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

- 1.1.- Antecedentes
 - 1.2.- El Biodiesel como alternativa renovable
 - 1.3.- Marco nacional y regional
 - 1.4.- Etanol como materia prima para la elaboración de biodiesel
 - 1.5.- Diferentes métodos para la transesterificación de aceites.
 - 1.5.1.- Generalidades sobre la reacción de transesterificación
 - 1.5.2.- Catálisis química
 - 1.5.3.- Catálisis enzimática
 - 1.5.4.- Métodos alternativos sin catálisis
 - 1.5.5.- Factores que afectan la reacción de transesterificación
 - 1.6.- Elaboración de Biodiesel en condiciones supercríticas
 - 1.7.- Objetivos de la tesis
 - 1.7.1.- Objetivo general
 - 1.7.2.- Objetivos específicos
 - 1.8.- Bibliografía
-

1. Introducción

1.1. Antecedentes

Desde el siglo pasado, los combustibles derivados del petróleo han sido la principal fuente de energía mundial. Sin embargo, debido a la escasez que puede presentar este recurso en años futuros y por los problemas de contaminación ambiental que ocasionan, la búsqueda de fuentes alternativas de energía renovables se volvió de vital importancia (Antolin *et al.*, 2002). La demanda de energía a nivel mundial se ha ido incrementando en forma continua a partir de la Segunda Guerra Mundial en respuesta a las necesidades de la población creciente y de una industrialización también en aumento. Actualmente las principales fuentes de energía que se utilizan son el petróleo, el carbón, el gas natural, la hídrica, la eólica y la nuclear. Las tres primeras mencionadas se denominan combustibles fósiles, en referencia a su origen. Las estimaciones sobre las reservas fósiles son, aún hoy, difíciles de asegurar, pero es más difícil predecir la evolución de precios y el ritmo de consumo, el que a su vez dependerá de los precios. Son varios los problemas ecológicos que involucra este consumo de energía, como ser la producción de lluvia ácida, la aparición de smog en áreas industriales y en algunas ciudades muy populosas, o las serias modificaciones de la superficie en las áreas de extracción de carbón. Pero la consecuencia ambiental más seria concierne al aumento en los niveles de CO₂ atmosférico, cuya concentración ha ido creciendo proporcionalmente a la cantidad de combustible quemado, y que repercute directamente en el calentamiento global a través del “efecto invernadero”. Estos términos, que hace cuarenta años eran objeto de estudio a nivel académico, se han convertido actualmente de uso cotidiano. Para resolver una situación que a futuro se presenta como muy comprometida, se ha propuesto y adoptado diferentes medidas entre las que se encuentra el aumento de la eficiencia de los procesos productivos (mejoramiento de diseños que permitan recuperar la mayor cantidad de energía posible, diseño más eficiente de motores, etc.), y la sustitución de las fuentes más contaminantes como el petróleo y el carbón por otras menos contaminantes como el gas natural o la energía eléctrica.

Aún así, la demanda seguirá incrementando y se hace necesaria la exploración de fuentes no tradicionales de energía, fundamentalmente apuntando a las renovables, cuyo consumo implique un balance más favorable en lo relativo al aumento de los niveles de CO₂ atmosférico. En este sentido se ha realizado importantes avances para posibilitar una eficaz utilización de la energía solar, la energía eólica o los combustibles alternativos a partir de biomasa (o biocombustibles), entre los cuales se

encuentra los materiales grasos (de origen tanto vegetal como animal) y sus derivados (Carrareto *et al.*, 2004).

En conclusión, el desarrollo de fuentes de energías renovables para la sustitución de los combustibles de origen fósil aparece como una interesante alternativa, por lo que la investigación relacionada con el aprovechamiento de este tipo de recurso energético ha cobrado mayor importancia a nivel mundial.

Los combustibles alternativos al diesel deben ser técnica y económicamente competitivos, de fácil disponibilidad y menos contaminantes desde el punto de vista ambiental. Se debe tener en cuenta el Protocolo de Kyoto, primer compromiso internacional de reducción de quema de fósiles. El 11 de diciembre de 1997 los gobiernos de países industrializados se comprometieron, en la ciudad de Kyoto, a ejecutar un conjunto de medidas para reducir los gases de efecto invernadero. El objetivo era reducir las emisiones de seis gases que causan el calentamiento global: dióxido de carbono (CO_2), gas metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), además de tres gases industriales fluorados: hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC) y hexafluoruro de azufre (SF_6). Los gobiernos signatarios de dichos países pactaron reducir en al menos un 5% en promedio las emisiones contaminantes entre los años 2008 y 2012, tomando como referencia los niveles de 1990. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005, después de la ratificación por parte de Rusia el 18 de noviembre de 2004. Se estableció que el compromiso sería de obligatorio cumplimiento cuando lo ratificasen los países industrializados responsables de, al menos, un 55% de las emisiones de CO_2 . Además del cumplimiento que estos países han hecho en cuanto a la emisión de gases de efecto invernadero, se promovió también la generación de un desarrollo sostenible, de tal forma que se utilice también energías no convencionales y así disminuya el calentamiento global. Respecto de los países en desarrollo, el Protocolo no exige a bajar sus emisiones, aunque sí deben dar señales de un cambio en sus industrias.

Los combustibles fósiles provienen de restos fósiles transformados durante largos períodos en compuestos orgánicos de alto calor de combustión, mientras que, los biocombustibles provienen de la biomasa, o materia orgánica que constituye todos los seres vivos del planeta.

A diferencia de los combustibles fósiles cuya reserva es limitada, los materiales grasos vegetales y animales constituyen una fuente de energía renovable, dado que es posible su producción y su existencia. Ahora bien, ¿qué diferencia representa para el ambiente producir el indeseable CO_2 por la quema de combustibles fósiles y por la quema de, por ejemplo, aceites de origen vegetal? La generación de CO_2 a partir de carbono de origen fósil es irreversible, no existe ningún mecanismo de devolución de

este carbono al lugar de donde provino, es decir, al subsuelo de donde fue extraído. Debido a esto, la quema de combustibles fósiles representa un flujo de CO₂ hacia la atmósfera que no es posible revertir o compensar con ningún proceso que implique el consumo de ese mismo CO₂ a igual velocidad. En cambio, el CO₂ producido a partir de la quema de productos de origen vegetal puede eliminarse de la atmósfera mediante el proceso de fijación que involucra el crecimiento de una cantidad equivalente del mismo tipo de vegetales a partir de las cuales este aceite fue obtenido. La combustión y el crecimiento de dichos vegetales constituyen un ciclo cerrado que no implica un aumento neto del CO₂ atmosférico. Esto marca una diferencia fundamental por la cual resulta altamente conveniente la obtención de energía a partir de la quema de productos de origen vegetal frente a la de combustibles fósiles. De esta manera el reemplazo de combustibles fósiles por biocombustibles contribuye a la reducción neta de emisiones de gases de efecto invernadero (Hribernik y Kegl, 2007). Otra gran ventaja de los biocombustibles es su rápida degradación en contacto con el suelo, y su baja toxicidad para seres humanos y animales.

Entre los cultivos posibles de utilizar para la elaboración de biocombustibles, están los de alto tenor de carbohidratos (caña de azúcar, maíz, mandioca), las oleaginosas (soja, girasol, palmas, etc.) y las especies forestales (eucaliptos, pinos).

Los aceites vegetales presentan un calor de combustión similar al del diesel. La producción mundial de aceites vegetales aumentó de 56 millones de toneladas en 1990 hasta 88 millones de toneladas en 2000 (Demirbas, 2009). Se ha estudiado la utilización de aceites vegetales sin modificar como combustibles para motores de explosión lo que, si bien es posible, implica una serie de dificultades. Entre los problemas más importantes se encuentra la necesidad de introducir modificaciones en el motor, la no-compatibilidad de los aceites con el combustible diesel tradicional, la producción de emisiones gaseosas indeseables, la formación de depósitos por carbonización, la alta viscosidad, la baja volatilidad y los elevados puntos de fusión (Murayama, 1994; Ali y Hanna, 1994; Krawczyk, 1996; Dunn, 2002). Considerando todos estos factores, dentro de las fuentes de energía disponibles se encuentra la modificación de aceites y grasas (Hribernik y Kegl, 2007). Entre los procesos utilizados se ha investigado diferentes alternativas como la dilución, la microemulsión, la descomposición térmica y la transesterificación. Esta última, que es sin duda el método más utilizado actualmente, corresponde a la reacción de los triglicéridos (de origen vegetal o animal) con un alcohol, en presencia o ausencia de catalizador. Tiene como resultado una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerol como subproducto. (Ma y Hanna, 1999). A diferencia de los aceites como tales, los ésteres etílicos o metílicos producidos a partir de diferentes materiales grasos han demostrado ser

sustitutos convenientes del diesel tradicional y es a este tipo de derivado que se lo conoce como **biodiesel** (ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales, designados como biodiesel (B100), para su empleo, puro o como componente de mezclas con gasoil, como combustible en motores diesel).

1.2. El Biodiesel como alternativa renovable

Debido a las características similares del biodiesel y del diesel tradicional, los motores de compresión-ignición convencionales requieren de muy poca, o ninguna, modificación para funcionar con este tipo de combustible. El biodiesel se puede usar puro o mezclado con el diesel de petróleo y no produce depósitos indeseables en los motores (Mittelbach y Tritthart, 1988; Ali *et al.*, 1995; Knothe *et al.*, 1996; Krawczyk, 1996; Purcell *et al.*, 1996; Dunn, 1999; Krahl *et al.*, 2002; Goodrum *et al.*, 2002). Presenta también ventajas con respecto al diesel tradicional en la calidad de las emisiones gaseosas que produce (libres de SO₂, Pb o halógenos, y con una reducción sustancial de CO y de hidrocarburos sin quemar) y en que es biodegradable (Meher *et al.*, 2006).

Generalmente, para la síntesis a escala industrial del biodiesel se recurre a la transesterificación con metanol de un aceite vegetal, utilizando catalizadores químicos (Knothe, 2005). El biodiesel producido a partir de diferentes aceites vegetales posee una viscosidad próxima al diesel convencional. Presenta un punto de ebullición y un "flash point" elevados, la potencia generada por unidad de volumen de combustible es ligeramente menor que la correspondiente al diesel de petróleo (o sea, su poder calorífico es algo inferior) y tiene mayor número de cetano que éste. En resumen, las características del biodiesel son, en general, similares a las del diesel por lo que podría sustituir parcialmente al combustible de origen fósil en el caso de que su producción fuera viable económicamente (Carrareto *et al.*, 2004; Macedo y Macedo, 2004).

Adicionalmente, al analizar el balance entre la energía que se debe emplear para producir el biodiesel y la obtenida a partir de él, se obtiene relaciones superiores a 1. Un análisis del ciclo vital (LCA) demuestra que la producción de biodiesel a partir de aceite de soja arroja un rendimiento energético igual a 3.2, definido como la relación entre la energía obtenida por la quema del biocombustible y la energía utilizada en su elaboración (realizado por el DOE/USDA (Departamento de Energía y Departamento de Agricultura, EEUU)). Este balance incluye la plantación, cosecha, producción y

transporte del combustible al usuario final. Por este motivo, actualmente se acepta la idea de que la utilización en motores del biodiesel obtenido de aceites vegetales constituye el método más simple, conveniente y viable de que se dispone para, en última instancia, transformar energía solar (biosíntesis clorofiliana en el vegetal) en energía mecánica.

No se debe dejar de mencionar que, sin embargo, existen algunos aspectos negativos que se repiten en los análisis del ciclo de vida del biodiesel, como ser los problemas de eutrofización, el uso de pesticidas, las emisiones de azufre (vinculadas al uso de fertilizantes). Sin embargo, la priorización de la reducción de las emisiones de CO₂ y la preservación de las reservas de energía fósil resultan decisivas para una evaluación global favorable (Knothe, 2005).

1.3. Marco nacional y regional

Las materias primas lipídicas para la producción de biodiesel pueden ser elegidas de acuerdo con la disponibilidad de cada país o región, ya que en principio cualquier material graso puede ser usado para su elaboración (Pinto *et al.*, 2005). Con relación al alcohol, generalmente se utiliza metanol y, en algún caso, etanol. Estos dos alcoholes son los empleados industrialmente debido a sus propiedades físicas (derivadas de su cadena carbonada corta y polar) y principalmente por su costo, comparado con alcoholes de cadena más larga como propanol, butanol e isopropanol (Ma y Hanna, 1999; Macedo y Macedo, 2004).

Para el enfoque del problema en un escenario local, es relevante el hecho de que Uruguay es un país netamente importador de petróleo, lo que da como resultado un costo muy elevado de sus derivados (entre ellos el diesel) y una situación de dependencia energética muy inconveniente. Esto claramente favorece las condiciones para la introducción del biodiesel como una alternativa al diesel convencional.

El biodiesel representa actualmente una de las posibles fuentes de energía alternativa con la que cuenta Uruguay para diversificar su matriz energética. Esto ayudará a revertir la situación de fragilidad energética en la que se encuentra desde hace varios años y que lo llevaron a atravesar las recientes situaciones de crisis, agravadas por su extensión a los países de la región. La crítica situación regional se inscribe en una problemática a nivel mundial relacionada con la dificultad existente para satisfacer una demanda creciente de energía, situación caracterizada, además, por un descontrol en el precio del petróleo y los efectos devastadores que se asocian al cambio climático producido por el incremento indiscriminado de los niveles de CO₂ atmosférico.

En este marco el biodiesel aparece como una alternativa atractiva para un país como el Uruguay, que dispone de áreas de prioridad agrícola potencialmente utilizables, capaces de producir las materias primas necesarias para la producción de este biocombustible. Por este motivo el gobierno uruguayo tomó diferentes medidas para impulsar el tema a nivel legislativo. En el artículo primero de la Ley N° 17.567 del 20 de octubre de 2002 se declaró de interés nacional la producción en todo el territorio del país de combustibles alternativos, renovables y sustitutivos de los derivados del petróleo, elaborados con materia prima nacional de origen animal o vegetal. A este primer antecedente de carácter declarativo le siguió la Ley sobre Agrocombustibles N° 18.195 aprobada por el Parlamento en el 2008 y reglamentada a través de un Decreto a fines del mismo año. En dicha Ley se encomienda a ANCAP (Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Portland) a incorporar hasta un 2% sobre el volumen total de la mezcla entre biodiesel y el gasoil de uso automotivo que se comercialice internamente hasta el 31 de diciembre de 2008. Dicha proporción constituye un mínimo obligatorio desde el 2009 hasta el 31 de diciembre de 2011, en el cual se elevará a 5% a partir del 1 de enero de 2012. La Ley establece entre sus fundamentos que la incorporación de biocombustibles producidos con materias primas nacionales permitirá trabajar en el objetivo de cambiar la matriz energética intentando tener fundamentalmente una menor dependencia con el petróleo, reducir las emisiones que producen el efecto invernadero y los efectos nocivos sobre la salud, impulsar el desarrollo de cadenas agroindustriales para lograr independencia alimentaria y el desarrollo económico y social de varios sectores del país. También la Ley de Agrocombustibles N° 18.195 hace obligatorio el cumplimiento de la Norma UNIT 1100 (aprobada en diciembre de 2005 y modificada en el 2009, que se adjunta en el Anexo 11.1.1). En consecuencia, en Uruguay, un combustible sólo podrá llevar el nombre de biodiesel si cumple con dicha Norma, de acuerdo a lo establecido en la Ley 18.195: "Combustible para motores, compuesto de ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales, que cumple con las previsiones contenidas en la Norma UNIT 1100 y sus futuras actualizaciones".

La Figura 1.1 muestra la distribución del consumo energético por fuente de Uruguay en el 2006 y la Figura 1.2, en el 2008. De la comparación de ambas surge una disminución en el uso de petróleo y sus derivados y un aumento de la energía obtenida por la biomasa. En la Figura 1.3 se representa la evolución anual del consumo final energético por fuente. Se observa que a partir del año 2007 existe un importante incremento en la utilización de los residuos de la biomasa. Esto evidencia,

en parte, los esfuerzos orientados en pos de producir una diversificación de la matriz energética nacional.

A instancias del gobierno nacional, también se concretó la instalación por parte de ALUR de una planta de elaboración de biodiesel, (actualmente en funcionamiento) que producirá unas 16.000 toneladas/año (equivalente a un 2% de lo que se consume de gasoil). Dicho biodiesel será suministrado a ANCAP, para su mezcla con gasoil. La producción y entrega de biodiesel se hará en el marco de un contrato de suministro, que se extiende hasta el 2020. Esta situación genera una mejora de la competitividad, agregados a la cadena de valor agroindustrial y puestos de trabajo nacionales. La sustitución de 18 millones de litros de gasoil por la misma cantidad de biodiesel significa un ahorro de U\$S 70 millones (por reducción de importación de petróleo en las condiciones de precios actuales).

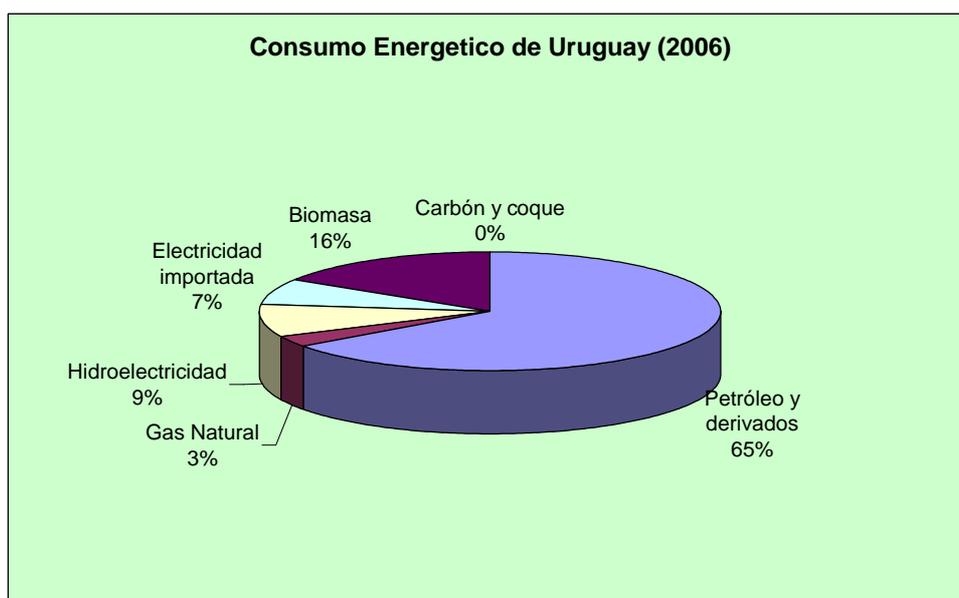


Figura 1.1: Consumo energético por fuente del Uruguay en el año 2006.

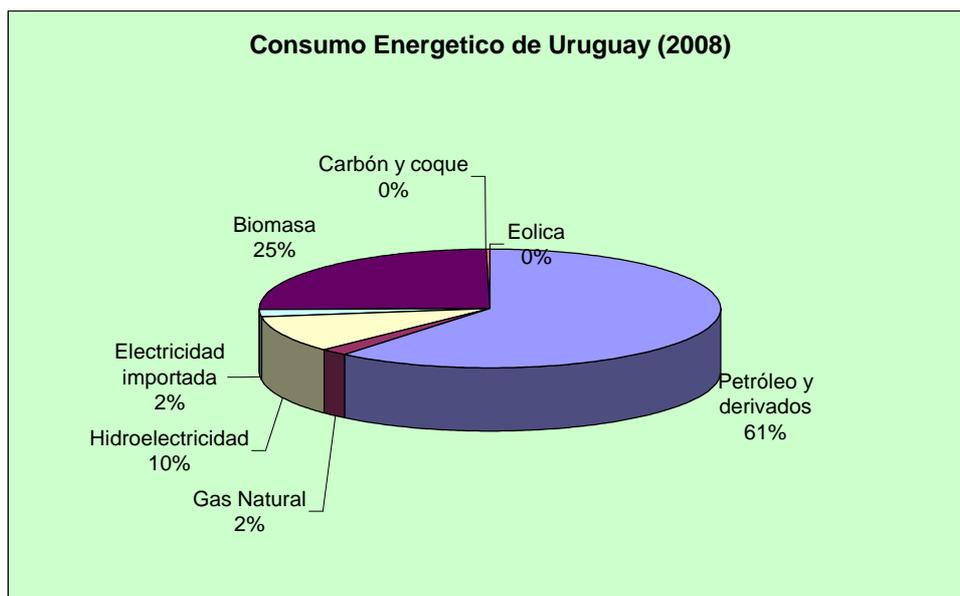


Figura 1.2: Consumo energético por fuente del Uruguay en el año 2008,

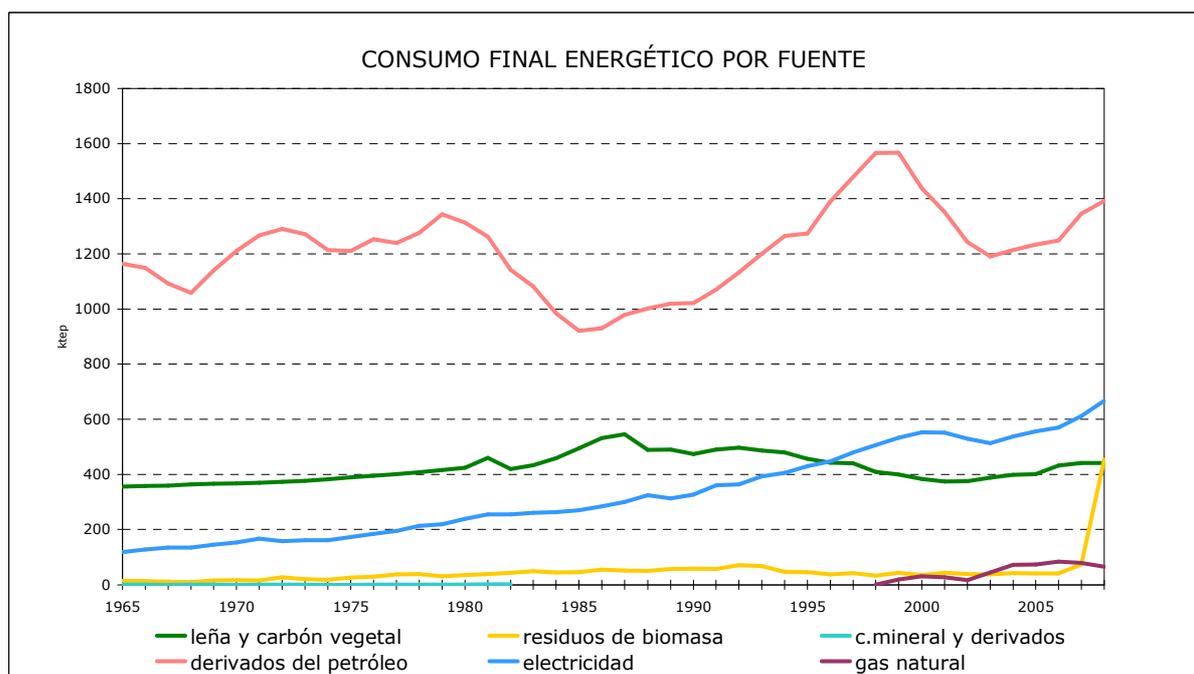


Figura 1.3: Evolución del consumo final energético del Uruguay por fuente y por año.

Si bien el tema medioambiental ha impulsado el uso de energías renovables en los países desarrollados, en países pequeños como el Uruguay, cuya actividad industrial resulta ínfima comparada con la de los países desarrollados, el efecto de incorporar en su matriz energética fuentes de energía renovables presenta un bajo impacto en lo relativo al tema medioambiental global. Si bien hay que tener en cuenta alguna posible mejora puntual, como la disminución de la polución en las ciudades mediante la

adopción del biodiesel en el transporte público, el impacto de utilizar biodiesel en países como el nuestro se relaciona más bien a aspectos económicos y sociales, contándose los siguientes entre los más importantes:

- Disminución de la dependencia energética del exterior mediante la sustitución del petróleo importado por una fuente de energía autóctona (particularmente, del gasoil importado como tal). Debido a un desbalance entre el consumo de gasoil y de nafta, nuestro país debe importar gasoil generalmente desde Argentina (además del producido internamente a partir de crudo de petróleo), para satisfacer la demanda interna.
- Promoción de una actividad industrial novedosa: la industrialización de aceites vegetales de diferente origen para la producción de biodiesel.
- Generación de un destino nuevo para un producto agrícola (semillas de oleaginosas), lo que tendrá un impacto directo sobre la actividad agropecuaria y un efecto multiplicador considerable sobre las áreas de actividad afines, repercutiendo sobre la economía en general (ya que gran parte de la producción de semillas oleaginosas se exporta, sin valor agregado).
- Promoción del cultivo de oleaginosas nuevas (tales como ricino, *Jatropha*, *carinata*, etc.), poco atractivas para ser destinadas al consumo humano.
- Promoción del cultivo de otras oleaginosas, útiles para implementar sistemas de rotación de cultivos con las tradicionales (por ejemplo la colza, de ciclo invernal).
- Aumento de la rentabilidad de la industria aceitera mediante la disminución de los costos de molienda en aproximadamente un 25%, debido a la ocupación de la capacidad ociosa.
- Contribución al desarrollo de otras cadenas agroindustriales, en particular las de producción animal intensiva (aves, suinos, vacunos) demandantes de diferentes proporciones de harinas oleaginosas (tortas residuales de la extracción de aceites) en su dieta.

La actividad del sector agropecuario nacional es generadora, actual o potencial, de materias primas aptas para la producción de biocombustibles. Uruguay es productor eficiente de materias primas precursoras del biodiesel: granos de soja y semillas de girasol, de los que se obtienen aceites y sebo vacuno (subproducto de la industria cárnica, para consumo interno y exportación).

1.4. Etanol como materia prima para la elaboración de biodiesel

Como ya se mencionó, la fabricación industrial de biodiesel se realiza mediante la transesterificación de grasas y aceites con metanol. Sin embargo, el etanol es una alternativa interesante dado que puede ser un producto 100% renovable (bioetanol) y que garantiza una mayor seguridad en su manipulación: no es tóxico, a diferencia del metanol.

El bioetanol se obtiene a partir de tres tipos de materia prima: a) productos ricos en sacarosa, como la caña de azúcar, la melaza y el sorgo dulce, b) fuentes ricas en almidón, como cereales (maíz, trigo, cebada, etc.) y tubérculos (yuca, boniato, papa), c) materiales ricos en celulosa, como la madera y los residuos agrícolas. La producción convencional de etanol en base a caña de azúcar comprende tres etapas: preparación de mostos, fermentación y destilación, con lo que, se obtienen bebidas alcohólicas, etc, que tienen sus propias características de acuerdo a la calidad de la materia prima utilizada y a la tecnología usada para su destilación.

En los últimos años el gobierno del Uruguay reactivó la industria azucarera estatal a partir, fundamentalmente, de caña de azúcar y de sorgo dulce. Junto con ella, implementará la producción de alcohol rectificado y absoluto utilizando una planta de elaboración ya adquirida e instalada. La producción de azúcar, objeto de especial atención por parte de las políticas públicas en el marco de la actual administración, tiene como orientación explícita la búsqueda de la complementación con la producción de energía eléctrica y de etanol, lo que implicará una pronta incorporación de éste en la matriz energética (tanto para su mezcla con nafta como para su uso como materia prima para la fabricación de biodiesel). Debido a esto es de esperar una reducción en el precio del mismo. Por otra parte, de esta manera se sustituirá el metanol importado por etanol de fabricación nacional, lo cual ayudará a disminuir la pérdida de divisas por importación de productos vinculados a la generación de energía.

Las propiedades del biodiesel obtenido con etanol son tan buenas o superiores a las del derivado del metanol, por lo que desde el punto de vista de la calidad del combustible no habría ningún impedimento para la sustitución de un alcohol por el otro (Gil *et al.*, 2003). Sin embargo, el alcohol absoluto tiene la enorme desventaja de que absorbe humedad del ambiente, hasta alcanzar su concentración azeotrópica (es decir, dejando de ser anhidro). El empleo de etanol rectificado (al 96%) tiene la gran ventaja, respecto al alcohol anhidro o absoluto, de su bajo precio y de la facilidad de su manipulación. Sin embargo, hasta ahora, toda la bibliografía encontrada utiliza etanol anhidro o absoluto debido a que el empleo de alcohol rectificado tiene como

inconveniente que su contenido de agua (4% aproximadamente) es suficiente para que la reacción de obtención del biodiesel sea incompleta: el producto no cumple con la Norma UNIT 1100. Además, no se puede separar eficientemente la fase de glicerina, por problemas de emulsificación (Marchetti et al, 2007).

El uso de alcohol anhidro implica, también, resolver algunos problemas tecnológicos. Durante la reacción de producción de biodiesel se forman compuestos emulsionantes (monoglicéridos, especialmente) los que quedan disueltos en el biodiesel. Si además se emplea catálisis alcalina (no conviene emplear catálisis ácida porque la reacción es mucho más lenta), se forman jabones que también tienen un alto poder emulsionante. Todos esos compuestos provocan dificultades para separar la fase glicerina y también forman emulsiones estables con el agua de lavado del biodiesel (Encinar *et al.*, 2007).

1.5. Diferentes métodos para la transesterificación de aceites

Las materias primas lipídicas típicas para la producción de biodiesel son los aceites vegetales (soja, girasol, colza, canola, palma, etc.) y las grasas animales como el sebo vacuno, existiendo también últimamente experiencias de uso de aceites de fritura de descarte (Enweremadu y Mbarawa, 2009).

La reacción de transesterificación para la producción de biodiesel puede ser realizada utilizando catalizadores químicos (básicos o ácidos), los que son empleados en la casi totalidad de la producción industrial. Sin embargo, existen otras posibles alternativas y muchos trabajos de investigación (con alcance académico fundamentalmente) sobre el empleo de catalizadores enzimáticos, catalizadores de segunda generación (hidrogenación de aceites vegetales con Ni, Co, Mo, Pd, Pt soportados) o tercera generación (gasificación seguida de síntesis de Fischer-Tropsch) o, incluso, sin ningún tipo de catalizador.

Los catalizadores químicos se agrupan en: básicos homogéneos (KOH, NaOH, NaOMe, KOMe), básicos heterogéneos (MgO, CaO, Na/NaOH/Al₂O₃), ácidos homogéneos (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄, RSO₃) y ácidos heterogéneos (zeolitas, resinas sulfónicas, SO₄/ZrO₂, WO₃/ZrO₂).

1.5.1.- Generalidades sobre la reacción de transesterificación:

La conversión de aceites en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos se realiza, tradicionalmente, mediante catálisis química, generalmente con metóxido de sodio o hidróxido de sodio o potasio (catálisis básica), o mediante catálisis ácida con ácido sulfúrico (Figura 1.4).

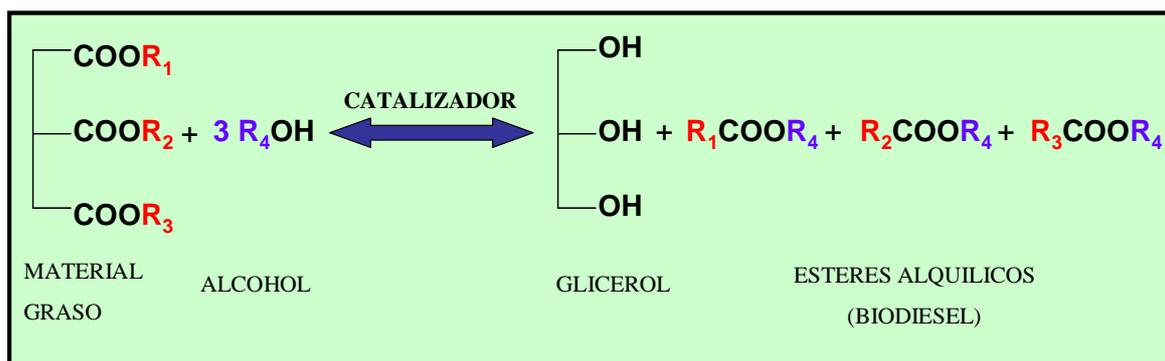


Figura 1.4: Reacción de transesterificación para la elaboración de biodiesel.

La reacción de transesterificación ocurre en tres etapas reversibles consecutivas (Figura 1.5), con la formación de productos intermedios: en cada etapa se esterifica uno de los ácidos grasos unidos al glicerol. El primer paso es la conversión de triglicéridos (TAG) a diglicéridos (DAG); el segundo paso, la conversión de diglicéridos a monoglicéridos (MAG) y, finalmente, el tercer paso, la conversión de monoglicéridos a glicerol. En cada paso se produce un mol de éster por cada mol de glicérido convertido. El producto resultante de la reacción es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos (biodiesel), glicerol, catalizador con un bajo porcentaje de mono-, di- y triglicéridos que permanecen sin reaccionar (Pinto *et al.*, 2005).

La estequiometría global de la transesterificación indica que reaccionan tres moles de alcohol por mol de triglicérido para obtener tres moles de ésteres alquílicos y un mol de glicerol. Debido a que la reacción global es reversible, se suele utilizar un exceso de alcohol para desplazar los tres equilibrios de la reacción hacia la formación de los productos. Por lo tanto, altas relaciones molares alcohol/triglicérido conducen a elevadas conversiones, en cortos tiempos de reacción si se emplea el catalizador adecuado. (Ma y Hanna, 1999).

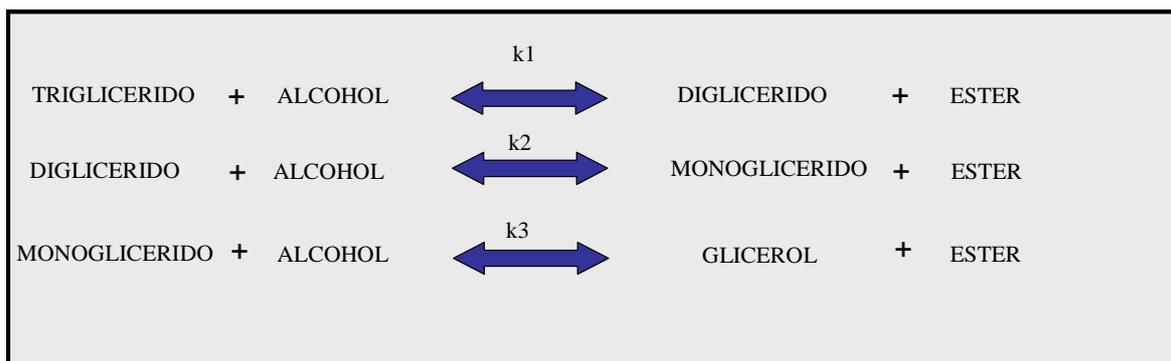


Figura 1.5: Etapas de la reacción de transesterificación.

Una curva de la cinética de la reacción de transesterificación muestra el comportamiento típico de reacciones consecutivas: el consumo de los triglicéridos a medida que se forman los ésteres y los productos intermedios, monoglicéridos y diglicéridos (Figura 1.6). Los alquilésteres se caracterizan por una rápida formación al inicio de la reacción, la que luego va decreciendo hasta alcanzar el equilibrio. El aumento de la concentración de ésteres está acompañado por un aumento en la formación de glicerol.

Sin embargo, la proporción relativa de formación de glicerol no siempre corresponde a la proporción estequiométrica de los alquilésteres, lo cual se debe a la presencia de productos intermedios remanentes (DAG y MAG), hecho que se evidencia aún más debido a que las concentraciones finales de triglicéridos sin reaccionar son menores a las de dichos productos intermedios. En general, éstos tienen sus máximos al comienzo de la reacción, para luego alcanzar el equilibrio sobre el final. Estos resultados fueron demostrados por Darnoko y Cheryan (2000), quienes estudiaron la cinética de la transesterificación del aceite de palma con metanol y alcanzaron un grado de conversión de un 80% después de 60 min de residencia en el reactor. Por otro lado, Nouredini y Zhu (1997) encontraron que al inicio de la reacción la curva de producción de ésteres tenía una forma sigmoideal que indicaba un retardo en la reacción, atribuido a limitaciones por transferencia de masa entre los reactivos.

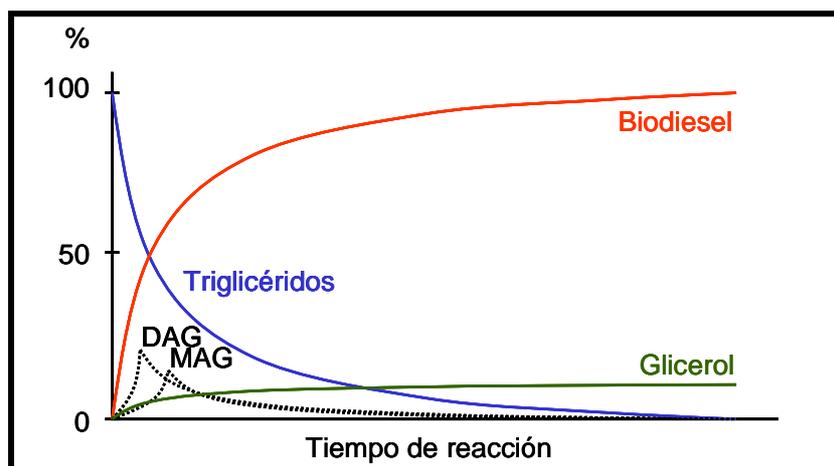


Figura 1.6: Cinética de la reacción de transesterificación.

El peso molar del monoalquiléster obtenido (biodiesel) es aproximadamente un tercio del peso molar del triacilglicerol de partida. Esta reducción del tamaño molecular provoca, a medida que avanza la reacción, una reducción significativa de la viscosidad del sistema y mejora la volatilidad.

1.5.2.- Factores que afectan la reacción de transesterificación:

Generalmente el biodiesel es elaborado en batch; sin embargo, este procedimiento presenta algunas desventajas: mayores tiempos y costos de procesamiento, y problemas en el control de calidad del producto (He *et al.*, 2007). Por eso, es necesario estudiar la viabilidad de implementación de un proceso en continuo para la reacción de transesterificación. Entonces, se torna de importancia optimizar las condiciones del proceso desde el punto de vista económico para garantizar un costo competitivo para el biodiesel (Demirbas, 2005).

De manera general, los factores que afectan el rendimiento de la reacción de transesterificación son:

- Tipo de catalizador: presencia de catalizadores químicos (básicos o ácidos) o enzimáticos o ausencia de cualquier tipo de catalizador.
- Tiempo de reacción: el tiempo necesario para alcanzar altas conversiones depende del tipo de catalizador utilizado. Cuando se utiliza catalizadores químicos se pueden lograr conversiones completas en 30 minutos de reacción. Con catalizadores enzimáticos y solventes orgánicos la reacción puede alcanzar una conversión máxima en 5 horas. Utilizando enzimas en fluidos presurizados se pueden obtener conversiones completas con 2 horas de reacción (Demirbas, 2005). Estos resultados dependen de las condiciones de

reacción (temperatura, cantidad de catalizador, etc.) y de los materiales y reactivos utilizados.

- Temperatura de reacción: según las condiciones de trabajo, hay una temperatura óptima que maximiza el rendimiento. Cuando se emplea catalizadores químicos ésta se sitúa próxima a la temperatura normal de ebullición del alcohol utilizado. En sistemas enzimáticos, la temperatura óptima de operación depende de la enzima utilizada (Marchetti *et al.*, 2007).
- Relación alcohol/aceite: una de las más importantes variables que afectan la conversión en ésteres es la relación molar entre el alcohol utilizado y los triglicéridos. Se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción, favoreciendo la formación de los productos de reacción (Ma y Hanna, 1999). En sistemas enzimáticos, una cantidad de alcohol en exceso causa un efecto de inhibición de la enzima por sustrato en la reacción, disminuyendo los porcentajes de conversión (Noureddini *et al.*, 2005).
- Contenido de ácidos grasos libres y de agua: cuando se utiliza catalizadores básicos el rendimiento de la reacción es afectado directamente por la cantidad de ácidos grasos libres y de agua presentes en el material graso. Esto se debe a que parte del catalizador se consume para neutralizar los ácidos grasos libres y, además, el agua puede hidrolizar a los glicéridos formando más ácidos grasos libres reduciendo así la eficiencia de la reacción.
- Agitación de la mezcla: la naturaleza heterogénea del sistema (dos fases: aceite y alcohol) requiere de una agitación vigorosa para aumentar el contacto entre los reactivos, y así aumentar la velocidad de transferencia de masa (Noureddini y Zhu, 1997). Cuando se emplea catalizadores enzimáticos inmovilizados, la agitación produce un desgaste del soporte de las enzimas.

1.5.3.- Catálisis química:

El proceso con el empleo de catalizadores químicos, constituye el método industrial más ampliamente utilizado para la elaboración de biodiesel. Mediante la catálisis básica, método sencillo y económico, se obtiene altas conversiones en tiempos relativamente cortos (Freedman *et al.*, 1986; Noureddini y Zhu, 1997; Encinar *et al.*, 2002). Sin embargo, existen algunos factores que se deben tener en cuenta para que la reacción transcurra en forma eficiente: los reactivos (tanto el material graso como el alcohol) deben poseer un contenido de agua muy bajo y el material graso debe presentar un contenido muy bajo de ácidos grasos libres (Ma *et al.*, 1998; Liu y Lampert, 1999; Fukuda *et al.*, 2001). En caso contrario, el proceso debe incluir etapas previas de secado y/o de neutralización (la alta acidez de los materiales grasos

provoca la formación de jabones que son emulsionantes, además de consumir parte del catalizador agregado).

Otra desventaja de este método es la baja calidad de la glicerina obtenida como subproducto, ya que presenta una elevada concentración de iones, provenientes en su mayoría del catalizador químico utilizado (que queda disuelto en ella). Por lo tanto, esto genera una dificultad para la obtención de una glicerina de calidad a partir de la que se obtiene de este proceso. (Shimada *et al.*, 1999; Mittelbach y Remschmidt, 2004). Su purificación involucra un costo muy elevado y genera altos volúmenes de efluentes muy ricos en compuestos orgánicos, altamente contaminantes, que requieren de un tratamiento previo a su descarte (Antolin *et al.*, 2002; Meher *et al.*, 2006).

Como los procesos catalizados por álcali (NaOH, KOH) o por ácido (H_2SO_4) demandan etapas de lavado del biodiesel para eliminar el catalizador, se producen también grandes cantidades de efluentes (además de los correspondientes a la purificación de la glicerina), que deben ser tratados previo a su descarte.

En los últimos años ha crecido la necesidad de procesar también materiales grasos de bajo costo, tales como grasas animales y aceites usados en frituras, en lugar de aceites vegetales refinados, ya que el precio de la materia prima representa una proporción importante del costo del producto final. Estos materiales suelen poseer, entre otros inconvenientes, una elevada acidez, por lo que su conversión a biodiesel no se puede realizar directamente mediante catálisis básica. A los efectos de su eficiente conversión, se ha propuesto modificaciones del proceso clásico, las que, en general, involucran un pre-tratamiento de la materia prima mediante neutralización de los ácidos grasos libres. En cambio, en materiales de muy elevada acidez inicial, se realiza una esterificación de los ácidos grasos libres con metanol, catalizada por ácidos fuertes, para luego finalizar el proceso con la transesterificación con catálisis alcalina. En materiales constituidos casi en su totalidad por ácidos grasos libres, se efectúa la esterificación completa mediante catálisis ácida, en una única etapa. Por lo tanto, los procesos catalizados con ácidos pueden emplear materiales grasos con alta acidez: al mismo tiempo que se produce la lenta reacción de transesterificación de los triacilglicerol, los ácidos grasos libres se esterifican a mayor velocidad con el alcohol presente. Debido a esto, la transesterificación catalizada por ácidos es mucho más lenta que la catalizada por álcalis y requiere altas temperaturas (Loterio *et al.*, 2005).

En resumen: si el material de partida es un aceite refinado de buena calidad y de baja acidez, se suele recurrir a la catálisis básica, más rápida y eficiente, mientras que para materiales grasos de alta acidez se suele recurrir a un proceso en dos etapas, una primera en la que se utiliza catálisis ácida para esterificar los ácidos grasos libres, y

una segunda, en la que se aplica catálisis básica para la rápida transesterificación (alcoholólisis) de los triacilglicerolos (Mittelbach y Remschmidt, 2004). Si bien también es posible la utilización de catálisis ácida en una sola etapa, en general no se recurre a esta alternativa debido a que, como ya se mencionó, la reacción transcurre muy lentamente con los triacilglicerolos y a que se necesita un exceso muy alto de alcohol (Loteró *et al.*, 2005).

1.5.4.- Catálisis enzimática:

Una alternativa de interés para la elaboración de biodiesel lo representa la catálisis enzimática, sobre la cual se ha publicado varios trabajos que demuestran que es posible mediante este método realizar una eficiente alcoholólisis de diferentes aceites vegetales y grasas animales (Mittelbach, 1990; Nelson *et al.*, 1996; Jachmanián y Mukherjee, 1996). Mediante la utilización de lipasas es posible obtener una mezcla de ésteres dentro de los parámetros requeridos por las normas estándares para calidad de biodiesel.

Si bien son escasos los antecedentes sobre procedimientos que permitan el uso de alcohol rectificado (no anhidro) en forma eficiente, existen evidencias sobre la posibilidad de emplear métodos alternativos a la catálisis química convencional, como la catálisis enzimática. El interés en las lipasas fue incrementando en los últimos años por varias razones; una de ellas está relacionada con su función catalítica: si bien las lipasas son solubles en agua, catalizan reacciones en la interfase lípido-agua que involucra sustratos grasos insolubles. Otra característica es que no sólo catalizan la hidrólisis sino que, en medios orgánicos, catalizan otras reacciones, como ser la esterificación, la transesterificación y la aminólisis.

La mayoría de las investigaciones realizadas sobre la transesterificación de materiales grasos para la obtención de biodiesel, utilizan enzimas comerciales puras o inmovilizadas en diversos soportes y en diversos medios de reacción. La reacción catalizada por lipasas inmovilizadas presenta una serie de ventajas frente a la química, entre las que se destacan las siguientes: a) menores exigencias en la calidad del material graso a utilizar; b) se esterifican los ácidos grasos libres del material graso de partida (sin necesidad de su neutralización previa, por ejemplo); c) no produce los efluentes contaminantes característicos de la catálisis química; d) la glicerina que se obtiene como subproducto no contiene iones disueltos (debido a la ausencia de un catalizador alcalino o ácido) por lo que presenta una mayor calidad y valor agregado, lo que repercute favorablemente en el balance de costos; e) las condiciones de temperatura y presión de reacción moderadas en las que transcurre la catálisis enzimática representan un ahorro energético, f) la posibilidad de emplear enzimas

específicas, g) la fácil separación del catalizador del sistema, h) la posibilidad de su reutilización, i) el mayor grado de pureza del biodiesel obtenido. A pesar de estas ventajas considerables, el método enzimático todavía no fue adoptado industrialmente, básicamente debido al elevado costo de las lipasas frente al de los catalizadores químicos y a los mayores tiempos de reacción requeridos. Sin embargo, el diseño de nuevas lipasas inmovilizadas de alta estabilidad ha permitido el incremento de los ciclos de uso del catalizador, y ha ido reduciendo la proporción de dicho costo en el total del proceso. (Mittelbach, 1990; Nelson *et al.*, 1996; Jachmanián y Mukherjee, 1996; Olivera y Olivera, 2000).

También se ha informado en varios trabajos el inconveniente debido a la inhibición de las lipasas por parte del glicerol (Watanabe *et al.*, 2000). Así como las dificultades para poder reutilizar las enzimas debido a que el metanol también las inactiva irreversiblemente (Shimada *et al.*, 2002). Son numerosos los trabajos publicados (Iso *et al.*, 2001; Shimada *et al.*, 2002; Yesiloglu, 2004) en los que se señala que el metanol inhibe significativamente la actividad enzimática y que el glicerol que se forma como subproducto actúa en el mismo sentido provocando un “envenenamiento” de la enzima (por su adsorción sobre ella). En resumen, se tiene una inhibición tanto por los reactivos utilizados como por los productos formados lo que, sumado a su elevado costo, compromete la rentabilidad del proceso. Para encontrar una solución Watanabe *et al.*, (2001) utilizaron la lipasa *Candida antarctica* inmovilizada en una columna empacada y con distintas proporciones de metanol, agregadas a diferentes intervalos de tiempo. Demostraron que la actividad de la enzima permanece sin disminuir durante 100 días.

1.5.5. Métodos alternativos sin catalizador:

En referencias bibliográficas más recientes se estudia la conducción del proceso a elevadas presiones y temperaturas, más precisamente en medio alcohólico supercrítico, donde el proceso puede transcurrir sin necesidad del uso de ningún tipo de catalizador (Kusdiana y Saka, 2001a; Demirbas, 2002; Kusdiana y Saka, 2004; Cao *et al.*, 2005; Madras *et al.*, 2004; Warabi *et al.*, 2004). Una primera ventaja de esta tecnología la representa la alta pureza de los productos obtenidos debido a la no utilización de catalizador (Savage *et al.*, 1995; Kusdiana y Saka, 2001b).

Por otro lado, las reacciones químicas en estas condiciones se benefician de las propiedades características del medio supercrítico: mayor intersolubilidad de los compuestos involucrados, lo que disminuye las dificultades del transporte de masa y, en consecuencia, incrementa las velocidades de reacción.

1.6. Elaboración de Biodiesel en condiciones supercríticas

1.6.1.- Fundamento de la metodología:

En forma muy general se entiende que un compuesto se encuentra en estado supercrítico cuando su temperatura y presión son más elevadas que las de sus respectivos valores críticos (T_c y P_c), como se observa en la Figura 1.7.

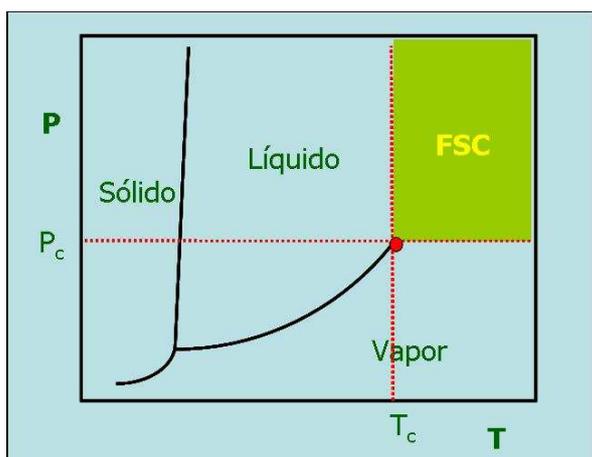
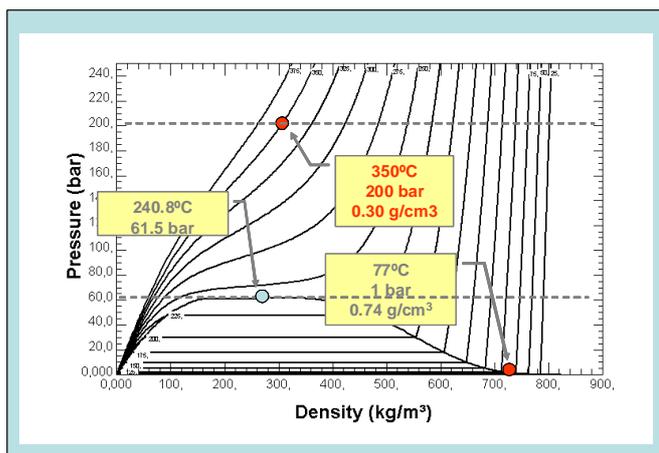


Figura 1.7: Diagrama P vs.T para un compuesto puro mostrando la zona correspondiente a las condiciones supercríticas (FSC).

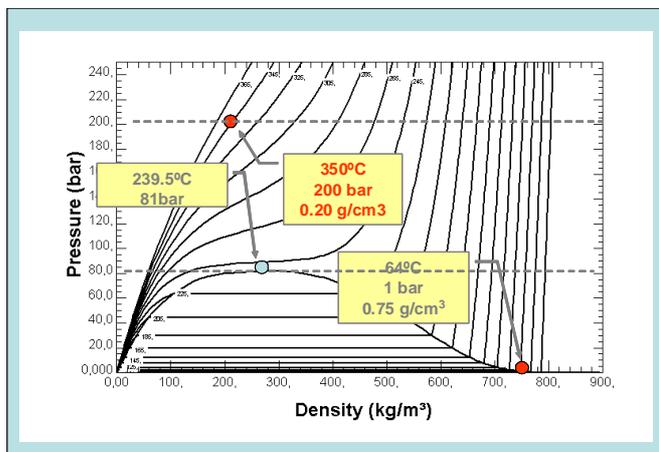
En las proximidades del punto crítico, pequeñas modificaciones de las condiciones (presión y temperatura, Figura 1.8 a y b) provocan variaciones drásticas en las propiedades (Brunner, 2005). Cuando se emplean alcoholes en condiciones supercríticas las temperaturas y presiones requeridas para alcanzar dicho estado son muy elevadas, como se observa en la Tabla 1 (Demirbas, 2005).

Tabla 1: Temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) para metanol y etanol anhidro. (Demirbas, 2005)

Alcohol	T_c (°C)	P_c (MPa)
Metanol	239.2	8.1
Etanol	243.2	6.4



(a)



(b)

Figura 1.8: Isothermas para etanol (a) y metanol (b) en diferentes condiciones de presión y densidad (elaboradas a partir de Lemon *et al.*, 2007).

En consecuencia, otra alternativa de reciente desarrollo para la síntesis de biodiesel es realizar la reacción de transesterificación utilizando un solvente (alcohol) en condiciones supercríticas, donde la reactividad es mas elevada que en estado líquido o gaseoso, lo que facilita el proceso de conversión (Sasaki *et al.*, 2001). Ello se debe al efecto de la presión y de la temperatura sobre las propiedades termofísicas del solvente, como la constante dieléctrica, la viscosidad, la densidad y la polaridad.

Variando la presión y la temperatura, se ajusta el poder disolvente del alcohol y se puede obtener conversiones completas en cortos tiempos de reacción dado que la mezcla se encuentra en estado homogéneo en condiciones supercríticas (Kusdiana y Saka, 2001c). El alcohol, cuando se encuentra en estado supercrítico, evita la formación de dos fases con el aceite, como ocurre a presión atmosférica. La mezcla presenta una única fase homogénea debido a que la disminución de la constante dieléctrica del alcohol (lo cual hace que sea más similar a la del aceite) incrementa la solubilidad del aceite en él ya que, de acuerdo con la Ley de Couland, las fuerzas de atracción entre dos iones son más débiles cuanto mayor es la constante dieléctrica

(Kusdiana y Saka, 2001a; Kusdiana y Saka, 2001c). A altas temperaturas ($T > T_c = 235^\circ\text{C}$) el metanol supercrítico forma una fase homogénea con los triglicéridos, algo que no ocurre en otros procesos convencionales (Kusdiana y Saka, 2001b).

La metodología supercrítica para la elaboración de biodiesel presenta varias ventajas, entre las que se destacan (He *et al.*, 2007):

- No se utiliza ningún tipo de catalizador, por lo que los procesos de purificación del biodiesel y de la glicerina son mucho más simples.
- El tiempo de reacción es más corto que en la reacción catalítica convencional y se obtiene valores de conversión muy elevados.
- La homogeneidad de fase alcohol/aceite elimina los problemas de transferencia de masa entre ellos.
- Se puede utilizar materias primas de baja calidad, incluso con elevados contenidos de ácidos grasos libres y de agua ya que no presentan efectos negativos en la reacción. En particular, con esta metodología se obtuvo conversiones prácticamente completas en presencia de un elevado contenido de agua (de hasta el 50% en base al alcohol) cuando el proceso se condujo en metanol supercrítico (SC-MeOH) y en ausencia de catalizador (Kusdiana y Saka, 2004). Esta es una diferencia importante respecto a cuando se emplean catalizadores básicos que son muy sensibles a la presencia de agua (la que debe ser inferior al 0.06% m/m) y al contenido de ácidos grasos libres (el que debe ser inferior al 0.5% m/m). En los procesos catalíticos se requiere la eliminación del agua en la alimentación y en las etapas intermedias para prevenir la inhibición de la reacción y/o inactivación del catalizador.
- Si se emplea altas relaciones metanol/aceite, se puede alcanzar la conversión total en pocos minutos.

Sin embargo, este nuevo proceso presenta también algunas desventajas:

- Emplea muy altas presiones (20-40 MPa).
- Las altas temperaturas necesarias para que transcurra en forma eficiente involucran un elevado costo energético.
- La alta relación metanol/aceite (40:1) también implica un elevado costo energético para la recuperación del exceso de alcohol.

También existen antecedentes respecto a la obtención de altas conversiones en etanol supercrítico (SC-EtOH) (Silva *et al.*, 2007), aunque se refieren siempre a la utilización de etanol absoluto.

Debido a lo anteriormente expuesto, puede resultar interesante la investigación y utilización de este proceso alternativo al catalítico, que realiza la transesterificación con metanol supercrítico, en ausencia de catalizador y con una mínima producción de efluentes (Kusdiana y Saka, 2001b; Warabi *et al.*, 2004; Dermirbas 2005). El estudio de la posibilidad de un proceso de transesterificación en condiciones supercríticas en continuo puede ser de importancia para asegurar otra alternativa para la elaboración de biodiesel.

La elaboración en un sistema en continuo generalmente provee una mayor performance en la reacción que los reactores en batch, con una calidad en el producto más reproducible y consistente (Goto *et al.*, 2004; van Kasteren y Nisworo, 2007). Además, esto permite la posibilidad de emplear etanol rectificado en su fabricación o materias primas más económicas, lo cual puede tener como efecto un precio del biodiesel más competitivo.

1.6.2.- Antecedentes específicos:

A continuación se realiza una breve reseña de los trabajos más importantes tomados como antecedentes del tema al momento de la realización de esta tesis.

Los primeros estudios fueron realizados por Kusdiana y Saka (2001 a, b, c) y Demirbas (2002) en reactores en batch. Obtuvieron conversiones completas a 350°C, 43 MPa, en metanol supercrítico, con una relación molar metanol/aceite de 42:1, en tiempos de reacción muy pequeños (del orden de 2 a 4 minutos) y con sencillos procedimientos de purificación para los productos debido a la no utilización de catalizadores.

Otros trabajos estudiaron el efecto del tipo de alcohol utilizado en un reactor en batch: metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-octanol en condiciones supercríticas (Warabi *et al.*, 2004; Madras *et al.*, 2004). En ellos se concluyó que los alcoholes de cadena más corta presentaban una mayor polaridad, lo que facilitó la reacción. En ambos trabajos, los mejores resultados se obtuvieron cuando se utilizó metanol: con este alcohol se obtuvo conversiones cercanas al 100% en 15 minutos de reacción mientras que con etanol y con 1-propanol ese tiempo fue de 45 minutos. En condiciones de reacción similares, con 1-butanol y 1-octanol se consiguió conversiones de aproximadamente 85% y 62% respectivamente (Warabi *et al.*, 2004).

El efecto de la cantidad de agua en la transesterificación de aceite de colza con metanol en condiciones supercríticas fue estudiado por Kusdiana y Saka (2004). Se

observó que la presencia de agua no sólo no interfería en el rendimiento de la sino que presentaba un efecto positivo en la conversión, ya que ésta fue completa para diferentes cantidades adicionadas de agua (10%, 18%, 25% y 36%). Además, se verificó la ausencia de formación de jabones, de consumo de catalizador o de reducción de la efectividad del mismo, como ocurriría en la catálisis química convencional. Por tanto, se puede suponer que el agua actuó como un “catalizador” ácido mucho más fuerte que al utilizar únicamente metanol en el medio de reacción. Además, con la adición de agua en el sistema, la separación de los ésteres metílicos de la glicerina formados en la reacción fue mucho más sencilla, ya que el glicerol se separa en la fase acuosa inferior quedando los ésteres metílicos en la superior. Por lo tanto, a diferencia de lo que ocurre a presión atmosférica, donde el rol del catalizador es fundamental para que el proceso ocurra a velocidad apreciable, cuando se trabaja con el alcohol al estado supercrítico la cinética se acelera en varios órdenes de magnitud, pudiendo prescindirse del uso de ellos (Kusdiana y Saka, 2004).

Se ha señalado la existencia de dos tipos de mecanismos paralelos para la reacción de formación de alquil-ésteres a partir de un aceite o una grasa (Figura 1.9): la transesterificación de triacilgliceroles (TAG) y la esterificación de los ácidos grasos libres (FFA), tanto cuando el proceso ocurre a presión atmosférica como al estado supercrítico. El efecto favorable de la presencia de agua en el medio de reacción en condiciones supercríticas se relaciona con que promueve la hidrólisis de los triglicéridos y, por lo tanto, favorece el proceso a través de la esterificación de los ácidos grasos liberados, la que ocurre a mayor velocidad que la transesterificación directa de los triglicéridos (Kusdiana y Saka, 2004). En la transesterificación supercrítica de triglicéridos, cuando se utilizó metanol se obtuvo conversiones cercanas al 100% en 15 minutos de reacción mientras que con etanol el tiempo requerido fue de 45 minutos para obtener conversiones completas. Estos tiempos descienden a 8 y 14 minutos, respectivamente, cuando se trata de la esterificación de los ácidos grasos con el alcohol correspondiente con lo que se demostró que la alquil esterificación tiene una mayor velocidad de reacción comparada con la transesterificación. Por tanto, este resultado demuestra que la utilización de esta metodología permite la conversión completa de los ácidos grasos libres presentes en los aceites vegetales. En algunos trabajos publicados se determinó que los ácidos grasos saturados (palmítico y esteárico) pueden tener mayores velocidades de reacción que los insaturados (oleico, linoleico y linolénico) (Madras *et al.*, 2004).

Además, la contribución del agua a acelerar el proceso se ha vinculado también con su capacidad de disolver solutos polares y no polares dado que su constante dieléctrica puede ser ajustada desde valores de 80 a temperatura ambiente hasta valores próximos a 5 en su punto crítico (374°C, 22 MPa) (Holliday *et al.*, 1997). Por lo tanto, el agua puede compatibilizar solutos polares y no polares y puede solubilizar la mayoría de los compuestos orgánicos no polares (incluyendo hidrocarburos) a temperaturas de 250°C. Asimismo, a temperaturas entre 280 y 350°C, el agua tiene una gran cantidad de productos iónicos originados por su propia disociación. Cuando se la mezcla con metanol (polar), el sistema resultante tiene propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas, y ésta es, probablemente, una de las razones por las cuales se obtiene altas conversiones (incluso en presencia de un elevado contenido de agua) cuando el proceso se conduce en metanol supercrítico (MeOH-SC) y en ausencia de catalizador (Kusdiana y Saka, 2004; Oliveira *et al.*, 2000).

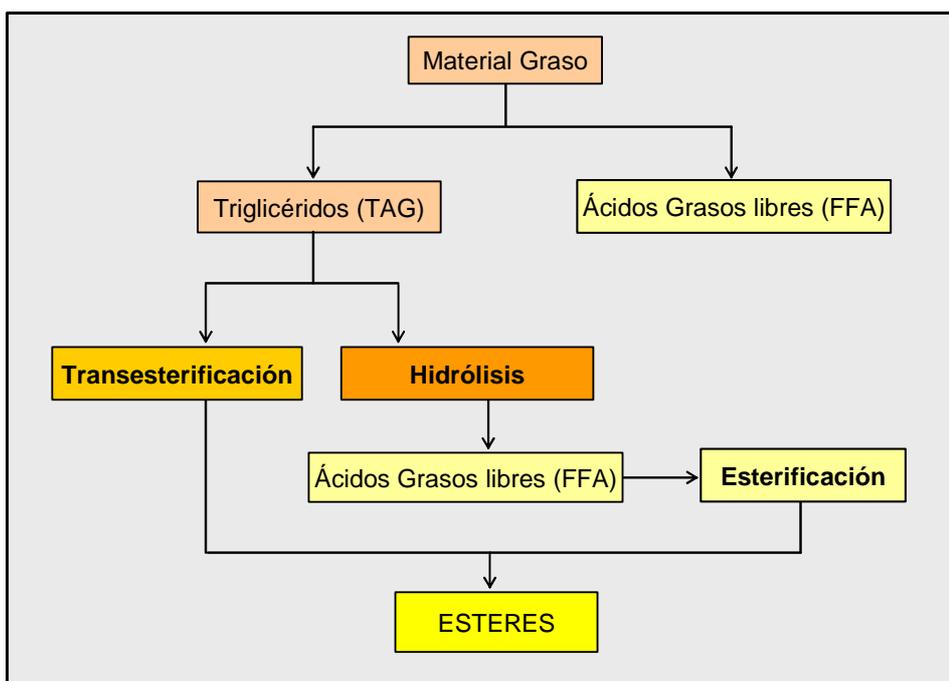


Figura 1.9: Esquema de mecanismos paralelos para la reacción de formación de ésteres.

La fabricación de biodiesel en forma continua en metanol supercrítico (sin catalizador) fue estudiada por Bunyakiat *et al.* (2006). Utilizando un reactor tubular a 350°C, 19MPa y una relación molar metanol/aceite de 42:1 obtuvieron conversiones próximas al 95% en unos 400 segundos de reacción.

He *et al.* (2007) presentaron un estudio de la reacción de transesterificación no catalítica en forma continua utilizando aceite de soja y metanol, en condiciones supercríticas (310°C y 35 Mpa). Con una relación molar 40:1 y con un tiempo de residencia de 25 minutos, obtuvieron un 77% de conversión. En los trabajos realizados por Kusdiana y Saka (2004) y por Minami y Saka (2006) consiguieron conversiones completas de triglicéridos en ésteres, empleando aceite de colza en dos etapas continuas consecutivas. En una primera etapa ocurre la hidrólisis de los triglicéridos a ácidos grasos, en presencia de agua, a temperaturas entre 320 y 270°C, presurizada a 20 MPa. La formación de los ácidos grasos es muy lenta al comienzo del proceso, especialmente a bajas temperaturas, pero aumenta gradualmente con el tiempo hasta alcanzar valores constantes, con lo cual se sugiere que los ácidos grasos formados por la hidrólisis actúan como catalizadores ácidos para la hidrólisis de los triglicéridos. A continuación, se realizó la esterificación de los ácidos grasos en metanol supercrítico a 270°C y 20 MPa. Se concluyó que la velocidad de formación de los ésteres metílicos está relacionada con la concentración en ácidos grasos del sistema, debido a un mecanismo auto-catalítico dado por la disociación de los ácidos grasos formados. En este proceso en dos etapas se logró trabajar con menores cantidades de metanol y con condiciones de reacción más moderadas.

Respecto a la utilización de etanol para la elaboración de biodiesel en condiciones supercríticas se ha informado la producción de ésteres etílicos de ácidos grasos de aceite de soja en etanol anhidro sub- y supercrítico (Silva *et al.*, 2007). Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tubular continuo en el rango de temperatura de 200°C a 375°C, desde 7 MPa a 20 MPa, con una relación molar etanol/aceite en el rango de 10:1 a 100:1. Los resultados mostraron que la temperatura y la presión por debajo del punto crítico del solvente llevan a conversiones muy bajas, mientras que se obtuvo rendimientos cercanos al 80% cuando se empleó una temperatura alrededor de 350°C y una presión de 20 MPa, usando una relación molar etanol/aceite de 40:1 y un tiempo de reacción de aproximadamente 15 minutos. Se empleó un modelo de cinética de pseudo-primer orden en la representación de los datos experimentales de la alcoholólisis con una concordancia satisfactoria entre los valores de conversión calculados y experimentales.

Como se mencionó anteriormente, para obtener altas eficiencias en la producción de biodiesel, las condiciones de la transesterificación de aceites vegetales con metanol supercrítico son especialmente drásticas ya que se requiere una temperatura de reacción de entre 300 y 400°C, y una presión superior a 20 MPa. Para moderar las

condiciones de temperatura y presión, muchos investigadores han adoptado diversos métodos, tales como la realización de la reacción en etapas con más de un reactor, la utilización de co-solventes o el uso de la irradiación de microondas.

Por ejemplo, con el fin de disminuir la temperatura y presión a las que se lleva a cabo el proceso y aumentar la solubilidad entre el aceite y el alcohol, algunos autores utilizaron un co-solvente (Cao *et al.*, 2005 y Han *et al.*, 2005). Esto permitió que la reacción transcurriera en condiciones menos agresivas en cuanto a estos parámetros se refiere. Se utilizó como co-solventes dióxido de carbono y propano en reactores en batch, donde tanto ellos como el alcohol estaban en condiciones supercríticas con lo cual se tuvo una situación diferente a las anteriores, donde el fluido supercrítico era únicamente el propio alcohol usado como reactivo. Se obtuvo conversiones completas a ésteres metílicos en 10 minutos de reacción, a 280°C, 14.3 MPa y una relación molar 24:1 de alcohol/aceite. Los mayores resultados se obtuvieron para agregados molares de 0.05 propano/alcohol y 0.1 dióxido de carbono/alcohol.

Wang *et al.*, 2008 exploraron otra alternativa consistente en la adición de una pequeña cantidad de ácidos orgánicos o inorgánicos al sistema de reacción. En este trabajo se realizó experimentos en un reactor tubular de flujo continuo, a temperaturas entre 270 a 350°C y presiones hasta 15 MPa; la relación molar de metanol/aceite fue de 20:1 a 60:1, y el aceite de soja fue acidificado a valores de 5 a 30 mg de KOH/g muestra. La presencia de un ácido débil (ácido oleico) produjo un efecto favorable sobre la eficiencia. También se demostró que el agregado de un ácido inorgánico (ácido fosfórico) fue más efectivo que la adición de ácidos orgánicos. El contenido de éster alcanzó el 91.4% cuando la temperatura, la presión, la relación molar metanol/aceite y la acidez en el aceite de soja fueron: 350°C, 15 MPa, 40:1, y 15.0 mg de KOH/g, respectivamente (Wang *et al.*, 2008). La temperatura fue el factor más importante, tanto con o sin el agregado de ácidos en las materiales de partida.

Recientemente se ha informado que uno de los mayores inconvenientes de estos procesos es la ocurrencia de isomerización de la forma *cis* a la forma *trans* e incluso la descomposición de los ácidos grasos poliinsaturados cuando la reacción transcurre por encima de 300°C, lo cual no sólo disminuye el rendimiento de la reacción sino que también afecta las propiedades del biodiesel obtenido (Imahara *et al.*, 2008). Para evitar estos fenómenos se indicó que las mejores condiciones de reacción fueron 270°C y 17 MPa, ya que incluso luego de prolongados períodos de reacción (40 minutos), no se observó descomposición y/o isomerización.

De acuerdo con lo anterior se indicó que a temperaturas superiores a 300°C el porcentaje de conversión desciende como consecuencia de los fenómenos de

descomposición, no pudiéndose superar conversiones en torno al 80% (Kusdiana y Saka, 2004, Minami y Saka, 2006, He et al. 2007a).

He *et al.* (2007a) trabajaron en la transesterificación de aceite de soja en metanol supercrítico, concluyendo que el motivo de esa disminución en el rendimiento de la reacción se debió, principalmente, a la disminución del contenido de los ácidos grasos insaturados de los ésteres (principalmente 18:2 y 18:3), que son los que preferentemente sufrieron descomposición térmica y/o oxidativa.

La dependencia de las propiedades del biodiesel en función de la estructura de los ácidos grasos constituyentes de los ésteres formados a partir de los aceites o grasas empleadas como materias primas en la reacción de transesterificación fue presentada también por Knothe (2005). Se observó que una de las variables que propicia la oxidación es la exposición a elevadas temperaturas por un período de tiempo determinado. Este fenómeno ocurre con diferente velocidad según el número y la posición de los dobles enlaces presentes. Por ejemplo los ácidos grasos poliinsaturados 18:2 y 18:3 son los más susceptibles a la degradación térmica.

Si bien la degradación térmica ocurre en los ácidos grasos bajo todas sus formas (ésteres alquílicos, ácidos grasos libres, triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos), se ha verificado que los triglicéridos presentan una mayor resistencia (Knothe, 2007), fenómeno que se ha observado para el biodiesel obtenido a partir de grasas y aceites de diferente origen. Esto puede resultar llamativo ya que el principal factor determinante de la estabilidad oxidativa de un material lipídico es su grado de insaturación, el que está determinado por su composición en ácidos grasos, por lo que deben existir otros factores que afecten en forma significativa dicho parámetro. En particular fenómenos estéricos que “protejan” a los dobles enlaces como puede suceder en una molécula de triglicérido frente a una de ácido graso libre. Si bien cualquier biodiesel tiene una composición en ácidos grasos prácticamente igual a la del material graso de partida, hay aspectos que lo diferencian de su materia prima. En primer lugar, la materia prima está constituida por triglicéridos y el biodiesel por ésteres alquílicos de ácidos grasos menos protegidos desde el punto de vista estérico. En segundo lugar, el biodiesel está constituido por ácidos grasos que fueron sometidos a un proceso de interesterificación, el cual, en función de las condiciones en las que éste se realizó (temperatura, presión, concentración y tipo de catalizador, etc.), pudo introducir algún grado de deterioro sobre los mismos. En tercer lugar, cualquier biodiesel presenta una viscosidad muy inferior a la de la grasa o aceite del cual fue obtenido. Los mecanismos de transporte de los gases en un medio líquido y,

particularmente, la velocidad de suministro de oxígeno al biodiesel, están íntimamente relacionada con la viscosidad (Himmelblau, 1964; Knothe y Dunn, 2003).

Los aspectos distintivos de la cinética a altas presiones, y particularmente en alcoholes supercríticos, resultan de particular interés, ya que permitirían la eficiente conversión de triglicéridos y ácidos grasos libres a biodiesel en una única etapa y sin la adición de catalizador, así como la obtención de elevadas conversiones aún en presencia de niveles significativos de agua. Esto último vuelve particularmente atractivo el estudio de la eficiencia de este tipo de proceso al utilizar etanol rectificado en condiciones supercríticas, aspecto sobre el cual no se encontró antecedentes al momento de inicio de esta tesis.

1.7. Objetivos de la tesis

1.7.1.- *Objetivo general:*

Estudio de la transesterificación en alcoholes supercríticos de aceites y grasas de origen nacional como método alternativo para la obtención de biodiesel, dirigido a la búsqueda de un método eficiente para reemplazar el metanol, utilizado tradicionalmente, por etanol rectificado.

1.7.2.- *Objetivo específicos:*

- 1- Determinación de la eficiencia de los métodos por catálisis química convencional con las materias primas de interés (alcoholes y aceites).
- 2- Construcción del equipamiento necesario para la realización de reacciones en condiciones supercríticas en el Laboratorio de Grasas y Aceites (Facultad de Química).
- 3- Ensayo del proceso en metanol supercrítico, como primer enfoque comparativo con la mayoría de los resultados publicados hasta ese momento. Estudio de las características del proceso realizado a altas presiones.
- 4- Estudio de la transesterificación en etanol supercrítico y comparación con el proceso en metanol supercrítico.
- 5- Determinación del efecto de las condiciones de reacción sobre la calidad del producto obtenido (temperatura, presión, tiempo de reacción) de forma de evaluar la eficiencia del proceso.
- 6- Estudio del efecto del contenido de agua en el medio de reacción.
- 7- Estudio de la eficiencia del proceso en etanol supercrítico con la utilización de diferentes materiales grasos.
- 8- Determinación "primaria" de los parámetros cinéticos del proceso. Selección de las condiciones que hayan demostrado ser de alta eficiencia para el estudio de los parámetros fundamentales de la cinética de la reacción.

1.8. BIBLIOGRAFÍA

Ali, Y. and Hanna, M. A., Physical properties of tallow ester and Diesel fuel blends. *Bioresource Technology* 47, 131-134 (1994).

Ali, Y.; Hanna, M. A. and Cuppett, S. L., Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 72, 1557-1564 (1995).

Ambrosone, L.; Angelico, R.; Cinelli, G.; Di Lorenzo, V. and Ceglie, A., The role of water in the oxidation process of extra virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 577-582 (2002).

Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceño, Y., Castaño, V., Perez, C. and Ramirez, A. I., Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology* 83, 111–114 (2002).

Brunner, G., Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering* 67, 21-33 (2005).

Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., and Ngamprasertsith, S., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels* 20, 812-817 (2006).

Cao, W., Han, H., and Zhang, J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84, 347–351 (2005).

Carraretto, C., Macor, A., Mirandola A., Stoppato, A., and Tonon, S., Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. *Energy* 29, 2195–2211 (2004).

Darnoko D, and Cheryan M., Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77, 1263-1267 (2000).

Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy: Conversion & Management* 43, 2349-2356 (2002).

Demirbas, A., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science* 31, 466–487 (2005).

Demirbas, A., Production of biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy* 33, 113–118 (2009).

Dunn, R. O., Thermal analysis of alternative diesel fuels from vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(1), 109-115 (1999).

Dunn, R. O., Low-temperature flow properties of vegetable oil/cosolvent Blend Diesel Fuels, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79(7), 709-715 (2002).

Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Rodriguez, J. J., and Tejedor, A., Biodiesel fuels from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy & Fuels* 16, 443-450 (2002).

Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., and Rodriguez-Reinares, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* 88, 513–522 (2007).

Enweremadu C.C., and Mbarawaa M.M., Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. doi:10.1016/j.rser.2009.06.007.

Fang T., Wahyudiono, Al-Duri B., Shimoyama Y., Iwai Y., Sasaki M., and Goto M., Supercritical methanol process of modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 5325-5332 (2007).

Freedman, B., Butterfield, R. O., and Pryde, E. H., Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63, 1375-1380 (1986).

Fukuda, H., kondo, A., and Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92 (5), 405-416 (2001).

Gil, M., Jachmanián, I, and Grompone, M.A., Propiedades fisicoquímicas de los ésteres obtenidos a partir de sebo vacuno con diferentes alcoholes para su posible utilización como biodiesel. *Ingeniería Química* 24, 23-32 (2003).

Goodrum, J. W., Geller, D. P. and Adams, T. T., Rheological characterization of yellow grease and poultry fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79 (10), 961-964 (2002).

Goto F, Sasaki T, and Takagi K., Method and apparatus for preparing fatty acid esters. *United States Patent* 6,812,359 (2004).

Han, H., Cao, W., and Zhang, J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84, 347-351 (2005).

He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447 (2007).

Heidelbaugh, N. D., and Karel, M., Effect of water-binding agents on the catalyzed oxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 47, 539-544 (1970).

Himmelblau, D.M., Diffusion of dissolved gases in liquids. Department of Chemical Engineering, The University of Texas, Austin, Texas 78712 Received April SO, 1964.

Holliday, R.L., King, J.W., List, G.R., Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 932-935 (1997).

Hribernik, A., and Kegl. B., Influence of biodiesel fuel on the combustion and emission formation in a direct injection (DI) diesel engine. *Energy & Fuels* 21, 1760-1767 (2007).

Imahara H, Minami E, Hari S, and Saka S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87, 1-6 (2008).

Iso, M., Chen, B., Eguchi, M., Kudo, T., and Shrestha S., Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16, 53-58 (2001).

Jachmanián, I. and Mukherjee, K.D., Esterification and interesterification reactions catalyzed by acetone powder from germinating rapeseed, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73, 1527-1532 (1996).

Knothe, G.; Dunn, R. O. and Bagby, M. O., Technical aspects of biodiesel standards, *INFORM* 7(8), 827-829 (1996).

Knothe, G.; and Dunn, R.O., Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 1021-1026 (2003).

Knothe, G., Gerpen, J.V., and Krahl, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, Illinois, USA; (2005).

Knothe, G., Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 88, 669-677 (2007).

Krahl, J.; Bünger, J.; Schröder, O.; Munack, A. and Knothe, G., Exhaust emissions and health effects of particulate matter from agricultural tractors operating on rapeseed oil methyl ester, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79(7), 717-724 (2002).

Krawczyk, T., Biodiesel: alternative fuel makes inroads but hurdles remain, *INFORM* 7(8), 800-815 (1996).

Kusdiana, D., and Saka, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225-231 (2001a).

Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698 (2001b).

Kusdiana, D., and Saka, S., Methyl Esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of chemical Engineering of Japan* 34, 383-387 (2001c).

Kusdiana D., and Saka, S., Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 115, 781-792 (2004).

Kusdiana, D., and Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289-295, (2004).

Lemon, E.W. Huber, M.L. McLinden, M.O., Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), NIST Standard Reference Database 23, Version 8.0.

Liu, L. and Lampert, D., Monitoring chemical interesterification. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 783-787 (1999).

Lotero, E., Yijun Liu, Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., and Goodwin, Jr. J.G., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5353-5363 (2005).

Ma, F.; Clements, L. D. and Hanna, M. A., The effects of catalyst, free fatty acids, and water on Transesterification of Beef Tallow, *Trans. ASAE* 41(5), 1261-1264 (1998).

Ma, F., and Hanna, M.A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15 (1999).

Macedo, G. A., and Macedo, J. A., Biodiesel: produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. *Biocombustíveis: Ciência & Desenvolvimento* 32, 38-46 (2004).

Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029–2033 (2004).

Marchetti, J.M., Miguel, V.U., and Errazu, A.F., Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 1300–1311 (2007).

Meher, L.C., Vidya Sagar, D., and Naik, S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 248–268 (2006).

Minami E, and Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85, 24, 79-83 (2006).

Mittelbach, M. and Tritthart, P., Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 65(7), 1185-1187 (1988).

Mittelbach, M., Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 67, 168-170 (1990).

Mittelbach, M; and Remschmidt, C., Biodiesel, The Comprehensive Handbook, Ed. Boersdruck Ges.m.b.H, Austria, (2004).

Murayama, T., Evaluating vegetable oils as a diesel fuel, *INFORM* 5(10), 1138-1145 (1994).

Nelson, L.A.; Foglia, T.A. and Marmer, W.N., Lipase-catalyzed production of biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73 (8), 1191-1195 (1996).

Noureddini, H., and Zhu, D., Kinetics of transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 1457-1463 (1997).

Noureddini, H., Gao, X., and Philkana, R.S., Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology* 96, 769-777 (2005).

Oliveira, J.V., and Oliveira, D., Kinetics of the enzymatic alcoholysis of palm kernel oil in supercritical CO₂. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 4450-4454 (2000).

Pinto, A. C., Guarieiro, L. L. N., Rezende, M. J. C., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., Pereira, P.A. P., and Andrade, J. B., Biodiesel: An Overview. *Journal of Brazilian Chemical Society* 16, 1313-1330 (2005).

Purcell, D. L., McClure, B. T.; McDonald, J. and Basu, H. N., Transient testing of soy methyl ester fuels in an indirect injection, compression ignition engine, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 73(3), 381-388 (1996).

Sasaki, T., Omoyubi, S., and Fumio, O., Method for preparing fatty acid esters and fuel comprising fatty acid esters. *United States Patent*: 6,187,939 (2001).

Savage, P., Gopalan, S., Mizan, T., Martino, C., and Brock, E. Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. *Reactions, Kinetics and Catalysis* 41, 1723-1756 (1995).

Shimada, Y.; Watanabe, Y.; Samukawa, T.; Sugihara, A.; Noda, H.; Fukuda, H., and Tominaga, Y., Conversión of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(7), 789-793 (1999).

Shimada, Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y., Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 17, 133-142 (2002).

Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., and Oliveira J.V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(16), 5304-5309 (2007).

van Kasteren J.M.N., and Nisworo A.P., A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resour Conservation and Recycling* 50 (4), 442-58 (2007).

Wang, C., Zhou, J., Chen, W., Wang, W., Wu, Y., Zhang, J., Chi, R., and Ying, W. Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol. *Energy & Fuels* 22, 3479–3483 (2008).

Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Noda, H., Fukuda, H. and Tominaga, Y, J., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using immobilized *Candida antarctica* lipase, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (4), 355-360 (2000).

Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., and Tominaga y. Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 703-707 (2001).

Warabi Y., Kusdiana D., and Saka S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287, (2004).

Yesiloglu, Y., Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81 (2), (2004).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- 2.1.- Materiales empleados.
- 2.2.- Métodos analíticos normalizados
- 2.3.- Otros métodos analíticos
 - 2.3.1.- Contenido de éster y composición en ácidos grasos.
 - 2.3.2.- Grado de descomposición.
 - 2.3.3.- Análisis por GC de ésteres alquílicos.
 - 2.3.4.- Análisis por GC de mono-, di- y triglicéridos.
 - 2.3.5.- Análisis por GC-MS.
- 2.4.- Reacciones de transesterificación.
 - 2.4.1.- Transesterificación mediante catálisis química.
 - 2.4.2.- Descripción del equipamiento utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos.
 - 2.4.3.- Procedimiento para la transesterificación en alcoholes supercríticos.
 - 2.4.4.- Acondicionamiento de los productos para su posterior análisis.
- 2.5.- Construcción del reactor continuo para transesterificación supercrítica en el Laboratorios de Grasas y Aceites.
- 2.6.- Bibliografía.

2. Procedimiento Experimental

2.1. Materiales Empleados

Se utilizó los siguientes aceites refinados: aceite de soja (COAMO, Brasil), aceite de girasol y de girasol de alto oleico (COUSA S.A., Montevideo, Uruguay), los que fueron adquiridos en comercios de venta al público.

También se utilizó aceite de ricino (Delaware S.A., Brasil) y aceite de soja degomado (Olfar Industria e Comercio de Oleos Vegetais Ltda, Erechim, Brasil).

Para las reacciones de transesterificación se utilizó etanol absoluto y metanol, ambos con 99.9% de pureza (provistos por Merck). El resto de los solventes y estándares fueron adquiridos a Sigma-Aldrich.

2.2. Métodos analíticos normalizados

Para la realización de los análisis para la caracterización de las diferentes muestras de aceites se recurrió a las siguientes normas oficiales: Determinación de la acidez libre (Norma IUPAC 2.201.), Determinación del índice de peróxidos (Norma IUPAC2.501), Medida del índice de estabilidad oxidativa (OSI) de aceites y grasas (Norma AOCS Official Method Cd-12b-92), Medida del tiempo de inducción de la oxidación (OIT) de aceites y grasas por calorimetría diferencial de barrido (Norma ASTM E 1858-08), Determinación de los polímeros de triglicéridos por cromatografía líquida de exclusión molecular de alta resolución (Norma AOCS Cd 22-91). Para esta última se utilizó un HPLC Shimadzu 20A, con detector ELSD equipado con una columna PLgel (30 cm x 0.75 cm, 5µm, 100Å de poro), rellena de copolímero de estireno y divinilbenceno (Agilent Technologies).

Los métodos correspondientes se incluyen en el Anexo 11.2.1.-Técnicas Analíticas.

2.3. Otros métodos analíticos

2.3.1.- Contenido de éster y composición en ácidos grasos:

Se colocó aproximadamente 100 mg de la muestra acondicionada (ver 2.4.4.) en un matraz aforado de 25 mL y se enrasó con hexano. En un vial se combinó 250 µL de esta solución con 100 µL de solución de un estándar interno (éster metílico del ácido graso 17:0 en hexano, 4.0 mg/mL). Esta mezcla se analizó por cromatografía de gases

como se describe en 2.3.3. Se determinó el contenido de éster mediante el método habitual del estándar interno, a partir de las masas de biodiesel y de estándar y de las áreas correspondientes a cada pico obtenidas en el análisis por GC.

2.3.2.- Grado de descomposición:

En este trabajo se utiliza el término “descomposición” de los ácidos grasos referido a la disminución de su porcentaje (determinado por GC) debido a la formación de otros compuestos (lo cual no implica, necesariamente, que se hayan “descompuesto” sino que han sufrido algún tipo de alteración). Dado que no existen antecedentes acerca de la determinación de este tipo de parámetro, el método descrito a continuación se puede considerar una contribución novedosa de esta Tesis al área de la síntesis de biodiesel en alcoholes supercríticos.

La muestra acondicionada como se describe en 2.4.4. fue tratada con BF_3/MeOH (según método AOCS Ce 2-66), de manera de convertir la totalidad de los ácidos grasos, independientemente de la forma en la que se encuentran, en los ésteres metílicos correspondientes. Posteriormente, la muestra se analizó por GC, como se describe en 2.3.3, pero sin la adición de estándar interno. Para el cálculo del porcentaje de descomposición se supuso que el ácido graso 16:0, por ser saturado, no sufrió ningún deterioro significativo durante el proceso, por lo que su porcentaje en la muestra, determinado por GC, se tomó como referencia (a modo de un estándar interno “nativo”).

$$\text{Descomposición (\%)} = 100 \times \left[1 - \left(\frac{\sum P_i}{P_{16:0}} \right)_S \times \left(\frac{P_{16:0}}{\sum P_i} \right)_O \right] \quad [\text{Ec. 2.1}]$$

Donde $\sum P_i$ es la suma de los porcentajes de todos los ésteres metílicos. $P_{16:0}$ es el porcentaje correspondiente al éster metílico del 16:0. Los subíndices “S” y “O” indican que la expresión entre paréntesis se refiere a la composición de la muestra (“sample”) o la composición del aceite original (“oil”), respectivamente.

2.3.3.- Análisis por GC de los ésteres alquílicos:

El análisis por GC de los ésteres metílicos y etílicos se realizó en un equipo Shimadzu GC-14B, equipado con FID y columna capilar SGE BPX70. Se utilizó el siguiente programa de temperatura: inicio a 160°C, calentamiento a 4°C/min hasta 230°C, mantenimiento a 230°C durante 10 minutos.

2.3.4.- Análisis por GC de mono-, di- y triglicéridos:

Se procedió de acuerdo con la norma europea para biodiesel UNE-EN 14105. Las muestras, previamente acondicionadas como se describe en 2.4.4, fueron tratadas con MSTFA/piridina con el fin de convertir los glicéridos parciales y el glicerol en sus derivados trimetilsililados. El análisis por GC fue realizado en el instrumento mencionado en 2.3.3, equipado con una columna Optima-1TG (Machery-Naguel, 10 m x 0.32 mm x 0.1µm). El gas portador fue nitrógeno, a 70 kPa en la cabeza de columna, y la temperatura del horno fue programada de acuerdo a lo recomendado en la normativa mencionada.

2.3.5.- Análisis por GC-MS:

Las muestras del producto se analizaron en un cromatógrafo GC-17A (Gas Chromatograph - Shimadzu) acoplado a un GC-MS QP5050 (Gas Chromatograph mass spectrometer - Shimadzu) equipado con detector FID y una columna Carbowax (0.25 µm, 0.25 mm, 30 m) (Mega). Se utilizó el siguiente programa de temperatura: inicio a 40°C, calentamiento a 5 °C/min hasta 245°C, mantenimiento a 245°C durante 20 minutos.

2.4. Reacciones de transesterificación

2.4.1.- Transesterificación mediante catálisis química:

Se pesó 100 gramos de material graso en un Erlenmeyer de 250 mL y se adicionó la cantidad de alcohol necesaria para alcanzar una relación molar alcohol/aceite igual a 6:1 (21.9 o 31.5 g en el caso del metanol o del etanol, respectivamente). Ocasionalmente se utilizó diferentes excesos de alcohol. Se adicionó de 0.5 a 1.0 g de catalizador (hidróxido de potasio o sodio, según el caso). Se colocó una barra magnética y se mantuvo la mezcla bajo agitación durante 60 minutos en un baño de agua termostatzado a 60°C. Transcurrido el tiempo de reacción, se agregó 100 mL de agua destilada, se agitó y se centrifugó durante 10 minutos a 3000 rpm. La fase acuosa se descartó. El procedimiento de lavado se repitió 3 veces más. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y se destinó a los análisis correspondientes.

2.4.2.- Descripción del equipamiento utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos (Erechim, Brasil):

El sistema utilizado para llevar a cabo las reacciones de transesterificación en medio supercrítico constó de un reactor tubular continuo al cual se bombeó la mezcla homogénea de aceite y alcohol a la presión de trabajo, sin la adición de catalizador. El reactor se ubicó en un horno termostatzado a la temperatura de operación deseada.

En la Figura 2.1 se esquematiza el sistema utilizado para la reacción. Dicho equipamiento es propiedad del Laboratorio de Termodinámica Aplicada de la Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento de Ciências Agrárias, (URI-Campus de Erechim), Erechim, Brasil. El mismo consta de un recipiente (S) provisto de agitador (A) para la mezcla de reactivos, una bomba para altas presiones tipo HPLC isocrática (B, Acuflow Series III Pump), un reactor tubular (R), de 42 mL de volumen total, constituido por dos espiras de acero inoxidable (316L $\frac{1}{4}$ " x $\frac{1}{8}$ " HIP) ubicado en un horno (H) (Marca JUNG) utilizado para mantener la temperatura, un baño de agua para la refrigeración del producto eluído del reactor (BA), una válvula (V) para la descompresión y regulación de la presión del sistema y un vial para la recolección de la muestra (C).

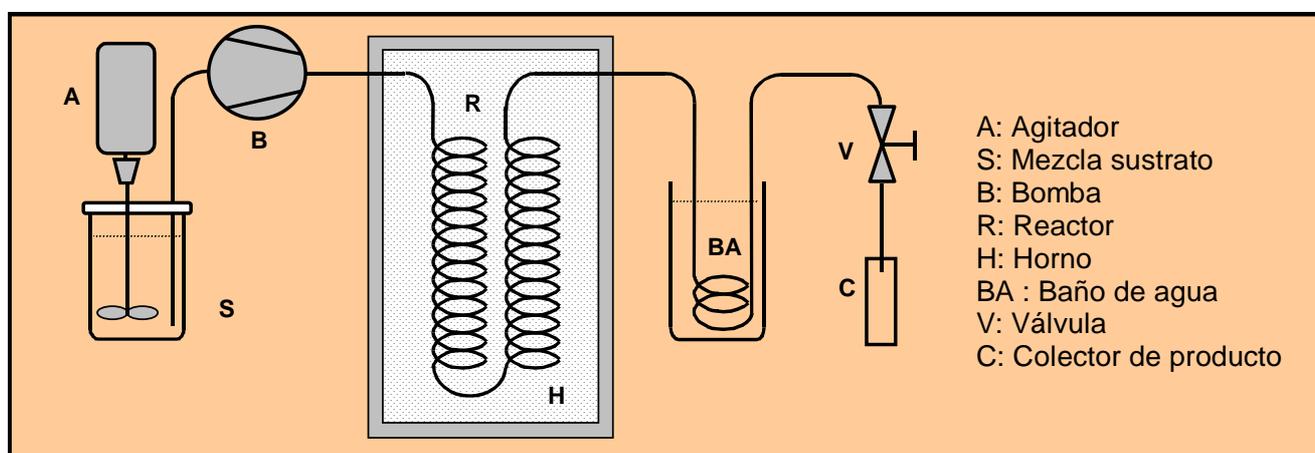


Figura 2.1: Esquema del sistema utilizado para la transesterificación en alcoholes supercríticos en flujo continuo.

En la Figuras 2.2 a 2.5 se muestran fotos del equipamiento utilizado para la reacción.

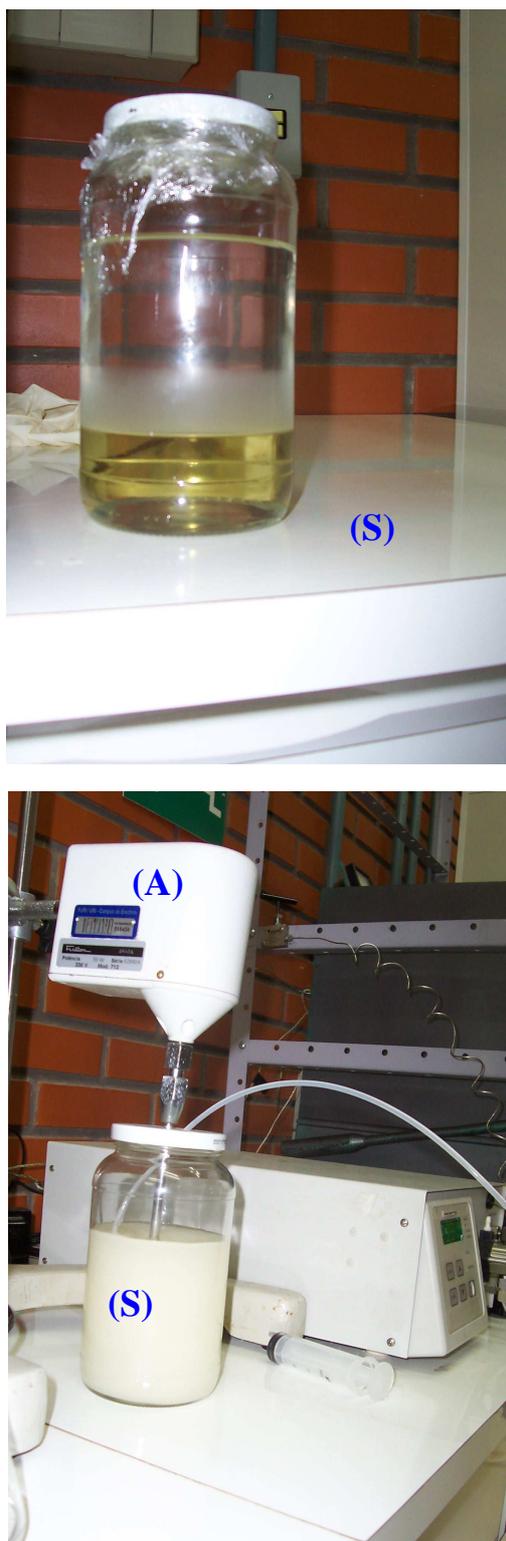


Figura 2.2: Recipiente (S) conteniendo la mezcla heterogénea de reacción (alcohol/aceite) sin agitar (a) y la misma mezcla con el agitador en operación (b).



Figura 2.3: Imagen del reactor tubular (R) mostrando sus dos espiras de acero inoxidable.



Figura 2.4: Bomba isocrática de alta presión (B).

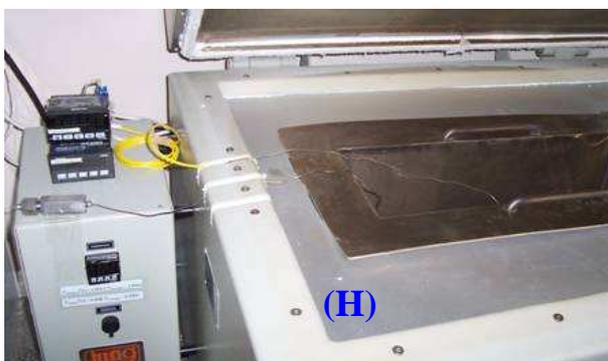


Figura 2.5: Horno (H) para termostatación del reactor.

2.4.3.- Procedimiento para la transesterificación en alcoholes supercríticos:

En el recipiente para la mezcla (S) se cargó el etanol; posteriormente se agregó el agua para obtener la proporción deseada (0, 5.0, o 10.0%) y, finalmente, se agregó el aceite en la cantidad necesaria para obtener una relación molar etanol/aceite igual a 40:1. Se inició el bombeo de la mezcla al flujo deseado (0.8, 1.0, 1.5, 2.0 o 2,5 mL/min); se fijó la temperatura del horno en 250, 275, 300 o 325 °C y se mantuvo la presión en 20 MPa mediante el ajuste manual de la válvula "V". Una vez que el sistema alcanzó el régimen establecido, se realizó las tomas de muestra por cuadruplicado, las que fueron acondicionadas previo a su análisis.

2.4.4.- Acondicionamiento de los productos para su posterior análisis:

Las muestras del producto se sometieron a corriente de nitrógeno hasta peso constante, de manera de eliminar los restos del alcohol. El residuo se disolvió en 1mL de hexano y esta solución se lavó dos veces con 2 mL de agua cada vez; se centrifugó (10 min, 3000 rpm), a los efectos de eliminar la glicerina generada en la reacción. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidro y se eliminó el solvente con corriente de nitrógeno.

2.5. Construcción del reactor continuo para transesterificación supercrítica en el Laboratorios de Grasas y Aceites (Facultad de Química, Uruguay)

Se construyó un sistema similar al descrito en el punto 2.4.2.1 a los efectos de contar con el equipamiento necesario para realizar las reacciones de transesterificación supercrítica en el Laboratorio de Grasas y Aceites. El mismo contó con un recipiente para reactivos provisto de agitador, una bomba de HPLC isocrática (Isocratic Dispensing Piston Pumps EW-74930-15 High Pressure Piston Pump, Stainless Steel construction, 0.01 to 10 mL/min, 6000 psi. Marca: Cole-Parmer / USA) para el suministro de reactivos presurizados, un reactor tubular de 39 mL de volumen total, constituido por dos espiras de acero inoxidable (316L ¼" x 1/8" HIP). Previo a su ingreso al reactor los reactivos son conducidos por una espira pre-calefactora consistente en 2 metros de tubo de acero inoxidable de 1/16" de diámetro, ubicada junto con el reactor dentro de un horno termostatzado para alta temperatura. Este horno consistió en un cilindro de cobre (40 cm de largo x 12 cm de diámetro x 4 mm de espesor) recubierto por un suncho calefactor de 2Kw (Ifme, Montevideo). La aislación térmica se realizó mediante ladrillos refractarios de baja densidad (Comaco,

Montevideo) tallados a medida para contener el cilindro de cobre y el suncho calefactor. Todo el conjunto se soportó en una estructura de hierro recubierta con paneles de aluminio.

Para el control de la temperatura del horno se instaló un controlador digital tipo PID (CTD24, Coruzet, Francia) y una termocupla tipo J. Se instaló un baño de agua para la refrigeración del fluido luego de la reacción, una válvula de cierre a la salida del reactor y otra micrométrica para la descompresión y regulación del flujo (ambas Sitec, Suiza).

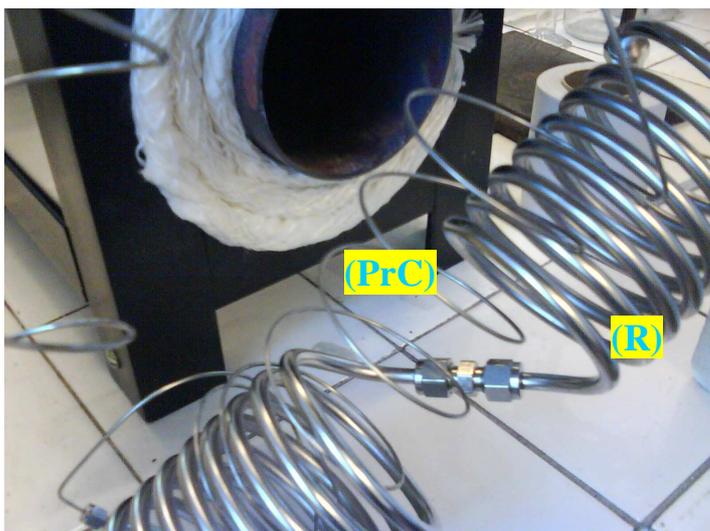


Figura 2.6: Reactor tubular de acero (R), espiras de precalentamiento de acero inoxidable (1/16") (PrC), se aprecia la boca del horno de alta temperatura.



Figura 2.7: Vista exterior del horno (H).

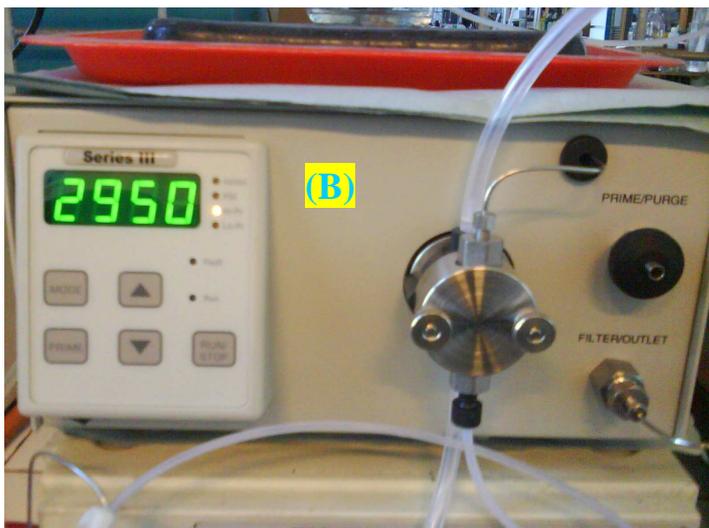


Figura 2.8: Bomba de alta presión para reactivos (B).

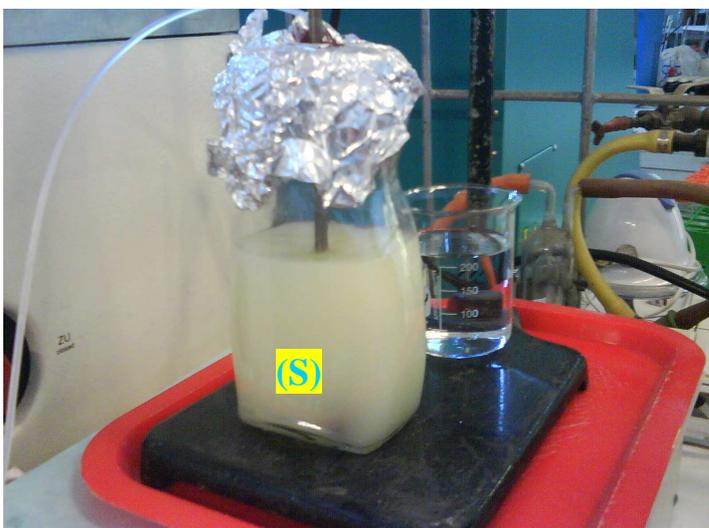


Figura 2.9: Recipiente (S) para carga mezcla de reactivos.



Figura 2.10: Válvulas de cierre y micrométrica (V).

2.6. Bibliografía

IUPAC, Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Standard Method 2.201- International Union of Pure and Applied Chemistry. 1st supplement to 7th edition, Pergamon Press, Oxford, (1992).

IUPAC, Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Standard Method 2.501- International Union of Pure and Applied Chemistry. 1st supplement to 7th edition, Pergamon Press, Oxford, (1992).

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Cd 12b-92), 4th edn., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign (1990)).

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Cd 22-91), 4th edn., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign (1990)).

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ce 2-66), 4th edn., edited by R.E. Walker, American Oil Chemists' Society, Champaign (1990)).

Norma ASTM E 1858-08, Standard Test Method for Determining Oxidation Induction Time of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry (2008).

Norma Europea UNE-EN 14105 Determinación de los contenidos de glicerol libre y total y de mono., di-, y triglicéridos. Método de referencia (2003).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 3

**Elaboración de Biodiesel por
Catálisis Química**

- 3.1.- Introducción.
 - 3.2.- Procedimiento experimental.
 - 3.2.1.- Materiales.
 - 3.2.2.- Catálisis Química.
 - 3.3.- Resultados y Discusión.
 - 3.4.- Conclusiones.
 - 3.5.- Bibliografía.
-

3.1. Introducción

Tal como se comentó en 1.5.3, la conversión de aceites en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos se realiza tradicionalmente mediante la catálisis química, pudiendo utilizarse catálisis básica con metóxido de sodio, hidróxido de sodio o potasio, o catálisis ácida, generalmente con ácido sulfúrico (Ma y Hanna, 1999; Fukuda *et al.*, 2001; Demirbas, 2007). La catálisis química es el único método que ha encontrado aplicación para realizar la reacción de transesterificación a escala industrial ya que, si bien presenta algunas desventajas, es el más económico. En el caso de la catálisis alcalina para la transesterificación de aceites con metanol, se puede obtener altas conversiones (aproximadamente 98%) en bajos tiempos de reacción (60 minutos), como se cita en varios trabajos publicados (Freedman *et al.*, 1986; Nouredini y Zhu, 1997; Darnoko y Cheryan, 2000; Meher *et al.*, 2006).

Sin embargo, existen algunos inconvenientes del método catalizado químicamente como por ejemplo: la necesidad de la eliminación de catalizador utilizado tanto del biodiesel como de la glicerina obtenidos, el alto consumo energético asociado a algunas de las etapas del proceso y la dificultad para alcanzar grados suficientemente altos de conversión si el aceite de partida contiene ácidos grasos libres o agua (Shimada *et al.*, 1999). El proceso catalizado químicamente requiere que el aceite de partida se encuentre eficientemente seco debido a que el rendimiento es sensible a la presencia de humedad así como a la existencia de ácidos grasos libres y peróxidos (Liu y Lampert, 1999). Además, presenta la dificultad para la recuperación de la glicerina con una calidad adecuada para su posterior utilización en otras industrias. La glicerina que se obtiene como subproducto de este proceso, presenta una elevada concentración de iones provenientes, en su mayoría, del catalizador químico utilizado, por lo que es de muy baja calidad y su purificación involucra un costo muy elevado y la producción de altos volúmenes de efluentes.

Si bien es conocido que se puede obtener una alta eficiencia en la transesterificación de grasas y aceites con alcoholes de bajo peso molecular mediante el uso tanto de catalizadores ácidos como básicos (Nye *et al.*, 1983; Knothe *et al.*, 1997; Schudardt *et al.*, 1998; Khan, 2002), industrialmente los catalizadores básicos son los más comunes, ya que son los que ofrecen mayores velocidades de reacción: sólo se requieren 60 minutos para la reacción completa cuando se utiliza catálisis básica, mientras que de 4 a 8 horas o más en el caso de la catálisis ácida) (Schudardt *et al.*, 1998; Zheng *et al.*, 2006).

Materias primas baratas que contienen altos niveles de ácidos grasos libres no se pueden usar directamente con los catalizadores básicos empleados en la actualidad.

En cambio, los catalizadores ácidos son menos sensibles a los ácidos grasos libres y, al mismo tiempo, se puede llevar a cabo la esterificación y transesterificación. Sin embargo, como ya se mencionó, se requiere un mayor tiempo de reacción (como consecuencia de su cinética más lenta), altos exceso de alcohol y altas temperaturas de reacción. No obstante, los procesos catalizados con ácidos podrían producir biodiesel a partir de materias primas de bajo precio, reduciendo los costos de producción (Loterio *et al.*, 2005). Por tanto, la catálisis ácida, pese a las desventajas mencionadas, tiene la ventaja de que permite la esterificación de los ácidos grasos, lo que no ocurre en la catálisis básica. Por este motivo, para la conversión a biodiesel de aceites con una alta concentración de ácidos grasos libres (en general se toma como referencia un valor ácido superior a 2 mg KOH/g), se recomienda la catálisis ácida como una etapa de pretratamiento. Ésta permite transformar los ácidos grasos libres de la materia prima en sus correspondientes ésteres y, posteriormente, la mezcla aceite más ésteres provenientes de dicha primera etapa se procesa mediante una catálisis básica convencional, en la que los glicéridos son transesterificados. Este método ha demostrado ser muy eficiente incluso con un alto porcentaje inicial de ácidos grasos libres (Canakci y Gerpen, 2001, 2003; Pereda Marín *et al.*, 2003), y se aplica industrialmente para la conversión de materias primas de baja calidad.

Las sales de metilato (como el metóxido de sodio) son más efectivas como catalizadores que los hidróxidos correspondientes pero son más caras. Por eso es que en general se utiliza hidróxido de sodio o de potasio como catalizadores básicos (Schudardt *et al.*, 1998; Meher *et al.*, 2006).

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la transesterificación de las materias primas de interés mediante catálisis química, a los efectos de determinar la eficiencia de este proceso convencional de elaboración de biodiesel y poder comparar con el método alternativo objeto de la presente tesis.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1.- Materiales:

Se utilizó aceite de girasol refinado (COUSA, Uruguay), con un contenido de ácidos grasos libres inferior al 0,06%.

Se trabajó con etanol absoluto (Merck, 99.9%) y metanol (Merck, 99.9%). Los solventes, reactivos y estándares para los análisis fueron provistos por Sigma-Aldrich.

3.2.2.- Catálisis química:

Se pesó 100 gramos de material graso en un Erlenmeyer de 250 mL y se adicionó la cantidad de alcohol necesaria para alcanzar una relación molar alcohol/aceite igual a 6:1 (21.9 o 31.5 g en el caso del metanol o del etanol, respectivamente). Ocasionalmente se ensayó excesos diferentes de alcohol. Como catalizador se adicionó de 0.5 a 1.0 g de hidróxido de potasio (o de sodio, según el caso). La mezcla se mantuvo agitada mediante un agitador magnético durante el tiempo de reacción (60 minutos) en un baño de agua termostatzado a 60°C. Transcurrido el tiempo de reacción se agregó 100 mL de agua destilada, se agitó y se centrifugó durante 10 minutos a 3000 rpm; la fase acuosa se descartó. Los productos se lavaron 3 veces con 100 mL de agua destilada. Los productos lavados se secaron con Na₂SO₄ anhidro y se destinaron a los análisis correspondientes (contenido de éster según Punto 2.3, Capítulo 2).

Todos los procedimientos se realizaron por duplicado.

3.3. Resultados y discusión

A los efectos de poder comparar la eficiencia de la transesterificación frente a los distintos alcoholes de interés se tomó como referencia los resultados obtenidos con metanol en relación molar alcohol/aceite igual a 6:1, utilizando KOH como catalizador de la reacción. El contenido de éster obtenido se indica en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Contenido de éster obtenido por metanólisis de aceite de girasol refinado, catalizada por KOH.

% KOH (respecto al aceite)	Contenido de éster (%)
0.5	89.0
1.0	98.5

Nota: Relación molar alcohol/aceite 6:1; 60 min de reacción; T = 60°C.

Estos resultados indican que la metanólisis puede realizarse con una alta eficiencia en un tiempo relativamente corto a temperaturas moderadas de reacción. Se observa el efecto favorable del incremento del porcentaje de catalizador de 0.5 a 1.0 % en el rendimiento del proceso. Estos resultados coinciden con los informados en varios de los trabajos mencionados anteriormente (Noureddini y Zhu, 1997; Darnoko y Cheryan, 2000; Meher *et al.*, 2006).

Se repitió los ensayos anteriores en idénticas condiciones (temperatura, porcentajes de catalizador, exceso molar de alcohol, tiempo de reacción) pero con etanol anhidro.

Los resultados (Tabla 3.2) indicaron que se alcanzó eficiencias menores que con metanol, con conversiones 7.1 y 8.3% inferiores para 0.5 y 1.0 % de catalizador, respectivamente.

Tabla 3.2: Contenido de éster obtenido por alcoholísis con etanol anhidro de aceite de girasol refinado, catalizada por KOH.

% KOH (respecto al aceite)	Contenido de éster (%)
0.5	81.9
1.0	90.2

Nota: Relación molar alcohol/aceite 6:1; 60 min de reacción; T = 60°C.

Si bien los contenidos de éster obtenidos fueron relativamente altos, se observa que, para igual porcentaje de catalizador, el obtenido en la reacción con etanol fue inferior al correspondiente a la reacción con metanol. Esto indica que la etanólisis transcurrió con una menor eficiencia que la metanólisis, lo que está de acuerdo con resultados publicados relativos a la reducción de la velocidad de reacción asociada al aumento del número de carbonos del alcohol (Warabi *et al.*, 2004).

Cuando se efectuó la reacción de transesterificación con etanol rectificado en las mismas condiciones de trabajo, se obtuvo valores de conversiones extremadamente bajos (Tabla 3.3). Si bien, también en este caso, se observó el efecto favorable de incrementar el porcentaje de catalizador de 0.5 a 1.0%, el máximo contenido de éster fue de 34.8%. Estos resultados confirman que la eficiencia de la catálisis química se reduce drásticamente en presencia de agua en el medio de reacción, ya sea que ésta la aporte el alcohol utilizado o el aceite destinado al proceso (Meher *et al.*, 2006). Por este motivo es común que algunos procesos comerciales de transesterificación incluyan una etapa previa de secado del aceite, antes de que éste sea conducido a la etapa de transesterificación. Los resultados obtenidos indican claramente que la catálisis química convencional no es una vía eficiente para la elaboración de biodiesel si se utiliza etanol rectificado como reactivo en la reacción de transesterificación.

Tabla 3.3: Contenido de éster obtenido por alcoholísis con etanol rectificado de aceite de girasol refinado, catalizada por KOH.

% KOH (respecto al aceite)	Contenido de éster (%)
0.5	26.7
1.0	34.8

Nota: Relación molar alcohol/aceite 6:1; 60 min de reacción; T = 60°C.

Dada la relevancia que implica el eventual reemplazo del metanol por etanol en la industria del biodiesel, aspecto recogido en los objetivos de esta tesis, resulta interesante un análisis más detallado de las variables determinantes de la eficiencia de la etanólisis conducida mediante catálisis química.

A continuación se muestra los resultados obtenidos para la determinación de la eficiencia de este proceso cuando se varía los siguientes parámetros: exceso de alcohol y tipo de catalizador básico utilizado. Para esto se trabajó con etanol anhidro, (considerando las bajas conversiones obtenidas con etanol rectificado), fijando la temperatura de reacción en 60°C y el tiempo de reacción en 60 min, valores que en ensayos previos demostraron ser los más convenientes.

La Figura 3.1 muestra el efecto sobre el contenido de éster del exceso de alcohol y el porcentaje de KOH utilizado como catalizador en la etanólisis de aceite refinado de girasol. Se observa que, en general, el contenido de éster aumentó tanto con el incremento del porcentaje de catalizador como con el exceso de alcohol. El máximo contenido de éster fue de 98.1%, correspondiente a un 2.5% de KOH y 300% de exceso de etanol.

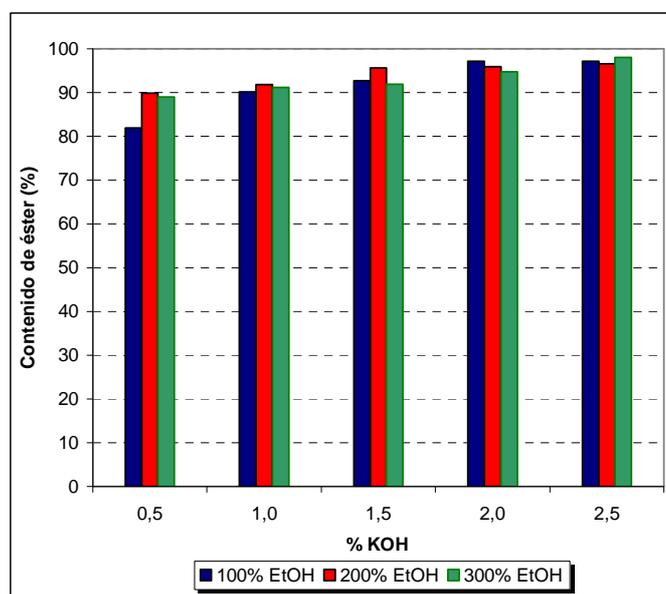


Figura 3.1: Efecto del porcentaje de catalizador (KOH) y del exceso de etanol (anhidro) en la eficiencia de la etanólisis de aceite de girasol refinado (Temperatura = 60°C, 1 hora de reacción).

Si bien, en general, ambos factores (exceso de alcohol y porcentaje de catalizador) contribuyeron a aumentar la conversión, el máximo no se obtuvo a los valores máximos de ambos parámetros. En la Figura 3.1 se puede observar que para el mayor

exceso de alcohol (300%), el contenido de éster se incrementó gradualmente a medida que aumentó el porcentaje de KOH desde 0.5 hasta 2.5 %. Sin embargo, cuando el porcentaje de catalizador fue del 2%, se observa que a medida que el exceso de alcohol se incrementó de 100 a 300%, el contenido de éster se redujo de 97.2 a 94.8%. Este efecto negativo del incremento en el exceso de alcohol, si bien en principio puede parecer inesperado ya que se trata del aumento del contenido de un reactivo, se puede explicar si se considera el carácter heterogéneo de la mezcla de reacción al inicio del proceso (el que incluso, a veces, transcurre y finaliza en fase heterogénea). Efectivamente, una mezcla binaria etanol/aceite de girasol presenta una zona de miscibilidad parcial en el rango de composiciones comprendido entre 25 y 93% de aceite (Jachmanián *et al.*, 2010). Considerando que las mezclas correspondientes a 100, 200 y 300% de exceso de etanol implican mezclas binarias de composición 24.0, 32.1 y 38.7% de aceite, respectivamente, las últimas dos proporciones corresponden a mezclas heterogéneas. En estos casos el catalizador se encontrará preferentemente disuelto en la fase alcohólica, por lo que, si bien el exceso de un reactivo como el alcohol suele favorecer la formación de los productos, también diluye al catalizador, ya que incrementa el volumen de la fase alcohólica. Estos efectos contrapuestos del aumento en la cantidad de alcohol pueden explicar que, para ciertas cantidades de catalizador (como 2% de KOH), incrementar el contenido de alcohol en la mezcla sea perjudicial a los efectos de maximizar la eficiencia del proceso. Para cantidades mayores de catalizador (2.5% de KOH) predomina el aumento de su concentración frente al efecto diluyente del aumento de la fase alcohólica. Además, a medida que transcurre la reacción y se produce la formación de ésteres y glicerol con la presencia de éste último, es difícil de que se obtenga una solución homogénea en esta mezcla.

La Figura 3.2 muestra los resultados obtenidos en idénticas condiciones pero utilizando NaOH como catalizador. Se observa la misma tendencia: aumenta la eficiencia tanto con el aumento del porcentaje de catalizador como con el del exceso de alcohol. Se obtuvo un valor máximo de 99.8% cuando se trabajó con un 1.5% de NaOH y 100% de exceso de etanol. También en este caso se aprecia el efecto negativo de incrementar la cantidad de alcohol cuando se trabaja con 1% de NaOH, atribuible al mismo fenómeno mencionado anteriormente.

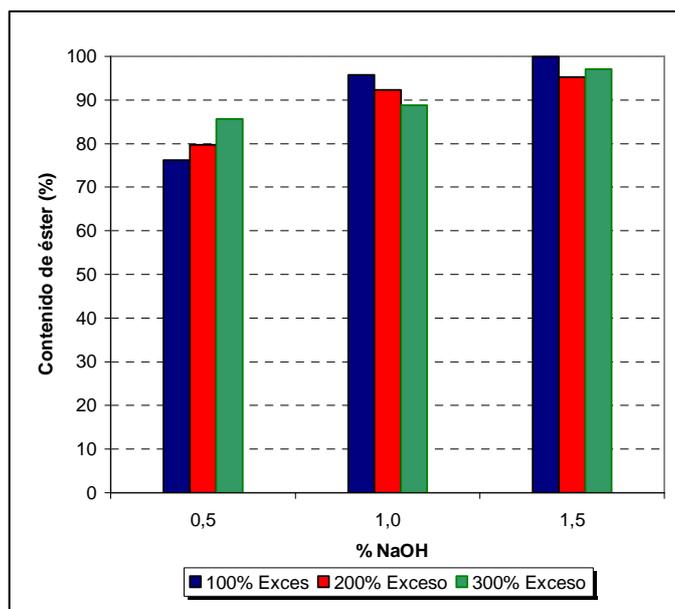


Figura 3.2: Efecto del porcentaje de catalizador (NaOH) y del exceso de etanol (anhidro) en la eficiencia de la etanolisis de aceite de girasol refinado (Temperatura = 60°C, 1 hora de reacción).

La Figura 3.3 recoge los resultados de las figuras anteriores para ambos catalizadores a niveles del 0.5 y 1.0%, a los efectos de facilitar su comparación. En general se observa que al aumentar el porcentaje de un mismo catalizador se incrementa el contenido de éster, pero con el aumento del exceso de alcohol este efecto tiende a reducirse. Esto es también concordante con lo anteriormente mencionado: ambos factores (exceso de alcohol y porcentaje de catalizador) si bien contribuyen positivamente en la eficiencia, las mejores condiciones para el desarrollo de la reacción de transesterificación no necesariamente se obtienen con el máximo valor de ambos parámetros.

En conclusión, con 0.5% de catalizador, el mayor contenido de éster se obtuvo con KOH para cada uno de los excesos de alcohol ensayados. En cambio, cuando se incrementó la cantidad de catalizador a 1% se obtuvo el mayor contenido de éster con NaOH para 100% y 200% de exceso de alcohol. En valores absolutos, el mayor rendimiento de esta se obtuvo para 1.5% de NaOH y 100% de exceso de etanol. Con lo cual este catalizador (NaOH) resultó ser el más efectivo en las condiciones de trabajo empleadas.

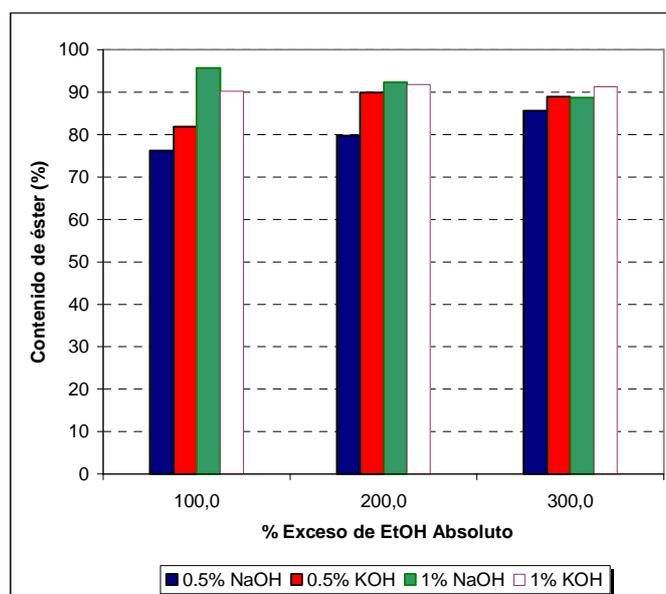


Figura 3.3: Efecto del porcentaje de los diferentes catalizadores (NaOH y KOH) y del exceso de alcohol en la eficiencia de la etanólisis (anhidra) de aceite de girasol refinado (Temperatura = 60°C, 1 hora de reacción).

3.4. Conclusiones

En la reacción de transesterificación realizada a partir de aceite refinado de girasol y metanol catalizada con KOH se obtuvo, de acuerdo a lo esperado, altos contenidos de éster (98.5% cuando se trabajó con 1% de KOH) en 60 minutos de reacción a 60°C.

Cuando se trabajó con etanol absoluto se obtuvo resultados similares a los logrados con metanol. Las mejores condiciones de trabajo fueron: hidróxido de sodio como catalizador al 1.5% respecto al aceite y 100% de exceso de alcohol (obteniéndose un 99.8%, luego de una hora de reacción a 60°C).

En cambio, el contenido de éster de la reacción con etanol rectificado no superó el 35%, lo cual concuerda con lo informado en trabajos publicados sobre el efecto negativo de la presencia de agua en la reacción de transesterificación. Dado que, la presencia de agua en etanol (o en otros alcoholes) impide el desarrollo en forma completa de la reacción por la catálisis química tradicional.

Estos resultados confirman que para la elaboración de biodiesel a partir de alcoholes hidratados se deberá explorar otros procedimientos alternativos a la catálisis convencional.

Los resultados demostraron que aumentar el exceso de alcohol no siempre resulta un mecanismo válido para incrementar la conversión del aceite en sus ésteres correspondientes, fenómeno atribuible a la heterogeneidad característica de la reacción que tiene lugar a presión atmosférica que provoca la dilución del catalizador en la fase alcohólica. Si a esto se suma los problemas habituales de transferencia de masa asociados a una reacción transcurriendo en fase heterogénea, resulta atractivo el estudio de procesos de alta presión y, particularmente, al estado supercrítico, donde la mezcla reaccionante se encuentre en una única fase.

3.5. Bibliografía

Canakci, M., and Van Gerpen, J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. ASAE* 44, 1429–1436 (2001).

Canakci, M., and Van Gerpen, J., A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Trans. ASAE* 46, 945–954 (2003).

Darnoko, D., and Cheryan, M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77(12), 1263-1267 (2000).

Demirbas, A., Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 33, 1–18 (2007).

Freedman, B., Butterfield, R. O., and Pryde, E. H., Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63, 1375-1380 (1986).

Fukuda, H., kondo, A., and Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of bioscience and Bioengineering* 92(5), 405-416 (2001).

Gil, M., Jachmanián, I., and Grompone, M.A., Propiedades fisicoquímicas de los ésteres obtenidos a partir de sebo vacuno con diferentes alcoholes para su posible utilización como biodiesel. *Ingeniería Química* 24, 23-32 (2003).

Jachmanián, I., Dobroyán, M., Moltini, M., Segura, N., Irigaray, B., Veira, J., Vieitez, I., Grompone, M.A., Continuous Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil: Effect of

Phase-Equilibrium on Process Efficiency. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87, 45-53 (2010).

Khan, A.K., Research into Biodiesel. *Kinetics & Catalyst Development*. Brisbane, Australia (2002).

Knothe, G., Dunn, R.O., and Bagby, M.O., Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels. In: *ACS Symposium Series* 666, 172–208 (1997).

Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D., Suwannakarn, K., Bruce, D., and Goodwin, Jr. J., Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5353-5363 (2005).

Liu, L. and Lampert, D., Monitoring Chemical Interesterification, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76, 783-787 (1999).

Ma, F., and Hanna, M.A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15 (1999).

Meher, L.C., Sagar, D.V., and Naik, S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 248–268 (2006).

Noureddini, H., and Zhu, D., Kinetics of transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 1457-1463 (1997).

Nye, M.J., Williamson, T.W., Deshpande, J.H., Schrader, W.H., Snively, W.H., Yurkewich, T.P., and French, C.L., Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 60 (8), 1598–1601 (1983).

Pereda Marín, J., Barriga Mateos, F., and Alvarez Mateos, P., Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel. *Grasas y Aceites* 54, 130–137 (2003).

Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R., Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society* 9 (1), 199–210 (1998).

Shimada, Y.; Watanabe, Y.; Samukawa, T.; Sugihara, A.; Noda, H.; Fukuda, H., and Tominaga, Y., Conversión of Vegetable Oil to Biodiesel using Immobilized *Candida antarctica* Lipase, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(7), 789-793 (1999).

Warabi, Y.; Kusdiana, D.; Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283-287 (2004).

S. Zheng, S.; Kates, M.; Dube, M.A.; McLean, D.D., Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* 30, 267–272 (2006).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 4

**Metanólisis supercrítica en continuo del
aceite de soja**

- 4.1.- Introducción.
 - 4.2.- Procedimiento experimental.
 - 4.3.- Resultados y Discusión.
 - 4.3.1.- Eficiencia del proceso.
 - 4.3.2.- Descomposición del aceite.
 - 4.3.3.- Contenido de glicéridos.
 - 4.3.4.- Experiencias realizadas con aceite degomado en metanol supercrítico.
 - 4.3.4.1.- Eficiencia del proceso.
 - 4.4.- Conclusiones.
 - 4.5.- Bibliografía.
-

4.1. Introducción

En los últimos años han surgido numerosos estudios relativos a la transesterificación de aceites vegetales sin el uso de catalizadores, proceso que transcurre en forma espontánea cuando la mezcla aceite/alcohol se somete a condiciones supercríticas. Estos antecedentes destacan el efecto sobre el rendimiento de los diferentes parámetros operativos del proceso (tiempo de reacción, temperatura, presión, relación alcohol/aceite, tipo de alcohol, presencia o no de agua en el medio de reacción, etc.).

Los trabajos más relevantes se pueden ubicar en el período 2001-2004, siendo realizados por Kusdiana y Saka (2001 a, b, c; 2004) y Demirbas (2002), los que por su importancia serán referenciados frecuentemente en esta tesis. En los mismos se trabajó con reactores batch; se informan conversiones completas para tiempos de reacción muy pequeños (de entre 2 y 4 minutos) cuando la mezcla alcohol/aceite se mantuvo a 350°C y 43 MPa, utilizando una elevada relación molar metanol/aceite (42:1). Los bajos tiempos de reacción informados y la no utilización de catalizador, debido a lo cual los productos pudieron someterse a procedimientos de purificación muy sencillos, despertaron el interés en este tipo de proceso.

La aplicación de la metanólisis supercrítica sin catalizador a un sistema continuo fue posteriormente estudiada por Bunyakiat *et al.* (2006). Alimentando un reactor tubular con una mezcla metanol/aceite con el mismo exceso de alcohol que en los trabajos anteriores (42:1), la misma temperatura (350°C) pero a una presión menor (19 MPa), obtuvo conversiones cercanas al 95% para tiempos de residencia de 400 segundos.

He *et al.* (2007) presentaron un estudio de la reacción de transesterificación no catalítica en modalidad continua, utilizando aceite de soja y metanol. Obtuvieron un 77% de conversión a 310°C y 35 MPa con una relación metanol:aceite de 40:1 y con un tiempo de residencia de 25 minutos. Se estudió el efecto de la relación molar metanol:aceite, de la temperatura, de la presión y del tiempo de residencia sobre el rendimiento del proceso. En base a sus resultados, propusieron un sistema de calentamiento gradual (desde 100 a 340°C) para reducir las pérdidas causadas por reacciones de descomposición térmica de los ácidos grasos insaturados y así obtener mayores porcentajes de conversión. Al comienzo del proceso se trabajó a bajas temperaturas obteniendo una gradual formación de los ésteres metílicos. Debido a su formación se aumentó gradualmente la solubilidad entre el aceite de soja y el metanol y por tanto, se incrementó la velocidad de la reacción de transesterificación. En las etapas finales del proceso se aumentó la temperatura con lo que se consiguió conversiones completas (aproximadamente 96%) sin la “desaparición” de los ésteres

metílicos de los ácidos grasos insaturados, debido a que el tiempo de exposición a altas temperaturas fue muy pequeño.

Otra alternativa de modalidad en continuo para la conversión de aceite de canola a biodiesel, fue propuesta por Kusdiana y Saka (2004) y Minami y Saka (2006). Consistió en dos etapas supercríticas continuas y consecutivas, a temperaturas entre 270 y 320°C y presión de 20 MPa. En la primera etapa a 20 MPa y 270°C se adicionó un volumen de agua igual a la cantidad de aceite (agua/aceite = 1/1 v/v) de manera de hidrolizarlo en forma total a sus ácidos grasos. La formación de los ácidos grasos fue muy lenta al comienzo del proceso, especialmente a bajas temperaturas, pero aumentó gradualmente con el tiempo hasta alcanzar valores constantes, con lo cual se sugirió que los ácidos grasos liberados por la hidrólisis actúan como catalizadores ácidos en las condiciones de reacción para la hidrólisis de los triglicéridos. Posteriormente, los productos se condujeron al segundo reactor donde se agregó el alcohol en proporción MeOH/aceite = 1.8/1 v/v. En éste ocurrió la esterificación de los ácidos grasos a los ésteres metílicos correspondientes a temperaturas desde 270 hasta 380°C. Mediante esta combinación hidrólisis/esterificación se alcanzó conversiones completas a tiempos inferiores a los correspondientes a la transesterificación en una única etapa continua. Se concluyó que la concentración en ácidos grasos en el sistema determina con la velocidad de formación de los ésteres metílicos, con un mecanismo auto-catalítico dado por la disociación de los ácidos grasos formados. En este proceso en dos etapas se consigue trabajar con menores cantidades de metanol y en condiciones de reacción más moderadas.

Algunos de los resultados más relevantes correspondientes a los antecedentes mencionados se listan en la Tabla 4.1. Se puede observar en ella varias características comunes de las condiciones en las que se realizaron estos estudios: altas relaciones molares alcohol/aceite, la temperatura y presión de trabajo para obtener las condiciones supercríticas del proceso.

Tabla 4.1: Condiciones de reacción utilizadas en la bibliografía para la metanólisis supercrítica de diferentes aceites y conversiones alcanzadas.

	Aceite	Modalidad	Relación molar (aceite/alcohol)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Conversión (%)	Tiempo (min)
Kusdiana y Saka (2001)	Colza	Batch	1:42	350	43	98	4
Demirbas (2002)	Algodón	Batch	1:41	240	8	98	5
Warabi <i>et al.</i> (2004)	Colza	Batch	1:42	300	20	99	15
Minami y Saka (2006)	Colza	Batch	1:42	270	20	96	30

Bunyakiat <i>et al.</i> (2006)	Coco y Palma	Continua	1:42	350	19	95	7
He <i>et al.</i> (2007)	Soja	Continua	1:40	310	35	77	25

Las elevadas conversiones informadas para cortos tiempos de reacción a diferentes temperaturas y presiones de operación, demuestra la eficiencia de esta nueva metodología para la elaboración de biodiesel a partir de alcoholes en condiciones supercríticas.

En este capítulo se describen los primeros trabajos de transesterificación supercrítica realizados en esta tesis. Como punto de partida se optó por utilizar metanol, ya que el proceso de metanólisis es sobre el que existen mayores antecedentes (como se muestra en la Tabla 4.1). Estos ensayos permitieron comparar los resultados obtenidos con los de dichos antecedentes y evaluar la eficiencia del proceso conducido en el equipamiento experimental disponible en Erechim (Brasil).

4.2. Procedimiento experimental

Transesterificación supercrítica: Para las transesterificaciones en metanol supercrítico se utilizó el equipamiento descrito en el capítulo 2 (Figura 2.1). En el recipiente para la mezcla (S) se cargó inicialmente el metanol, posteriormente se agregó el agua para obtener la concentración deseada (0 o 10 %) y finalmente se agregó el aceite en la cantidad necesaria para obtener una relación molar metanol/aceite igual a 40:1. Se encendió el agitador (A) y la mezcla heterogénea de reactivos se mantuvo eficientemente agitada durante toda la corrida, de manera de evitar la separación de fases y permitir su bombeo en idénticas proporciones durante toda la duración de la experiencia. Se inició el bombeo de la mezcla hacia el reactor continuo ($V = 42$ mL) a la velocidad de flujo deseada (0.8, 1.0, 1.5, 2.0 o 2.5 mL/min); se fijó la temperatura del horno en 250, 300 o 350°C y se mantuvo la presión en 20 MPa, mediante el ajuste manual de la válvula (V). Una vez que todos los parámetros operativos se estabilizaron y el sistema alcanzó el régimen estacionario, se inició la toma de muestras, por duplicado para cada punto de operación.

Se utilizó aceite de soja refinado y, alternativamente, aceite de soja degomado cuyo índice de acidez es de 1.2 mg KOH/g muestra.

Los métodos analíticos utilizados se describen detalladamente en el Capítulo 2 (punto 2.3): Composición de productos por GC, contenido de éster y composición en ácidos

grasos, porcentaje de descomposición, determinación del contenido de mono-, di- y triglicéridos.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1.- Eficiencia del proceso:

En la Figura 4.1 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos con aceite de soja refinado en los rangos de flujo y contenido de agua estudiados, a los tres valores de temperatura mencionados: 250, 300 y 350°C (Figura 4.1a, 4.1b y 4.1c, respectivamente).

La Figura 4.1a muestra que a 250°C se obtuvo valores relativamente bajos de contenido de éster: desde aproximadamente un 5%, correspondiente al mayor flujo (2.5 mL/min) hasta un máximo de 40.8% para el menor flujo (0.8 mL/min). También se observa que al incrementar la velocidad de flujo se reduce gradualmente el contenido de éster en el producto, lo que está de acuerdo con un menor avance de la reacción a medida que se reduce el tiempo de residencia (como consecuencia de una mayor velocidad de flujo). Además se observa que el contenido de agua en el medio de reacción tiene un efecto significativo sobre el contenido de éster alcanzado en el producto. Para los menores flujos de trabajo (0.8 y 1.0%) la adición de un 10% de agua en el sistema produjo un incremento en el contenido de éster del orden del 8 a 9%.

La Figura 4.1b muestra que a 300°C se obtuvo valores más altos del contenido de éster que a 250°C lo que, como se esperaba, confirma el efecto favorable del incremento de la temperatura sobre la cinética del proceso. Estos resultados están de acuerdo con el efecto de la temperatura reportado por Kusdiana y Saka (2001) y Demirbas (2002), cuyos resultados, si bien obtenidos en modalidad batch, mostraron un incremento en el contenido de éster de 70 a 80% cuando la temperatura se aumentó de 200 a 300°C a 14 MPa, con un tiempo de reacción de 4 minutos.

También se verifica a 300°C un efecto muy positivo de la presencia de agua en el sistema de reacción. Por ejemplo, se observa que a para un flujo de 0.8 mL/min la adición de un 10% de agua produjo un incremento del contenido de éster de 59.6 a 79.2%. Por tanto, los productos obtenidos a cada flujo con la presencia de 10% de agua en el medio de reacción presentan un mayor contenido de éster que los que se obtienen sin la adición de agua. El agua desempeña un efecto favorable sobre la conversión de aceite en biodiesel en estas condiciones, bajo esta metodología.

El efecto favorable sobre la conversión de la adición de agua al medio de reacción fue mencionado en trabajos sobre la síntesis de ésteres metílicos a partir de aceite de colza en condiciones supercríticas por Kusdiana y Saka (2004). Como se ha mencionado en 1.6.2, en base a sus resultados estos investigadores propusieron la hipótesis de que el agua en el medio de reacción desencadena un mecanismo paralelo de reacción más rápido que la transesterificación directa, consistente en la hidrólisis de los triglicéridos seguida por la esterificación de los ácidos grasos libres generados con el alcohol (Figura 1.9).

La Figura 4.1c muestra el contenido de éster obtenido en función de la velocidad de flujo cuando el reactor se operó a 350°C. Resulta llamativo que si bien la reducción del flujo en el rango de 2.5 a 1.5 mL/min (con el consecuente incremento en el tiempo de retención) favoreció el aumento de la conversión, tal como también se observó a 250 y 300°C. A diferencia de lo ocurrido a esas temperaturas, a 350°C reducciones posteriores del flujo a 1.0 o 0.8 mL/min repercutieron negativamente en el contenido de éster disminuyéndolo. Esta particularidad en la variación del contenido de éster a 350°C con el flujo de operación, que se caracteriza por la existencia de un máximo en el contenido de éster en el rango de flujos estudiados (Figura 4.1c), se presentó tanto sin la adición de agua al sistema como cuando se adicionó un 10% de agua. Dado que es esperable que la generación de ésteres en el medio de reacción siempre se vea favorecida por el incremento del tiempo de retención, el descenso en el contenido de ésteres a esta temperatura elevada para los menores flujos de operación sugiere la existencia de algún proceso que involucre la desaparición de los mismos. Si se considera la elevada temperatura a la que el material lipídico fue sometido (350°C), puede inferirse que este proceso puede estar relacionado con una “descomposición” de los ácidos grasos. Si esto se confirma, el parámetro “velocidad de flujo” puede ejercer simultáneamente dos efectos opuestos sobre el contenido de éster. Por un lado, la reducción del flujo implica altos tiempos de residencia y, en consecuencia, un aumento en la conversión (contenido de éster). Al mismo tiempo, elevados tiempos de residencia en condiciones de reacción extremas (350°C) favorecerían la degradación de los ácidos grasos y, como consecuencia, la reducción del contenido de éster del producto (rendimiento del proceso).

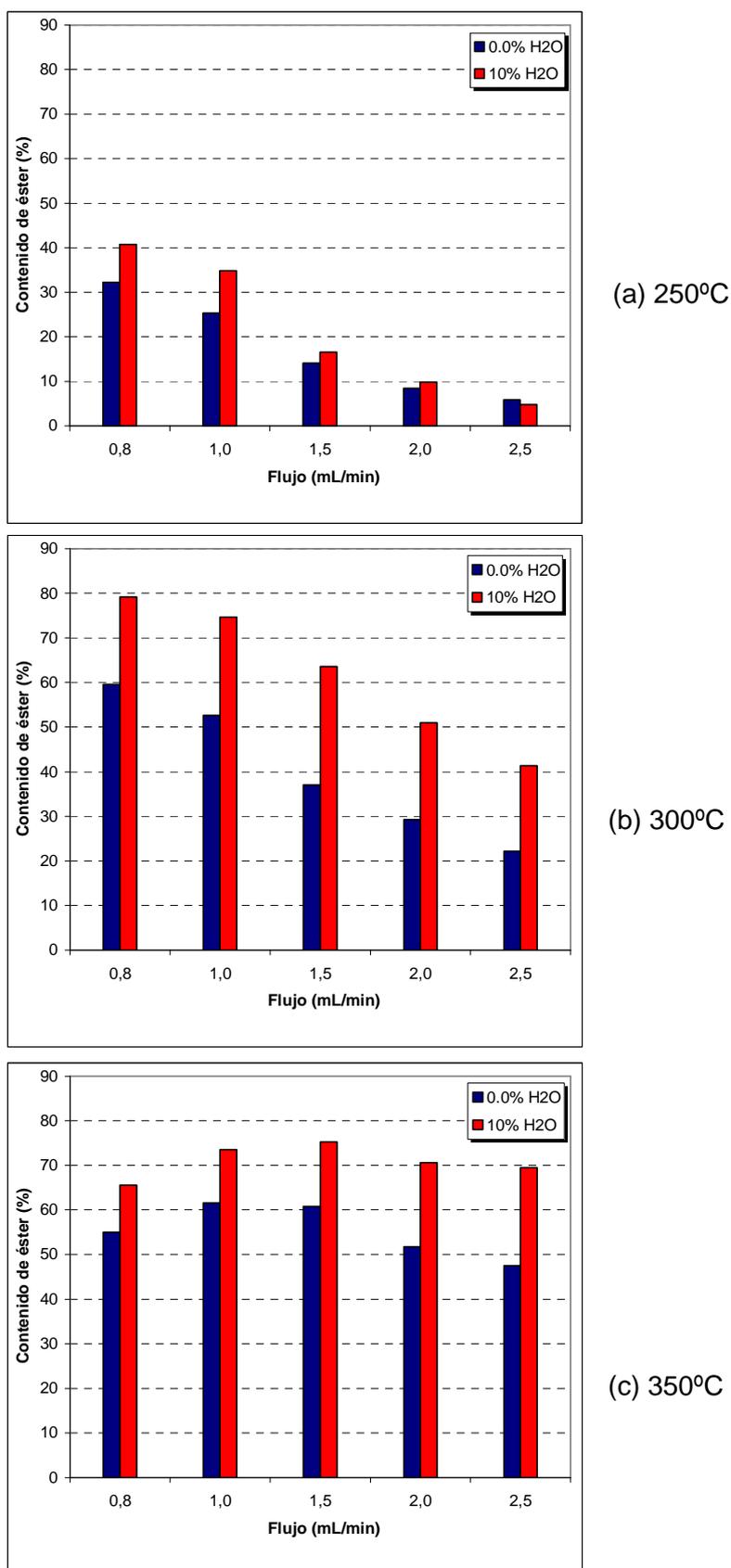
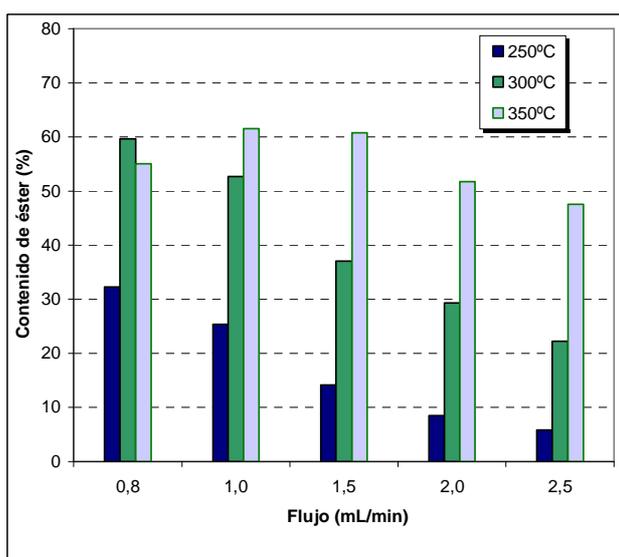


Figura 4.1: Contenido de éster en los productos obtenidos por transesterificación de aceite refinado de soja en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C.

La Figura 4.2 muestra los mismos resultados de la Figura 4.1, pero agrupados por la adición de agua al sistema. Se observa claramente que en ausencia de agua el valor máximo de contenido de éster se da a la temperatura de 350°C con un flujo de 1.0 mL/min (61.6%) si bien los mismos apenas superan valores de 60% a los flujos de 1.0 y 1.5 mL/min (Figura 4.2a).

En la figura 4.2b se observa que en presencia de un 10% de agua, el mayor valor de contenido de éster se da a la temperatura de 300°C con un flujo de 0.8 mL/min (79.2%), resultando incluso superior al máximo mencionado para 350°C. La adición de agua al medio de reacción claramente favoreció el rendimiento del proceso en términos del contenido de éster del producto. Esto se puede atribuir al efecto combinado de dos fenómenos. Por un lado ya se mencionó que en presencia de agua la cinética se ve favorecida al posibilitarse el mecanismo de reacción vía hidrólisis+esterificación. Como consecuencia de esto mismo, la reacción puede transcurrir en forma eficiente sin necesidad de someter al material graso a temperaturas demasiado elevadas, con lo que eventualmente se reduce la posibilidad de que ocurran fenómenos de degradación importantes. Esto último es coherente también con el hecho de que el máximo contenido de ésteres a 300°C se haya obtenido al menor flujo de operación (mayor tiempo de residencia), a diferencia de lo observado a 350°C.

(a) 0% H₂O

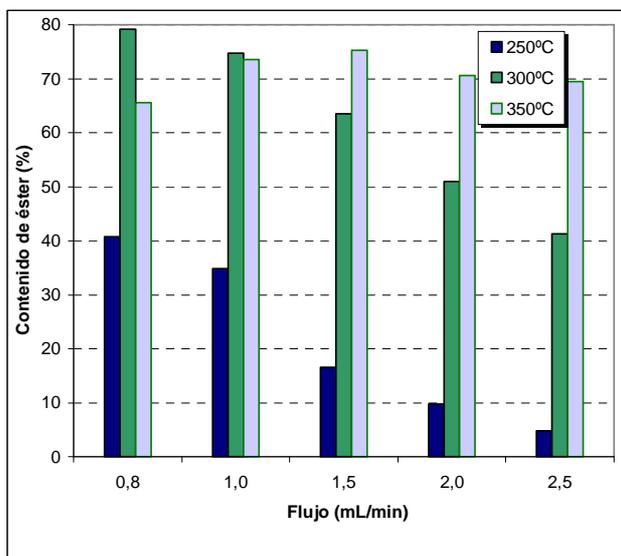
(b) 10% H₂O

Figura 4.2: Contenido de éster en los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja refinado en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

4.3.2.- Descomposición del aceite:

Como se indicó en el Capítulo 2 (punto 2.3.2), mediante el análisis por GC del producto previamente derivatizado a los ésteres metílicos, es posible determinar el grado de descomposición de los ácidos grasos (Ecuación 2.1). Como también se indicó en dicho punto, en los trabajos publicados sobre el tema no se estudió la determinación de este parámetro, por lo que este método, basado en tomar como referencia al ácido graso 16:0, constituye un aporte original de esta Tesis.

En la Figura 4.3 se muestra el porcentaje de descomposición en los productos obtenidos en función del flujo para las diferentes temperaturas estudiadas y los dos niveles de agua mencionados (0 y 10%).

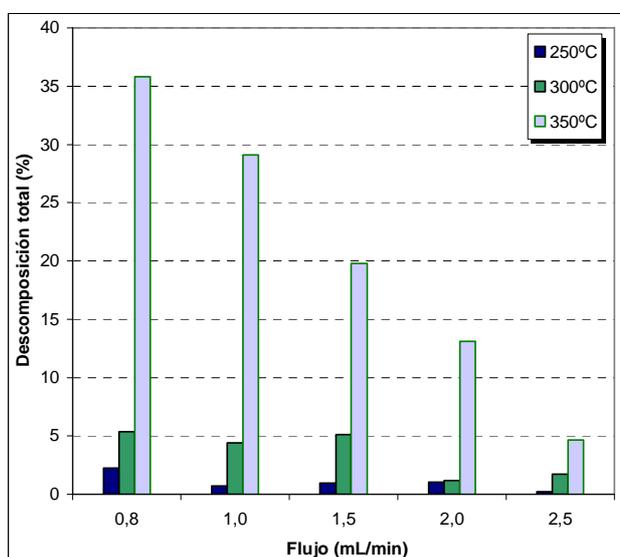
La Figura 4.3a muestra que en las experiencias en las que no se adicionó agua al sistema, a todas las temperaturas ocurrió algún grado de descomposición, fenómeno que fue muy importante a la mayor de ellas (350°C). Se observa también la importancia del flujo como determinante del grado de descomposición alcanzado, ya que éste se incrementa en forma continua al disminuir el flujo de operación del reactor (aumenta el tiempo de estadía). Cuando el proceso implicó el mayor tiempo de exposición del material graso (0.8 mL/min) a la temperatura de reacción más alta (350°C), más de un tercio de los ácidos grasos del sistema (35.8%) sufrieron procesos de descomposición.

En el caso de las experiencias realizadas con adición de agua al sistema (Figura 4.3b) se observa una tendencia muy similar a la anterior, pero con porcentajes de descomposición significativamente inferiores. Por tanto, los resultados obtenidos indicaron que efectivamente ocurrió un deterioro significativo del producto obtenido, el que se incrementó con el aumento de la temperatura de trabajo y con el descenso del flujo (aumento del tiempo de retención). La adición de un 10% de agua al sistema produjo cierta reducción en el grado de descomposición de los ácidos grasos. Si bien no existen estudios de estabilidad de grasas en condiciones similares, se ha reportado que el agua puede ejercer algún efecto inhibitor en la oxidación lipídica, lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos. Trabajos realizados con linoleato de metilo (Heidelbaugh y Karel, 1970) o con varios aceites vegetales (Ambrosone *et al.*, 2002) arriban a esta conclusión, atribuyendo dicho efecto a diferentes mecanismos de protección en los que la molécula de agua se ve involucrada. Por ejemplo, la unión entre el agua y los hidroperóxidos del aceite disminuye la reactividad de los mismos, inhibiendo la propagación del proceso. También se ha mencionado la participación del agua mediante la hidratación de trazas metálicas existentes en el sistema, por lo que ésta reduciría la conocida acción catalítica sobre la oxidación lipídica (Heidelbaugh y Karel, 1970; Ambrosone *et al.*, 2002).

Es llamativo el importante descenso en el porcentaje de descomposición correspondiente a los ensayos realizados a 300°C respecto al de los ensayos a 350°C, con y sin agregado de agua. A 300°C el máximo porcentaje de descomposición es de tan solo un 5%, al menor flujo de trabajo (0.8 mL/min), sin apreciarse un efecto notorio del agua posiblemente debido a que el fenómeno no es muy significativo. Estos resultados y el alto contenido de ésteres alquílicos obtenidos para el proceso realizado a 300°C sugieren que esta temperatura parece ser la más conveniente para la síntesis de biodiesel en metanol supercrítico. Si bien en términos de la preservación de la integridad del material lipídico aparece la menor temperatura (250°C) como la más conveniente, el avance de la reacción se ve muy reducido, ya que el máximo contenido de éster supera apenas el 40%.

Es importante mencionar que en la mayoría de los trabajos que se tomaron como referencia no se realiza ninguna medida del grado de descomposición de los ácidos grasos sometidos a las elevadas temperaturas y presiones para alcanzar las condiciones supercríticas en las que se desarrolla el proceso. Lo cual es de fundamental importancia para cuantificar de alguna forma la magnitud de este problema. Si bien la descomposición o degradación térmica es mencionada en algunos trabajos (Kusdiana y Saka 2001; He *et al.*, 2007; Fang *et al.*, 2007; Imahara *et*

al., 2008) como la causa por la cual no se obtienen mayores rendimientos en la elaboración de biodiesel en estas condiciones, en otros trabajos este fenómeno no es abordado (Demirbas 2002; Madras *et al.*, 2004; Rathore y Madras 2007). La descomposición de los ácidos grasos en estas condiciones siempre ocurre en mayor o menor medida, lo que si no es considerado puede también contribuir a error de interpretación de los resultados. Por ejemplo, en el trabajo de Rathore y Madras (2007) se estudió la elaboración de biodiesel a partir algunos aceites comestibles (aceite de palma y de maní) y otros aceites crudos no comestibles: *Pongamia pinnata* y *Jatropha curcas*. Las condiciones de trabajo fueron: temperaturas entre 200 y 400°C y 20 MPa de presión para la metanólisis y etanólisis supercríticas. Se obtuvo altas conversiones (mayores a 80%) en 10 minutos y casi completas en 40 minutos de reacción. En dicho trabajo se determina los coeficientes de velocidad de reacción para los distintos aceites empleados, llegándose a una correlación entre este parámetro y el grado de insaturación del material graso. En este trabajo se concluyó que la velocidad de la reacción de transesterificación en alcoholes supercríticos aumenta al disminuir el grado de insaturación de los triglicéridos. (Rathore y Madras, 2007). Sin embargo, resulta llamativo que se le atribuya alguna “selectividad” a la transesterificación en condiciones supercríticas, ya que de acuerdo con esta “presunta” selectividad, los ácidos grasos más insaturados reaccionan a menor velocidad, dado que el producto es más rico en ácidos grasos saturados que el material graso de partida. Surge entonces la duda de si efectivamente la transesterificación es selectiva o si la situación observada es el resultado de la suma de dos procesos: la generación de ésteres alquílicos a partir de todos los ácidos grasos del aceite (todos a igual velocidad) más la desaparición de éstos por procesos de degradación (fenómeno más rápido en los más insaturados).

(a) 0% H₂O

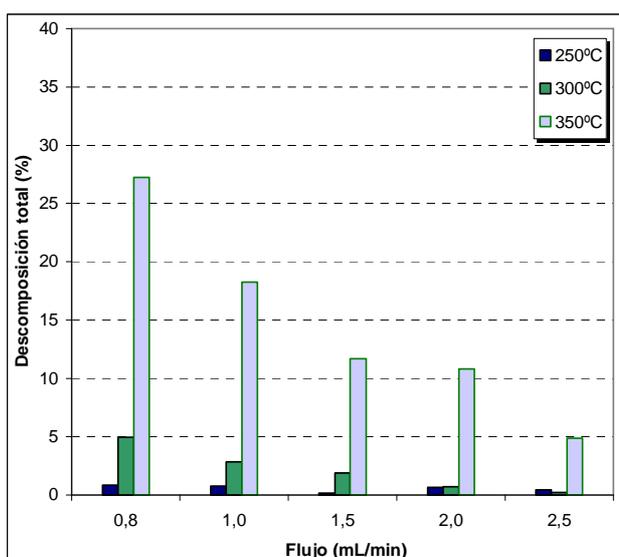
(b) 10% H₂O

Figura 4.3: Porcentaje de descomposición de los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja refinado en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 0% H₂O, (b) 10% H₂O.

4.3.3.- Contenido de glicéridos:

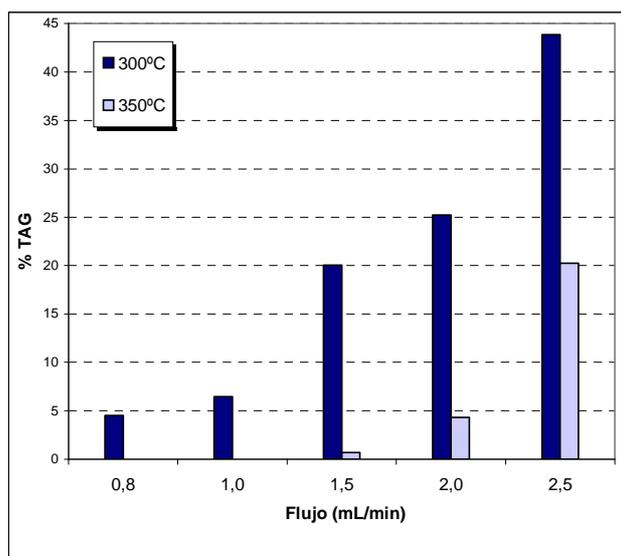
Si bien la eficiencia del proceso se puede medir en términos del contenido de ésteres del producto, resulta fundamental determinar su contenido de mono-, di- y triglicéridos. Esta información permitirá diferenciar y medir el efecto de los dos tipos de fenómeno que tienen lugar durante el desarrollo del proceso: la conversión a ésteres metílicos y la descomposición de los ácidos grasos. La obtención de un producto pobre en ésteres metílicos que además presente un contenido importante de glicéridos será indicativa de que la cinética de la reacción de transesterificación es el fenómeno que limita el rendimiento del proceso. Mientras que la misma situación pero con un contenido de glicéridos muy bajo, estará indicando que la conversión es eficiente pero que los fenómenos de descomposición son los que limitan el contenido de éster del producto final. Eventualmente pueden también existir situaciones donde ambos efectos actúen en sean importantes.

En la Figura 4.4 se muestra el contenido de triglicéridos (TAG) en los productos de reacción obtenidos a 300 y 350°C, con y sin la adición de agua al sistema, en función del flujo de operación. En el caso de la reacción transcurriendo sin la adición de agua (Figura 4.4a) se observa niveles importantes de aceite sin reaccionar (TAG) en los productos obtenidos a la menor temperatura de operación (300°C). También hay un efecto muy notorio del flujo para esta temperatura, ya que los niveles de TAG se incrementaron desde sólo un 4.5 hasta un 43.9% cuando el flujo se incrementó de 0.8

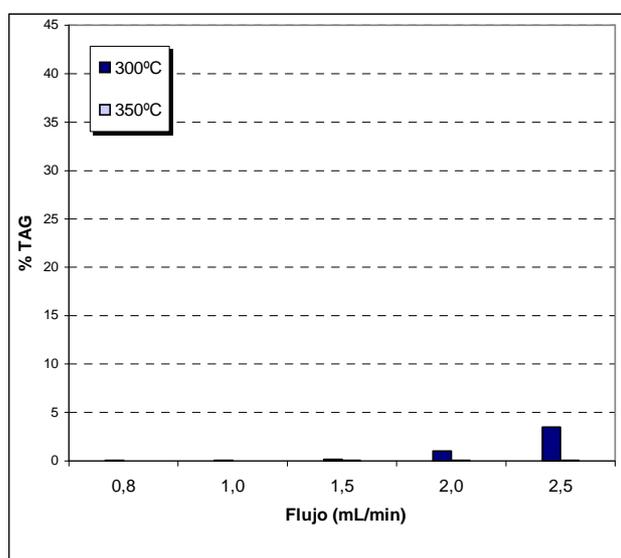
a 2.5 mL/min. Estos resultados están de acuerdo con el contenido de éster obtenido para estos productos (Figura 4.2a), ya que a los menores flujos correspondieron los menores contenidos de TAG (reactivo) y los mayores porcentajes de ésteres metílicos (producto) y viceversa. Si además se considera los porcentajes de descomposición relativamente bajos correspondientes a estas condiciones de operación (Figura 4.3a), se puede afirmar que para la reacción transcurriendo a 300°C sin la adición de agua el contenido de ésteres metílicos está limitado fundamentalmente por el grado de avance alcanzado por la reacción, sin un efecto determinante de los procesos laterales de degradación. Es notorio cómo a esta misma temperatura (300 °C) la adición de agua modifica en forma sustancial el contenido de TAG en el producto (Figura 4.4b). Los triglicéridos desaparecen totalmente a los menores flujos de operación (0.8 a 1.5 ml/min) o se reducen a porcentajes muy inferiores a los obtenidos sin adicionar agua al sistema. Esta reducción es coherente con el correspondiente aumento en el contenido de ésteres indicado para estas condiciones de reacción (Figura 4.2b) y con la hipótesis de que en presencia de agua en el sistema el proceso se inicia con hidrólisis de los TAG para su posterior esterificación.

Se observa también con claridad que al aumentar la temperatura de reacción a 350°C disminuyó en forma notoria el contenido de TAG respecto al correspondiente contenido a 300°C, tanto en el caso en el que se adicionó agua al sistema como en el que no (Figura 4.4). A esta temperatura sólo se observa la presencia de TAG remanente en el producto en el caso de flujos superiores a 1.5 mL/min (Figura 4.4a), mientras que éstos desaparecen en todos los productos obtenidos con un 10% de agua en el medio de reacción (Figura 4.4b). Se observa una tendencia similar en los resultados obtenidos a 300°C, confirmando el efecto favorable de la adición agua al sistema.

A diferencia de lo observado a 300°C, cuando la reacción se realizó a 350°C la reducción del flujo por debajo de 1.5 mL/min no representó ninguna ventaja en relación con el contenido de TAG, ya que no están presentes los TAG sin reaccionar en los productos (tanto a 0 como a 10% de agua). Si además se considera que a esta temperatura la reducción del flujo incrementó en forma notoria los niveles de descomposición (Figura 4.3) e incluso produjo una reducción en el contenido de éster (Figura 4.2), es evidente que en estas condiciones el rendimiento del proceso disminuye como consecuencia de una aceleración de los procesos de descomposición y no debido a la conversión incompleta del aceite.



(a) 0% H₂O



(b) 10% H₂O

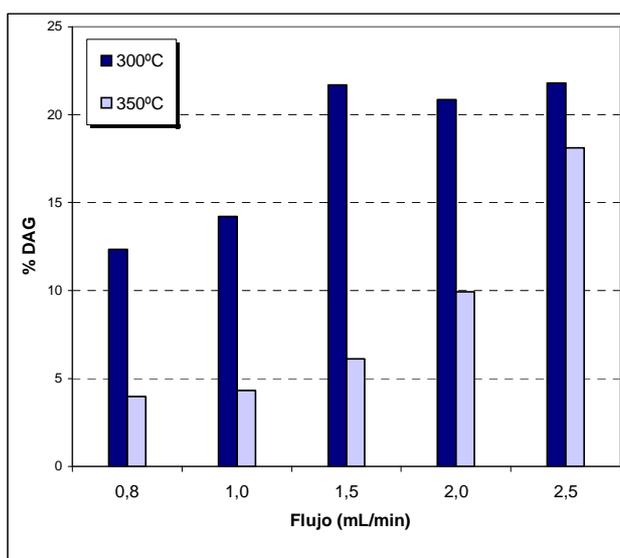
Figura 4.4: Contenido de TAG en los productos obtenidos en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 0% H₂O, (b) 10% H₂O.

En los productos de reacción se determinó también el contenido de glicéridos parciales: diglicéridos (DAG) y monoglicéridos (MAG).

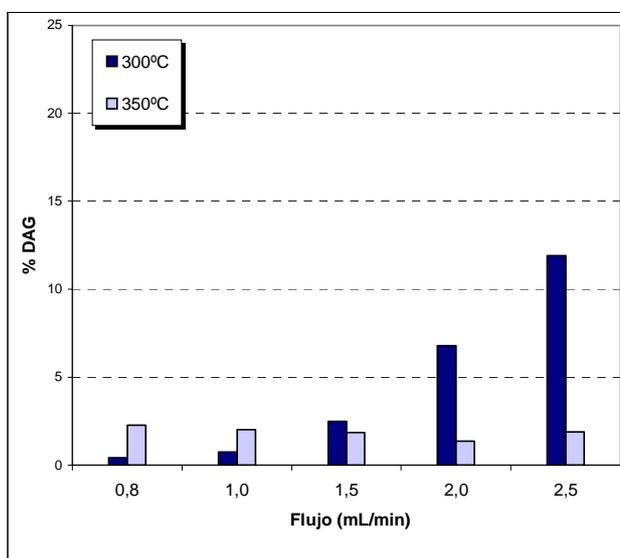
La Figura 4.5 muestra el contenido de DAG en los productos obtenidos a temperaturas de reacción de 300 y 350°C, para 0 y 10% de agua en el sistema, en función del flujo de operación.

Para el contenido de DAG se observa, en general, una tendencia similar a la observada para el contenido de TAG: disminución de su porcentaje al aumentar la temperatura de reacción y al adicionarse agua al sistema. Por ejemplo, el contenido de DAG se redujo de 12,3 a 4% al aumentar la temperatura de 300 a 350°C, operando el reactor al menor flujo (0,8 mL/min). También en este caso la reducción del flujo de trabajo produjo una disminución del contenido de estos glicéridos. Por ejemplo,

operando a 300°C y sin adicionar agua al sistema (Figura 4.5a) su porcentaje se redujo de 21.8 a 12.3% al disminuir el flujo de 2.5 a 0.8 mL/min. A este último flujo y a la misma temperatura pero con un 10% de agua en el medio de reacción, el contenido de DAG disminuyó a tan solo 0.4%, nivel muy conveniente en relación a la pureza del producto. Estos resultados son coherentes con los elevados contenidos de ésteres obtenidos para estas condiciones de operación (Figura 4.2a).



(a) 0% H₂O



(b) 10% H₂O

Figura 4.5: Contenido de DAG en los productos obtenidos en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 0% H₂O, (b) 10% H₂O.

En el caso de la reacción a 350°C no se observa un descenso significativo del contenido de DAG a flujos inferiores a 1.5 mL/min: se mantiene en el entorno del 5 y del 2% para 0 y 10% de agua, respectivamente. En términos del contenido de DAG,

tiempos de reacción muy prolongados a 350°C no resultan ventajosos en relación con la eficiencia del proceso, como se indicó anteriormente.

Finalmente, en la Figura 4.6 se muestra el contenido de monoglicéridos (MAG) en el producto de reacción, para las temperaturas de 300 y 350°C y para 0 y 10% de agua en el sistema, en función del flujo de operación.

En la Figura 4.6a se puede observar que el contenido de MAG a 300°C es relativamente alto (cerca del 12%) a los flujos de 0.8 y 1.0 mL/min pero que disminuye a medida que se incrementa el flujo de trabajo, hasta alcanzar un valor del 6% a 2.5 mL/min. Sin embargo en los productos obtenidos a 350°C se observa la tendencia opuesta: el porcentaje de MAG se incrementa desde 4 a 9% con el incremento del flujo entre 0.8 y 2.5 mL/min.

Esta tendencia opuesta para ambas temperaturas, si bien en principio puede resultar incoherente, no lo es si se considera que los MAG son de productos intermedios de reacción, correspondientes a la última etapa del proceso. Por lo tanto, su concentración en el producto final es consecuencia de la velocidad relativa de los procesos de generación y de consumo de esta especie y no de las velocidades absolutas de los mismos. El aumento de la concentración de MAG al aumentar el flujo (disminuir el tiempo de residencia) observado a 350°C, sugiere la prevalencia a esta temperatura de procesos vinculados al consumo de los mismos frente a los de su generación. Mientras que la tendencia opuesta observada a 300°C indica que a esta temperatura se da la situación contraria: prevalencia de procesos de generación.

En el caso de la adición de agua al sistema (Figura 4.6b), la concentración de MAG presenta la misma tendencia a ambas temperaturas (aumenta con el flujo), lo que se puede atribuir a la aparición de un nuevo proceso de consumo que prevalece: la hidrólisis de todos los tipos de glicéridos del sistema, incluidos los MAG. Si bien este proceso también vincula la hidrólisis de los DAG para generar MAG, en estas condiciones la concentración de DAG es muy baja (Figura 4.5b), lo que explicaría una velocidad de generación de MAG relativamente inferior.

También se observa que, en presencia de agua es más notorio el efecto de la temperatura y el flujo sobre el contenido de MAG: éste disminuye tanto al aumentar la temperatura como al disminuir el flujo de trabajo.

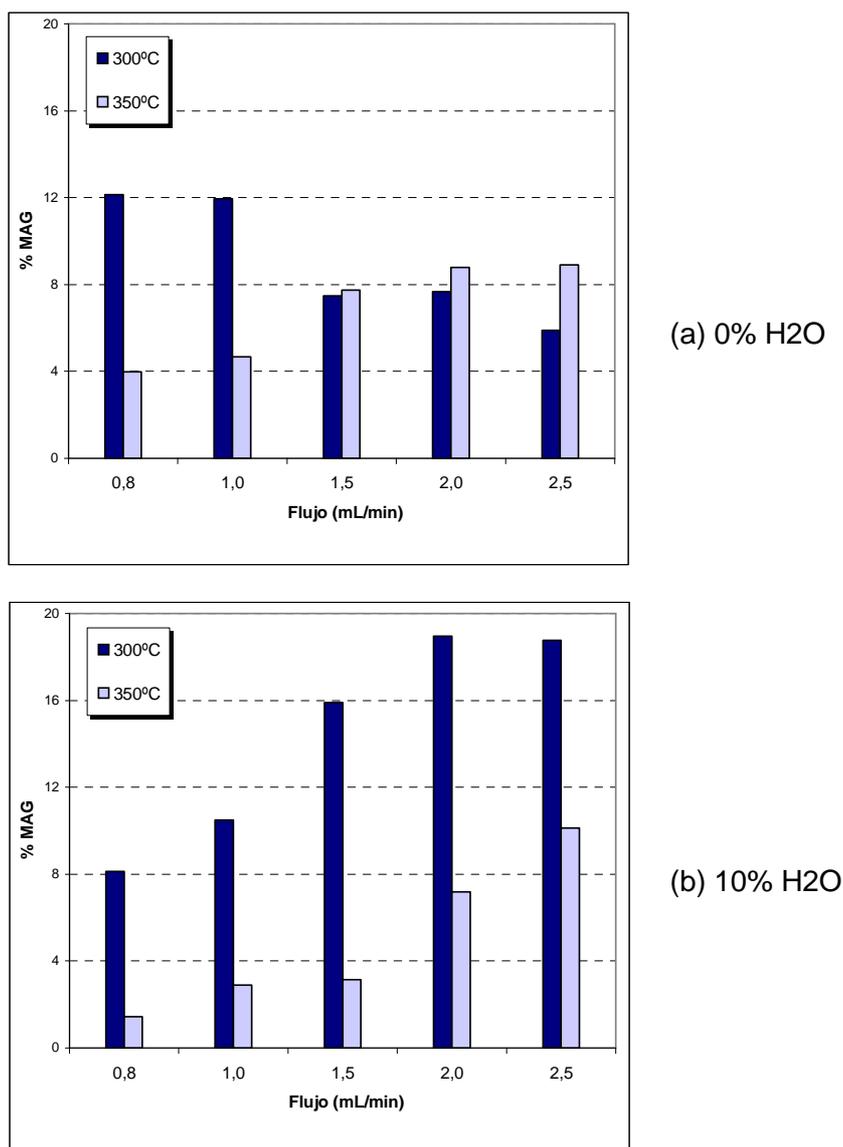


Figura 4.6: Contenido de MAG en los productos obtenidos en metanol supercrítico a diferentes flujos: (a) 0% H₂O, (b) 10% H₂O.

La Figura 4.7 muestra para cada condición de trabajo la suma de las diferentes clases lipídicas y el porcentaje de descomposición (valores tomados de las Figuras 4.1 a 4.6) agrupados en función de la adición o no de agua al sistema. Se observa claramente el valor relativo del porcentaje de éster, el porcentaje de glicéridos sin reaccionar (TAG, DAG y MAG) y el porcentaje de descomposición. Las condiciones más favorables para la reacción de transesterificación (mínimo de glicéridos) corresponden a aquéllas en las que se incrementa el porcentaje de descomposición. En los casos en los que no se adicionó agua al medio de reacción (Figuras 4.7 a y c) se observa una mayor proporción de glicéridos parciales, la cual se redujo a medida que se disminuyó el flujo. Para el proceso a 300°C, la disminución del flujo produjo un incremento en el contenido de éster mientras que a 350°C y a flujos bajos, el contenido de éster

disminuyó por efecto del aumento de la descomposición. En cambio, en los casos en los que se utilizó etanol con un 10% de agua (Figura 4.7 b y d), los glicéridos se convirtieron en forma más eficiente en ésteres. La reducción del flujo a 300°C favoreció la formación de éster (máximo de 79% a 0.8 mL/min) mientras que a 350°C, se debe regular el flujo para evitar un aumento significativo de la descomposición (máximo de 75% a 1.5 mL/min).

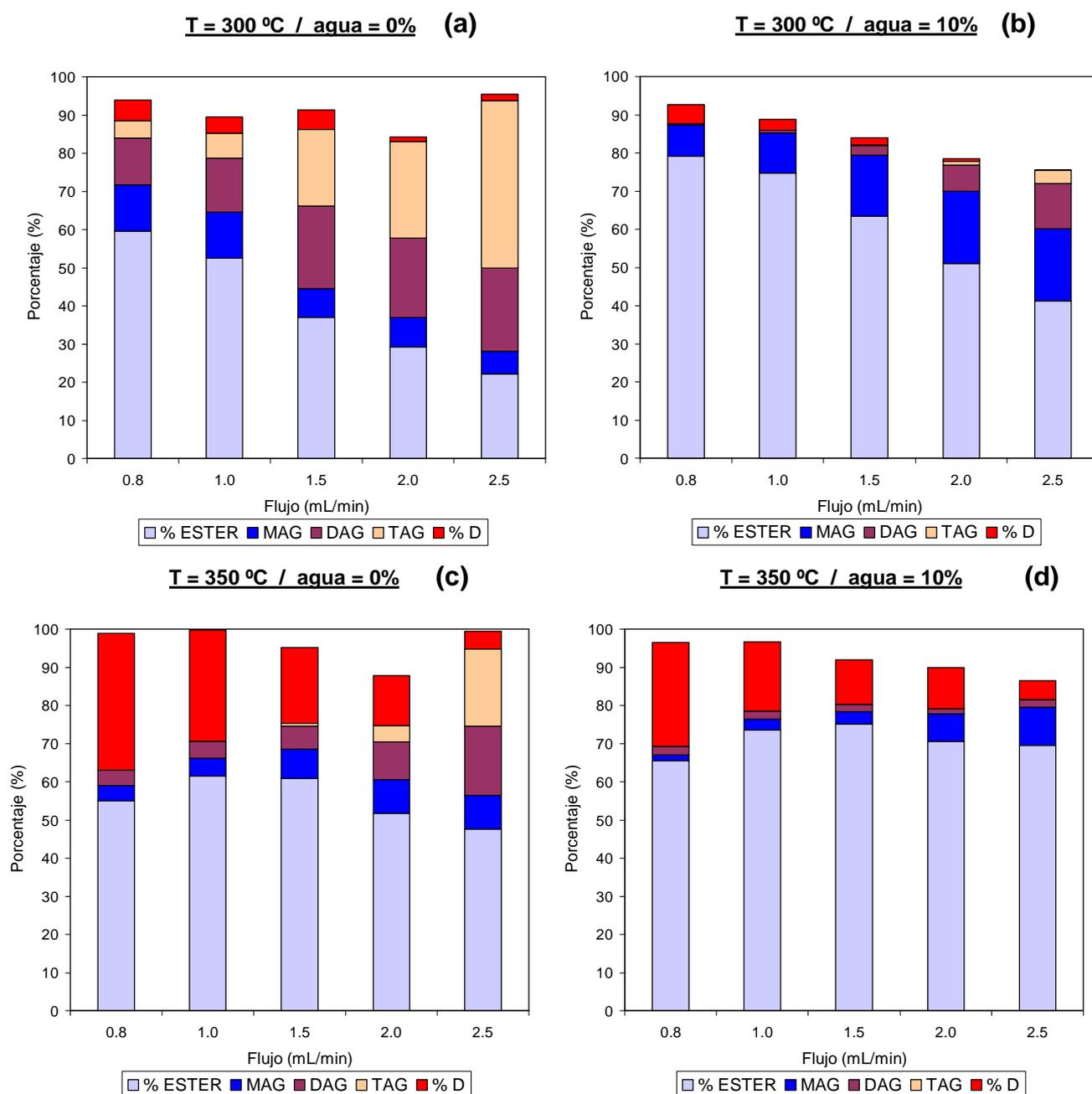


Figura 4.7: Contenido de éster, MAG, DAG, TAG y porcentaje de descomposición en los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja refinado en metanol supercrítico: (a) y (b) 300°C con 0 y 10% de agua en cada caso y (c) y (d) 350°C con 0 y 10% de agua en cada caso.

4.3.4.- Experiencias realizadas con aceite degomado en metanol supercrítico:

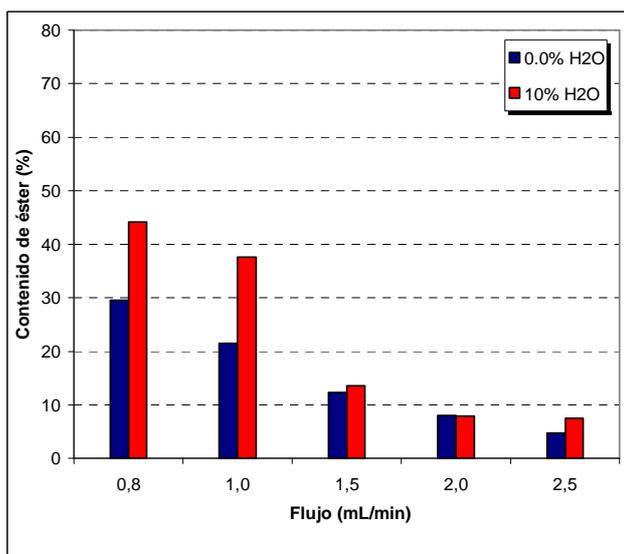
Se entiende por aceites degomados a aquéllos que únicamente han sido sometidos a la primera de las etapas de la refinación: la remoción de los fosfolípidos o “gomas” contenidos en el aceite crudo. Como su costo es menor al de los aceites refinados, la alternativa de utilizar aceites degomados para la síntesis de biodiesel resulta muy atractiva a los efectos de reducir el costo de este biocombustible. Estudios económicos realizados en diferentes escenarios han indicado que la materia prima participa en el costo final del producto en no menos del 50%; de ahí la trascendencia del tema. Además se debe considerar que, pese a los avances tecnológicos en el campo del biodiesel, el costo del mismo suele superar al del gasoil, lo que ha representado un importante obstáculo para su uso.

Si bien el aceite degomado y el refinado obtenido a partir del mismo presentan la misma composición en ácidos grasos, las diferencias de concentración de algunos de los componentes minoritarios característicos (además de los fosfolípidos), como los antioxidantes, ácidos grasos libres, pigmentos, etc., pueden tener algún efecto sobre la eficiencia de la transesterificación o en su estabilidad oxidativa, por lo que los resultados obtenidos con aceite refinados no son directamente trasladables a los aceites degomados. Por otro lado, es conocido que por su carácter anfipático los fosfolípidos son eficientes emulsionantes, por lo que la presencia de estos compuestos en el medio de reacción podría, eventualmente, modificar las variables fluidodinámicas del proceso. En definitiva, todos estos aspectos indican la necesidad de evaluar experimentalmente la eficiencia de la conversión de aceites degomados.

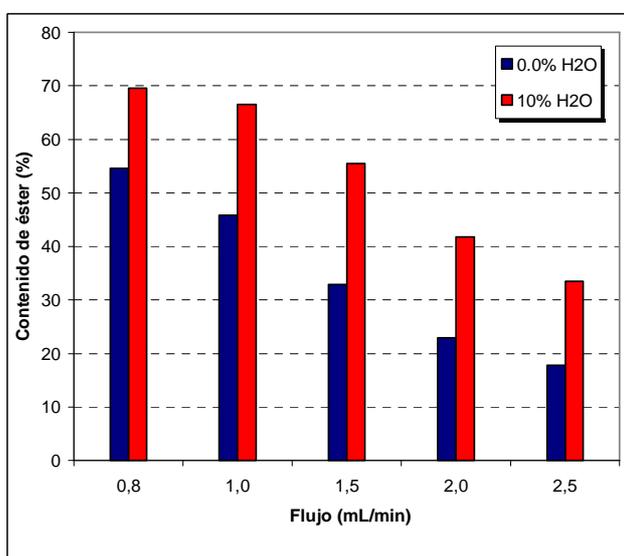
4.3.4.1.- Eficiencia del proceso:

En la Figura 4.8 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos en la metanólisis de aceite de soja degomado en condiciones similares a las utilizadas con el aceite de soja refinado.

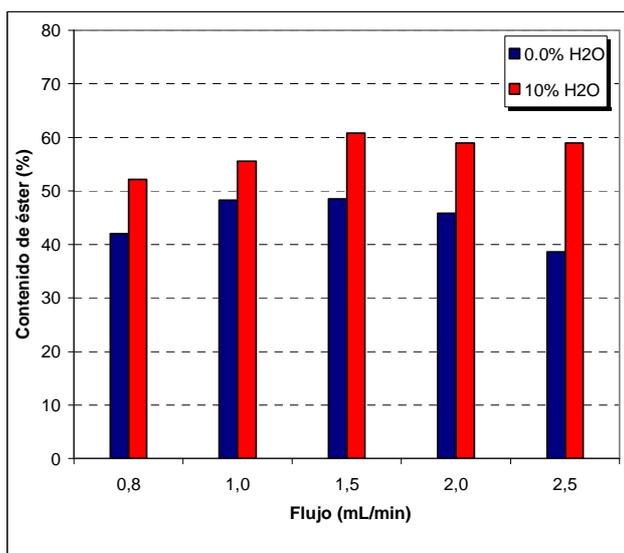
La Figura 4.8a muestra que a 250°C se obtuvo valores bajos de contenido de éster: desde aproximadamente un 5%, al mayor flujo estudiado (2.5 mL/min), hasta un máximo de 44.2% para el menor flujo (0.8 mL/min) con 10% de agua. Estos valores son parecidos a los correspondientes con aceite de soja refinado (Figura 4.1a).



(a) 250°C



(b) 300°C



(c) 350°C

Figura 4.8: Contenido de éster en los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja degomado en metanol supercrítico en función del flujo: (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C.

En la figura 4.8a se observa, al igual que cuando se trabajó con aceites refinados, que al incrementar la velocidad de flujo se reduce gradualmente el contenido de éster en el producto. También el agregado de agua en el sistema favoreció los valores de conversión.

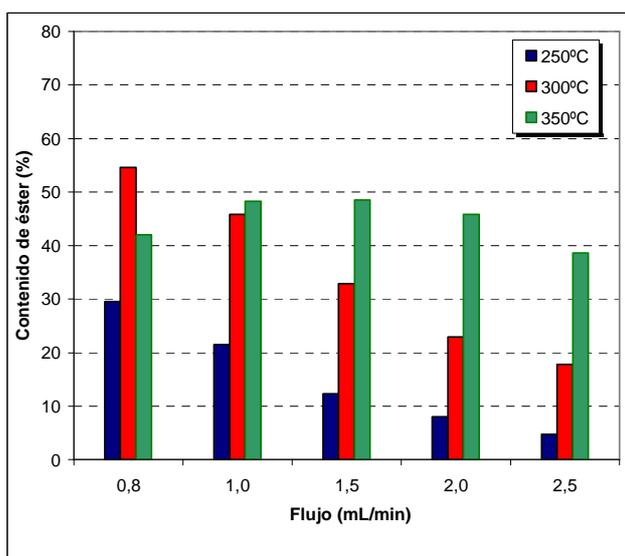
A 300°C (Figura 4.8b) se logró el mayor contenido de éster: un 69.6% con 10% de agua y a 0.8 mL/min. Este resultado es muy inferior (9.6% menor) si se lo compara con el obtenido en las mismas condiciones con aceite de soja refinado (Figura 4.1b) donde se obtuvo un 79.2% de contenido de éster.

A 350°C (Figura 4.8c) se encontró, al igual que cuando se trabajó con aceite de soja refinado (Figura 4.1c), que los valores máximos de contenido de éster se obtuvieron a valores intermedios de flujo (con o sin la adición de agua en el medio de reacción).

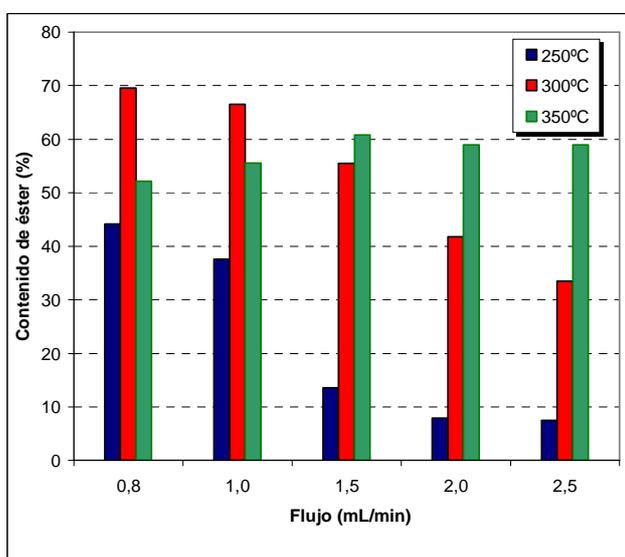
En la Figura 4.9 se muestra los mismos resultados de la Figura 4.8, pero agrupados por la adición o no de agua al sistema. Se puede concluir que, en ausencia de agua, el mayor valor del contenido de éster (54%) se obtiene a la temperatura de 300°C y con un flujo de 0.8 mL/min. El contenido de éster disminuye a medida que se incrementa el flujo de trabajo a esta temperatura (Figura 4.9a). Esto marca una diferencia al comportamiento con aceite de soja refinado (Figura 4.2a), donde los valores máximos del contenido de éster se obtienen a la temperatura de 350°C (61.6%), en ausencia de agua.

Un perfil muy similar se observa en la Figura 4.9b en presencia de un 10% de agua: el mayor valor del contenido de éster se obtiene también a la temperatura de 300°C (69.6%), con un flujo de 0.8 mL/min.

Sin embargo, como se observó en casi todos los casos, los resultados obtenidos son algo inferiores que cuando se empleó aceite de soja refinado para la realización del proceso (Figura 4.2). Por este motivo no se realizó más determinaciones con aceites sin refinar en metanol supercrítico.



(a) 0% H₂O



(b) 10% H₂O

Figura 4.9: Contenido de éster del producto de transesterificación del aceite de soja degomado en metanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua: (a) 0% H₂O y (b) 10% H₂O.

4.4. Conclusiones

La metanólisis supercrítica de aceite de soja puede ser diseñada de manera de obtener elevadas eficiencias (79.2% de contenido de éster), por lo que aparece como una alternativa interesante al proceso de transesterificación mediante catálisis química. Sin embargo, estos porcentajes son bajos respecto a los mínimos establecidos en las normativas internacionales por lo que sería necesario optimar más el proceso.

De los resultados presentados se puede señalar el efecto favorable de la presencia de agua en el medio de reacción, ya que afectó favorablemente al contenido de ésteres de los productos obtenidos. Esto se debe a la combinación de dos factores: por un lado, el aumento de la velocidad de reacción (que se traduce en mayores conversiones) y por otro, la reducción del grado de descomposición de los ácidos grasos. Por lo tanto, la presencia de agua es muy conveniente, a fin de maximizar el rendimiento del proceso. Esto constituye una diferencia sustancial con la catálisis química convencional donde la presencia de agua afecta en forma muy negativa el desarrollo de la reacción.

La temperatura jugó un papel determinante para maximizar los resultados obtenidos: mientras que a 250°C se obtuvo un máximo de contenido de éster de 40.8% para el menor flujo (0.8 mL/min) con 10% de agua, al incrementarla a 300°C este valor fue de 79.2% y, finalmente, a 350°C fue de 65.6% en las mismas condiciones de trabajo. Las mejores condiciones encontradas para la metanólisis en condiciones supercríticas correspondieron a 300°C, con 10% de agua y flujos de 0.8 o 1.0 mL/min.

Si bien los rendimientos obtenidos resultaron algo inferiores a los reportados en publicaciones recientes sobre el tema, resulta llamativo que en las mismas no exista mención con relación al fenómeno de la descomposición sufrida por el material lipídico expuesto a las drásticas condiciones de reacción.

4.5. Bibliografía

Ambrosone, L., Angelico, R., Cinelli, G., Di Lorenzo, V., and Ceglie, A., The role of water in the oxidation process of extra virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 577-582 (2002).

Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., and Ngamprasertsith, S., Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels* 20, 812-817 (2006).

Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy: Conversion & Management* 43, 2349-2356 (2002).

Fang T., Wahyudiono, Al-Duri B., Shimoyama Y., Iwai Y., Sasaki M., and Goto M., Supercritical methanol process of modifying oil byproduct for concentrating natural tocopherols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 5325-5332 (2007).

He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447 (2007).

Heidelbaugh, N. D., and Karel, M., Effect of water-binding agents on the catalyzed oxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 47, 539-544 (1970).

Imahara H, Minami E, Hari S, and Saka S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87, 1-6 (2008).

Kusdiana, D., and Saka, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225-231 (2001a).

Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698 (2001b).

Kusdiana, D., and Saka, S., Methyl Esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34, 383-387 (2001c).

Kusdiana D., and Saka, S., Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 115, 781-792 (2004).

Kusdiana, D.; and Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289-295 (2004).

Minami E, and Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85, 2479-83 (2006).

Rathore, V., and Madras, G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86, 2650-2659 (2007).

Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287 (2004).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 5

**Etanólisis supercrítica en continuo del
aceite de soja**

5.1.- Introducción.

5.1.1.- Antecedentes.

5.1.2.- Etanólisis supercrítica.

5.2.- Procedimiento experimental.

5.3.- Resultados y Discusión.

5.3.1.- Efecto de las condiciones de reacción sobre el rendimiento del proceso.

5.3.2.- Composición del producto.

5.3.3.- Descomposición del aceite.

5.3.4.- Contenido de glicéridos.

5.3.5.- Comparación de la etanólisis con la metanólisis.

5.3.6.- Eficiencia del proceso realizado con aceite degomado en etanol
supercrítico.

5.4.- Conclusiones.

5.5.- Bibliografía.

5.1. Introducción

5.1.1.- Antecedentes:

El biodiesel se produce a escala industrial mediante la transesterificación química de aceites vegetales con metanol. Este alcohol es preferido frente a otros alcoholes de cadena corta debido a que, además de que los ésteres metílicos de los ácidos grasos tienen propiedades muy similares a las del gasoil convencional (“diesel fuel nº2”), su peso molecular es el más bajo, con lo que la relación másica alcohol/aceite requerida es mínima, su precio es también el más bajo y se lo dispone en forma anhidra, a diferencia del etanol que se obtiene mayoritariamente como alcohol rectificado (con un 4% de agua v/v). En su gran mayoría el metanol disponible comercialmente se obtiene como derivado de la refinación de petróleo, (aunque también se puede obtener a partir de biomasa) por lo que con la utilización de metanol en la elaboración de biodiesel no se obtendría un producto totalmente renovable.

A diferencia del metanol, el etanol se obtiene casi exclusivamente por procesos fermentativos de biomasa (rica en glúcidos), por lo que se le suele denominar “bioetanol”. Si el metanol se sustituyera por bioetanol en la fabricación de biodiesel, el producto sería un verdadero combustible renovable. Además, la posibilidad del empleo de etanol en lugar del metanol resulta atractiva porque se sustituye un reactivo de alta toxicidad por uno más inocuo. A este aspecto se suma que, dado que ambos alcoholes poseen propiedades muy similares, las propiedades químicas y físicas de los ésteres producidos con ambos son muy parecidas. Existen estudios que avalan el uso de cualquiera de estos dos tipos de éster en la sustitución del gasoil convencional (Gil *et al.*, 2003; Demirbas 2009).

En trabajos de investigación recientes, como se detalló en el capítulo anterior, se informó que el biodiesel puede ser producido a una velocidad relativamente alta, sin catalizadores, en alcoholes en su fase supercrítica. Con alcoholes en condiciones supercríticas se tiene una sola fase de la mezcla alcohol/aceite, en lugar de las dos fases observadas en las condiciones normales de trabajo (catálisis química común). Esto permite que la reacción de transesterificación se complete en un tiempo muy corto. Además como no se utiliza catalizador, la purificación de la mezcla de productos es más sencilla y de menor costo, en comparación con el proceso convencional de transesterificación catalítica (Gui *et al.*, 2009).

Estudios recientes han demostrado que, además del metanol, varios alcoholes de peso molecular superior como el etanol, el propanol y el butanol también pueden ser utilizados para la producción de biodiesel mediante la tecnología supercrítica, sin el uso de catalizadores (Warabi 2004).

Como se indicó en el Capítulo 3, la catálisis química convencional arroja resultados de conversión muy bajos cuando se la utiliza con alcohol etílico hidratado (o alcohol rectificado, 96% v/v), por lo que resulta interesante la exploración de métodos alternativos que permitan alcanzar una eficiencia adecuada con este alcohol.

El mayor inconveniente vinculado con la sustitución del metanol por etanol lo constituye la necesidad de utilizar etanol absoluto (deshidratado), más caro que el metanol, para conducir el proceso en forma eficiente mediante los métodos de transesterificación convencionales (Ma y Hanna, 1999 y Fukuda *et al.*, 2001). Al mayor costo del etanol anhidro, se suma el requerimiento de una mayor masa de etanol que de metanol, dado el menor peso molecular de este último.

Si bien son muy pocos los antecedentes sobre procedimientos de transesterificación eficientes que utilicen directamente alcohol rectificado o etanol con algún porcentaje de agua en el medio de reacción, todos ellos coinciden en la necesidad de utilizar métodos alternativos a la catálisis química convencional.

En particular, se ha obtenido resultados muy promisorios mediante la conducción del proceso a elevadas presiones o en condiciones supercríticas, con el empleo de metanol o etanol anhidro, sin la utilización de catalizador (Kusdiana y Saka, 2001a, b, c y Cao *et al.*, 2005) o metanol en presencia de agua (Kusdiana y Saka 2004), pero no se ha reportado estudios que refieran a la utilización de etanol en presencia de agua para la elaboración de biodiesel en estas condiciones de trabajo. En este sentido, se ha informado la conversión prácticamente completa del aceite de colza a sus ésteres metílicos mediante la conducción del proceso en metanol supercrítico (SC-MeOH) y en ausencia de catalizador, aún en presencia de un contenido de agua extraordinariamente elevado en el medio de reacción (de hasta un 50% en relación al alcohol) (Kusdiana y Saka, 2004). También existen antecedentes respecto a la obtención de conversiones relativamente altas en etanol supercrítico (Silva *et al.*, 2007), aunque se refieren siempre a la utilización de etanol absoluto.

5.1.2.- Etanólisis supercrítica:

En la Tabla 5.1 se presentan datos obtenidos de varios trabajos publicados relativos a los rendimientos obtenidos en la conversión a biodiesel de diferentes materias primas mediante su exposición a etanol supercrítico en las condiciones que se indican. En todos los casos se utilizó elevados excesos de alcohol (relaciones molares aceite/alcohol en el entorno de 1:40), temperaturas en el rango de 300 a 400°C y presiones de 15 a 20 MPa; se obtuvo conversiones del 80% o superiores, dependiendo de las condiciones del proceso (modalidad batch o continuo, diferentes tiempos de reacción).

Tabla 5.1: Condiciones de operación y resultados obtenidos relativos a la etanólisis supercrítica de diferentes aceites.

Referencia	Modalidad	Aceite	Relación molar (aceite/etanol)	Contenido de agua en el alcohol (%)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Conversión (%)	Tiempo (min)
Warabi <i>et al.</i> (2004)	Batch	Colza	1:42	0	300	15	95.0	45
Madras <i>et al.</i> (2004)	Batch	Girasol	1:40	0	400	20	96.0	30
Varma & Madras (2007)	Batch	Lino	1:40	0	300	20	90.0	40
Varma & Madras (2007)	Batch	Ricino	1:40	0	300	20	95.0	30
Silva <i>et al.</i> (2007)	Continuo	Soja	1:40	0	350	20	80.0	15
Demirbas (2009)	Batch	Lino	1:41	0	250	---	90.0	8
Gui <i>et al.</i> (2009)	Batch	Palma	1:33	0	349	---	79.2	30

Las máximas conversiones obtenidas (95-96%, correspondientes a Warabi *et al.*, 2004; Madras *et al.*, 2004 y Varma y Madras, 2007) corresponden a procesos que fueron realizados en modalidad batch y con el mismo exceso de alcohol, pero muestran alguna diferencia en lo relativo a la presión, temperatura y tiempo de reacción. También se debe considerar que estos trabajos fueron realizados con materias primas de diferente origen, factor que puede provocar variaciones y limita la comparación de los resultados. Por ejemplo, el diferente grado de insaturación de los aceites de canola, girasol y ricino puede producir diferente grado de descomposición en cada material. Además, la presencia de una elevada proporción de un hidroxácido, como en el caso del aceite de ricino, puede desencadenar otro tipo de fenómenos cuando se expone este aceite a drásticas condiciones de reacción.

Sin embargo, todavía no hay resultados publicados suficientes sobre la utilización de etanol para la producción de biodiesel, para poder incentivar a los productores de este combustible a cambiar al bioetanol, por sus ventajas medioambientales. Además, las investigaciones sobre la producción de biodiesel a partir de etanol a través de la transesterificación no catalítica en condiciones supercríticas son aún muy escasas y se requiere mucha información adicional: efectos de la interacción entre los parámetros del proceso y su optimización para alcanzar el máximo rendimiento de biodiesel (Gui *et al.*, 2009).

Los antecedentes bibliográficos demuestran la viabilidad de la alcoholólisis supercrítica frente a diferentes materias primas, tanto con metanol como con etanol anhidros; además demuestran que la metanólisis supercrítica es altamente eficiente en

presencia de un elevado contenido de agua. Dadas la elevada similitud entre las propiedades del metanol y el etanol resulta de gran interés explorar el efecto de la adición de agua al proceso de etanolisis supercrítico, puesto que no existen antecedentes publicados en este sentido. Evaluar el efecto del agua sobre la conversión del aceite a biodiesel es, obviamente, de gran importancia para determinar la viabilidad técnica del uso de alcohol hidratado y de especial interés para un eventual escalado del proceso, dado que, además, de ser de menor costo que el etanol anhidro, resulta especialmente importante para el contexto regional.

La alternativa de utilizar aceites degomados en lugar de aceites refinados para la síntesis de biodiesel puede ser muy atractiva a fin de reducir el costo de las materias primas. Aunque ambos tipos de aceites están constituidos por los mismos componentes principales, las diferencias de concentración de algunos de los componentes minoritarios, como los antioxidantes, fosfolípidos, ácidos grasos libres, pigmentos, etc, pueden tener algún efecto sobre la eficiencia de transesterificación o en la estabilidad oxidativa de los ácidos grasos.

En este capítulo se investigó el efecto de la concentración de agua y de la temperatura de reacción sobre el rendimiento de la transesterificación continua de aceite de soja en etanol en condiciones supercríticas. Se estudió el efecto de los parámetros operativos más importantes (temperatura, flujo) sobre el rendimiento del proceso y se midió el grado de deterioro sufrido por el material graso expuesto a las condiciones de reacción, evaluando el efecto sobre estos parámetros de la adición de agua en distintos niveles al medio de reacción.

Finalmente, dado el interés mencionado en la utilización de materias primas de bajo costo, se estudió el desempeño del aceite de soja degomado en el proceso y el efecto de las variables de interés en este caso.

5.2. Procedimiento experimental

Reacción de transesterificación: En el recipiente para la mezcla se cargó el etanol, posteriormente se agregó el agua para obtener la proporción deseada (0, 2.5, 5.0, 7.5, o 10.0%), y finalmente se agregó el aceite en la cantidad necesaria para obtener una relación molar metanol:aceite igual a 40:1. Se inició el bombeo de la mezcla al flujo deseado (0.8, 1.0, 1.5, 2.0 o 2.5 mL/min); se fijó la temperatura del horno en 250, 275, 300, 325, 350 o 375°C y se mantuvo la presión en 20 MPa, mediante el ajuste manual de la válvula. Una vez que el sistema alcanzó el régimen establecido, se realizó la

toma de las muestras por duplicado para cada punto de operación. En estas condiciones de trabajo (temperatura y presión) la mezcla de reactivos (etanol o etanol/agua) se encuentra en estado supercrítico (Barr-David y Dodge, 1959).

Los métodos utilizados se describen detalladamente en el Capítulo 2 (punto 2.3): análisis de productos por GC, contenido de éster y composición en ácidos grasos, porcentaje de descomposición, determinación del contenido de mono-, di- y triglicéridos.

Identificación de todos los isómeros cis/trans: las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases en un GC Shimadzu GC-2014, equipado con detector de ionización de llama (FID) y columna capilar SP 2560 (100 m × 0.25 mm × 0.2 μm). Se utilizó el siguiente programa de temperatura: comienzo a 50°C, seguido de una primera etapa de calentamiento a 8°C/min hasta 180° C y luego de una segunda rampa de calentamiento a 4°C/min hasta 220°C, mantenimiento de la temperatura durante 45 minutos más. Se utilizó nitrógeno como gas portador a una presión de 250 kPa y una relación de split de 1:80.

Proceso con aceite degomado: Se trabajó con un aceite de soja degomado cuyo valor de acidez es 1,2 mg KOH/g muestra.

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1.- Efecto de las condiciones de reacción sobre el rendimiento del proceso:

En la Figura 5.1 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos en los rangos de velocidades de flujo de 0.8 a 2.5 mL/min y de contenidos de agua de 0, 5 y 10%, para cinco valores de la temperatura de reacción (250, 275, 300, 325 y 350°C). A 250°C se obtuvo valores muy bajos de contenido del éster (incluso menores que los obtenidos con metanol en las mismas condiciones, ver Capítulo 4): un máximo de 16.8% de ésteres etílicos, correspondiente al menor flujo (0.8 mL/min) y a un 10% de agua en el sistema de reacción. En la Figura 5.1a también se observa que al incrementar el flujo se redujo gradualmente el contenido de éster en el producto, lo que está de acuerdo con un menor avance de la reacción a medida que se reduce el tiempo de residencia. Así mismo se observa el efecto favorable de la adición de agua sobre el contenido de éster, fundamentalmente a los flujos más bajos de operación del reactor.

En la secuencia de figuras, Figura 5.1a-d (correspondiente al rango de temperaturas de 250 a 325°C), se observa que el incremento de la temperatura produjo un aumento en el contenido de éster (para iguales velocidades de flujo y contenidos de agua). Los máximos contenido de éster se obtuvieron siempre al flujo de 0.8 mL/min y en presencia de agua: 50.9; 70.0 y 70.7% a 275, 300 y 325°C, respectivamente (Figuras 5.1 b-d). En ausencia de agua y al mismo flujo, los valores obtenidos fueron: 6.8, 20.9, 29.6 y 51.8% a 250, 275, 300 y 325°C respectivamente.

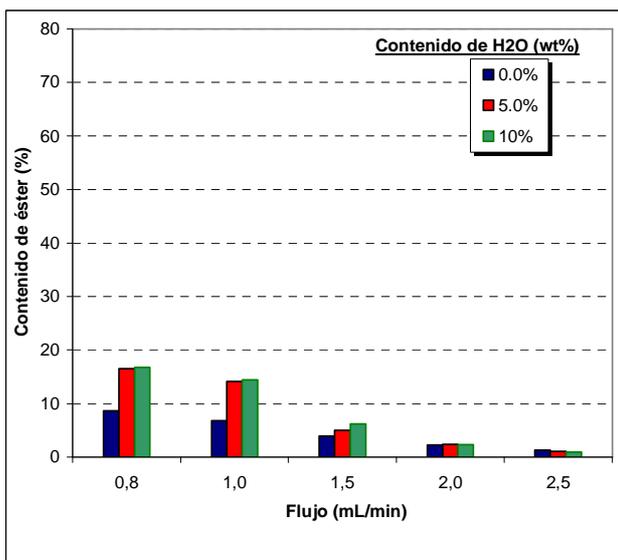
El efecto favorable sobre el contenido de éster de la adición de agua al medio de reacción ya se observó en el Capítulo 4 de esta Tesis, correspondiente a los estudios sobre la síntesis de ésteres metílicos a partir de aceite de soja en condiciones supercríticas. También se reportó el mismo efecto en trabajos realizados sobre la síntesis de ésteres metílicos a partir de aceite de colza (Kusdiana y Saka, 2004). Estos resultados están de acuerdo con la hipótesis mencionada anteriormente, respecto a que la presencia de agua en el medio de reacción implica la existencia de un mecanismo de reacción paralelo al de la transesterificación directa, más rápido que esta última, que involucra la hidrólisis de los triglicéridos seguida por la rápida esterificación de los ácidos grasos libres con el alcohol (Kusdiana y Saka, 2004).

En general se observa que, para el rango de temperaturas de 250 a 325°C, el contenido de éster aumenta con la reducción del flujo, lo que está de acuerdo con un aumento en el porcentaje de conversión cuando aumenta el tiempo de residencia.

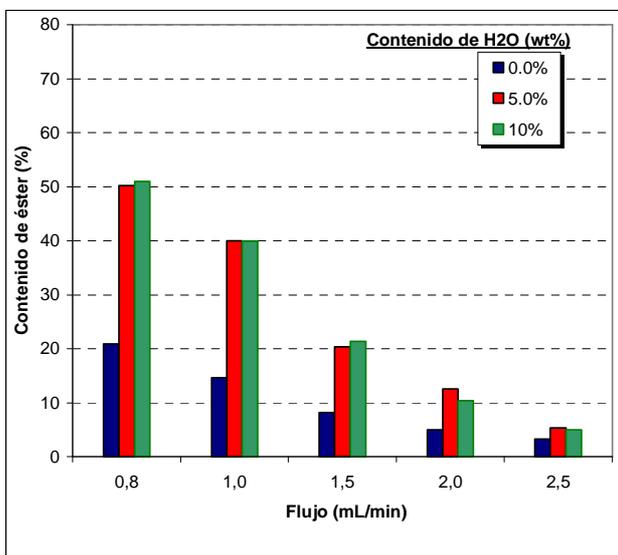
A diferencia de lo observado a temperaturas más bajas, a 350°C (Figura 5.1e) el máximo contenido de éster no se obtuvo al menor flujo de operación sino que, en todos los casos, los máximos correspondieron a valores de flujo intermedios dentro del rango de trabajo. Esto sugiere que, si bien la operación del reactor a flujos bajos (con el consecuente incremento del tiempo de retención) favoreció la conversión del aceite a biodiesel, a flujos muy pequeños (tiempos de retención muy altos) se vio favorecido algún proceso lateral que repercutió negativamente en el contenido de éster.

Los resultados de los estudios realizados con metanol en condiciones supercríticas (Capítulo 4) mostraron el mismo comportamiento, a partir de lo cual se demostró que la no coincidencia del máximo contenido de éster con el mínimo flujo de operación estaba relacionada con la ocurrencia de fenómenos de descomposición de los ácidos grasos, favorecidos por las drásticas condiciones del proceso. El flujo, por lo tanto, ejerce dos efectos contrapuestos sobre el contenido de éster: por un lado, flujos bajos implican altos tiempos de residencia, lo que favorece el aumento de la conversión (y por tanto del contenido de éster) pero, a la vez, aumenta el tiempo de exposición de los ácidos grasos a las condiciones drásticas de reacción, favoreciendo la ocurrencia

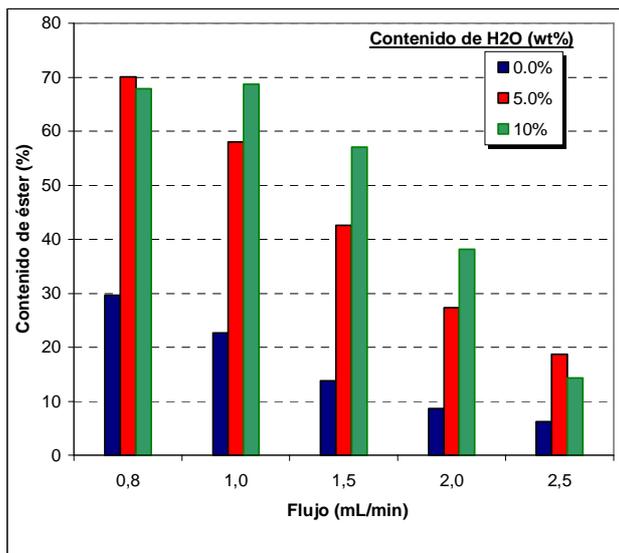
de fenómenos de degradación. Debido a que estos fenómenos se ven favorecidos con el incremento de la temperatura, 325°C aparece como la temperatura máxima a la cual un incremento del tiempo de retención no repercute negativamente en el porcentaje de éster del producto. El valor máximo de contenido de éster fue de 77.5%, para una temperatura de reacción de 350°C, con el reactor alimentado a 1.5 mL/min de mezcla alcohol/aceite y sin la adición de agua al sistema.



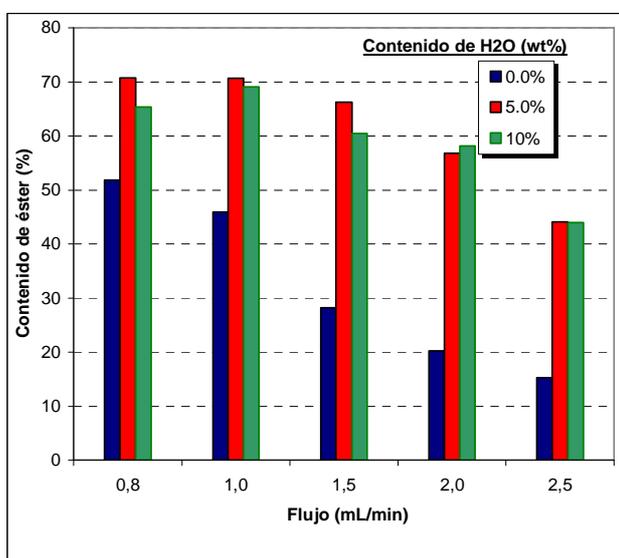
(a) 250°C



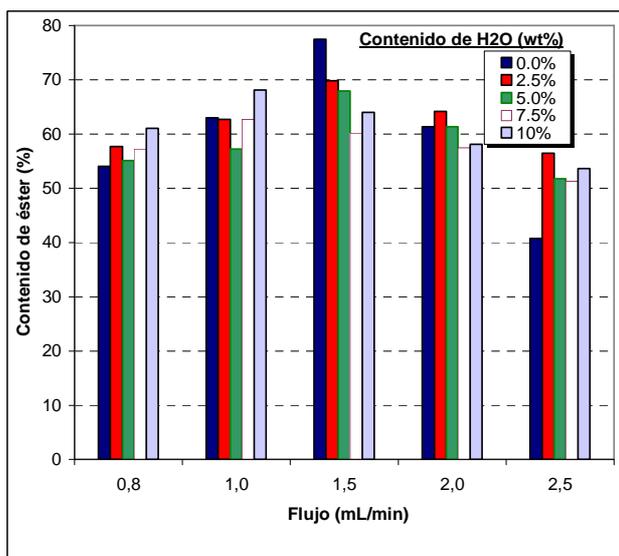
(b) 275°C



(c) 300°C



(d) 325°C



(e) 350°C

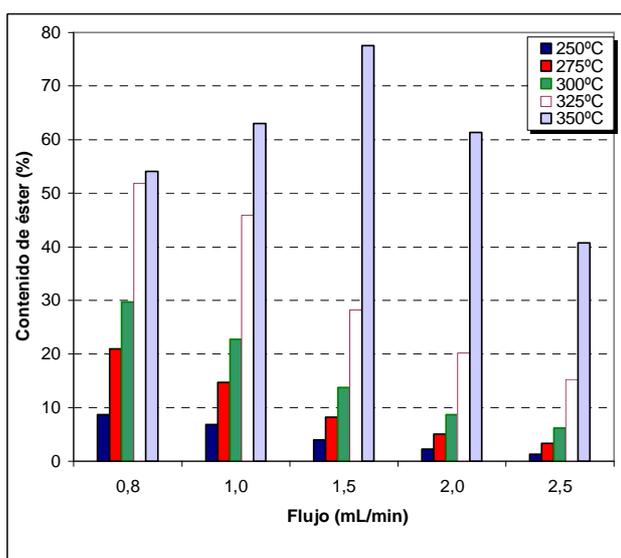
Figura 5.1: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: (a) 250°C, (b) 275°C, (c) 300°C, (d) 325° C y (e) 350°C.

En la Figura 5.2 se muestra los resultados de la Figura 5.1 agrupados según el porcentaje de agua adicionado al sistema: 0, 5 o 10%, a los que se agregó los resultados obtenidos a 375°C, en el caso de la adición de un 5% de agua al medio de reacción.

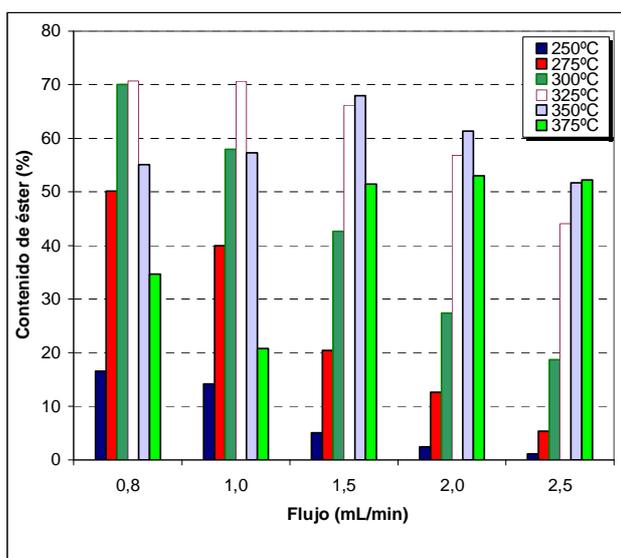
Se observa con claridad que cuando no se adicionó agua al sistema (Figura 5.2a) el máximo contenido de éster correspondió a la mayor temperatura de trabajo (350 °C), y con un flujo de 1.5 mL/min; en cambio, cuando se adicionó un 5% de agua (Figura 5.2b) dicho máximo se obtuvo a temperaturas inferiores: 300 y 325°C (con máximos contenidos de éster de, aproximadamente 70%) pero con diferentes flujos.

En el caso de un 10% de agua en el medio de reacción (Figura 5.2c) se observa que los máximos contenidos de éster a 300, 325 y 350°C, correspondientes todos a un flujo de 1.0 mL/min, alcanzaron valores de 68.8; 69.0 y 68.1% de éster, respectivamente, valores muy próximos a los máximos mencionados para el caso de la adición de un 5% de agua.

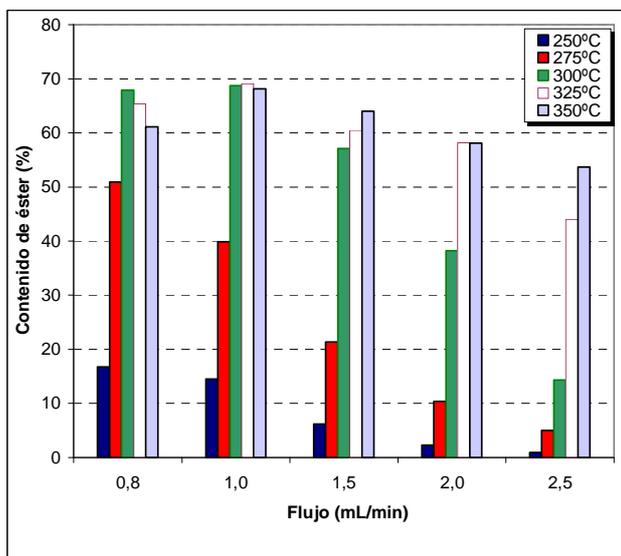
El efecto favorable de la presencia de agua en el sistema constituye una diferencia a destacar respecto al proceso con catálisis química convencional, cuya eficiencia resultó ser muy sensible a la adición de agua al medio de reacción, como quedó demostrado con los resultados obtenidos en el Capítulo 3.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O



(c) 10% H₂O

Figura 5.2: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

5.3.2.- Composición del producto:

Cuando se analizó la composición de los ésteres etílicos de los ácidos grasos de los productos obtenidos y se la comparó con los correspondientes del aceite de soja original, se constató varias diferencias importantes. Algunas de dichas diferencias se pueden apreciar en la Figura 5.3, donde se muestran los cromatogramas correspondientes al aceite de partida y a uno de los productos obtenido a 350°C. Las diferencias más notorias se vinculan con la desaparición en el producto del pico

correspondiente al ácido graso 18:3 y a la aparición de picos correspondientes a isómeros *trans* de los ácidos grasos 18:1 y 18:2. Incluso se verifica que si se determina el contenido de 18:2 total (suma de todos sus isómeros) en el producto final es inferior al correspondiente en el aceite de partida, con lo cual también se verifica su parcial desaparición. La aparición de los isómeros *trans*, aunque su contenido puede no afectar al rendimiento del combustible obtenido, se ha reportado que podría afectar negativamente a las propiedades de flujo en frío del biodiesel (Imahara *et al.*, 2008).

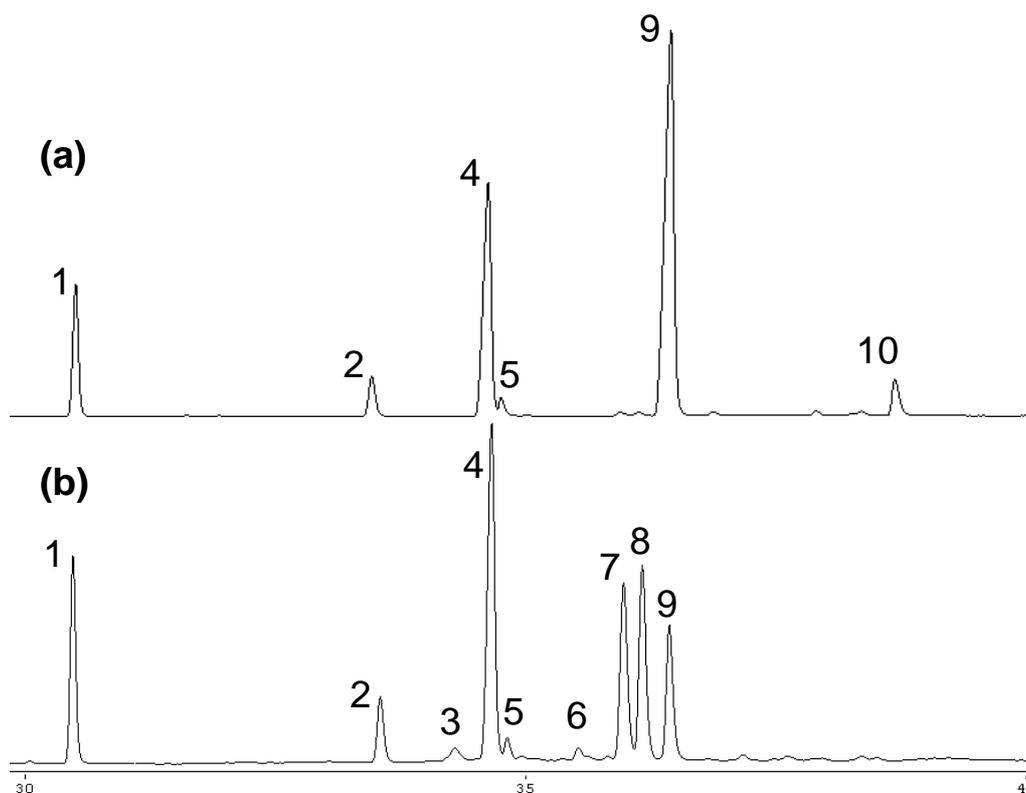


Figura 5.3: Análisis por GC del aceite de soya original derivatizado cuantitativamente a ésteres etílicos (a) y de la mezcla de ésteres etílicos del producto obtenido por etanólisis supercrítica (a 350°C, 200 bar, 0% de agua y 1,5 mL/min) (b).

Identificación de los picos: 16:0 (1); 18:0 (2); *trans*-18:1 (3); *cis*-9-18:1 (4); *cis*-11-18:1 (5); *trans*-6,12-18:2 (6); *cis*-6,*trans*-12-18:2 (7); *trans*-6,*cis*-12-18:2 (8); *cis*-6,*cis*-12-18:2 (9); *cis*-9,12,15-18:3 (10).

La composición en ácidos grasos del aceite de partida y de todos los productos obtenidos se muestra en las Tablas 5.2 a 5.6, para cada una de las temperaturas ensayadas. Se puede observar que, en general, la composición de los ésteres se mantiene muy similar a la del material de partida para los casos de las menores

temperaturas de reacción (250 y 275°C). En cambio, se evidencia diferencias notorias para las experiencias realizadas a temperaturas superiores a 300°C.

El efecto del incremento de la temperatura de reacción sobre la composición se puede resumir de la siguiente manera: disminución en el porcentaje de los ácidos grasos más insaturados (C18:2 y C18:3) y aparición de isómeros con insaturaciones en configuración *trans*, ausentes en el material de partida. También se observa que ambos efectos se acentúan a medida que la velocidad de flujo disminuye, lo que está de acuerdo con un mayor tiempo de exposición a las condiciones de reacción.

Tabla 5.2: composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos del aceite original y de los obtenidos a 250°C y en diferentes condiciones de reacción (*c*: *cis*, *t*: *trans*).

Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de éster (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)						
			C16:0	C18:0	c-C18:1 +	c.c-C18:2 +	c.t- C18:2	t.t- C18:2	C18:3
			t-C18:1	t.c-C18:2					
			Aceite Original						
			10.9	3.5	26.0	52.7	0.0	0.0	5.0
			Producto obtenido						
0.8	0.0	8.6	11.9	4.0	27.3	50.8	0.0	0.0	1.2
	5.0	16.5	13.1	4.0	26.3	51.3	0.0	0.0	1.1
	10.0	16.7	13.5	4.0	26.5	50.1	0.0	0.0	1.3
1.0	0.0	6.8	11.8	3.9	26.7	50.9	0.0	0.0	0.9
	5.0	14.1	12.8	4.2	27.1	50.4	0.0	0.0	1.1
	10.0	14.5	12.3	4.1	26.6	51.6	0.0	0.0	1.1
1.5	0.0	3.9	11.7	3.6	26.8	50.0	0.0	0.0	0.8
	5.0	5.0	13.0	3.9	27.1	49.1	0.0	0.0	0.9
	10.0	6.2	14.0	4.0	26.0	49.2	0.0	0.0	0.8
2.0	0.0	2.3	11.2	3.9	25.7	49.1	0.0	0.0	0.7
	5.0	2.4	12.2	4.1	25.7	48.2	0.0	0.0	1.5
	10.0	2.3	12.4	4.2	26.1	48.1	0.0	0.0	0.8
2.5	0.0	1.3	10.9	3.4	25.0	47.8	0.0	0.0	1.3
	5.0	1.1	12.1	4.0	25.5	46.6	0.0	0.0	1.3
	10.0	0.9	12.6	4.2	22.4	46.0	0.0	0.0	1.2

Tabla 5.3: composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos del aceite original y de los obtenidos a 275°C y en diferentes condiciones de reacción (*c*: *cis*, *t*: *trans*).

Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de éster (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)						
			C16:0	C18:0	c-C18:1 +	c.c-C18:2 +	c.t- C18:2	t.t- C18:2	C18:3
					t-C18:1	t.c-C18:2			
			Aceite Original						
			52.7	3.5	26.0	52.7	0.0	0.0	5.0
			Producto obtenido						
0.8	0.0	20.9	11.6	3.8	26.8	48.4	4.7	0.0	2.4
	5.0	50.2	11.4	3.8	26.6	52.6	0.0	0.0	2.4
	10.0	50.9	11.4	3.8	26.6	52.7	0.0	0.0	2.4
1.0	0.0	14.7	11.9	3.7	26.3	49.6	2.9	0.0	2.0
	5.0	40.0	12.1	3.8	26.5	52.4	0.0	0.0	2.1
	10.0	39.9	12.5	3.8	26.3	52.4	0.0	0.0	1.9
1.5	0.0	8.2	12.1	4.0	27.4	50.3	0.0	0.0	1.6
	5.0	20.4	12.0	4.0	26.5	51.8	0.0	0.0	1.5
	10.0	21.4	12.1	4.0	26.6	52.0	0.0	0.0	1.5
2.0	0.0	5.0	11.5	4.1	27.0	50.8	0.0	0.0	1.2
	5.0	12.6	12.3	4.1	26.5	51.7	0.0	0.0	1.2
	10.0	10.3	12.3	4.2	26.7	51.6	0.0	0.0	1.0
2.5	0.0	3.3	11.4	3.9	26.5	50.5	0.0	0.0	1.0
	5.0	5.3	12.4	4.3	27.1	49.7	0.0	0.0	0.7
	10.0	5.0	12.3	4.3	26.9	49.6	0.0	0.0	0.8

Tabla 5.4: composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos del aceite original y de los obtenidos a 300°C y en diferentes condiciones de reacción (*c*: *cis*, *t*: *trans*).

Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de éster (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)						
			C16:0	C18:0	c-C18:1 +	c.c-C18:2 +	c.t- C18:2	t.t- C18:2	C18:3
					t-C18:1	t.c-C18:2			
			Aceite Original						
			52.7	3.5	26.0	52.7	0.0	0.0	5.0
			Producto obtenido						
0.8	0.0	29.7	12.7	3.8	27.0	43.3	9.4	0.0	2.2
	5.0	70.0	11.2	3.8	27.3	42.6	9.4	0.5	2.7
	10.0	67.9	11.7	3.7	26.7	42.6	9.8	0.8	2.7
1.0	0.0	22.7	11.6	3.9	27.2	46.3	6.6	0.0	2.6
	5.0	58.0	12.1	3.8	26.7	46.2	6.4	0.0	2.8
	10.0	68.8	11.2	3.8	27.2	44.9	7.4	0.4	2.8
1.5	0.0	13.8	11.5	3.9	26.8	48.5	4.0	0.0	2.1
	5.0	42.6	12.1	3.8	26.6	48.6	4.1	0.0	2.2
	10.0	57.1	11.4	3.8	26.8	48.5	4.2	0.0	2.6
2.0	0.0	8.7	11.6	3.9	26.5	50.0	2.3	0.0	1.7
	5.0	27.3	11.9	3.9	26.7	50.2	2.2	0.0	1.9
	10.0	38.2	11.8	3.9	26.8	49.5	3.0	0.0	2.0
2.5	0.0	6.2	11.3	3.8	26.5	50.5	2.0	0.0	1.5
	5.0	18.7	12.0	4.1	26.6	50.2	1.9	0.0	1.6
	10.0	14.3	12.0	4.1	26.7	50.2	1.8	0.0	1.4

Tabla 5.5: composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos del aceite original y de los obtenidos a 325°C y en diferentes condiciones de reacción (*c*: *cis*, *t*: *trans*).

Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de éster (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)						
			C16:0	C18:0	c-C18:1	c.c-C18:2	c.t-	t.t-	C18:3
					+ t-C18:1	+ t.c-C18:2	C18:2	C18:2	
			Aceite Original						
52.7	3.5	26.0	52.7	0.0	0.0	5.0			
Producto obtenido									
0.8	0.0	51.8	12.9	4.7	31.1	28.1	16.3	2.3	1.1
	5.0	70.8	12.4	4.4	29.8	29.8	17.2	1.9	1.1
	10.0	65.4	12.7	4.4	30.0	29.6	16.5	2.1	1.1
1.0	0.0	45.9	11.8	4.2	29.5	32.5	15.5	1.7	1.8
	5.0	70.6	11.7	4.7	28.4	33.4	14.5	2.6	1.8
	10.0	69.0	12.1	4.2	29.0	32.9	15.4	1.7	1.9
1.5	0.0	28.2	11.7	4.0	27.9	38.9	11.7	0.9	2.2
	5.0	66.2	11.5	3.9	27.7	39.1	11.7	0.9	2.3
	10.0	60.5	13.1	3.8	27.4	39.2	12.6	0.8	2.0
2.0	0.0	20.2	12.1	4.0	27.4	43.2	9.2	0.0	2.3
	5.0	56.8	11.3	4.3	27.0	42.5	8.7	1.5	2.6
	10.0	58.2	11.3	3.9	27.4	43.3	8.6	0.6	2.6
2.5	0.0	15.3	11.6	4.0	27.4	46.4	6.4	0.0	2.4
	5.0	44.1	11.5	3.9	27.0	46.2	6.3	0.0	2.6
	10.0	44.0	11.8	3.9	26.9	46.5	6.0	0.0	2.6

Tabla 5.6: composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos del aceite original y de los obtenidos a 350°C y en diferentes condiciones de reacción (*c*: *cis*, *t*: *trans*).

Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de éster (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)						
			C16:0	C18:0	<i>c</i> -C18:1 +	<i>c,c</i> -C18:2 +	<i>c,t</i> -C18:2	<i>t,t</i> - C18:2	C18:3
					<i>t</i> -C18:1	<i>t,c</i> -C18:2			
			Aceite Original						
			10.8	3.8	27.7	50.8	0.0	0.0	4.4
			Producto obtenido						
0.8	0.0	54.1	14.6	6.1	35.3	20.9	12.7	3.0	2.0
	2.5	57.7	14.5	6.0	34.0	16.5	12.2	3.5	3.7
	5.0	55.1	15.2	6.3	35.7	18.4	13.7	3.4	3.4
	7.5	57.3	14.6	5.9	34.6	22.0	15.3	2.9	2.1
	10.0	61.1	13.5	5.2	32.5	23.0	16.9	2.7	2.5
1.0	0.0	63.0	14.1	5.7	34.2	20.3	14.9	3.0	1.7
	2.5	62.7	13.8	5.7	33.9	18.0	16.7	3.0	1.6
	5.0	57.3	14.6	5.7	34.6	21.8	15.9	2.9	2.0
	7.5	62.7	13.4	5.2	32.5	24.0	16.0	2.7	2.8
	10.0	68.1	12.0	4.6	30.2	26.5	15.6	2.1	3.7
1.5	0.0	77.5	12.0	5.0	31.3	24.2	15.7	2.3	2.6
	2.5	69.8	12.5	5.0	31.6	26.5	16.9	2.0	1.8
	5.0	67.9	12.1	4.8	30.4	25.6	16.4	2.2	5.0
	7.5	60.1	12.5	4.8	31.0	27.7	16.3	2.1	2.9
	10.0	64.0	11.9	4.4	29.8	28.9	15.6	1.8	3.7
2.0	0.0	61.4	12.2	4.6	30.4	28.6	14.4	1.8	3.1
	2.5	64.2	11.7	4.3	29.6	30.0	14.7	1.6	2.9
	5.0	61.4	12.2	4.7	30.3	29.9	15.9	1.9	3.6
	7.5	57.5	12.0	4.4	29.8	32.4	14.7	1.5	3.1
	10.0	58.1	12.0	4.4	30.1	32.9	14.3	1.3	2.6
2.5	0.0	40.8	11.8	4.5	29.5	33.8	13.0	1.3	3.5
	2.5	56.5	11.8	4.3	29.6	34.8	13.3	1.3	2.7
	5.0	51.7	11.5	4.4	29.5	35.1	12.3	1.0	4.2
	7.5	51.3	11.2	4.3	29.3	36.8	11.5	1.1	2.8
	10.0	53.6	11.3	4.2	28.9	35.6	12.2	1.1	3.3

Resulta evidente que las diferencias de composición entre el producto y el aceite son más importantes al incrementarse la temperatura de reacción y que estas diferencias implican un producto enriquecido en isómeros *trans* y empobrecidos en ácidos grasos insaturados. Existe un mayor efecto de las condiciones de reacción cuanto mayor es el grado de insaturación del ácido graso, lo que es esperable dado la vulnerabilidad asociada al número de insaturaciones de la cadena hidrocarbonada.

Algunos investigadores han atribuido el descenso en el grado de insaturación de los productos en relación al del aceite a cierto grado de “selectividad” del proceso (Rathore y Madras, 2007; Varma y Madras, 2007), la cual implicaría la conversión de los ácidos grasos saturados a mayor velocidad que los insaturados. Las conclusiones de dichos trabajos no incluyen estudios específicos de velocidad, sino que se basan, simplemente, en el análisis de la composición de los ésteres producidos, por lo que, en esta tesis, no se considera válida esta hipótesis. En cambio, se considera que el proceso, que está catalizado químicamente pero sin la adición de un catalizador exógeno, no presenta selectividad alguna con respecto al tipo de ácido graso: el empobrecimiento de los productos en los ácidos grasos más insaturados se debe, exclusivamente, a su descomposición preferencial, debido a la mayor vulnerabilidad asociada al mayor número de insaturaciones de la cadena hidrocarbonada. Este planteo es coherente con la aparición de isómeros *trans* en los productos, la cual no puede justificarse por ningún tipo de selectividad ya que el aceite de partida no contenía ácidos grasos *trans*, pero si confirma que las condiciones de procesamiento que involucran un estado energético elevado de las moléculas de los ácidos grasos, es favorable para la ocurrencia de otro tipo de procesos.

Descartada una eventual selectividad, los ésteres deberían tener la misma composición en ácidos grasos que el aceite de partida; una composición diferente indicará la existencia de fenómenos de deterioro de los ácidos grasos. Para determinar si el ácido linoleico (18:2), además de convertirse parcialmente en varios isómeros, sufrió algún grado de descomposición (al igual que el 18:3, que ve reducido en forma importante su porcentaje o incluso desaparece completamente, como se observa en la Figura 5.3), se debe calcular el porcentaje que representa la suma de todos sus isómeros en la mezcla. Dado que el porcentaje absoluto de un compuesto, determinado en el análisis por GC, depende no sólo de su concentración sino de la concentración de todos los otros componentes de la mezcla, un parámetro más interesante de analizar que la suma de los porcentajes de todos los isómeros del 18:2, es la relación entre dicha suma y el contenido de algún ácido graso saturado presente

en la mezcla, (por ejemplo, el 16:0), justo que, por no poseer insaturaciones, presumiblemente no se verá afectado en forma significativa.

La Figura 5.4 muestra la variación con el flujo del cociente (porcentaje total de 18:2)/(porcentaje de 16:0), en las reacciones realizadas a 350°C y con distintos contenidos de agua. En todos los casos, dicho cociente fue inferior al correspondiente al del aceite de soja de partida (igual a 4.7 e indicado en la Figura 5.4).

La disminución del total del ácido graso 18:2 en relación al 16:0, indica que efectivamente tuvo lugar la desaparición parcial del ácido 18:2, en diferente cantidad según de las condiciones de procesamiento. Esto se puede deber a que si se asume razonablemente que este tipo de proceso no presenta selectividad con respecto al tipo de ácido graso (ya que en definitiva se trata de una catálisis química), por lo que esta disminución relativa del 18:2 en el producto no se debe a que el mismo reacciona a menor velocidad que, por ejemplo, el 16:0 (tomado como referencia), los resultados demuestran que efectivamente tuvo lugar la desaparición de 18:2 en alguna medida.

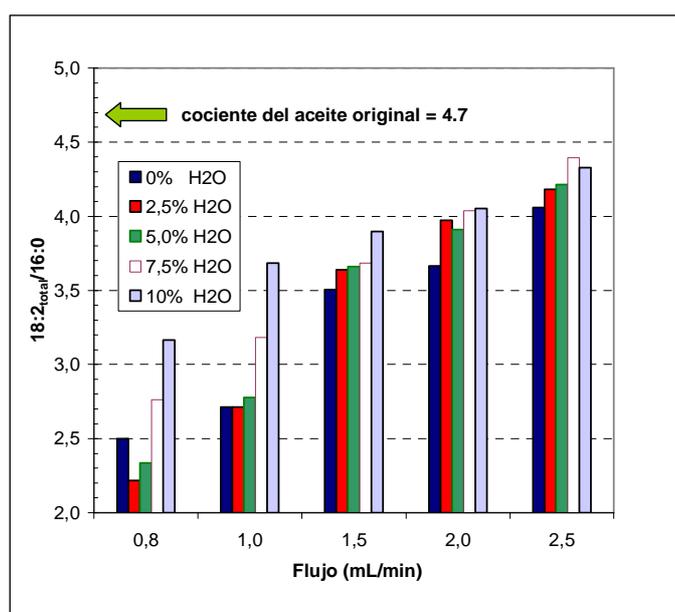


Figura 5.4: Relación entre el porcentaje total del ácido graso 18:2 (suma de todos sus isómeros) y el del ácido graso 16:0 en función del flujo, para los productos obtenidos a 350°C con distintos agregados de agua.

La Figura 5.4 muestra que este cociente (o sea, la cantidad total de 18:2) disminuye en forma muy importante al disminuir el flujo, por lo que el fenómeno asociado a la disminución relativa del ácido graso 18:2 adquiere mayor importancia al incrementar el tiempo de retención, lo que confirma que esta disminución es causada por su degradación. También se observa que, para cada valor de flujo, al incrementar el

contenido de agua aumenta la concentración relativa total del ácido graso 18:2. En consecuencia, el agua podría estar jugando un papel “protector” sobre los ácidos grasos insaturados, atenuando los fenómenos de descomposición.

5.3.3.- Descomposición del aceite:

A partir de la composición en ácidos grasos del producto y descartando la posibilidad de que el proceso (etanólisis supercrítica) sea selectivo con respecto al tipo de ácido graso, es posible determinar el grado de descomposición de los ácidos grasos insaturados mediante la Ecuación 2.1 (ver Punto 2.3, capítulo 2).

En la Figura 5.5 se muestra el porcentaje de descomposición del producto en función del flujo, a las diferentes temperaturas de trabajo (de 250 a 350°C) y a los tres niveles de agua en el sistema (0, 5 y 10%).

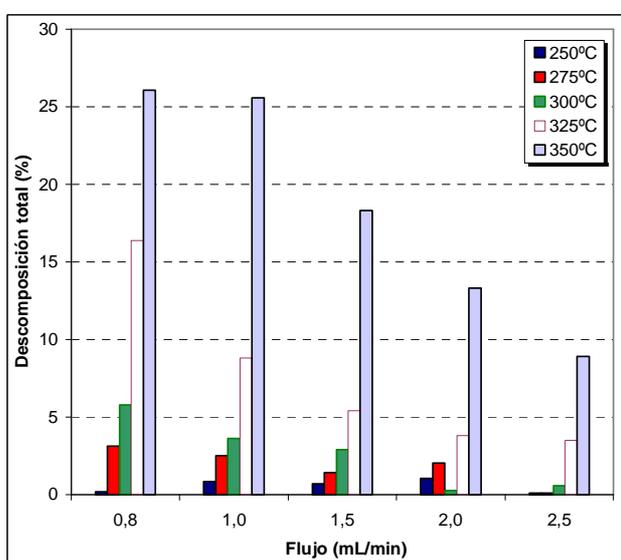
La Figura 5.5a, correspondiente a la reacción transcurriendo sin la adición de agua, muestra que el grado de descomposición disminuye gradualmente al incrementarse el flujo de operación, lo que es consistente con la disminución del tiempo de exposición del material graso a las condiciones del proceso. Esta misma tendencia se observó en el caso de la metanólisis (Capítulo 4). También se aprecia que, para cada flujo de trabajo, la descomposición se incrementa en forma significativa al aumentar la temperatura de operación de 250 a 350°C. Al menor flujo de trabajo (0.8 mL/min), condición más comprometida en lo relativo al tiempo de exposición del material a las condiciones del proceso, la descomposición alcanzó el máximo valor de 26.1% operando el reactor a una temperatura de 350°C, mientras que fue inferior al 1% para una temperatura de 250°C.

Cuando se adicionó agua al sistema a niveles del 5 y 10% (Figuras 5.5 b y c, respectivamente), se observa que se atenuó el fenómeno de la descomposición. Por ejemplo, a las condiciones más drásticas (0.8 mL/min y 350°C) la descomposición se reduce en un 6.1% cuando se opera con un 10% de agua.

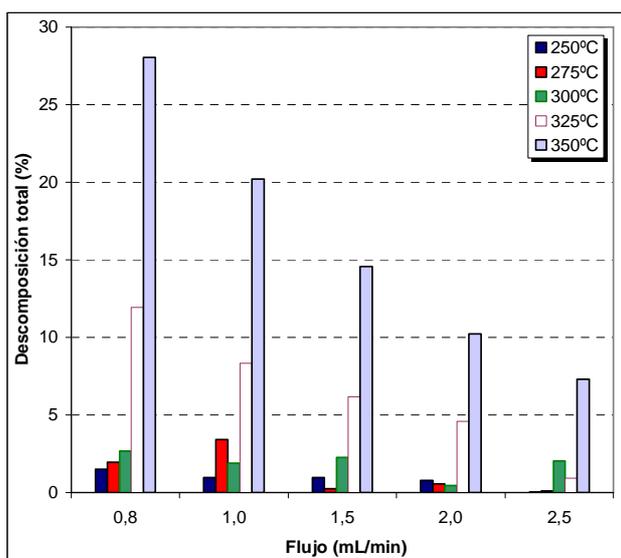
En términos generales, estos resultados indican que ocurrió un deterioro significativo del aceite, el que se incrementó con el aumento en la temperatura de trabajo y con el descenso del flujo. El porcentaje máximo de descomposición obtenido fue del 28.1%, correspondiente a un 5% de agua y a un flujo de 0.8 mL/min a 350°C. También se observó que, al aumentar el contenido de agua, el deterioro de los ácidos grasos disminuyó.

Este aparente efecto “protector” del agua sobre el material lipídico observado en estos resultados (también en la metanólisis, Capítulo 4) tiene algunos antecedentes bibliográficos que, si bien corresponden a sistemas y condiciones diferentes, sugieren mecanismos inhibidores de la oxidación lipídica en los que el agua estaría involucrada,

que pueden explicar los resultados obtenidos. En este sentido, como se mencionó en el Capítulo 4, se ha reportado que el agua puede jugar un rol inhibitor sobre la oxidación lipídica (Heidelbaugh, y Karel, 1970; Ambrosone *et al.*, 2002). Por otro lado hay que señalar que otros factores, como por ejemplo, compuestos fenólicos, prooxidantes y ciertas enzimas pueden alterar el proceso de oxidación. En conclusión, el efecto protector del agua en la oxidación se atribuyó a la combinación de diferentes mecanismos, como la unión a hidroperóxidos, que disminuye la reactividad de los mismos enlenteciendo las etapas de propagación de la oxidación, así como la hidratación de trazas de metales, lo que reduce la acción catalítica de los mismos sobre el proceso de oxidación (Heidelbaugh, y Karel, 1970, Ambrosone *et al.*, 2002).



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O

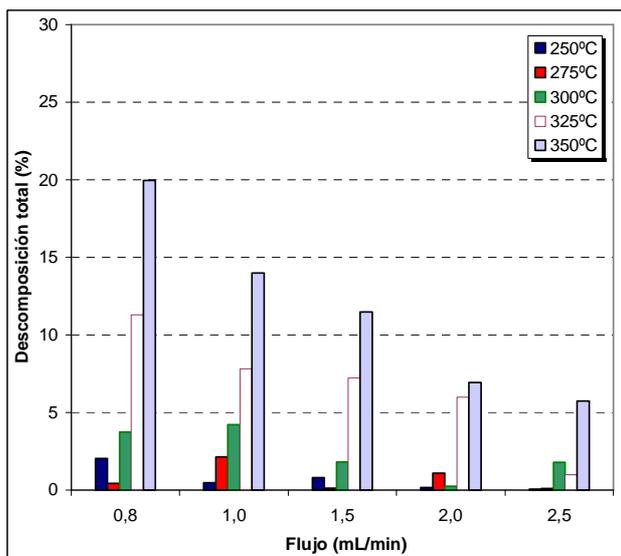
(c) 10% H₂O

Figura 5.5: Porcentaje de descomposición del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

Los resultados obtenidos sugieren que la temperatura debe fijarse a un valor inferior a 325°C, a los efectos de “preservar” la integridad de los ácidos grasos insaturados si bien, de acuerdo a los resultados de la Figura 5.1, dicho descenso repercutirá desfavorablemente en la cinética de la reacción de interés. En el otro extremo, a 250°C, la descomposición es mínima y desde este punto de vista sería una temperatura de operación deseable, salvo por la bajo contenido de éster correspondiente a la misma, que no alcanza al 20% (Figura 5.1a). Existe claramente un compromiso entre “conversión” y “descomposición” vinculado con la elección de la temperatura, por el cual el ajuste de la misma a un valor tal que maximice el proceso en un sentido repercute negativamente en el otro. En este sentido, una temperatura media como 300°C aparece como atractiva ya que permite alcanzar contenidos de éster del orden del 70% (Figura 5.1c: 0.8 a 1.0 mL/min, 5 a 10% de agua) sin que la descomposición supere el 5%.

Estos resultados muestran una de las diferencias más notorias del proceso conducido mediante catálisis química convencional y el realizado en alcoholes al estado supercrítico: el beneficio de la presencia de agua en el medio de reacción. Mientras que en la catálisis química la presencia de agua redujo drásticamente los niveles de conversión como se observó en los resultados del Capítulo 3, en condiciones supercríticas repercutió positivamente, no sólo aumentando el grado de conversión sino también reduciendo el porcentaje de descomposición.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos mediante metanólisis en condiciones supercríticas (Capítulo 4), se observa que en esta última la descomposición fue más importante que para la etanólisis: 36% de descomposición cuando la reacción se realizó a 350°C y 0.8 mL/min en el SC-MeOH anhidro, mientras que en idénticas condiciones de reacción en SC-EtOH fue de 26%. Diferencias a favor de la etanólisis se observó para el resto de los flujos estudiados. Se debe tener en cuenta que en ambos casos se utilizó el mismo aceite, por lo que la composición inicial en ácidos grasos fue la misma en ambos procesos y no existieron diferencias en este sentido que puedan explicar la diferencia en el grado de descomposición. Por otro lado, dado que los resultados sugieren una alta velocidad de reacción a 350°C, se puede considerar que durante la mayor parte del proceso conducido a dicha temperatura una fracción mayoritaria de los lípidos se encontraban bajo la forma de alquiléster. Esto indica que el material lipídico expuesto a las condiciones de reacción en SC-MeOH eran mayoritariamente ésteres metílicos pero en SC-EtOH eran ésteres etílicos, por lo que la diferencia en el grado de descomposición sugiere probables diferencias en la estabilidad oxidativa de ambos tipos de éster. Esta observación encuentra respaldo en algunos artículos publicados en relación con el efecto de la naturaleza del alcohol en la estabilidad oxidativa del éster. Knothe (2007) determinó que la estabilidad del oleato de etilo es superior a la del oleato de metilo. Incluso, al aumentar el peso molecular del alcohol a oleato de propilo y de butilo aumenta aún más el período de inducción determinado por el método OSI a 90°C. Esto significa que aumenta la estabilidad oxidativa de los ésteres alquílicos al aumentar el largo en la cadena del alcohol utilizado. También Knothe y Dunn (2003) informaron que la estabilidad oxidativa de los ésteres alquílicos aumenta con el peso molecular de la cadena de alcohol y establecieron la dependencia entre la estabilidad (determinada según el método OSI) con un parámetro definido como la "concentración molar de enlaces dobles". Establecieron que el factor más importante en la determinación de la velocidad de oxidación es el número de dobles enlaces presentes en la molécula lipídica y, más precisamente, el número de carbonos alílicos "vecinos a un doble enlace" y bis-alílicos (Knothe y Dunn, 2003). Además compararon la estabilidad del oleato de metilo, del 11-eicosenoato de metilo, y del erucicato de metilo; observaron que la estabilidad oxidativa disminuyó con el acortamiento de la longitud de la cadena. Esta disminución de la estabilidad oxidativa también se vincula con el aumento en las cantidades de oleato de metilo presente porque en ambos casos, aumenta la cantidad de dobles enlaces disponibles para la oxidación.

De acuerdo con estos antecedentes, los ésteres metílicos presentarían menor estabilidad oxidativa que los etílicos, lo que podría haber contribuido para el menor grado de descomposición obtenido en la etanólisis.

En ambos casos la adición de 10% de agua produjo una cierta reducción en la descomposición de los ácidos grasos, tanto para metanólisis como la etanólisis: en SC-MeOH se obtuvo un 27.2% de descomposición cuando la reacción se realizó a 350°C y 0.8 mL/min con 10% de agua mientras que, en idénticas condiciones de reacción, en SC-EtOH fue de 20%.

5.3.4.- Contenido de glicéridos:

Además del contenido de éster del producto, extensamente discutido previamente, interesa conocer si al final del proceso existen glicéridos sin convertir (mono-, di- y triglicéridos), a los efectos de verificar si la reacción de transesterificación se efectuó de forma completa. Para eso, se analizó el contenido de mono-, di- y triglicéridos por cromatografía gaseosa, previa derivatización con MSTFA, (como se describe en el punto 2.3 del capítulo 2) en los productos obtenidos en las condiciones de reacción más eficientes en cuanto al contenido de éster.

La Figura 5.6 muestra el contenido de triglicéridos en los productos de reacción en función del flujo, obtenidos para las diferentes temperaturas de trabajo (300, 325 y 350°C) y con diferentes contenidos de agua (0, 5 y 10%). Se seleccionó los productos obtenidos a estas temperaturas de operación debido a que en esas condiciones se obtuvieron los mayores contenidos de éster.

En el caso de la reacción transcurriendo sin la adición de agua (Figura 5.6a), el porcentaje de TAG sin reaccionar disminuyó en forma muy importante a medida que se incrementó la temperatura de reacción. Por ejemplo, al flujo de 0.8 mL/min se pasó de 21.1 a 1.1% al aumentar la temperatura de 300 a 350°C, respectivamente. Se observa también una tendencia creciente del porcentaje de TAG a medida que se incrementa el flujo de operación: a 2.5 mL/min y 300°C el contenido de TAG fue del 54.8%. Esto está de acuerdo con el bajo contenido de éster obtenido en esas condiciones (6.2%).

En las Figuras 5.6 b y c se observa que la adición de agua a niveles del 5 y 10% produjo un importante descenso en el contenido de TAG si se lo compara con los correspondientes casos en los que no se adicionó agua al medio de reacción. En presencia de agua el efecto de la temperatura sobre el contenido de TAG fue muy importante: con un 10% de agua en el medio de reacción se obtuvo aproximadamente

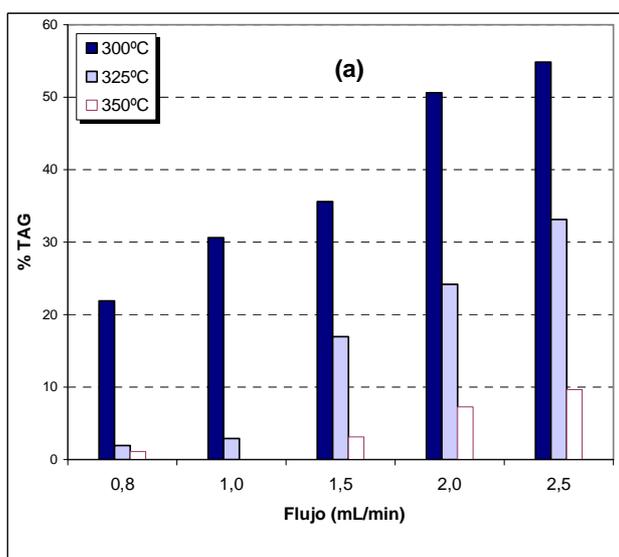
20% de TAG a 300°C, mientras que tanto a 325 como 350°C el porcentaje de TAG no superó el 3%.

Para cada temperatura de trabajo se observó un incremento del porcentaje de TAG en el producto con el aumento del flujo, excepto para el correspondiente a un 10% de agua en el que el nivel de TAG siempre se mantuvo por debajo del 5%.

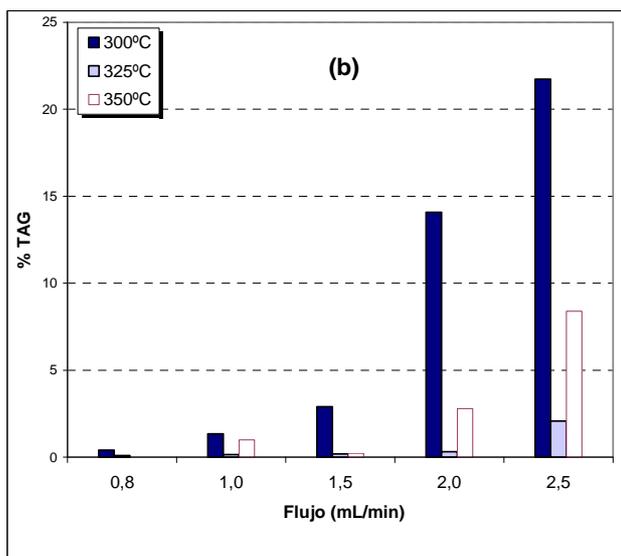
Como se indicó anteriormente, el reducido contenido de TAG en los productos obtenidos en los casos de adición de agua al medio de reacción se puede vincular con la hipótesis de Saka y Kusdiana (2004) relativa a la existencia de un mecanismo de hidrólisis + esterificación más rápido que la transesterificación directa, por el cual los TAG se hidrolizan a sus ácidos grasos libres correspondientes y estos se esterifican a mayor velocidad que el proceso de transesterificación.

El efecto de los parámetros operativos sobre la concentración de TAG sin reaccionar a la salida del reactor sigue, en reglas generales y como era de esperar, la tendencia opuesta al contenido de ésteres. Las temperaturas de trabajo más elevadas (325-350°C) y los flujos más bajos (0.8-1.0 mL/min) produjeron valores bajos de triglicéridos a la salida del reactor. En cambio, en las mismas condiciones, exceptuando las temperaturas más elevadas en que la descomposición fue importante, el contenido de ésteres se vio maximizado.

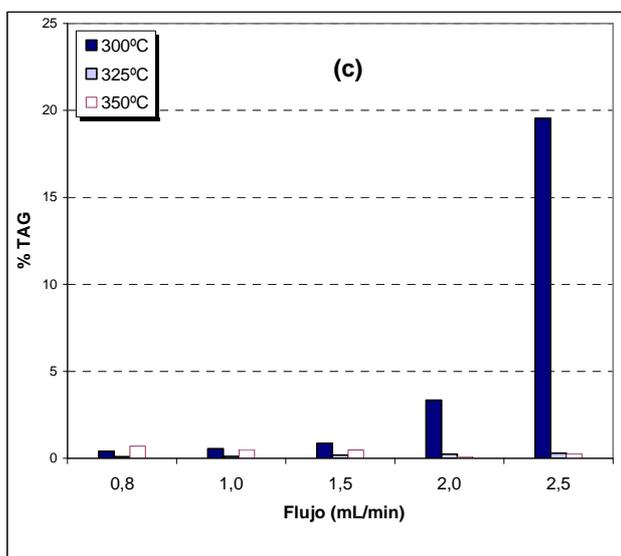
Asimismo, si se compara estos resultados con los del capítulo anterior (Capítulo 4, Metanólisis), se puede observar que, en las mismas condiciones de reacción, la concentración de TAG fue algo inferior en la metanólisis que en la etanólisis, lo que indica una reacción más rápida con metanol. Esto también coincide con el mayor contenido de éster obtenido en los productos provenientes de la metanólisis en comparación con los de la etanólisis.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O

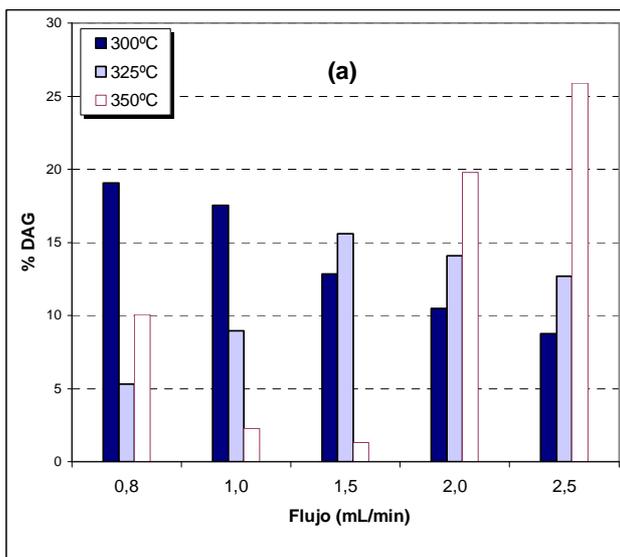


(c) 10% H₂O

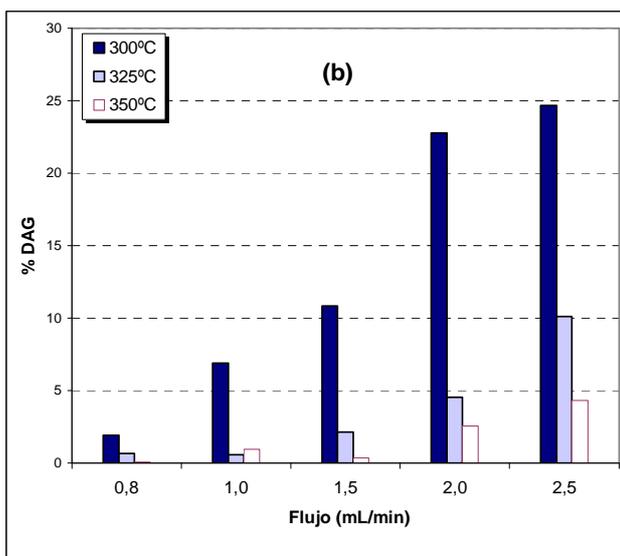
Figura 5.6: Porcentaje másico de triglicéridos (TAG) en el producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

La Figura 5.7 muestra la variación del contenido de diglicéridos (DAG), otro de los intermediarios de interés, en el producto para las diferentes condiciones de reacción. Se obtuvieron resultados distintos para el contenido de DAG, en función de las condiciones de procesamiento y, en particular, según la adición o no de agua. Cuando se trabajó con 0% de agua (Figura 5.7a) el máximo porcentaje de DAG se obtuvo al menor flujo de operación cuando la temperatura de reacción fue de 300°C, mientras que el máximo se obtuvo a los mayores flujos cuando se operó a 350°C.

La dependencia del contenido de DAG con el flujo es más regular en el caso de los ensayos realizados con agua adicionada al medio de reacción, tanto a los niveles de 5 como 10% (Figuras 5.7 b y c, respectivamente). En estos casos el porcentaje de DAG presentó una tendencia más parecida a la observada para los triglicéridos, aumentando a medida que aumentó el flujo de alimentación del reactor. También, al igual que en el caso de los TAG, los porcentajes de DAG se redujeron al incrementar el porcentaje de agua en la alimentación del reactor, lo que está de acuerdo con que la presencia de agua favorezca una mayor hidrólisis de estos glicéridos parciales.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O

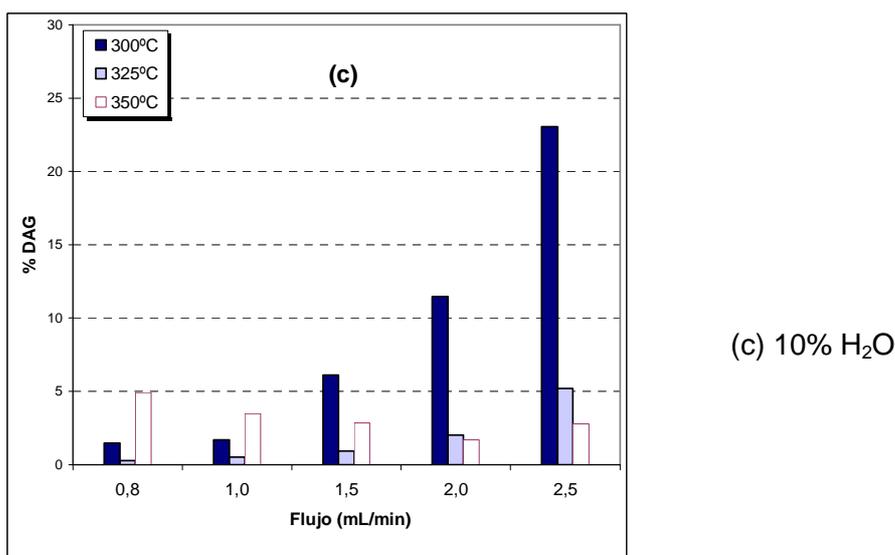


Figura 5.7: Porcentaje másico de diglicéridos (DAG) en el producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

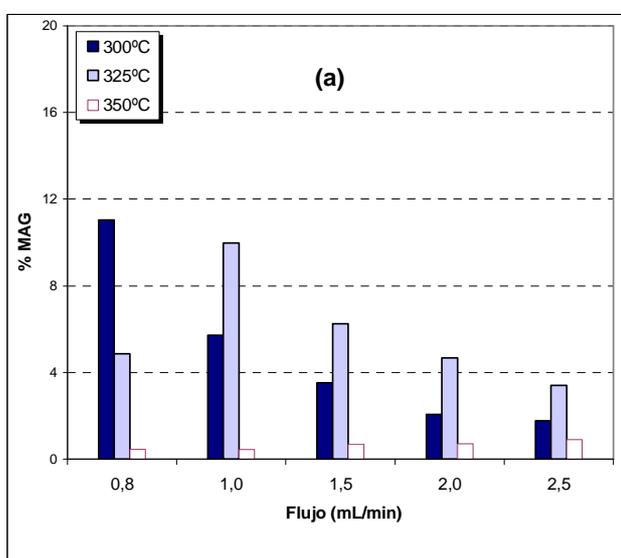
La Figura 5.8 muestra el contenido de monoglicéridos (MAG) en el producto de reacción en función del flujo, para las temperaturas de 300, 325 y 350°C y los diferentes contenidos de agua estudiados. En la Figura 5.8a se puede observar que los niveles de MAG en los productos obtenidos sin adicionar agua al sistema fueron importantes (tanto a 300 como a 325°C), mientras que a 350°C no superó el 1% en ninguna de las condiciones de operación. En general, la concentración de MAG aumentó con la disminución del flujo.

Las Figuras 5.8 a y b muestran que al adicionar agua al reactor (5 y 10%, respectivamente) el contenido de MAG en los productos se incrementó en forma importante para los casos de la reacción transcurriendo a 300 y 325°C: mientras que en ningún caso se superó el 12% de MAG al operar el reactor sin la adición de agua, en los demás casos se alcanzó valores en el entorno del 16%. Esta tendencia es opuesta a la observada en el caso de los DAG y los TAG, donde la adición de agua siempre favoreció la reducción de sus contenidos en los productos, supuestamente debido a la hidrólisis de ambos tipos de glicéridos. Esta misma causa se puede atribuir al aumento en los MAG provocado por la adición de agua ya que son, en definitiva, productos de la hidrólisis parcial de los TAG y de los DAG.

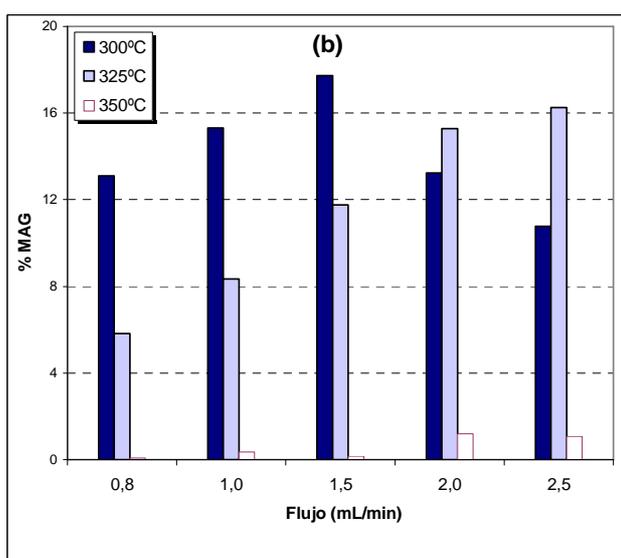
Como se indicó en el capítulo precedente, la no existencia de una tendencia única para el contenido de este tipo de compuesto es frecuente ya que se trata de compuestos intermedios de la reacción. Ya que las condiciones que favorezcan la cinética del proceso lo hacen tanto sobre la aparición como sobre el consumo de este

tipo de compuestos. Por lo que, la concentración final de MAG es el resultado de cuál de ambas etapas (formación y consumo) es más afectada por las condiciones de reacción.

De esta forma se evalúa en los casos que se obtuvo bajo contenido de éster, si los resultados se deben a un procesamiento incompleto del material graso (porque la reacción de transesterificación no se dio en forma completa) o como consecuencia de la descomposición de los ácidos grasos insaturados o también por la causa de ambos efectos. Con los resultados de este análisis en las diferentes condiciones de trabajo, en cuanto a la temperatura, contenido de agua y flujo, se pueden obtener conclusiones respecto a la eficiencia del proceso global.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O

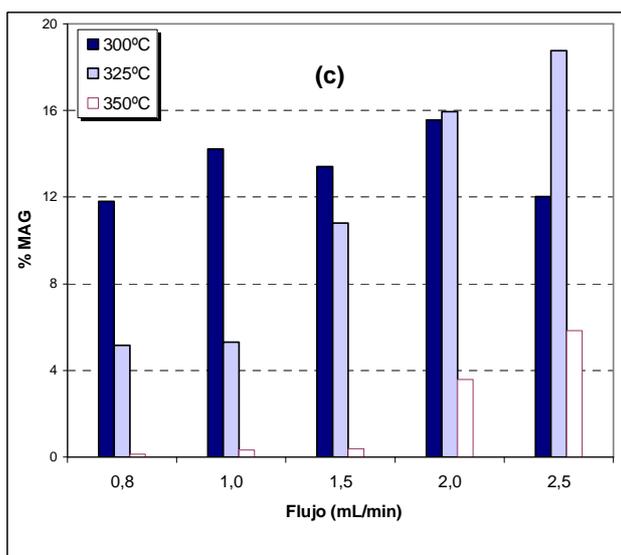
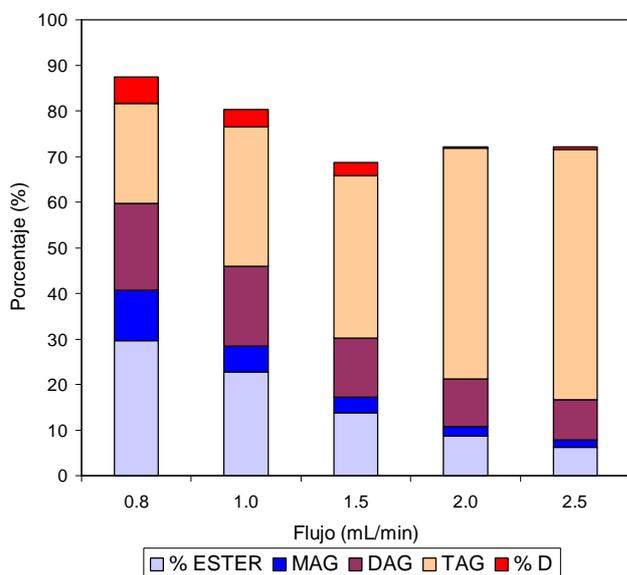
(c) 10% H₂O

Figura 5.8: Porcentaje másico de monoglicéridos (MAG) en el producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O.

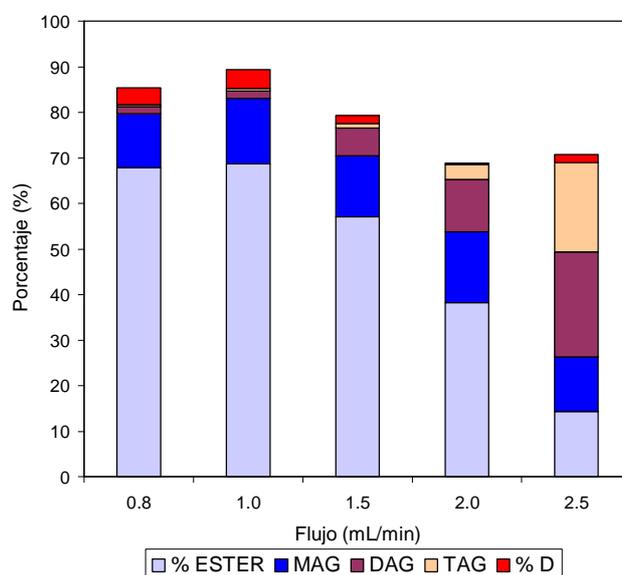
La Figura 5.9 muestra la suma de las diferentes clases lipídicas y el porcentaje de descomposición (resultados de la Figuras 5.1, 5.5, 5.6, 5.7 y 5.8) agrupados en función de la adición o no de agua al sistema. Se observa el peso relativo del porcentaje de éster, el porcentaje de glicéridos sin reaccionar (TAG, DAG y MAG) y el porcentaje de descomposición a los efectos de visualizar las mejores condiciones para el desarrollo de la reacción de transesterificación y si la misma se realizó en forma completa (ausencia de TAG y glicéridos parciales) y el avance o no de los procesos de descomposición en los ácidos grasos. Las condiciones más favorables para el desarrollo de la reacción de transesterificación (ausencia de glicéridos) coincidieron con aquéllas en las que se incrementó el porcentaje de descomposición. En los casos en que no se adicionó agua al medio de reacción (Figuras 5.9 a, c y e) se observa una mayor proporción de glicéridos parciales, la cual se redujo a medida que se disminuyó el flujo y aumentó la temperatura. En el caso del proceso a 300 o 325°C, esta disminución produjo un incremento importante en el contenido de éster, mientras que a 350°C se observa que el contenido de éster disminuyó por efecto del aumento de la descomposición; sin embargo, al flujo de 1.5 mL/min se obtuvo la mayor conversión a ésteres etílicos (77.5%). En cambio, en los casos en que se utilizó etanol con un 10% de agua (Figura 5.9 b, d y f), los glicéridos se convirtieron en forma más eficiente pero al incrementar la temperatura aumentó el porcentaje de descomposición y en todos los casos, el máximo contenido de éster se obtuvo a 1.0 mL/min.

Los mejores resultados de la etanolisis en cuanto a maximizar el contenido de éster por un lado y minimizar el contenido de TAG, DAG, MAG y productos de descomposición por el otro, son: 350°C, ausencia de agua y flujo de 1.5 mL/min. En esas condiciones la suma del porcentaje de éster, MAG, DAG, TAG y de descomposición alcanza el 100%. En presencia de agua: 300 o 325°C y flujos de 0.8 o 1.0 mL/min, donde a 325°C los efectos de la descomposición comienzan a ser más notorios y son la causa por la cual disminuye el contenido de éster; mientras que a 300°C la presencia de MAG fundamentalmente, junto con DAG y TAG, determina que el avance de la reacción de transesterificación no sea completa.

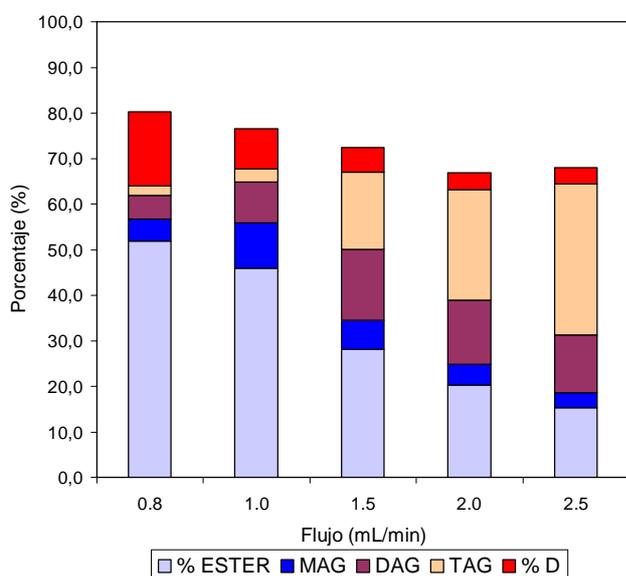
T = 300 °C / agua = 0% (a)



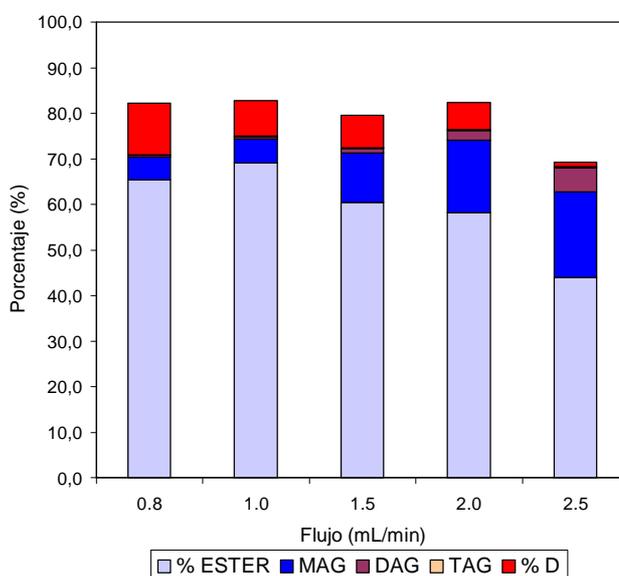
T = 300 °C / agua = 10% (b)



T = 325 °C / agua = 0% (c)



T = 325 °C / agua = 10% (d)



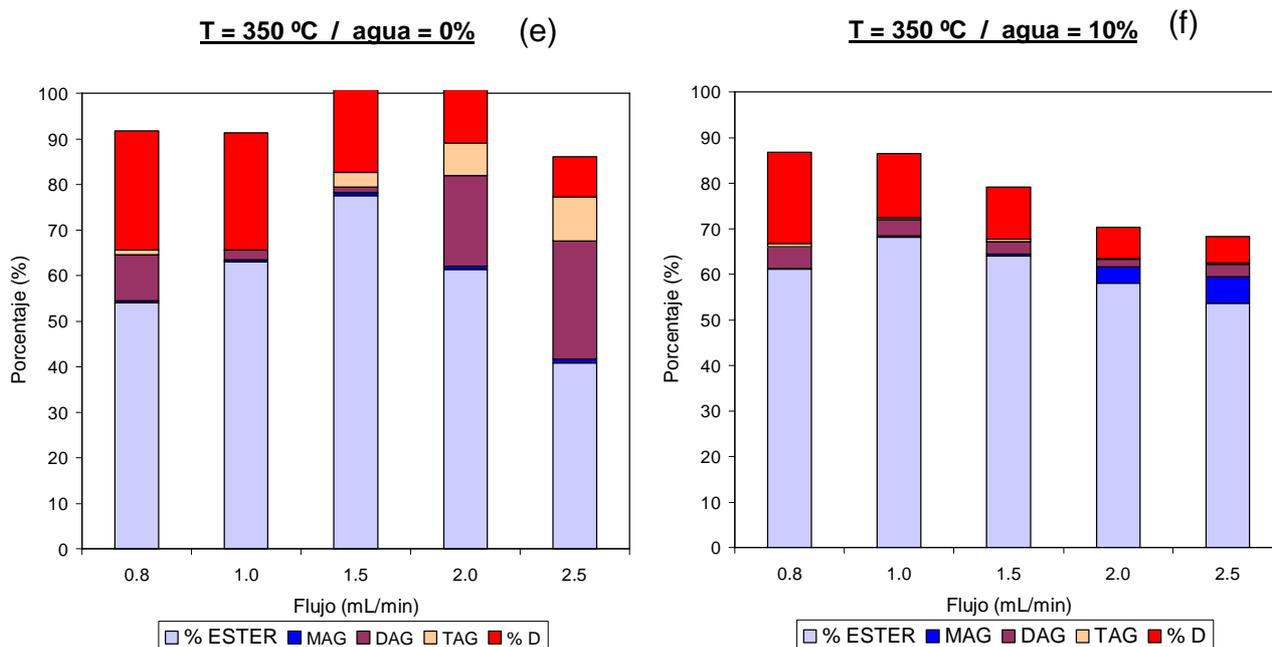
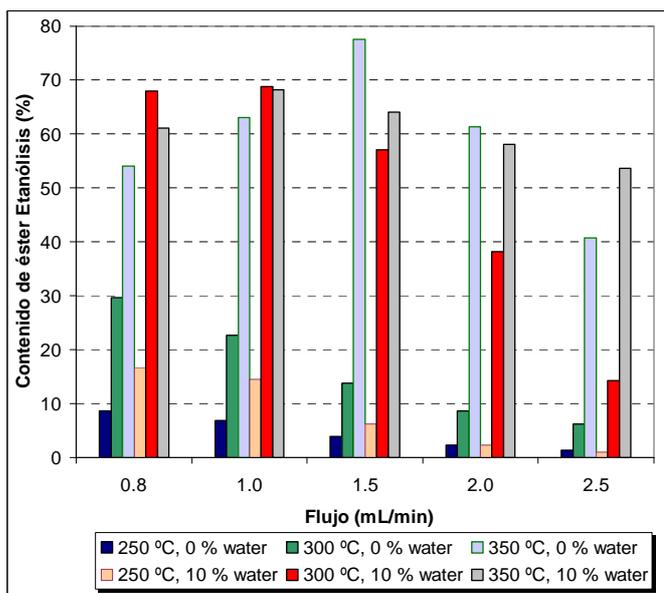


Figura 5.9: Contenido de éster, MAG, DAG, TAG y porcentaje de descomposición en los productos obtenidos por transesterificación de aceite de soja refinado en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 325°C y (c) 350°C con 0 y 10% de agua en cada caso.

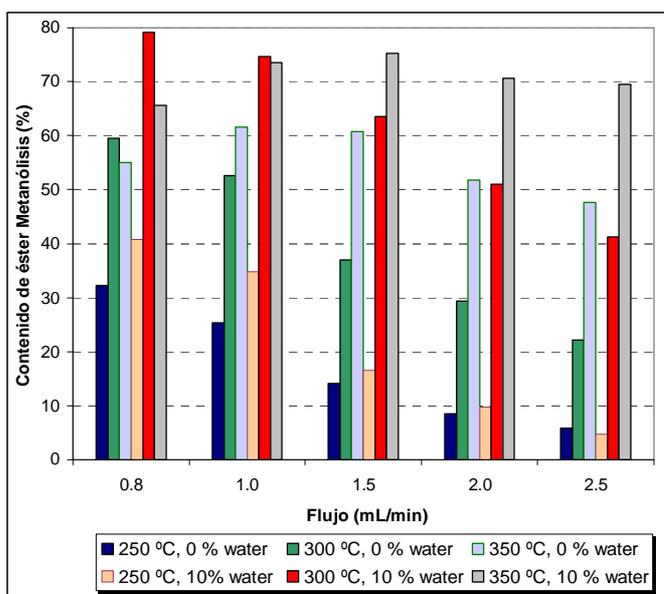
5.3.5.- Comparación de la etanólisis con la metanólisis

Resulta interesante comparar estos resultados de etanólisis en condiciones supercríticas con los correspondientes a la metanólisis realizada en condiciones similares presentados en el capítulo anterior.

En la Figura 5.10 se compara el contenido de éster obtenido en la etanólisis y en la metanólisis. A ésta última correspondió un mayor contenido de éster que a la etanólisis. Estos resultados sugieren que el metanol en estado supercrítico es un catalizador más eficiente que el etanol, tanto en presencia de agua en el medio de reacción como en su ausencia, lo que está de acuerdo con los antecedentes relativos a la reducción de la velocidad de transesterificación en alcoholes supercríticos con el aumento del peso molecular del alcohol (Warabi *et al.*, 2004). Si se considera que el alcohol, además de ser un reactivo, actúa como catalizador ácido en el proceso, la relativa mayor acidez del grupo hidroxilo del metanol frente al del etanol explicaría su mejor poder catalítico (Kusdiana & Saka, 2004; Warabi *et al.*, 2004).



(a)

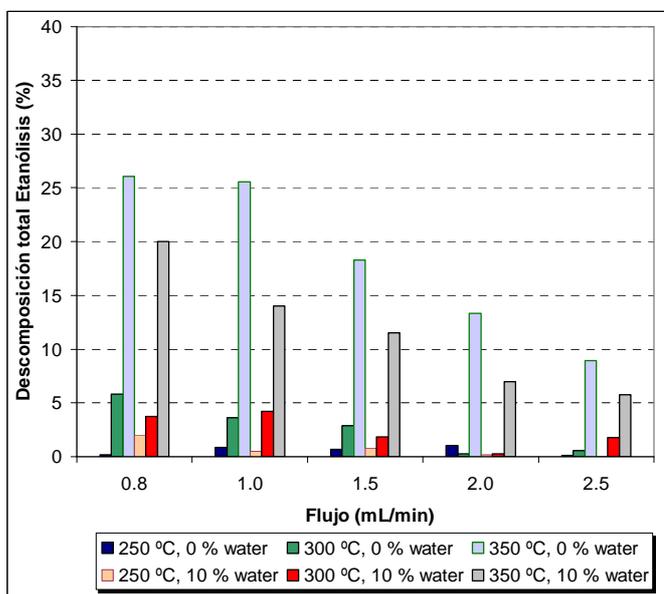


(b)

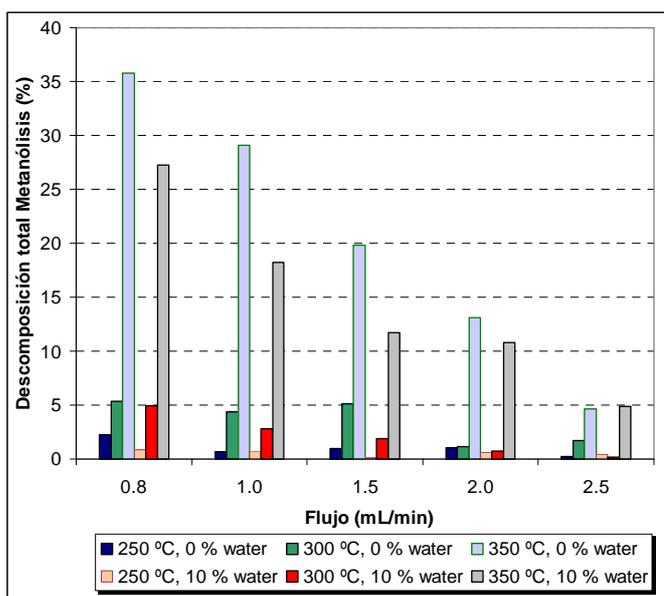
Figura 5.10: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja refinado en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción (250°C, 300°C y 350°C) en: (a) etanol supercrítico y (b) metanol su percrítico.

Bajo condiciones idénticas de reacción en la etanólisis se obtuvo un menor porcentaje de descomposición que en la metanólisis (Figura 5.11). Teniendo en cuenta que en ambos procesos, se usó aceite de soja y que durante la mayor parte del período de reacción, un alto porcentaje de ellos se encontraron bajo la forma de alquil ésteres, el mayor grado de descomposición observada en los productos de la metanólisis podría

atribuirse a una menor estabilidad oxidativa de los ésteres metílicos que de los etílicos, como se mencionó previamente en este capítulo.



(a)



(b)

Figura 5.11: Porcentaje de descomposición del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: 250°C, 300°C y 350°C en (a) etanol supercrítico y (b) metanol supercrítico.

5.3.6.- Eficiencia del proceso realizado con aceite degomado en etanol supercrítico:

La Figura 5.12 muestra el contenido de éster obtenido en etanol supercrítico cuando se empleó aceite de soja degomado a 350°C y 20 MPa en el mismo reactor continuo utilizado para los trabajos realizados con aceite refinado. En general, se obtuvo un menor contenido de éster que el correspondiente al del aceite refinado (ver Figura 5.1e). En estas condiciones el máximo contenido de éster fue de 54.8% con 10% de H₂O y un flujo de 2.0 mL/min, mientras que con aceite de soja refinado, el máximo contenido de éster obtenido fue de 77.5%. A flujos de trabajo bajos (0.8 y 1.0 mL/min) al aumentar el contenido de agua a 5 o 10%, disminuyó el contenido de éster pero a flujos superiores ocurrió lo contrario. Por ejemplo: a 2 mL/min el contenido de éster se incrementó de 36 a 54.4 y 54.8 %, al adicionar 5 y 10% de agua, respectivamente.

Los más bajos contenidos de éster obtenidos con el aceite degomado respecto al refinado, se deben vincular a las únicas diferencias en la composición entre ambos aceites. La presencia de otros componentes minoritarios en el aceite degomado corresponden a una mayor acidez y a una cantidad mayor de antioxidantes naturales, entre otros. Esto sugeriría que con éste aceite se debería obtener un mayor rendimiento, lo cual contradice los resultados obtenidos, tanto en la etanólisis como en la metanólisis (Capítulo 4), dado que, se obtuvo menores rendimientos, por lo que este aspecto requiere de mayor investigación.

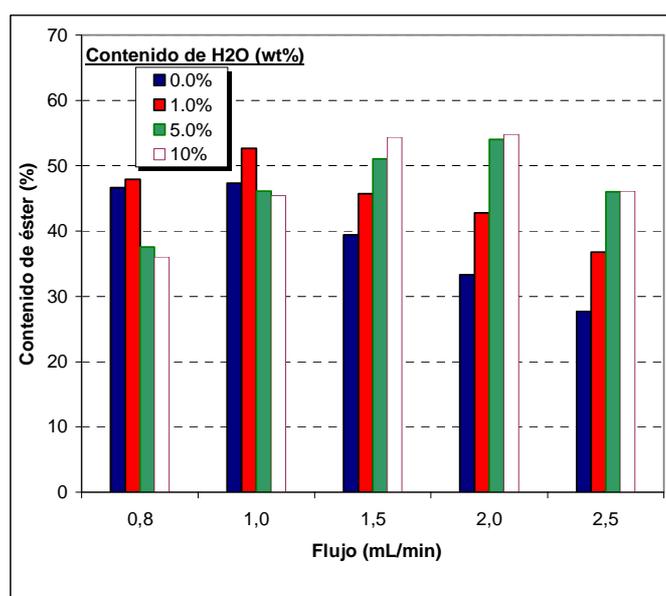


Figura 5.12: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo del aceite de soja degomado en etanol supercrítico en función del flujo, a 350°C.

5.4. Conclusiones

El proceso de conversión en continuo de aceite de soja refinado a biodiesel en SC-EtOH fue relativamente eficiente, aún en presencia de agua en el medio de reacción. Se alcanzó un máximo contenido de éster de 77.5% a una temperatura de reacción de 350°C, para el reactor alimentado a 1.5 mL/min de mezcla alcohol/aceite y sin la adición de agua al sistema. En presencia de agua, los máximos contenido de éster se obtuvieron siempre al flujo de 0.8 mL/min: 50.9 a 275°C, 70.0% a 300°C y 70.7% a 325°C.

Al igual que para la metanólisis supercrítica estudiada en el Capítulo 4, el porcentaje de descomposición de los ácidos grasos, principalmente los insaturados, fue muy significativo a temperaturas altas (mayores a 300°C). Dado que en estas condiciones los productos se obtuvieron libres de glicéridos (TAG, DAG y MAG), se puede inferir que la conversión del aceite fue completa, por lo que los productos de descomposición remanentes en el eluente del reactor fueron la principal causa para que el contenido de ésteres fuera relativamente bajo.

La adición de agua al reactor continuo afectó favorablemente al contenido de éster del producto, al igual que en el caso de la metanólisis estudiada en el capítulo anterior. Este efecto favorable se puede atribuir a la combinación dos efectos: el aumento de la velocidad de reacción, que transcurre mediante un mecanismo más rápido (hidrólisis + esterificación) y la disminución en el porcentaje de descomposición de los ácidos grasos.

En presencia de agua, el aumento de la temperatura hasta 325°C así como el aumento del contenido de agua (a 10%) afecta favorablemente el contenido de éster del producto. Esto constituye una diferencia sustancial con la catálisis química convencional donde la presencia de agua afecta en forma muy negativa el desarrollo de la reacción, mientras que con este método su presencia incluso la favorece.

Se demostró también que el biodiesel se puede elaborar eficientemente tanto en SC-MeOH como en SC-EtOH. Mientras en la metanólisis se observó una cinética más favorable, la menor degradación observada en la etanolisis debe ser tomada en cuenta como un aspecto ventajoso.

5.5. Bibliografía

Ambrosone, L., Angelico, R., Cinelli, G., Di Lorenzo, V., and Ceglie, A., The role of water in the oxidation process of extra virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 577-582 (2002).

Barr-David, F., Dodge, B. F., Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 4, 107-121 (1959).

Cao, W., H. Han and J. Zhang, Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel* 84, 347-351 (2005).

Costa Neto PR, Rossi L, Zagonel G, and Ramos L., Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. *Química Nova* 23, 531-537 (2000).

Demirbas, A., Production of Biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy* 33, 113-118 (2009).

Dobarganes M.C., Pérez-Camino M.C., and Gutiérrez González-Quijano R., Métodos analíticos de aplicación en grasas calentadas. I. Determinación de ésteres metílicos no alterados. *Grasas y Aceites* 35, 172-177 (1984).

Dobarganes M.C., Pérez-Camino M.C., and Márquez Ruiz G., High performance size exclusion chromatography of polar compounds in heated and non-heated fats. *Fat Science Technology* 90, 308-311 (1988).

Dobarganes M.C., Velasco J., and Dieffenbacher A., The determination of polar compounds, polymerized triacylglycerols, oxidised triacylglycerols and diacylglycerols in fats and oils. *Pure and Applied Chemistry* 72, 1563-1575 (2000).

Dobarganes M.C., and Márquez Ruiz G., Formation and analysis of oxidized monomeric, dimeric and higher oligomeric triglycerides. In *Deep Frying: Chemistry Nutrition and Practical Applications*. 2nd edition. Ed. by M.D. Erickson. American Oil Chemists' Society, (Champaign, Illinois) 87-110 (2006).

Felizardo P, Neiva Correia MJ, Raposo I, Mendes JF, Berkemeier R, and Moura Bordado J., Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* 26, 487-494 (2006).

Fukuda, H., kondo, A., and Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of bioscience and Bioengineering* 92(5), 405-416 (2001).

Gil, M., Jachmanián, I., and Grompone, M.A., Propiedades fisicoquímicas de los ésteres obtenidos a partir de sebo vacuno con diferentes alcoholes para su posible utilización como biodiesel. *Ingeniería Química* 24, 23-32 (2003).

Gui, M., Lee, K., and Bhatia, S., Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *Journal of Supercritical Fluids* 49, 286–292 (2009).

Heidelbaugh, N. D., and Karel, M., Effect of water-binding agents on the catalyzed oxidation of methyl linoleate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 47, 539-544 (1970).

Knothe, G.; Dunn, R.O., Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 1021-1026, (2003).

Kusdiana, D., and Saka, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225-231 (2001a).

Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698 (2001b).

Kusdiana, D., and Saka, S., Methyl Esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 4, 383-387 (2001c).

Kusdiana, D., and Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289-295 (2004).

Ma, F., and Hanna, M.A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1-15 (1999).

Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029–2033 (2004).

Márquez Ruiz G, Pérez-Camino M.C., and Dobarganes M.C., Combination of adsorption and size-exclusion chromatography for the determination of fatty acid monomers, dimers and polymers. *Journal of Chromatography* 514, 37-44 (1990).

Rodrigues Machado E, Marmesat S, Abrantes S, and Dobarganes M.C., Uncontrolled variables in frying studies: differences in repeatability between thermoxidation and frying experiments. *Grasas y Aceites* 58, 283-288 (2007).

Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., and Oliveira J.V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(16), 5304-5309 (2007).

Varma, M., and Madras, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1-6 (2007).

Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287, (2004).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 6

**Efecto de la composición del material graso
sobre la eficiencia de la etanólisis
supercrítica**

6.1.- Introducción.

6.1.1.- Efecto de la materia prima lipídica utilizada sobre las propiedades del biodiesel.

6.1.2.- Importancia de la estabilidad oxidativa del material graso.

6.1.3.- Generalidades sobre la oxidación lipídica y la estabilidad.

6.1.4.- Eficiencia de la reacción con diferentes aceites.

6.1.5.- Aceites poco comunes pero de particular interés local y en la región.

6.2.- Procedimiento experimental.

6.3.- Resultados y Discusión.

6.3.1.- Composición, calidad y estabilidad oxidativa de las diferentes materias primas.

6.3.2.- Contenido de éster en los productos obtenidos por etanólisis supercrítica a partir de los diferentes aceites

6.3.2.1.- Aceite de soja (SBO).

6.3.2.2.- Aceite de girasol tradicional (SFO).

6.3.2.3.- Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).

6.3.2.4.- Aceite de ricino (CO).

6.3.2.5.- Análisis comparativo de las eficiencias obtenidas con cada aceite.

6.3.3.- Composición del producto.

6.3.4.- Descomposición de los ácidos grasos.

6.3.4.1.- Aceite de soja (SBO).

6.3.4.2.- Aceite de girasol (SFO).

6.3.4.3.- Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO).

6.3.4.4.- Aceite de ricino (CO).

6.3.4.5.- Análisis comparativo de la descomposición.

6.4.- Conclusiones.

6.5.- Bibliografía.

6.1. Introducción

6.1.1.- Efecto de la materia prima lipídica utilizada sobre las propiedades del biodiesel:

Es sabido que la mayoría de las propiedades de un biodiesel dependen fundamentalmente de su composición en ácidos grasos (Knothe, 2005). Esto equivale a afirmar que dependen del origen del material graso utilizado para su fabricación ya que la transesterificación, no introduce en principio, ninguna modificación en la composición en ácidos, por lo que el producto tiene el mismo perfil en ácidos grasos que el material graso del que se partió. Las características estructurales más importantes de los ácidos grasos que determinan las propiedades del combustible son: longitud de la cadena, grado de insaturación y presencia de grupos funcionales o ramificaciones.

Dada la variabilidad en la composición en ácidos grasos que presentan los aceites según su origen y el interés creciente en la utilización de materias primas alternativas de bajo costo (como los aceites de descarte usados en la fritura de alimentos), es importante poder predecir las propiedades del biodiesel a partir de su composición en ácidos grasos (Knothe, 2005).

Entre las propiedades más importantes del biodiesel que quedan en gran medida determinadas por su composición en ácidos grasos están la viscosidad, la temperatura de fusión, el punto de enturbiamiento, el punto de taponamiento de filtro en frío, el número de cetano y la estabilidad oxidativa (Knothe, 2005). El grado de insaturación de un material graso es uno de los factores de mayor importancia en relación a los fenómenos de oxidación lipídica y, por lo tanto, de su estabilidad oxidativa, el cual es propio de cada grasa o aceite según su origen.

6.1.2.- Importancia de la estabilidad oxidativa del material graso:

Si bien la estabilidad oxidativa se suele vincular con la vida útil del biodiesel, a la hora de estudiar los procesos que transcurren en condiciones drásticas de reacción (como las temperaturas y presiones características de los alcoholes supercríticos), este parámetro puede influir en forma importante sobre los rendimientos del proceso. Estos fenómenos también se identifican en los resultados de los Capítulos 4 y 5, donde se verificó que cuando se trabajó con aceite de soja refinado en metanol y etanol en condiciones supercríticas mostraron una importante disminución en el porcentaje de los ácidos grasos insaturados debido a su degradación. Esto impidió alcanzar contenidos de éster superiores al 80%, a pesar de que en algunas condiciones la reacción fue completa (ausencia de glicéridos parciales y de triglicéridos).

Resultados obtenidos por otros autores indican que el bajo rendimiento obtenido en la transesterificación del aceite de soja con metanol supercrítico se puede atribuir a este fenómeno. Se ha reportado la ocurrencia de reacciones de descomposición térmica e isomerización sufridas preferentemente por los ésteres de los ácidos linoleico y linolénico (He *et al.*, 2007).

Por este motivo de todas las propiedades dependientes de la composición en ácidos grasos de la materia prima, la estabilidad oxidativa será una de las más importantes, ya que cumplirá un rol decisivo sobre el rendimiento del proceso de obtención de los ésteres. En definitiva, es de esperar que el contenido de éster obtenido por alcoholisis supercrítica será mayor o menor dependiendo si los ácidos grasos componentes de la materia prima son más o menos susceptibles de sufrir procesos de oxidación.

6.1.3.- Generalidades sobre la oxidación lipídica y la estabilidad:

El principal mecanismo por el cual los lípidos en general y, más precisamente, los ácidos grasos en condiciones ambiente sufren procesos de deterioro se lo conoce como "autooxidación". Este fenómeno se vincula estrechamente con la existencia de insaturaciones en la cadena de los ácidos grasos y presenta diferentes velocidades en función del número y posición de dichos dobles enlaces. El proceso de autooxidación se inicia en los carbonos alílicos ("vecinos" a un doble enlace), siendo por lo tanto las posiciones bis-alílicas (vecinas a dos dobles enlaces) las más susceptibles de sufrir autooxidación. En los aceites vegetales más comunes tales posiciones están presentes en los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linoleico (dobles enlaces en $\Delta 9$ y $\Delta 12$, y un carbono bis-alílico en la posición C-11) y el ácido linolénico (con dobles enlaces en $\Delta 9$, $\Delta 12$ y $\Delta 15$, y por lo tanto con dos carbonos bis-alílicos: C-11 y C-14). Se ha establecido las velocidades relativas de oxidación de los ésteres de los tres ácidos grasos insaturados de 18 carbonos más comunes: 18:1, 18:2 y 18:3 que ilustran este fenómeno. Dichos estudios consideran como referencia al oleato de alquilo (metilo o etilo), al que se le asigna un factor igual a 1, correspondiendo factores de 41 y 98 para los linoleatos y los linolenatos, respectivamente (Knothe 2005). En conclusión, las posiciones alílicas y fundamentalmente las bis-alílicas a los dobles enlaces son especialmente susceptibles a la oxidación. Dada la frecuente presencia de estos tres ácidos grasos en los aceites vegetales comunes, la mayoría de los biodiesel contienen cantidades importantes de los mismos, por lo que esta información referida a "estabilidades relativas" de estos ácidos grasos es de gran utilidad a la hora de comparar entre biodiesel de diferentes orígenes.

En el trabajo de Cosgrove *et al.*, (1987) se definió un parámetro que permite estimar la "vulnerabilidad" de una mezcla de ácidos grasos mediante un parámetro definido como

“oxidabilidad”. Esta se calcula considerando la composición de la mezcla y la velocidad relativa de oxidación de los tres ácidos grasos mencionados. En dicho trabajo se toma como referencia el ácido linoleico, al que se le asigna una velocidad relativa de oxidación igual a “1”, resultando valores de 0.02 y 2 para el oleico y el linolénico, respectivamente:

$$\text{Oxidabilidad} = (F_1 \times P_{18:1} + F_2 \times P_{18:2} + F_3 \times P_{18:3}) / 100 \quad [6.1]$$

Donde: F_i : Velocidad de oxidación relativa correspondiente al ácido graso con “i” insaturaciones ($F_1=0.02$, $F_2=1$, $F_3=2$).
 P_j : Porcentaje del ácido graso “j” en la mezcla.

De manera similar se ha definido la “estabilidad inherente” (Erickson, 1996), determinada por la misma expresión que la oxidabilidad pero teniendo como referencia el ácido oleico (velocidad relativa = 1). La velocidad relativa para el linoleico es 10 y para el linolénico 25.

Si bien la composición en ácidos grasos es determinante de la estabilidad oxidativa, se debe considerar que hay varios componentes minoritarios que pueden afectar el proceso de oxidación. Entre éstos se cuentan algunos compuestos de efecto favorable, como los antioxidantes naturales provenientes del aceite, así como otros perjudiciales, como las trazas metálicas (Fe, Cu, Zn) eventualmente introducidas en alguna etapa del proceso industrial. Por ejemplo, se ha reportado una estabilidad oxidativa muy elevada para los ésteres metílicos obtenidos a partir de un aceite de palma crudo ($PI_{110^\circ\text{C}} > 25$ horas), lo que se atribuyó a la presencia de cantidades apreciables de componentes minoritarios (tocoferoles y carotenoides) de conocido efecto antioxidante (Liang *et al.*, 2006). Cuando los ésteres se destilaron de manera de separar dichos compuestos, la estabilidad oxidativa bajó drásticamente ($PI_{110^\circ\text{C}}$ del orden de 3,5 horas), lo que confirmó el efecto benéfico de la presencia de los mismos (Liang *et al.*, 2006).

Las especies que se forman durante el proceso de oxidación pueden producir cambios en los valores requeridos para varias de las propiedades de interés del combustible. Este hecho conocido ha sido tomado en cuenta por las diferentes normativas relativas a los requerimientos de calidad del biodiesel, por lo que en general en las mismas se establecen límites al contenido de los ácidos grasos poliinsaturados. Por ejemplo, la

Norma uruguaya (Norma UNIT 1100), establece un máximo de un 12% para el contenido de ácido linolénico en el biodiesel y un máximo de tan solo 1% para el de ácidos grasos con más de 3 insaturaciones. Obviamente estos límites imposibilitan que algunas materias primas se pueden utilizar para la elaboración de un biodiesel que cumpla la norma (por ejemplo, aceite de lino, aceites de origen marino, etc).

Algunos autores han sostenido que la composición en ácidos grasos del aceite de partida afecta, además, a la cinética del proceso de transesterificación pues encontraron diferentes velocidades de reacción para triglicéridos con diferentes grados de insaturación. Se mencionó en capítulos anteriores el trabajo de Rathore y Madras (2007) relativo a la síntesis de biodiesel a partir aceites de diferente origen (palma, maní, *Pongamia pinnata* y *Jatropha curcas*), tanto en metanol como en etanol supercrítico, a temperaturas entre 200 y 400°C y a una presión de 20 MPa. En dicho trabajo se informan los parámetros cinéticos para cada materia prima, concluyéndose que la velocidad de reacción disminuye al disminuir el contenido en ácidos grasos saturados, por lo que las materias primas estudiadas se ordenan de la siguiente manera: aceite de palma < almendra de palma < coco. En el mismo sentido, cuando se compara aceites con diferente contenido de monoinsaturados (ácido oleico), la velocidad de reacción disminuye en el mismo sentido que la disminución de éste ácido graso (girasol < soja < maní). En otras palabras, estos resultados indicarían la existencia de cierto grado de “selectividad” a la transesterificación en condiciones supercríticas, lo que resulta muy llamativo por tratarse de un proceso de transesterificación mediante “catálisis química” (sin la adición de un catalizador exógeno). Los artículos que mencionan esta “selectividad” a partir del análisis de la composición del producto, concluyen que los ácidos grasos más insaturados reaccionan a menor velocidad por lo que verifican un enriquecimiento en los ésteres de los ácidos grasos saturados (Rathore y Madras, 2007). Dado que estos autores no hacen mención alguna al fenómeno de la descomposición, el cual se da en forma muy importante según los resultados obtenidos en esta Tesis (Capítulos 4 y 5), surge la duda de si sus conclusiones son correctas. Si la transesterificación supercrítica no fuera selectiva y la formación de los ésteres alquílicos de todos los ácidos grasos tuviera igual velocidad, la disminución preferencial de los más insaturados debido a los fenómenos de descomposición (qué sí tienen preferencia por éstos) conducirá a productos enriquecidos en los más saturados. Esta segunda interpretación, aparece, de acuerdo a los resultados de esta Tesis, como la más probable.

6.1.4.- Eficiencia de la reacción con diferentes aceites:

Existen numerosos antecedentes bibliográficos que permiten comparar las conversiones obtenidas en la elaboración de biodiesel en condiciones supercríticas a partir de diferentes aceites. Las Tablas 6.1 y 6.2 muestran algunos de los resultados publicados para la transesterificación en etanol y metanol supercrítico.

Tabla 6.1: Cuadro comparativo de las condiciones operativas y la conversión obtenida en la transesterificación de diferentes aceites en etanol supercrítico.

Aceite	Relación molar (aceite/alcohol)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Conversión (%)	Tiempo (min)	Modalidad	Referencia
Colza	1:42	300	15	95.0	45	Batch	Warabi <i>et al.</i> (2004)
Girasol	1:40	400	20	96.0	30	Batch	Madras <i>et al.</i> (2004)
Lino	1:40	300	20	90.0	40	Batch	Varma & Madras (2007)
Ricino	1:40	300	20	95.0	30	Batch	Varma & Madras (2007)
Palma	1:50	400	20	98.0	40	Batch	Rathore & Madras (2007)
Soja	1:40	350	20	80.0	15	Continuo	Silva <i>et al.</i> (2007)
Lino	1:41	250	---	90.0	8	Batch	Demirbas (2009)
Palma	1:33	349	---	79.2	30	Batch	Gui <i>et al.</i> (2009)

Tabla 6.2: Cuadro comparativo de las condiciones operativas y la conversión obtenida en la transesterificación de diferentes aceites en metanol supercrítico.

Aceite	Relación molar (aceite/alcohol)	Temperatura (°C)	Presión (MPa)	Conversión (%)	Tiempo (min)	Modalidad	Referencia
Colza	1:42	350	43	98.0	4	Batch	Kusdiana & Saka (2001)
Colza	1:42	300	20	99.0	15	Batch	Warabi <i>et al.</i> (2004)
Palma	1:50	400	20	96.0	40	Batch	Rathore & Madras (2007)
Colza	1:42	270	20	96.0	30	Continuo	Minami & Saka (2006)
Coco	1:42	350	19	95.0	7	Continuo	Bunyakiat <i>et al.</i> (2006)
Palm kernel	1:42	350	19	96.0	7	Continuo	Bunyakiat <i>et al.</i> (2006)
Soja	1:40	310	35	77.0	25	Continuo	He <i>et al.</i> (2007)
Soja	1:40	350	15	91.0	12	Continuo	Wang <i>et al.</i> (2009)

En las Tablas 6.1 y 6.2 se puede observar que, en general, se reportaron conversiones más altas para la metanólisis que para la etanólisis. No se observa, sin embargo, ningún efecto significativo del tipo de aceite utilizado.

También se concluye que, para obtener un máximo contenido de éster en alcoholes supercríticos, si bien puede tener alguna influencia el tipo de aceite utilizado, es importante la metodología experimental y las condiciones del proceso. Por ejemplo en los estudios reportados por Varma y Madras (2007) y Demirbas (2009), ambos utilizan aceite de lino como materia prima en etanol supercrítico. Sin embargo, las condiciones del proceso para la obtención del rendimiento óptimo son muy diferentes en cada caso (temperatura y tiempo de reacción), lo que indica que éste no sólo depende de los tipos de aceites utilizados sino, fundamentalmente, del tipo de reactor y del proceso que se ha utilizado. Lo mismo ocurre en la metanólisis si se comparan los trabajos de He *et al.*, (2007) y Wang *et al.*, (2009), donde ambos trabajan con aceite de soja como material de partida, pero las condiciones de proceso y los resultados obtenidos son muy distintos. Mientras que en el trabajo de Wang *et al.*, se alcanza conversiones superiores al 90% a 350°C y 15 MPa en 15 minutos, en el trabajo de He *et al.*, sólo se obtuvo un 77% de conversión a 310°C y 35 MPa en un mayor tiempo de reacción (35 minutos). Esto pone de manifiesto que los rendimientos dependen de las condiciones de trabajo.

También llama la atención que en ninguno de los trabajos se cuantifica el grado de descomposición sufrido por el material graso, si bien en algunos de ellos se menciona el problema del deterioro sufrido por el mismo al ser sometido a las drásticas condiciones de reacción. Como ya se mencionó en capítulos previos, la descomposición de los ácidos grasos en estas condiciones siempre ocurre en mayor o menor medida.

En el Capítulo 2 de esta tesis se definió la Ecuación 2.1, la cual es una contribución de esta tesis para la determinación de un parámetro que no se cuantifica en ninguna de las referencias mencionadas.

6.1.5.- Aceites poco comunes pero de particular interés local y en la región:

Aceite de Ricino:

El aceite de ricino (CO) ha sido identificado como una importante fuente potencial para la producción de biodiesel, debido a la versatilidad de la planta *Ricinus communis* en términos de su adaptación al clima y a la calidad del suelo (Albuquerque *et al.*, 2009). Esta planta (normalmente denominada como tártao) crece sin necesidad de cultivar

en la mayoría de los países tropicales y sub-tropicales y está disponible a bajo costo (Albuquerque *et al.*, 2009). La composición en ácidos grasos de su aceite indica que está compuesto casi en su totalidad, aproximadamente 90%, de ácido ricinoleico (12-hidroxi-cis-octadeca-9-enoico), lo que le confiere propiedades químicas y físicas únicas al aceite y a sus derivados debido a su alta polaridad. El restante 10% está conformado por ácidos grasos no hidroxilados, principalmente oleico y linoleico. La viscosidad de este aceite y su solubilidad en alcoholes y en agua son mucho más altas que las correspondientes a los aceites convencionales, propiedades que pueden modificar en forma sustancial las condiciones en las que transcurre su transesterificación a biodiesel. El aceite de ricino no es comestible, lo que representa una ventaja frente a los aceites más comúnmente utilizados para la elaboración de biodiesel.

Si bien el aceite de ricino resulta una de las materias primas más atractivas para la producción de biodiesel, de debe señalar su elevada viscosidad (del orden de $10 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$) como uno de los inconvenientes a resolver a la hora de su utilización con este fin, puesto que es muy superior a los máximos recomendados en la mayoría de las normativas sobre biodiesel (de 5 a $6 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$).

Aceite de girasol de alto oleico:

El aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO) se caracteriza por su elevado contenido en 18:1, por lo que su composición en ácidos grasos es muy similar a la del aceite de oliva. Esta variedad de girasol, obtenida mediante manipulación genética del girasol “convencional”, representa una materia prima interesante, principalmente en lo que respecta a su estabilidad oxidativa. Por su bajo grado de insaturación suele presentar una estabilidad oxidativa casi tan alta como la de los aceites parcialmente hidrogenados, la grasa vacuna o el aceite de palma (Dobarganes *et al.*, 1993). Se ha planteado la sustitución del aceite de girasol convencional por este aceite como ingrediente en alimentos, a los efectos de incrementar su vida útil. También en el caso de su utilización en la elaboración de derivados como el biodiesel, es esperable que el producto se beneficie de su alta estabilidad oxidativa.

En los capítulos anteriores se investigó el efecto del contenido de agua en la eficiencia de la reacción de transesterificación del aceite de soja en etanol o en metanol en condiciones supercríticas (SC-EtOH). Estos resultados mostraron que el proceso de transesterificación fue relativamente eficiente aún en presencia de agua, lo que resulta de gran importancia para definir la viabilidad técnica del empleo de etanol rectificado. Sin embargo, en las condiciones extremas de temperatura y presión estudiadas, el

porcentaje de descomposición de los ácidos grasos insaturados fue muy significativo y fue identificado como uno de los principales impedimentos para mejorar el contenido de éster del producto.

En el presente capítulo se estudia la eficiencia del método de transesterificación en etanol supercrítico al ser aplicado sobre diferentes aceites. Se escogió los dos más comúnmente utilizados en Uruguay, como el de soja (SBO) y el de girasol convencional (SFO), y otros aceites menos comunes pero que, como se mencionó anteriormente, presentan características atractivas, como el de girasol de alto oleico (HO-SFO) y el de ricino (CO).

Dada la relación verificada entre el contenido de éster en el producto y la estabilidad oxidativa del aceite sometido al proceso, se realizó ensayos de enranciamiento acelerado de todos los aceites, a los efectos de determinar el efecto de esta característica sobre la eficiencia de la transesterificación.

6.2. Procedimiento experimental

Materiales: Se utilizó los siguientes aceites refinados: SBO (COAMO, Brasil), SFO (Carlos V, COUSA, Uruguay), HO-SFO (COUSA, Uruguay) y CO (Delaware S.A., Brasil). El etanol absoluto 99.9% fue provisto por Merck y el resto de los solventes y estándares por Sigma-Aldrich.

Reacción de transesterificación: En un recipiente provisto de agitador se colocó la cantidad necesaria de etanol absoluto y agua destilada hasta obtener la concentración deseada (0, 5.0, o 10.0%); luego se agregó la cantidad de aceite necesaria para obtener la relación molar etanol/aceite de 40:1. Se inició la agitación de la mezcla de reactivos (heterogénea) y mediante una bomba de HPLC isocrática (B, Acuflo Series III Pump) se inició el bombeo a diferentes flujos (0.8, 1.0, 1.5, o 2.0 mL/min) hacia la entrada del reactor continuo. Dicho reactor se encontró ubicado dentro de un horno previamente termostalizado a una temperatura de operación de 300 o 350 °C cuando se trabajó con los aceites de soja, girasol y girasol de alto oleico o de 300, 325, 350 y 375°C cuando se trabajó con aceite de ricino. A la salida del reactor se condujo la mezcla a un serpentín de 1/16" de diámetro sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. Al final de la línea se colocó una válvula micrométrica con la que se reguló la presión de trabajo a 20 MPa. Una vez que el sistema alcanzó el estado estacionario, se comenzó a realizar la toma de muestras del producto.

Los métodos utilizados se describen detalladamente en el Capítulo 2 (punto 2.3): análisis de productos por GC, contenido de éster y composición en ácidos grasos, porcentaje de descomposición, determinación del índice de acidez (Norma IUPAC 2.201) y determinación del índice de peróxidos (Norma IUPAC2.501).

Determinación de la estabilidad oxidativa de los aceites:

Período de inducción (Tiempo OSI):

Se determinó el tiempo OSI de acuerdo a la norma AOCS Official Method Cd-12b-92 (American Oil Chemists' Society, Champaign, IL 1990), utilizándose un equipo OSI 8 (Omnion, USA).

Este método se basa en la exposición del aceite a una temperatura elevada (110°C) y corriente de aire, de manera de acelerar el proceso de oxidación. Mediante un procedimiento indirecto (conductimétrico) se determina el tiempo transcurrido entre el inicio de esta exposición y el momento en el cual la velocidad de oxidación se acelera. A este tiempo se lo define como "período de inducción" (PI) o "Tiempo OSI" (T-OSI). Mayores períodos de inducción corresponderán a aceites de estabilidad oxidativa más alta y viceversa.

Tiempo de inducción de la oxidación (OIT, Oxidation Induction Time):

Para este método, que utiliza la calorimetría diferencial de barrido (DSC), se aplicó la Norma ASTM E1858-08 y se utilizó un equipo DSC Q20 (TA Instruments).

Mediante este método también se determina el período de inducción del proceso de oxidación del aceite sometido a alta temperatura (en este caso 130°C) y aeración (aire a 1 atm). También se utiliza un método indirecto de medir la velocidad del proceso que en este caso es la velocidad de liberación del calor. Esto es posible debido a que el proceso de oxidación es exotérmico, por lo que nuevamente el período de inducción (en este caso denominado OIT) se determina como el tiempo transcurrido entre el inicio de la exposición y el momento en que la liberación de calor se incrementa drásticamente.

Si bien el método OSI y la oxidación por DSC determinan el mismo fenómeno, las condiciones en las que el aceite se expone a la oxidación son muy diferentes (temperatura, modalidad de suministro de oxígeno, área de muestra expuesta, etc.) por lo que no se debe esperar una total concordancia de los valores obtenidos.

6.3. Resultados y Discusión

6.3.1.- Composición, calidad y estabilidad oxidativa de los diferentes aceites utilizados:

Para evaluar la calidad inicial de los aceites se determinó el índice de acidez y el índice de peróxidos (Tabla 6.1), dado que estos parámetros afectan la estabilidad oxidativa de una grasa o aceite. El aceite de ricino fue el que presentó el mayor índice de acidez (1.77 mg KOH/g), con más de un orden de diferencia respecto del aceite que le sigue. Esto era esperable dado que, por su carácter de no comestible, no se lo suele someter a procesos de refinación muy exigentes. En orden de acidez decreciente, lo sigue el aceite de girasol (0.1 mg KOH/g), dos y cinco veces superior que los valores obtenidos para el aceite de soja y el de girasol de alto oleico, respectivamente.

Si bien también el aceite de ricino es el que presentó el valor más alto de índice de peróxidos (8.66 meq O₂ activo/Kg), los otros presentaron valores del mismo orden, correspondiendo el valor más bajo al aceite de girasol de alto oleico (3.99 meq O₂ activo/Kg). Con respecto a este último debe señalarse su muy bajo valor de acidez y peróxidos.

En la Tabla 6.1 se muestra también la composición en ácidos grasos de los aceites utilizados y la oxidabilidad correspondiente a cada uno, calculada de acuerdo con la Ecuación 6.1. Este parámetro permite comparar la estabilidad oxidativa “esperable” para las diferentes materias primas en función exclusivamente de su composición en ácidos grasos. Para los aceites de soja y de girasol, ricos en ácidos grasos poliinsaturados, (porcentaje de linoleico superior al 50%), se verifica una oxidabilidad de 0.63 y 0.58, respectivamente. La oxidabilidad levemente superior del aceite de soja se debe a la presencia de un porcentaje pequeño, pero significativo en lo que refiere a su efecto sobre la estabilidad oxidativa, de ácido linolénico (5.0%). Para el aceite de girasol de alto oleico, constituido fundamentalmente por ácidos grasos monoinsaturados (87.4% de ácido oleico) la oxidabilidad desciende a 0.068, por lo que indica que se trata de un aceite de estabilidad muy superior. Finalmente, para estimar la oxidabilidad del aceite de ricino se consideró al ácido ricinoleico (18:1-OH) como equivalente al oleico y considerando la suma de ambos a los efectos del cálculo de este parámetro mediante la Ecuación 6.1, con lo que se obtuvo una oxidabilidad de 0.072 (similar a la correspondiente al HO-SFO). Para esta consideración se supuso

que, en términos de velocidad de oxidación relativa, el grado de insaturación es decisivo y más determinante que la existencia de la función hidroxilo en el carbono 12 (no-alílico). De todas formas esta suposición es arbitraria, teniendo en cuenta que los factores de la Ecuación 6.1 fueron determinados para el ácido oleico y que el ácido ricinoleico puede presentar otro tipo de fenómenos de degradación.

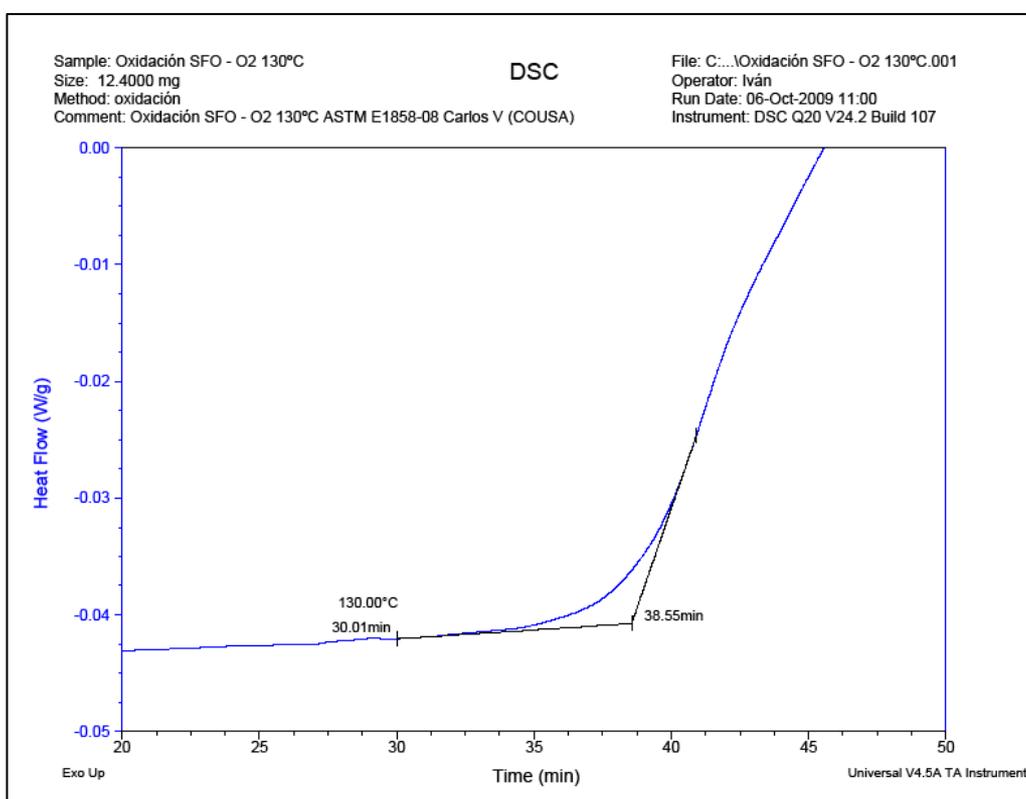
Respecto a la estabilidad oxidativa determinada por el método OSI a 110°C (Tabla 6.1 y Figura 6.2) se observa que los aceites de girasol y de soja presentaron la menor estabilidad oxidativa, con valores de $T\text{-OSI}_{110^{\circ}\text{C}}$ muy similares (5.3 y 6.3 horas, respectivamente). El menor período de inducción obtenido para SFO que para SBO no estaría de acuerdo con lo esperado, de acuerdo a su composición en ácidos grasos (ver oxidabilidades en Tabla 6.1). Esta discrepancia en el orden de las estabilidades oxidativas medidas y el orden según las oxidabilidades de cada aceite, se suele observar cuando existen otros factores vinculados a la estabilidad. Por ejemplo, el $T\text{-OSI}_{110^{\circ}\text{C}}$ mayor para el SBO que para el SFO puede ser el resultado de un mayor contenido de antioxidantes (sintéticos o naturales) en el primero.

El $T\text{-OSI}_{110^{\circ}\text{C}}$ obtenido para el HO-SFO fue aproximadamente 3 veces superior que los anteriores (18.0 horas), lo que está de acuerdo con la oxidabilidad correspondiente (9.3 y 8.5 veces inferior a la del SBO y el SFO, respectivamente).

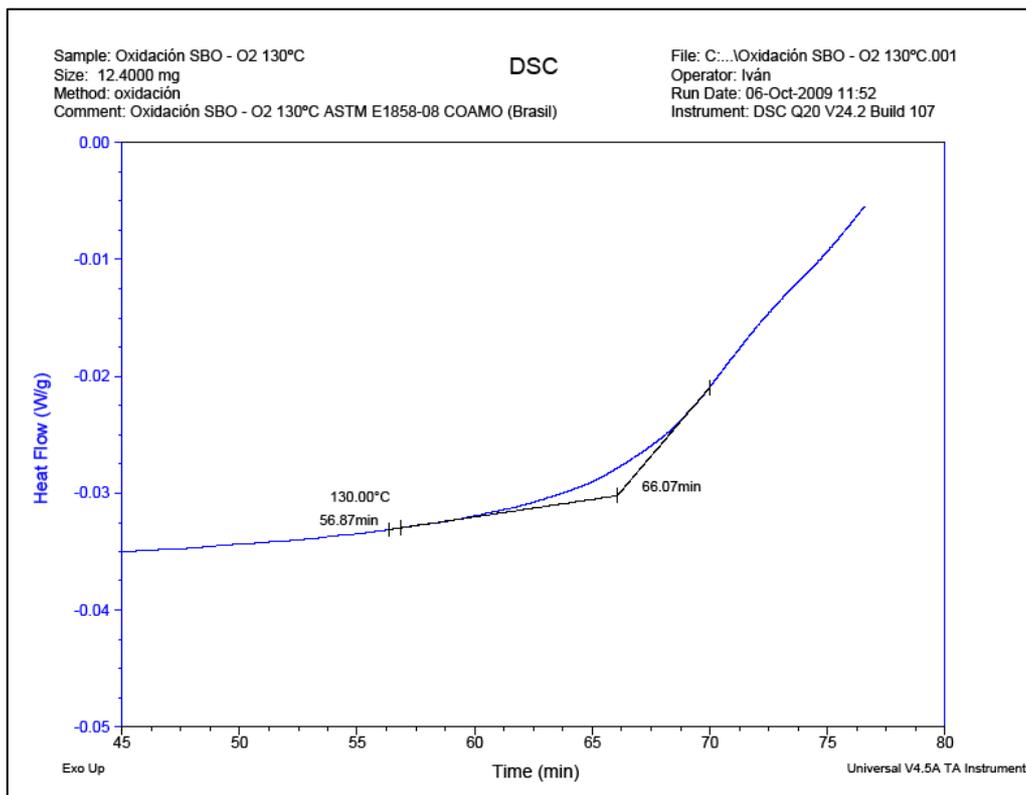
Resultó llamativo el valor de $T\text{-OSI}_{110^{\circ}\text{C}}$ obtenido para el aceite de ricino (CO) ya que, pese a tener una oxidabilidad muy levemente superior a la del HO-SFO, mostró un valor de $T\text{-OSI}_{110^{\circ}\text{C}}$ extraordinariamente alto (44.7 h), más del doble al obtenido para HO-SFO. Esto confirma que la composición en ácidos grasos de los distintos materiales no es el único parámetro a considerar a la hora de realizar estimaciones sobre su estabilidad oxidativa. Varios factores pueden conducir a que dos materiales de oxidabilidad similar presenten estabilidades oxidativas diferentes: diferencias en la distribución de los ácidos grasos en los triglicéridos, presencia de antioxidantes naturales provenientes del aceite crudo, antioxidantes sintéticos adicionados luego de la refinación, contenido de hidroperóxidos, presencia de trazas de metales introducidas durante el proceso de refinación, insaponificables en general (hidrocarburos, esteroides libres, tocoferoles, vitaminas liposolubles, pigmentos, etc.). Estos y otros componentes menores presentes en el aceite utilizado para la elaboración de biodiesel pueden quedar en el biodiesel terminado y, por lo tanto, afectar también su estabilidad oxidativa (Normand *et al.*, 2006).

Con respecto a los valores obtenidos para $\text{OIT}_{130^{\circ}\text{C}}$, la Tabla 6.1 muestra que el SFO (Figura 6.1) fue el que presentó el menor valor (38.6 minutos). En orden creciente le

sigue el SBO y el HO-SFO (con valores muy similares: 66.1 y 68.5min, respectivamente). Tanto el valor de $OIT_{130^{\circ}C}$ más alto para el SBO que para el SFO como la proximidad entre los valores obtenidos para SBO y para HO-SFO, inesperada a juzgar por sus diferencias de oxidabilidad, sugieren la presencia de algún antioxidante muy eficiente en el SBO, que le brinde una estabilidad oxidativa muy superior a la esperada considerando únicamente su composición en ácidos grasos. Para el aceite de ricino se obtuvo el mayor valor de $OIT_{130^{\circ}C}$ (77.2 min), superior al del HO-SFO, pero en una proporción no tan alta como en los valores de $T-OSI_{110^{\circ}C}$.



(a)



(b)

Figura 6.1: Ejemplos de curvas obtenidas en los análisis de OIT_{130°C} (Oxidation Induction Time, a 130°C) por calorimetría diferencial de barrido: (a) SFO y (b) SBO, (en el Anexo 11.6.3 se muestran las correspondientes a los demás aceites).

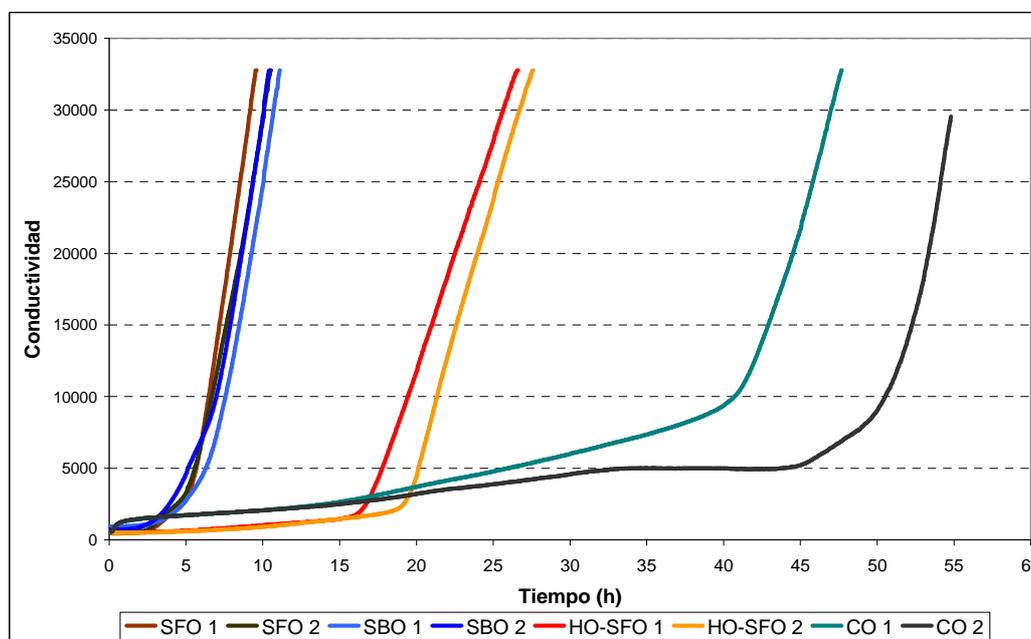


Figura 6.2: Curvas correspondientes al análisis de estabilidad oxidativa determinada por el método OSI a 110°C (T-OSI_{110°C}). Se muestran dos ensayos independientes de cada aceite (identificados como “1” y “2”).

Tabla 6.1: Composición en ácidos grasos, parámetros de calidad, oxidabilidad, y estabilidad oxidativa (T-OSI_{110°C} y OIT_{130°C}) de los diferentes aceites utilizados.

Ácido Graso	SBO	SFO	HO-SFO	CO
16:0	10.9	6.2	3.5	1.0
18:0	3.5	3.3	2.5	0.9
18:1	26.0	32.0	87.4	3.4
18:2	52.7	56.3	4.7	4.6
18:3	5.0	0.4	0.2	0.4
18:1-OH	--	--	--	88.7
Saturados	14.4	9.5	6.0	1.9
Monoinsaturados	26.0	32.0	87.4	3.4
Poliinsaturados	57.7	56.7	4.9	5.0
Oxigenados	--	--	--	88.7
Total	98.1	98.2	98.3	99.0

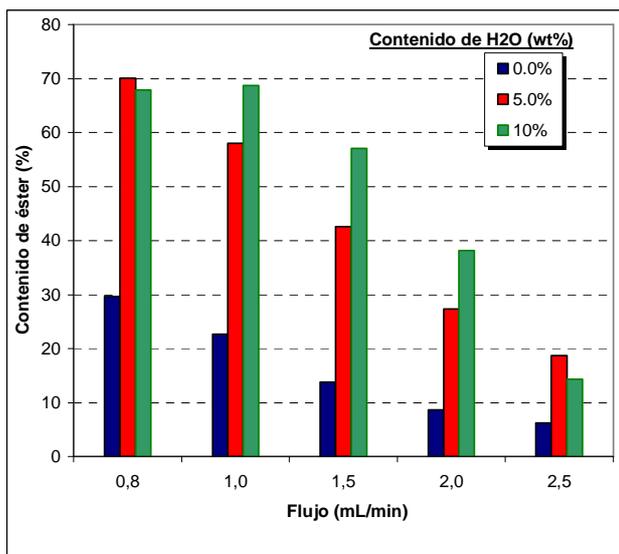
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.05	0.10	0.02	1.77
Índice de peróxidos (meq O₂ activo/Kg)	5.04	7.10	3.99	8.66

T-OSI_{110°C} (horas)	6.3	5.3	18.0	44.7
OIT_{130°C} (min)	66.1	38.6	68.5	77.2
Oxidabilidad	0.63	0.58	0.068	0.072

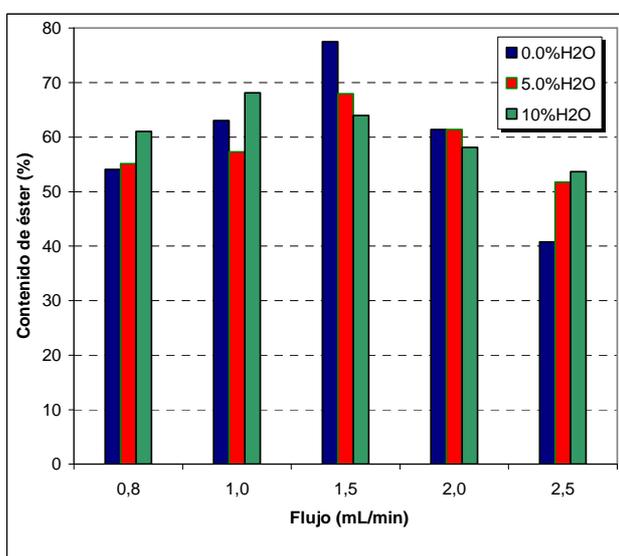
6.3.2.- Contenido de éster en los productos obtenidos por etanolisis supercrítica a partir de los diferentes aceites:

6.3.2.1.- Aceite de soja (SBO):

Si bien los resultados obtenidos con este aceite fueron extensamente discutidos en el Capítulo 5, en la Figura 6.3 recogen algunos de los valores del contenido de éster correspondientes a dichos ensayos, a los efectos de facilitar la comparación con los obtenidos con los otros aceites.



(a) 300°C



(b) 350°C

Figura 6.3: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo de SBO en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: (a) 300°C, (b) 350°C (datos seleccionados de la Figura 5.1).

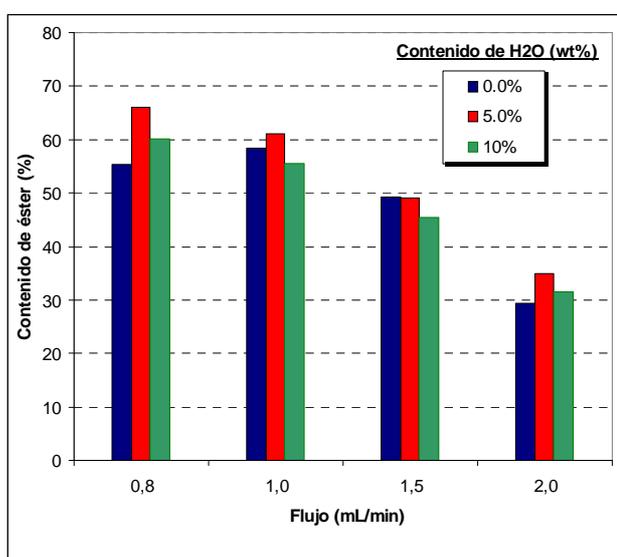
6.3.2.2.- Aceite de girasol tradicional (SFO):

En la Figura 6.4 se muestra el contenido de éster en los productos de transesterificación en continuo de SFO en etanol supercrítico en función del flujo, para las diferentes temperaturas de reacción y contenidos de agua estudiados.

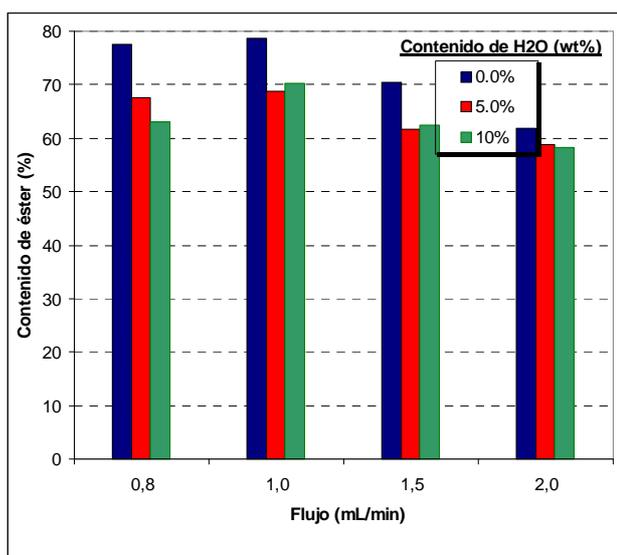
A 300°C y sin agregado de agua (Figura 6.4a) el contenido de éster más alto se obtuvo al flujo de 0.8 mL/min, el cual disminuyó a medida que se incrementó el flujo. Cuando se adicionó un 5% de agua (en base al alcohol) se observó un incremento en el contenido de éster (respecto al obtenido sin agregado de agua) a cualquiera de los flujos de operación. Sin embargo, no se observó el mismo comportamiento al adicionar

un 10% de agua. El contenido de éster máximo a 300°C fue de 66.1%, correspondiente al flujo de 0.8 mL/min y con un 5% de agua.

La Figura 6.4b muestra los resultados correspondientes a 350°C. A diferencia de lo observado a 300°C, los contenidos de éster más altos correspondieron a los productos obtenidos sin adicionar agua al medio de reacción y, entre ellos, el mayor correspondió a una velocidad de flujo de 1.0 mL/min (78.6%). Como se indicó en capítulos previos, la aparición del máximo contenido de éster a un flujo intermedio y no al menor flujo del rango estudiado, es indicativo de que a los flujos más bajos debieron ocurrir, en algún grado, fenómenos de descomposición del material graso.



(a) 300°C



(b) 350°C

Figura 6.4: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo de SFO en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: (a) 300°C, (b) 350°C.

6.3.2.3.- Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO):

En la Figura 6.5 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos a partir del HO-SFO, operando el reactor en las mismas condiciones que en el caso anterior. Al igual que en el caso del SFO, la Figura 6.5a muestra que a 300°C los valores más elevados de contenido de éster (66.3%) se obtuvieron al menor flujo de trabajo (0.8 mL/min) con un 5% de agua adicionado al sistema. Este máximo resultó coincidente con el obtenido en el caso de SFO en las mismas condiciones: 66.1%. En la misma figura se observa valores muy bajos de contenido de éster para los casos en que no se adicionó agua al medio de reacción (muy similares a los obtenidos con SBO, Figura 6.3), mientras que en los casos en que se adicionó un 5 o un 10% de agua los niveles fueron similares a los del SFO. Por ejemplo, en el caso del SFO el contenido de éster a un flujo de 0.8 mL/min y 300°C se incrementó de 55 a 67% al adicionar 5% de agua al sistema de reacción (Figura 6.4a), mientras que en el caso del HO-SFO el efecto fue un incremento de 32.2% a 66.3% (Figura 6.5a). Si bien en ambos casos se alcanzó un contenido de éster muy similar, la diferencia fundamental se encontró cuando la reacción transcurrió en ausencia de agua. Una posible explicación a esta diferencia en la velocidad de reacción en idénticas condiciones se puede encontrar en alguna diferencia entre las características de ambas materias primas, además de la composición distinta en ácidos grasos, lo que no debería afectar en forma importante a la cinética del proceso.

La Tabla 6.1 muestra que el SFO contiene 5 veces más ácidos grasos libres (FFA) que el HO-SFO (correspondiendo un índice de acidez inicial de 0.1 mgKOH/g para el primero y uno de 0.02 mgKOH/g para el segundo), o sea, aproximadamente 0.05 y 0.01% de FFA, respectivamente (expresados como ácido oleico).

Es interesante estudiar cómo puede afectar esta diferencia de acidez a la eficiencia del proceso. Como ya se comentó, en la Figura 1.8 (esquema del mecanismo propuesto por Kusdiana y Saka (2004), para la síntesis de biodiesel, la presencia de agua en el medio de reacción ofrece una ruta paralela más rápida que la transesterificación directa, consistente en la hidrólisis de los triglicéridos seguida de la esterificación de los FFA generados con el alcohol. Este proceso paralelo consume agua del medio en la etapa de hidrólisis, la cual es regenerada en la etapa de esterificación de los ácidos grasos, por lo cual su cantidad permanece constante y el mecanismo no se detiene. En el caso de existir FFA en el aceite de partida, expuestos al alcohol supercrítico, éstos son esterificados rápidamente lo que producirá agua que también contribuirá a la liberación de más FFA mediante la hidrólisis del aceite. Por lo tanto, la adición de agua al medio de reacción o la utilización de aceites con un alto porcentaje de FFA tienen el

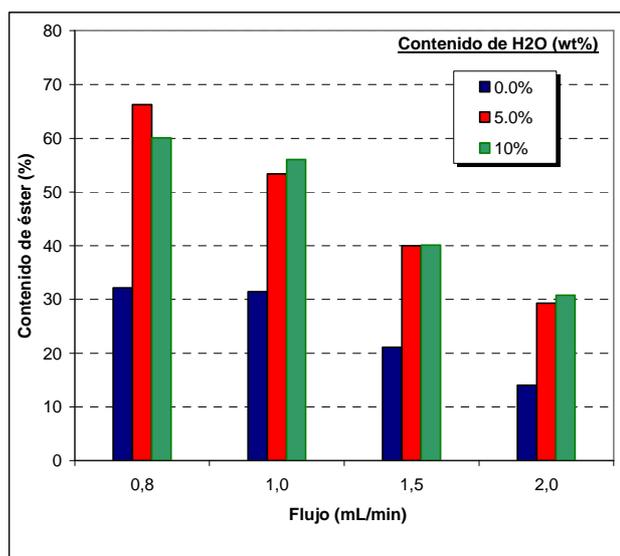
mismo efecto sobre el mecanismo del proceso, acelerando la velocidad de reacción. Esto explicaría por qué la adición de agua en el caso del HO-SFO (pobre en FFA) implicó un fuerte aumento en la eficiencia del proceso, mientras que la adición de agua en el caso del SFO (con un contenido superior de FFA iniciales), si bien implicó un incremento de la eficiencia, dicho incremento fue mucho menos importante.

El mismo fenómeno se puede atribuir al importante incremento en el contenido de éster al adicionar agua en el caso del SBO (Figura 6.3a), ya que el aceite de partida presentó un porcentaje de FFA inferior al del SFO (aunque sólo fue de la mitad).

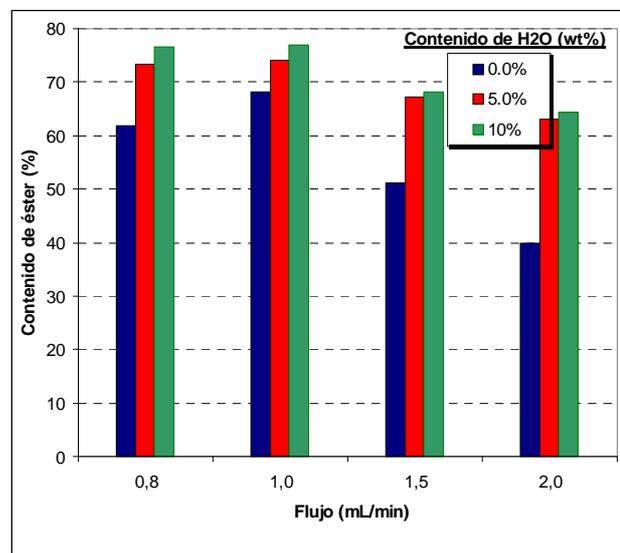
En la literatura se encuentra que la acidificación de un aceite con un ácido débil puede producir un efecto positivo en la reacción de transesterificación en el método supercrítico. La conversión de aceite de soja a biodiesel es mayor si se acidifica con un ácido orgánico o inorgánico a la misma temperatura, presión, tiempo de residencia y relación molar metanol/aceite, especialmente en el rango de temperatura más bajo, que si se realiza a partir de aceite de soja puro (Wang *et al.*, 2008).

En la Figura 6.5b se muestra los resultados obtenidos cuando el proceso se realizó a 350°C: al igual que en el caso del SBO, se produce un aumento del contenido de éster para las mismas condiciones de operación que a 300°C. Al igual que en el caso del SFO, los mayores contenidos de éster se obtuvieron al flujo intermedio de 1.0 mL/min, evidenciando esto la ocurrencia de fenómenos de descomposición a esta temperatura, como ya se indicó anteriormente.

El contenido de éster máximo obtenido con HO-SFO fue del 77.0%, operando el reactor a 350°C y 1.0 mL/min, con la adición de un 10% de agua (en base al alcohol).



(a) 300°C



(b) 350°C

Figura 6.5: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo de HO-SFO en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: (a) 300°C, (b) 350°C

6.3.2.4.- Aceite de ricino (CO):

En la Figura 6.6 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos a partir de aceite de ricino en función del flujo, para distinto contenido de agua y diferentes temperaturas entre 300 y 375°C.

Resulta llamativo que los más altos contenidos de éster se obtuvieron a la menor temperatura de trabajo (300°C, Figura 6.6a), alcanzándose valores superiores a los obtenidos con otros aceites a la misma temperatura. A dicha temperatura, los máximos contenidos de éster se obtuvieron en presencia de agua en el medio de reacción: 74.2 y 72.5% de ésteres etílicos con 5 y 10% de agua, respectivamente. Dichos valores máximos superan los obtenidos sin agua en el medio de reacción en más de un 45 o

55%, según el caso, y correspondieron a flujos intermedios (1.5 y 1.0, respectivamente). En ausencia de agua el máximo contenido de éster se obtuvo al flujo de 0.8 mL/min, sin que se superara el 35%. Por lo tanto, las mejores condiciones para la elaboración de biodiesel a partir de aceite de ricino a 300°C son: 5% de agua en el medio de reacción y flujo de 1.5 mL/min, con las que se alcanzó un contenido de éster del 74.2%.

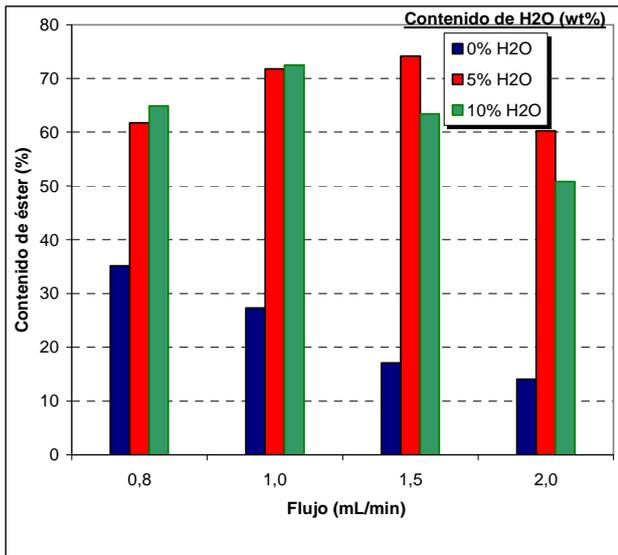
La acidez inicial del aceite de ricino fue de 1.77 mgKOH/g lo que de acuerdo con la discusión anterior, puede llevar a pensar que en ausencia de agua se debería obtener altas conversiones. También, a diferencia de lo observado para las otras materias primas, el aumento de la temperatura de reacción a 325°C (Figura 6.6b) condujo a un descenso en el máximo y si bien la presencia de agua mejora el rendimiento, los valores máximos se obtuvieron operando el reactor al mayor valor de flujo de trabajo (2.0 mL/min). Situaciones similares discutidas previamente, en las cuales el aumento del flujo (o sea, reducción del tiempo de retención) produjo mejoras en la conversión, se consideraron indicativas de la ocurrencia de procesos secundarios, como la degradación de los ácidos grasos. Los resultados obtenidos para el CO, sugieren que los procesos de descomposición o degradación son más importantes y que se presentan, incluso, a las menores temperaturas de trabajo. Esto también puede explicar por qué se obtuvo menores rendimientos en las experiencias realizadas en ausencia de agua, pese a que el aceite de partida presentó una elevada proporción de ácidos grasos libres.

El máximo contenido de éster obtenido a 325°C fue de 67.6% y correspondió a un flujo de 2.0 mL/min y 10% de agua en el medio de reacción. De la misma manera que a 300°C, los mayores contenidos de éster se obtuvieron siempre en presencia de agua, lo que confirma que la misma ejerce un papel importante, atenuando los procesos de descomposición.

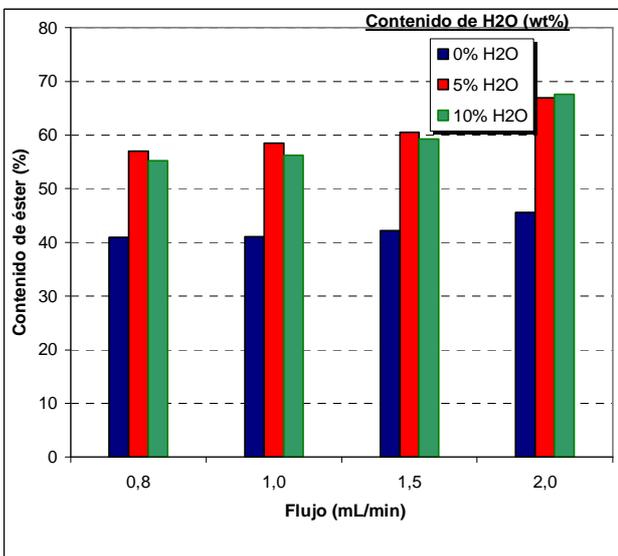
Cuando el reactor se operó a 350°C (Figura 6.6c), los resultados siguen la misma tendencia que a 325°C (Figura 6.6b): efecto favorable del agua y del incremento de la velocidad de flujo sobre el contenido de éster. Una diferencia importante entre ambas temperaturas de reacción fueron los menores niveles del contenido de éster alcanzados, llegando a ser en este caso del orden de un 25% inferiores que a 325°C. El máximo contenido de éster obtenido a 350°C fue del 54.0%, correspondiente a 2.0 mL/min y un 10% de agua en el medio.

Finalmente, a 375°C (Figura 6.6d) la descomposición es tan importante que ya no hay prácticamente influencia de la presencia de agua sobre el contenido de éster, el cual apenas supera el 10%. Por lo tanto, los resultados muestran que el aumento de la temperatura o es conveniente para la elaboración de los ésteres a partir de aceite de

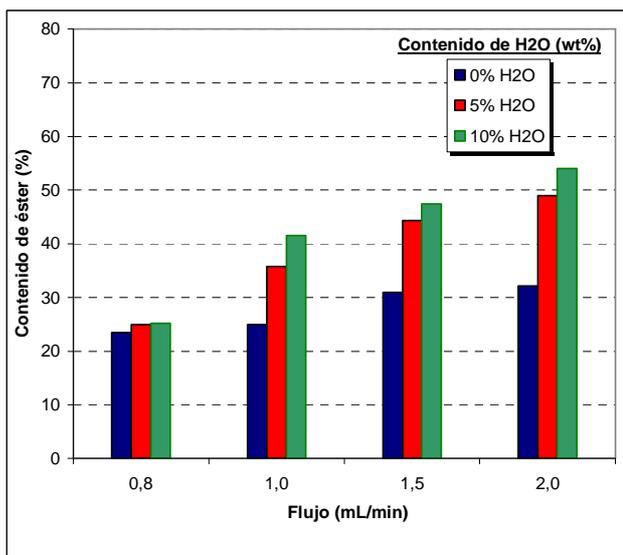
ricino, a diferencia de lo observado para los otros aceites estudiados. La disminución en el contenido de éster a medida que se incrementa la temperatura o se disminuye el flujo (aumento del tiempo de residencia) indica que los procesos de descomposición se hacen más importantes, por lo que deben ser cuantificados para determinar su real importancia.



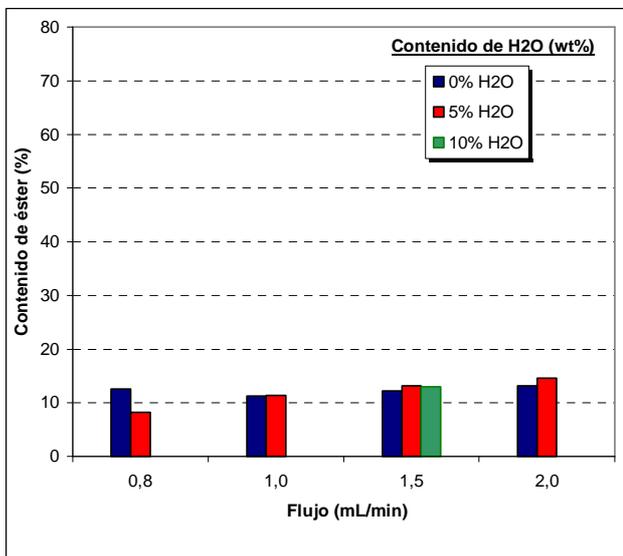
(a) 300°C



(b) 325°C



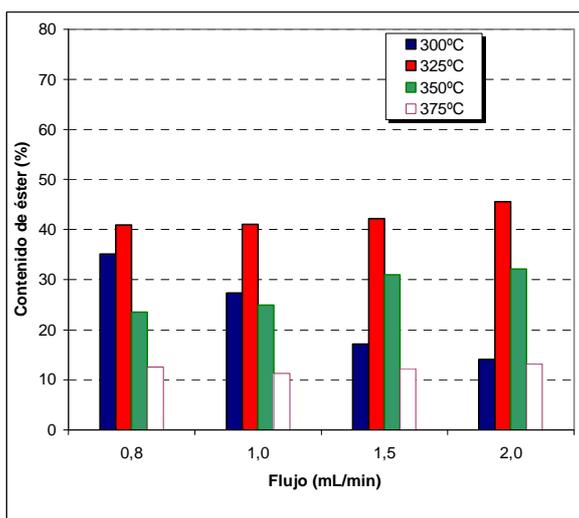
(c) 350°C



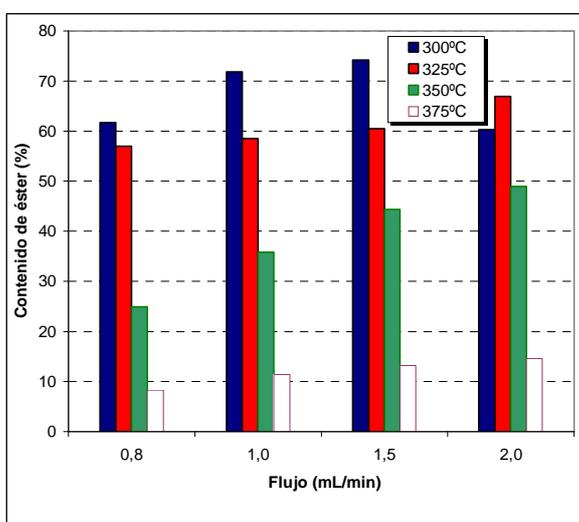
(d) 375°C

Figura 6.6: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo de CO en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes temperaturas de reacción: (a) 300°C, (b) 325°C, (c) 350°C, (d) 375°C.

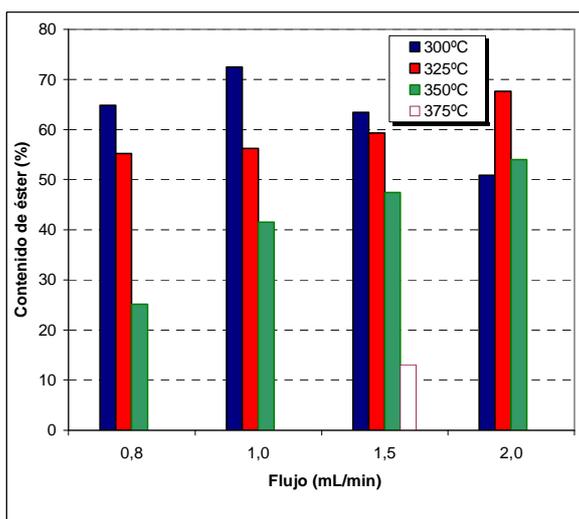
En la Figura 6.7 se muestra los mismos resultados de la Figura 6.6, pero clasificados según el contenido de agua en el medio de reacción. Se observa que, en ausencia de agua, los mayores contenidos de éster se obtuvieron a 325°C, alcanzando valores levemente superiores al 40% (Figura 6.6a).



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O



(c) 10% H₂O

Figura 6.7: Contenido de éster del producto de transesterificación en continuo de CO en etanol supercrítico en función del flujo, para diferentes contenidos de agua en el medio de reacción: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, (c) 10% H₂O

En la figura 6.7b se observa que con un 5% de agua en el medio de reacción, el contenido de éster disminuyó con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, disminuyó desde un 74.2% a 300°C hasta tan sólo un 13.2% a 375°C.

Un comportamiento muy similar se puede observar entre la figura anterior y la correspondiente a los resultados obtenidos con 10% de agua (Figura 6.7c). En este caso, el máximo contenido de ésteres se obtuvo a 300°C y 1 mL/min.

6.3.2.5.- Análisis comparativo de las eficiencias obtenidas con cada aceite:

En la Tabla 6.2 se muestra, en forma comparativa, los máximos contenido de éster obtenidos con cada tipo de aceite a 300°C y a 350°C y en las otras condiciones de reacción correspondientes. Resulta evidente el efecto favorable de la temperatura sobre la conversión de los aceites, ya que a 350°C se obtuvo contenidos de éster de 7 a 11% superiores a los obtenidos a 300°C (excepto para el aceite de ricino). Como ya se mencionó, el aceite de ricino aparece como un caso particular, en el que el incremento de la temperatura de 300 a 350°C repercutió negativamente, reduciendo en un 20% el contenido de éster.

A 300°C, donde los procesos de descomposición ocurren a menor velocidad en todos los casos, la disminución del flujo incrementó el contenido de éster del producto, correspondiendo los máximos siempre a 0.8 mL/min (el menor flujo estudiado). Por otro lado, a esta temperatura de trabajo se observó un importante efecto de la presencia de agua en el sistema: los valores más altos de conversión se obtuvieron con un contenido de agua de 5%. Esto produjo un aumento en el contenido de éster al doble para SBO y HO-SFO respecto a la reacción sin la adición de agua. Para el flujo de 0.8 mL/min (Tabla 6.2) en el cual se logró la máxima conversión, el contenido de éster para SBO superó en aproximadamente un 4% al obtenido con SFO y con HO-SFO, a diferencia de lo que ocurrió a 350°C donde no se observó diferencias importantes. En el caso del HO-SFO, el mayor contenido de éster se obtuvo a 350°C y con un 10% de agua, a diferencia de los otros aceites cuyo máximo se obtuvo en ausencia de agua (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Máximos contenidos de éster obtenidos con cada tipo de aceite a 300°C y a 350°C y las otras condiciones de reacción correspondientes.

Aceite	Máximo contenido de éster (%)	T (°C)	Flujo (mL/min)	Contenido de agua (%)
SBO	70,0	300	0,8	5
SFO	66,1		0,8	5
HO-SFO	66,3		0,8	5
CO	74,2		1,5	5

SBO	77,5	350	1,5	0
SFO	78,6		1,0	0
HO-SFO	77,0		1,0	10
CO	54,0		2,0	10

En las Figuras 6.8 y 6.9 se muestra el contenido de éster en los productos obtenidos a partir de cada uno de los aceites estudiados, agrupados por temperatura de reacción (300 y 350°C, respectivamente) y en función del agregado de agua.

En la Figura 6.8 se observa el efecto positivo de la presencia de agua en el sistema de reacción para todos los aceites utilizados, a la temperatura de trabajo de 300°C. En ausencia de agua el mayor contenido de éster correspondió al aceite de girasol (aceite con un valor de acidez inicial relativamente alto), mientras que con 5 y 10% de agua los mayores contenidos de éster se obtuvieron para el aceite de ricino.

Los resultados obtenidos a 350°C con 5 y 10% de agua (Figura 6.9 b y c, respectivamente) indican una dependencia entre la composición del aceite y el contenido de éster, correspondiendo el mayor contenido de éster al aceite de girasol a los flujos de 1.0 y 1.5 mL/min y al aceite de soja al flujo de 1.5 mL/min (rendimientos similares).

Se puede observar que el contenido de éster, independientemente del flujo considerado, disminuyó en el siguiente orden: HO-SFO > SFO > SBO > CO. Este orden, excepto por el CO, es inverso al que siguen las oxidabilidades de cada aceite, lo que confirma la dependencia de la eficiencia del proceso con la estabilidad del aceite utilizado. Si bien esto coincide con los resultados reportados previamente por Rathore y Madras (2007), estos investigadores adjudican dicha diferencia como ya se mencionó a la diferente velocidad de reacción de aceites con diferente grado de insaturación. Concretamente sostienen que triglicéridos triinsaturados reaccionan más lentamente que los triglicéridos di- y monoinsaturados, los que a su vez lo hacen más lentamente que los saturados. Esta discriminación del proceso con relación al grado de insaturación de los triglicéridos equivale a considerar cierto grado de selectividad. Concepto relativamente novedoso en esta área. Sin embargo, si se considera que estas conclusiones fueron realizadas a partir de la determinación de la composición del producto de la reacción, no aparece debidamente justificado que la misma sea consecuencia de esta discriminación cinética del proceso. En cambio, de acuerdo a los resultados de descomposición mencionados en esta Tesis, parece más indicado considerar que el empobrecimiento del producto en los ácidos grasos más insaturados es consecuencia de estos fenómenos.

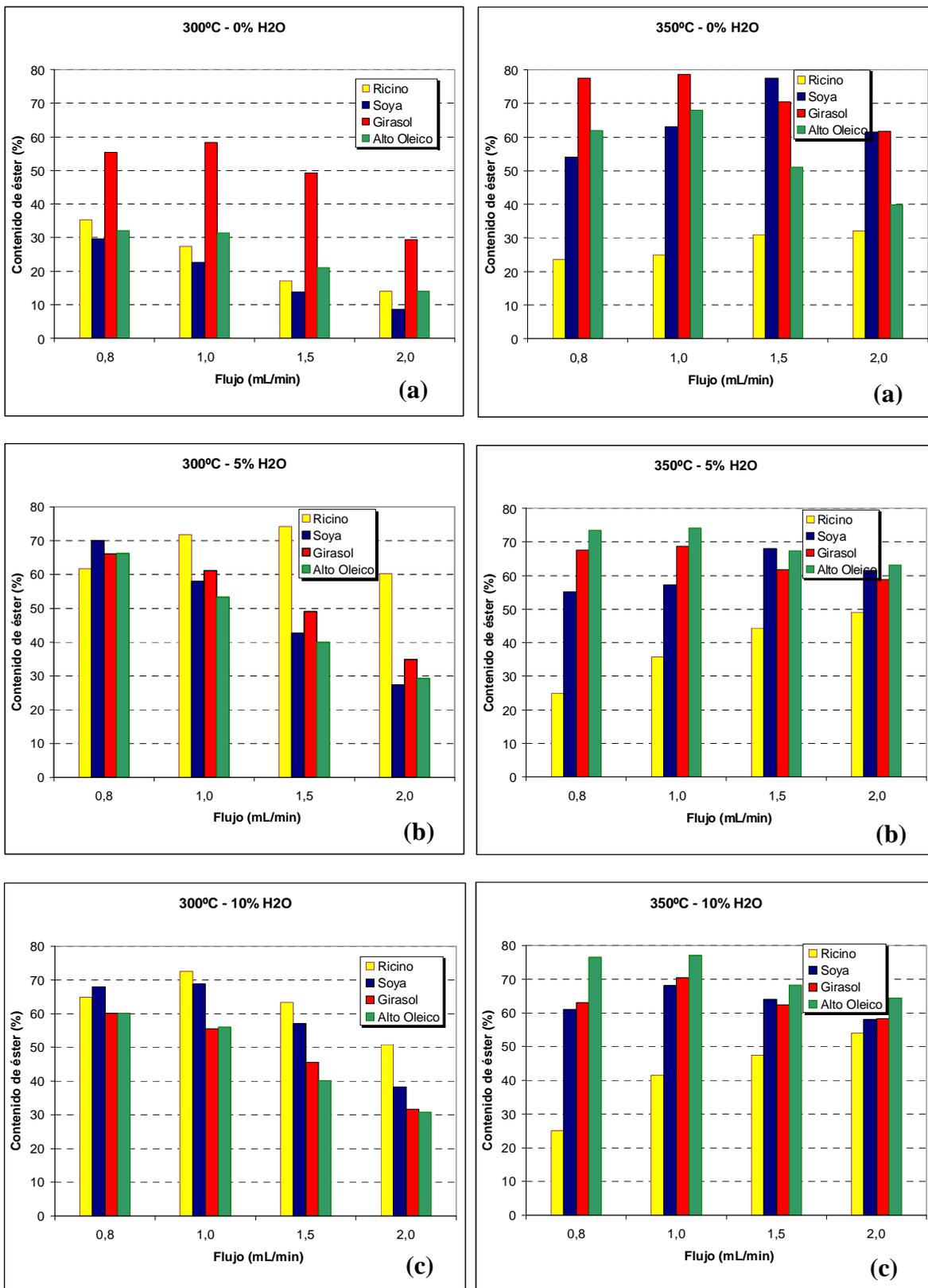


Figura 6.8: Contenido de éster obtenido a 300°C para cada aceite, en función del agregado de agua.

Figura 6.9: Contenido de éster obtenido a 350°C para cada aceite, en función del agregado de agua.

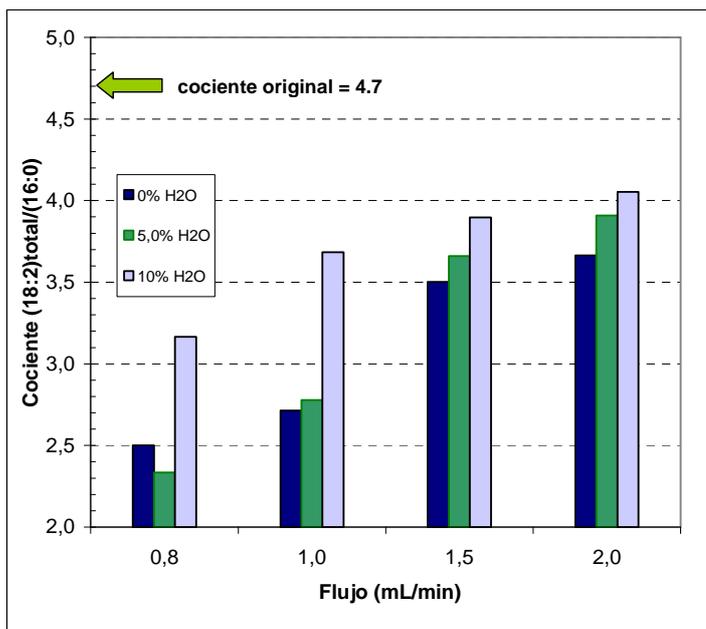
Entonces, la composición final del producto sería el resultado de dos procesos que ocurren en forma simultánea: la formación de ésteres alquílicos a partir de todos los ácidos grasos del aceite (todos a igual velocidad), más la desaparición de éstos por descomposición, la cual ocurre principalmente y más rápido en los más ácidos grasos insaturados.

6.3.3.- Composición del producto:

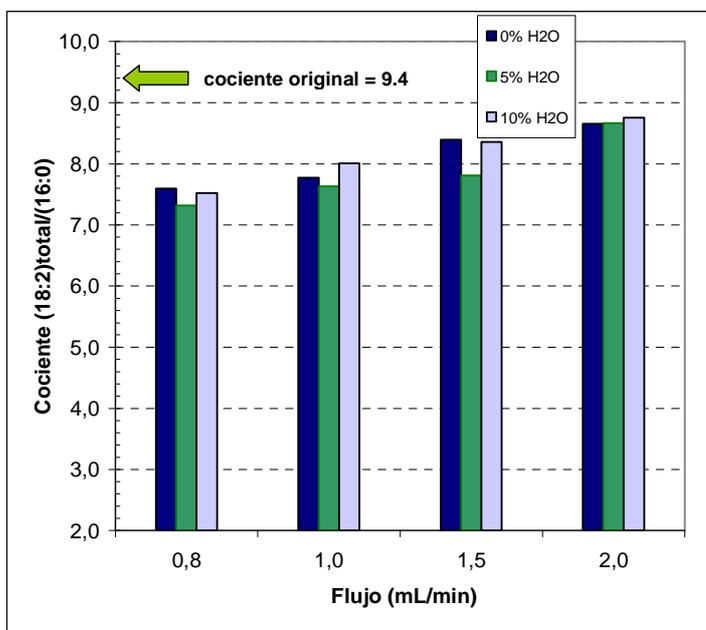
El análisis de la composición en ácidos grasos de los productos mostró cambios en relación a la de los aceites de partida, consistentes en la disminución en los porcentajes de los ácidos grasos insaturados (18:1, 18:2 y 18:3) y en la aparición de sus correspondientes isómeros *trans* (Tablas 5.2 a 5.6 para los ésteres etílicos de soja).

Como ya se comentó el empobrecimiento del producto en los ácidos grasos más insaturados se pudo deber a dos tipos de fenómenos: o existió algún tipo de preferencia del proceso de alcoholisis por los ácidos grasos saturados (lo que se descartó en capítulos previos) o la selectividad correspondió al proceso de descomposición de los ácidos grasos más insaturados (tal como se sostiene en esta Tesis). Por este motivo resulta interesante analizar los cambios de composición en el caso de los aceites más insaturados (SBO y SFO). Como ya se mencionó en otros capítulos, estas variaciones se manifiestan con claridad si se analiza la relación entre el contenido de 18:2 total ($18:2_{\text{total}} = \text{suma de todos sus isómeros}$) y el de 16:0 en el producto final respecto al del aceite original. La Figura 6.10 muestra la variación de esta relación con el flujo de operación del reactor para los productos de la reacción efectuada a 350°C con los aceites de soja y de girasol.

En el caso del aceite de soja, con una relación 18:2 total/16:0 de 4.7 para el aceite de partida, el valor más alto obtenido para los productos fue de 4.1, correspondiente al flujo más elevado (2.0 mL/min) con 10% de agua (Figura 6.10a). Dicho cociente disminuyó apreciablemente al incrementar el tiempo de retención (menor flujo) y al disminuir el contenido de agua en la mezcla de reacción. En el caso del el aceite de girasol convencional, con una relación de 9.4 correspondiente al aceite de partida, el valor más alto en los productos fue de 8.8 (también al flujo de 2.0 mL/min y con el agregado de un 10% de agua, Figura 6.10b). Esto confirma que si se suman todos los isómeros de un determinado ácido graso insaturado de todas formas su valor es inferior al del aceite de partida lo que manifiesta su descomposición y no solo su transformación.



(a) SBO



(b) SFO

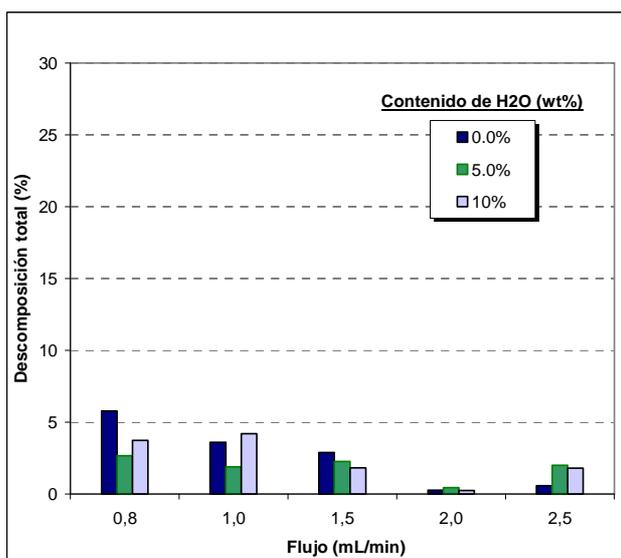
Figura 6.10: Variación de la relación $18:2_{\text{TOTAL}}/16:0$ en función del flujo para los productos obtenidos a partir de (a) SBO y (b) SFO a 350°C, para diferentes adiciones de agua al medio de reacción. Por “cociente original” se indica el valor de esta relación correspondiente al SBO y SFO de partida.

A continuación, mediante la Ecuación 2.1 se determina el porcentaje de descomposición correspondiente a cada aceite a partir de la composición de ácidos grasos de los productos obtenidos.

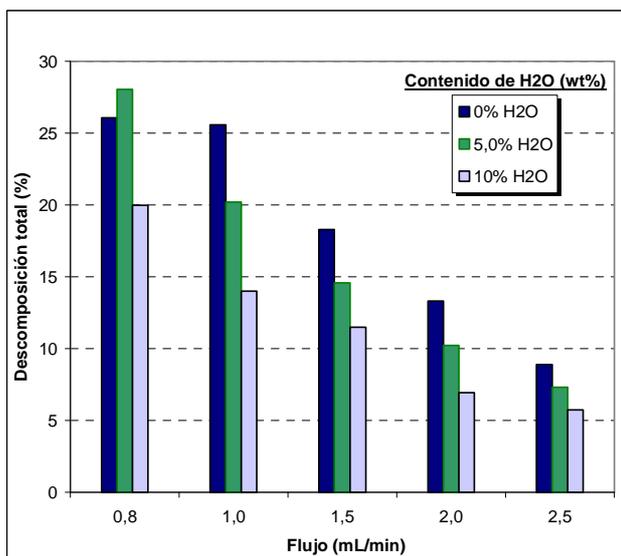
6.3.4.- Descomposición de los ácidos grasos:

6.3.4.1.-Aceite de soja (SBO):

Si bien los resultados de la descomposición en este aceite fueron extensamente discutidos en el Capítulo 5, en la Figura 6.11 recoge algunos de los valores del porcentaje de descomposición correspondientes a dichos ensayos, a los efectos de facilitar la comparación con los resultados obtenidos con los demás aceites estudiados.



(a) 300°C

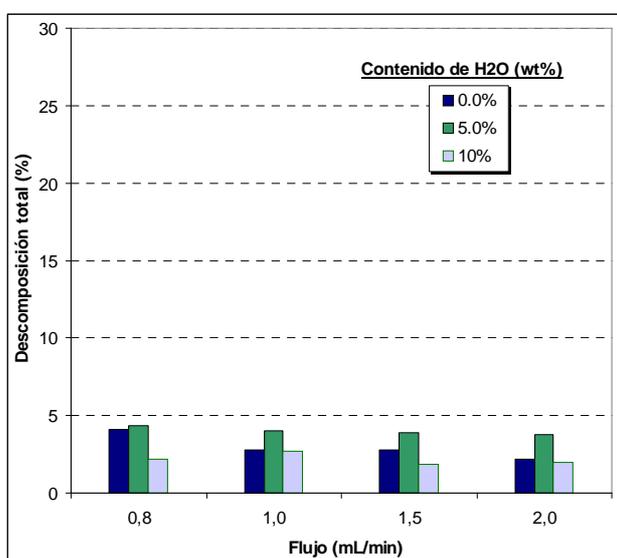


(b) 350°C

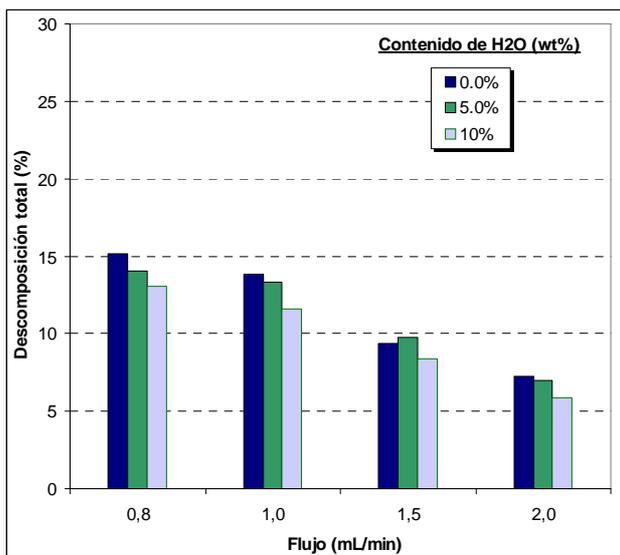
Figura 6.11: Porcentaje de descomposición en los productos obtenidos con SBO en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 350°C.

6.3.4.2.- Aceite de girasol (SFO):

En la Figura 6.12 se muestra el porcentaje de descomposición (determinado de acuerdo con la Ecuación 2.1) en los productos obtenidos a partir de aceite de girasol en las diferentes condiciones de operación (contenido de agua y temperaturas de trabajo). A 300°C (Figura 6.12a) la descomposición de los ácidos grasos es en todos los casos inferior al 5%, lo que indica que esta temperatura no desencadenó procesos de deterioro muy importantes. Esto está de acuerdo con los resultados del contenido de éster obtenidos a esta temperatura (Figura 6.4a) y, en particular, con la tendencia descendente del contenido de éster con el incremento del flujo. Sin embargo, con el aumento en la temperatura de trabajo a 350°C (Figura 6.12b), ocurrió un deterioro significativo del aceite, el cual se incrementó con el descenso del flujo (aumento del tiempo de retención), al igual que lo observado en el caso del SBO (Figura 6.11). La descomposición máxima obtenida a 350°C fue del 15.2% (operando a 0.8 mL/min, sin la adición de agua). También se observó que, en general y al igual que en el caso del SBO, el deterioro de los ácidos grasos disminuyó al aumentar el contenido de agua.



(a) 300°C

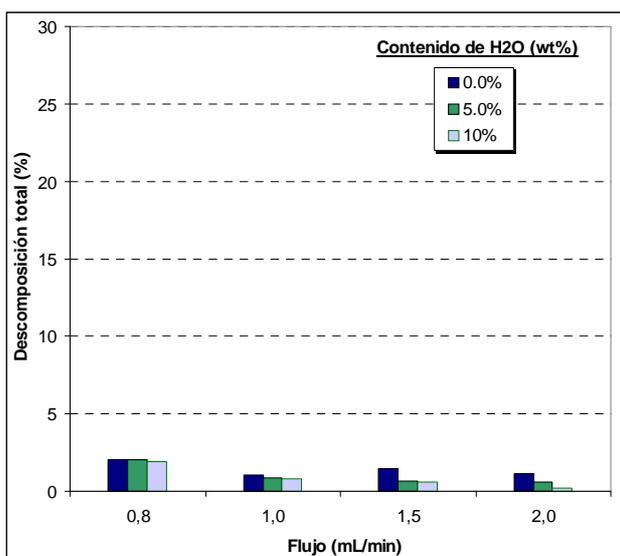


(b) 350°C

Figura 6.12: Porcentaje de descomposición en los productos obtenidos con SFO en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 350°C.

6.3.4.3.- Aceite de girasol de alto oleico (HO-SFO):

En la Figura 6.13 se muestra el porcentaje de descomposición en los productos obtenidos a partir de HO-SFO. Los valores de descomposición fueron muy pequeños en comparación a los verificados con SBO y SFO, ya que no superaron el 2% a 300°C y fueron en todos los casos inferiores al 6% a 350°C. Este resultado, obviamente, se debe vincular a la baja oxidabilidad de este aceite, debido a una composición en ácidos grasos monoinsaturados más rica que la del SBO y la del SFO (84.7% de ácido oleico, ver Tabla 6.1), que lo hace más estable a la oxidación.



(a) 300°C

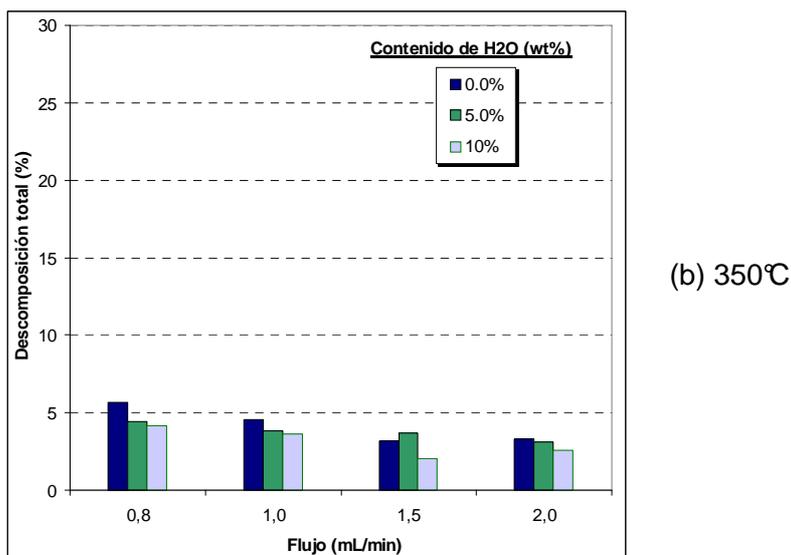


Figura 6.13: Porcentaje de descomposición en los productos obtenidos con HO-SFO en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 350°C.

6.3.4.4.- Aceite de ricino (CO):

En la Figura 6.14 se muestra el porcentaje de descomposición correspondiente al aceite de ricino en las diferentes condiciones de trabajo. A la menor temperatura de trabajo (300°C, Figura 6.14a) la descomposición fue muy superior respecto a la del resto de los aceites estudiados, alcanzando valores tan altos como el 23.0% (0.8 mL/min, ausencia de agua, 300°C). En las mismas condiciones pero con la adición de un 10% de agua al sistema, se atenuó en algo este fenómeno, reduciéndose hasta un 17.4%. Esto confirma los resultados mostrados en la Figura 6.6a y el efecto inhibitor del agua sobre la descomposición.

Cuando el reactor se operó a 325°C (Figura 6.14b) el fenómeno de descomposición se hizo mucho más notorio, alcanzándose un valor de hasta el 41.5% (0.8 mL/min, ausencia de agua). La misma tendencia se observa a las temperaturas de 350 y 375°C (Figura 6.14 c y d, respectivamente), a las cuales se alcanzan valores de descomposición extremos: 75.1 y 88.7%, respectivamente. Estos resultados resultan coherentes con los bajos valores del contenido de éster que se obtuvo en estas condiciones de trabajo (Figura 6.6 c y d).

La presencia de un grupo hidroxilo en la cadena del ácido ricinoleico parece conferir una mayor reactividad y, por lo tanto, podría ocasionar la aparición de reacciones de diferente naturaleza, como por ejemplo la formación estólicas o la formación de una insaturación adicional por deshidratación. Es conocido que durante la hidrólisis a alta presión de los aceites y grasas con agua, una práctica industrial para la fabricación de ácidos grasos (conocido como "fat splitting"), en los aceites que contienen ácidos

grasos hidroxilados es esperable que ocurra la formación de estólidos debido a condensaciones intermoleculares entre los grupos hidroxilo y carboxilo de los ácidos grasos (Lakshminarayana *et al.*, 1984).

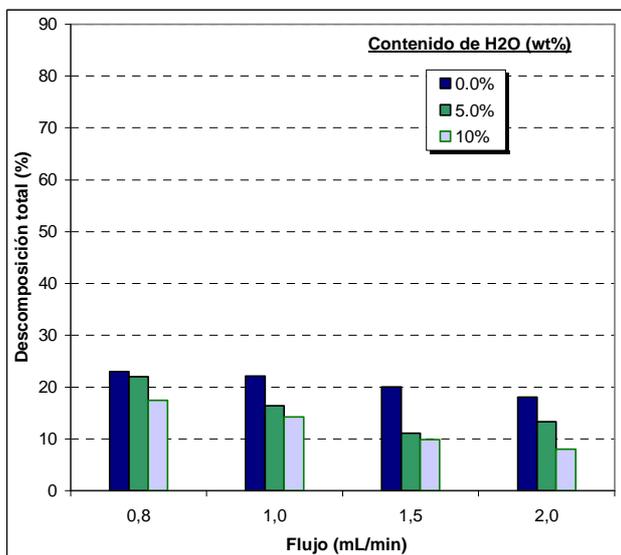
Modak y Kane (1965) reportaron que en el aceite de ricino, cuando es calentado a altas temperaturas o incluso durante el almacenamiento, es posible la formación de estólidos (ácidos poli-ricinoleicos). Isbell y Cermak (2002) también encontraron que los estólidos se pueden formar si el aceite de ricino es expuesto a altas temperaturas (175 a 250°C) y a vacío, en presencia de ácido oleico y en ausencia de catalizador. Tras la formación de los estólidos, incluso pueden ocurrir procesos de desacilación para producir dienos conjugados (del 18:2), como los principales productos de descomposición de los estólidos del ricino (Lakshminarayana *et al.*, 1984). Por otra parte, reacciones de intercambio de éster podrían llevar a la pérdida de la función hidroxilo del ácido ricinoleico original. El hidroxilado libre promovería también la formación de estólidos homo- o oleico-oligoméricos del hidroxilado (Isbell y Cermak, 2002).

Teniendo en cuenta que en esta Tesis las reacciones en el reactor se realizaron a temperaturas y presiones mucho más drásticas que las reportadas en estas referencias, se puede esperar que varias de las reacciones secundarias mencionadas anteriormente hayan tenido lugar.

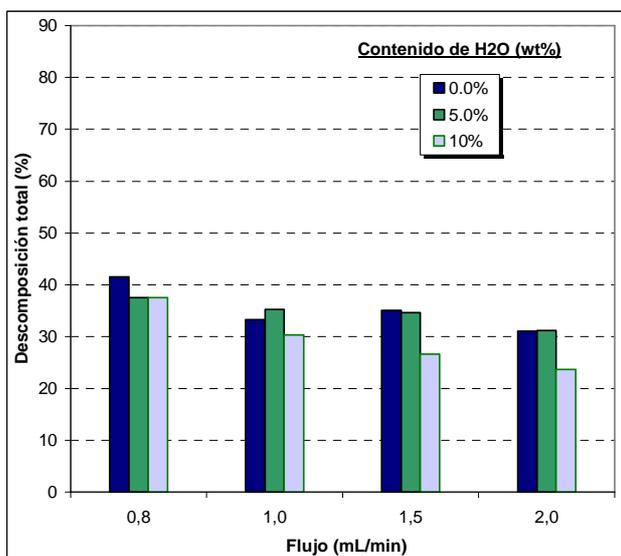
Se ha informado también que en la elaboración del biodiesel con aceite de ricino se verifica la formación de compuestos intermedios, los que se descomponen cuando se incrementa el tiempo de exposición a altas temperaturas (Conceição 2007), así como la ocurrencia de procesos de polimerización oxidativa. En dicho trabajo el biodiesel expuesto a 210°C durante 48 horas, presentó una importante degradación y, como resultado, se produjo la formación de gomas. Esto se explica porque en las reacciones de oxidación se producen hidroperóxidos, los cuales se pueden polimerizar con otros radicales para producir polímeros, sedimentos insolubles y gomas (Conceição 2007).

Se debe tener en cuenta que en el caso de que ocurra la formación de productos de elevado peso molecular (como estólidos u oligómeros), éstos no originarán ningún pico en el análisis cromatográfico de los ésteres, por lo que su presencia ejercerá un efecto de "dilución" sobre el contenido de éster. De acuerdo al método de cálculo propuesto para el porcentaje de descomposición (Ecuación 2.1) esto contribuirá a incrementar los valores de descomposición obtenidos. Por lo tanto, en el caso del aceite de ricino los porcentajes obtenidos por este cálculo se deben considerar como el "porcentaje de desaparición de los ácidos grasos" en forma genérica.

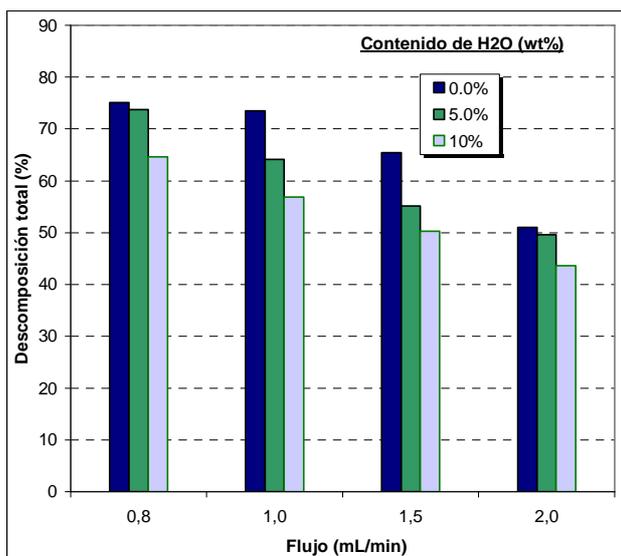
Todos estos probables procesos podrían contribuir a los altos valores obtenidos en el porcentaje de descomposición. El efecto de la adición de agua al sistema de reacción sobre el porcentaje de descomposición, es positivamente moderado, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos para aceites vegetales comunes.



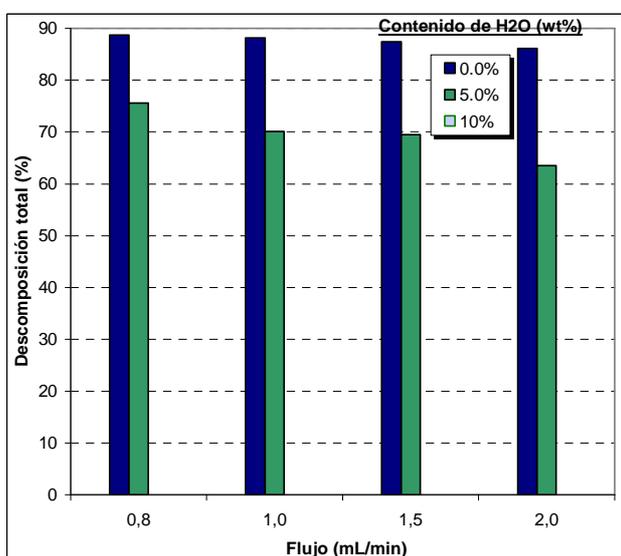
(a) 300°C



(b) 325°C



(c) 350°C



(d) 375°C

Figura 6.14: Porcentaje de descomposición en los productos obtenidos con CO en etanol supercrítico: (a) 300°C, (b) 325°C, (c) 350°C, (d) 375°C.

En la Figura 6.15 se reagruparon los resultados mostrados en la Figura 6.14 según el contenido de agua del sistema, a los efectos de visualizar más claramente el efecto de este parámetro. La Figura 6.15a, correspondiente a 0% de agua, muestra que la descomposición se incrementó con el aumento de temperatura en todos los casos, en forma muy similar a lo ocurrido con un 5% de agua (Figura 6.15b). Los menores niveles de descomposición de ésta última sugieren que el agua contribuye a reducir el deterioro de los ácidos grasos en las condiciones de reacción.

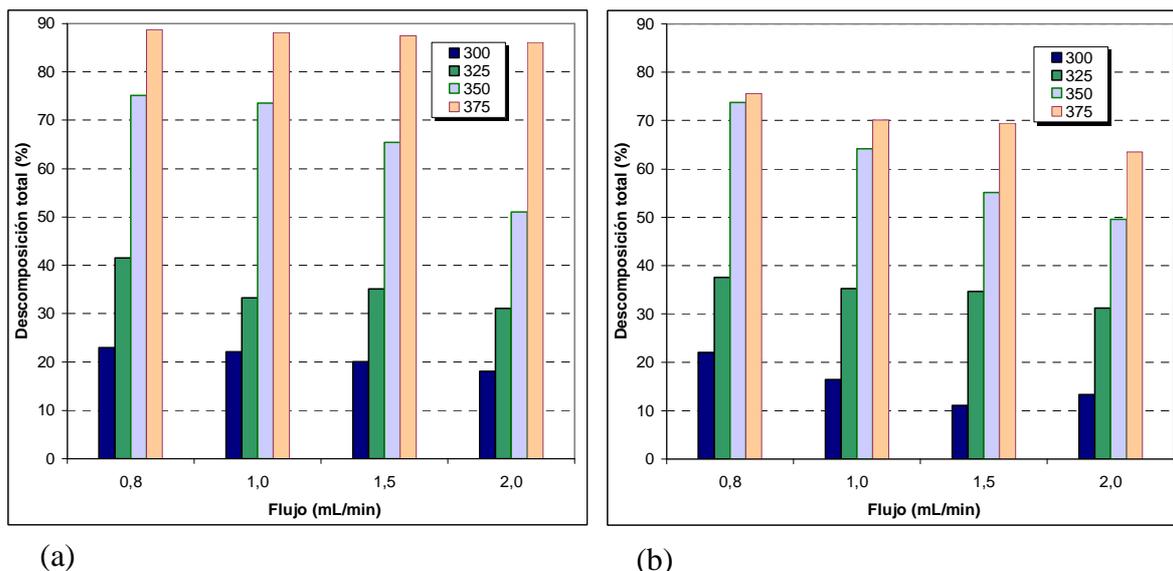


Figura 6.15: Porcentaje de descomposición en los productos obtenidos con CO en etanol supercrítico: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O

6.3.4.5.- Análisis comparativo del porcentaje de descomposición de cada aceite:

Las Figuras 6.16 y 6.17 muestran, en forma comparativa, los porcentajes de descomposición para todos los aceites utilizados para la elaboración de biodiesel a 300 y 350°C, respectivamente.

A 300°C (Figura 6.16) el porcentaje de descomposición presentó valores relativamente bajos para todos los aceites salvo, como ya se explicó, para aceite de ricino. Los bajos niveles de descomposición no permiten confirmar la existencia de una relación clara con la oxidabilidad del material graso. Para todos los casos se observa el efecto favorable de la adición de agua al sistema de reacción.

Para la reacción a 350°C (Figura 6.17) los niveles de descomposición se incrementaron en forma considerable, siendo notorio el efecto de la composición en ácidos grasos de los distintos materiales. El aceite de girasol de alto oleico fue el que sufrió el menor grado de deterioro, lo que está de acuerdo con que presenta una menor oxidabilidad (Tabla 6.1). Lo siguen, en orden de grado de descomposición ascendente, el aceite de girasol y el de soja, el primero con menor oxidabilidad que este último. Finalmente, con un muy elevado porcentaje de descomposición se encuentra el aceite de ricino, lo cual se explica por los motivos ya expuestos sobre el mismo.

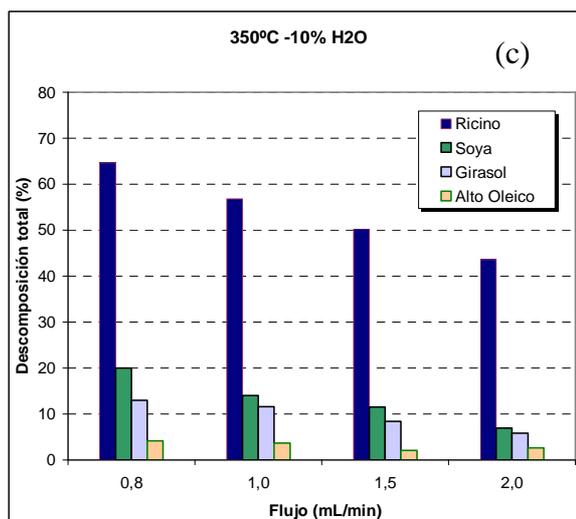
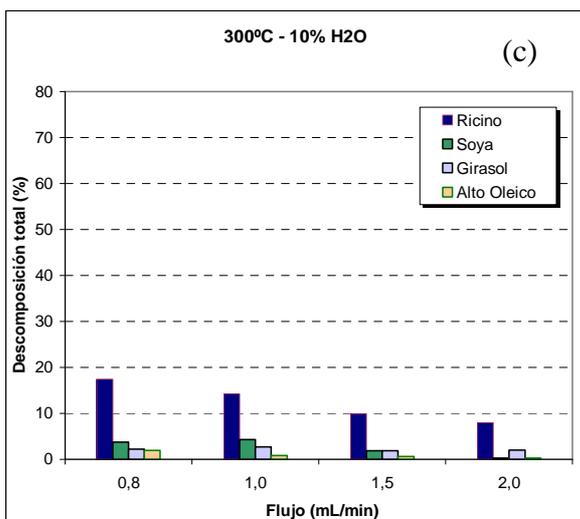
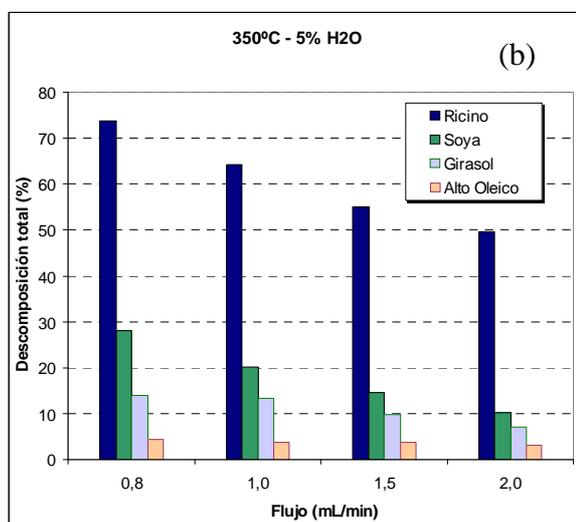
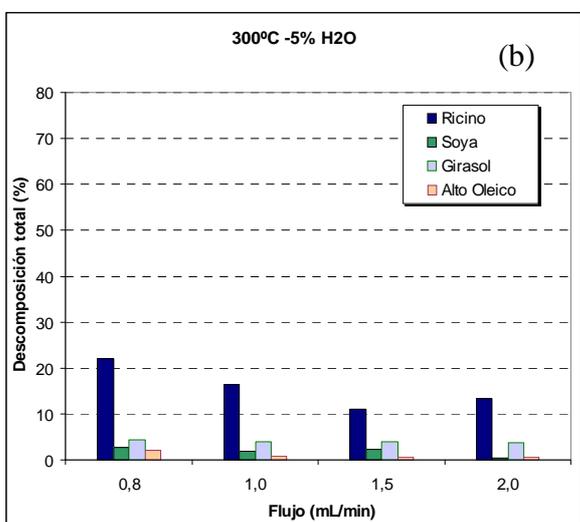
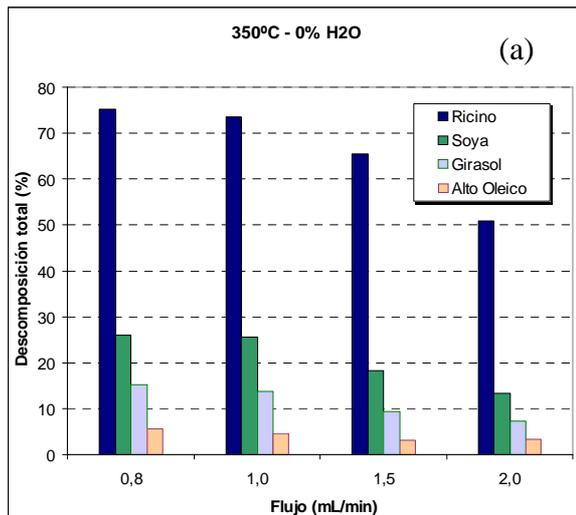
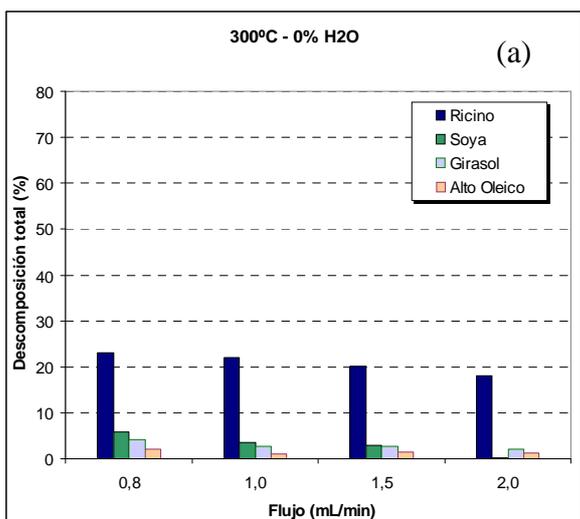


Figura 6.14: Porcentaje de descomposición a 300°C para cada aceite, según el contenido de agua.

Figura 6.15: Porcentaje de descomposición a 350°C para cada aceite según, el contenido de agua.

Estos resultados están de acuerdo con los de la Figura 6.6 relativos al contenido de éster; confirman la dependencia entre ambos parámetros ya que a mayor contenido de éster, correspondió un menor porcentaje de descomposición. El porcentaje de descomposición aumentó en el siguiente orden: HO-SFO < SFO < SBO << CO. Es importante, como se mencionó anteriormente, recordar que la Ecuación 2.1 deriva de la determinación del perfil de los ácidos grasos totales en las muestras (incluyendo todos los compuestos: mono-, di- y triglicéridos, ésteres y ácidos grasos libres). Por lo tanto, permite la determinación de la descomposición únicamente si los fenómenos de descomposición son los procesos más importantes que causan la desaparición de los ácidos grasos.

En la Tabla 6.3 se muestra, a modo de resumen, las corridas en las que se obtuvo el máximo porcentaje de descomposición con cada tipo de aceite, a 300 y 350°C, y se indica las condiciones de reacción correspondientes.

Los productos obtenidos a 350°C presentaron porcentajes de descomposición importantes, correspondiendo el máximo valor para el CO (75.1%) y, con menores valores, el SBO (28%) seguido por el SFO (15%) y finalmente por el HO-SFO (5.8%). Los mayores porcentajes de descomposición correspondieron en primer lugar, al aceite de ricino y, posteriormente, a los aceites con mayor grado de insaturación (SBO: rico en 18:2 y con un contenido significativo de 18:3; SFO: rico en 18:2; HO-SFO: rico en 18:1). Estos resultados están de acuerdo con la estabilidad oxidativa relativa de estos aceites determinada por el método OSI (a 110°C) donde el HO-SFO es el más estable de los tres.

A 300°C se observó que el porcentaje de descomposición no fue muy elevado (salvo para el aceite de ricino que alcanzó un valor de descomposición del 23%); para todos los demás aceites y condiciones de operación, el porcentaje no pasó del 6%.

Tabla 6.3: Máximos porcentajes de descomposición producidos en los diferentes aceites y condiciones de reacción correspondientes.

Aceite	Máxima descomposición (%)	T(°C)	Flujo (mL/min)	Contenido de agua (%)
SBO	5,8	300	0,8	0
SFO	4,4			5
HO-SFO	2,1			0
CO	23,0			0
SBO	28,1	350	0,8	5
SFO	15,2			0
HO-SFO	5,7			0
CO	75,1			0

6.4. Conclusiones

El proceso de conversión de los aceites refinados de soja, girasol y girasol de alto oleico a biodiesel en SC-EtOH fue relativamente eficiente, aún en presencia de porcentajes de hasta 10% de agua. Esto confirma, nuevamente, una diferencia importante con la catálisis química convencional dado que, a diferencia de ésta última, la transesterificación supercrítica se vio favorecida por la presencia de agua, aumentando el contenido de éster y disminuyendo la descomposición de los ácidos grasos.

Se comprobó una importante diferencia en el comportamiento de varios aceites vegetales comunes (SFO, SBO y HO-SFO) y el aceite de ricino sometidos a este proceso. En el caso de los primeros, el aumento de la temperatura permitió convertir completamente los glicéridos presentes en la muestra; a 350°C se obtuvo los valores de contenido de éster más altos, ocurriendo en forma paralela la descomposición de los ácidos grasos, en diferente grado en función de la oxidabilidad de cada aceite.

En el caso del aceite de ricino se observó un comportamiento diferente ya que los resultados obtenidos sugieren que, tanto el proceso de transesterificación como el de descomposición tienen lugar a mayor rapidez que con el resto de los aceites estudiados. Como consecuencia, con este aceite se obtuvo los más altos contenidos de ésteres a temperaturas relativamente bajas (300°C) mientras que a temperaturas superiores (350°C), el contenido de éster disminuyó significativamente como resultado de un drástico incremento del porcentaje de descomposición. Se observó que, al incrementar la temperatura de trabajo se maximizó los efectos producidos por la descomposición, incluso a temperaturas en las que otras materias primas no presentaron este fenómeno en proporciones importantes.

Se puede observar que el contenido de éster, independientemente del flujo considerado, disminuyó en el siguiente orden: HO-SFO > SFO > SBO > CO. Este orden (excepto para el CO) es inverso al que siguen las oxidabilidades de cada aceite, lo que confirma la dependencia de la eficiencia del proceso con la estabilidad oxidativa del aceite utilizado. Por lo tanto, la composición del material graso a utilizar y su calidad inicial juegan un rol importante a la hora de seleccionar las condiciones de procesamiento más convenientes para convertirlo en biodiesel mediante esta metodología.

Será necesario realizar nuevas investigaciones con el fin de alcanzar los valores requeridos por las normativas internacionales para el contenido de éster en cada caso, lo que, de acuerdo a los resultados obtenidos, únicamente podrá lograrse a costa de disminuir el grado de descomposición de los ácidos grasos insaturados.

6.5. Bibliografía

Albuquerque, M.C.G., Machado, Y.L., Torres, A.E.B., Azevedo, D.C.S. Cavalcante, C.L., Firmiano, Jr., L.R. and Parente, Jr. E.J.S., Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy* 34, 857–859 (2009).

Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., and Ngamprasertsith, S., Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels* 20, 812-817 (2006).

Conceição, M., Fernandes, Jr. V., Araújo, A., Farias, M., Santos, L. and Souza, A., Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy Fuels* 21(3), 1522–1527 (2007).

Cosgrove, J.P., Church D.F. and Pryor, W.A., The kinetics of the autoxidation of polyunsaturated fatty acids. *Lipids* 22, 299 (1987).

Demirbas, A., Production of Biodiesel fuels from linseed oil using methanol and ethanol in non-catalytic SCF conditions. *Biomass and Bioenergy* 33, 113–118 (2009).

Dobarganes, M.C., Marquez-Ruiz, G., and Perez-Camino M.C., Thermal stability and frying performance of genetically modified sunflower seed (*Helianthus annuus* L.) oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41(4), 678–681 (1993).

Erickson, D. R., Production and composition of frying fats. In E. G. Perkins & M. D. Erickson (Eds.), *Deep frying chemistry, nutrition and practical applications* 4–28. Champaign, Illinois: AOCS Press (1996).

Gui, M., Lee, K., and Bhatia, S., Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. *Journal of Supercritical Fluids* 49, 286–292 (2009).

He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447 (2007).

Isbell, T.A., Cermak, S.C., Synthesis of Triglyceride Estolides from Lesquerella and Castor Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 1227-1233, (2002).

Knothe, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86, 1059– 1070 (2005).

Kusdiana, D., and Saka, S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel* 80, 225-231 (2001a).

Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698 (2001b).

Kusdiana, D., and Saka, S., Methyl Esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 34, 383-387 (2001c).

Kusdiana, D., and Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289-295 (2004).

Lakshminarayana, G., Subbarao, R, Sastry, Y.S.R, Kale, V, Rao, T.C., and Gangadhar, A., High Pressure Splitting of Castor Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 61, 1227-1233, (1984).

Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock C.C., Basiron Y., The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel* 85, 867-870, (2006).

Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029–2033 (2004).

Minami E, and Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85, 2479-83 (2006).

Modak, S.N., Kane, J.G., Studies in Estolides. I., Kinetics Formation and Decomposition. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 42, 428-432, (1965).

Norma UNIT 1100:2005, Biodiesel (B 100), combustible para mezcla con destilados medios de petróleo (2005).

Normand, L., Eskin, N.A.M., and Przybylski, R., Comparison of the Frying Stability of Regular and High-Oleic Acid Sunflower Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83, 331–334 (2006).

Rathore, V., and Madras, G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86, 2650–2659 (2007).

Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., and Oliveira J.V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(16), 5304-5309 (2007).

Varma, M., Madras, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1-6 (2007).

Wang, C., Zhou, J., Chen, W., Wang, W., Wu, Y., Zhang, J., Chi, R., and Ying, W., Effect of Weak Acids as a Catalyst on the Transesterification of Soybean Oil in Supercritical Methanol. *Energy & Fuels* 22, 3479–3483 (2008).

Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283-287, (2004).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 7

**Efecto de la exposición de los ésteres
etílicos de soja a las condiciones de
operación en etanol supercrítico**

7.1.- Introducción.

7.1.1.- Oxidación lipídica: Complejidad en el caso de la transesterificación.

7.1.2.- La Descomposición lipídica en medio supercrítico.

7.1.3.- Estabilidad oxidativa del biodiesel comparada con la del aceite de
partida.

7.2.- Procedimiento experimental.

7.2.1.- Preparación de los ésteres etílicos del aceite de soja

7.2.2.- Exposición de los esteres etílicos de soja a etanol supercrítico.

7.2.3.- Análisis realizados para identificar los productos de descomposición.

7.2.3.1.- Determinación de la presencia de polímeros.

7.2.3.2.- Análisis por GC-MS.

7.3.- Resultado y Discusión.

7.3.1.- Contenido de éster del producto.

7.3.2.- Porcentaje de descomposición.

7.3.3.- Comparación de la descomposición de lo ésteres etílicos sometidos a
condiciones supercríticas con la descomposición producida en la transesterificación
supercrítica.

7.3.4.- Identificación de los productos de descomposición.

7.4.- Conclusiones.

7.5.- Bibliografía.

7.1. Introducción

7.1.1- Oxidación lipídica: Complejidad en el caso de la transesterificación:

Como se mencionó en el Capítulo 6, el proceso de oxidación de los lípidos es un fenómeno complejo, el cual si bien en general ocurre a mayor velocidad en materiales grasos muy insaturados, también puede transcurrir por diferentes mecanismos combinados según el contenido de varios componentes minoritarios (antioxidantes naturales, pigmentos, trazas de metales, etc.). En el caso de la ocurrencia de este fenómeno acompañando al proceso de transesterificación, los ácidos grasos que experimentan descomposición dan lugar a diferentes tipos de compuestos (triglicéridos, ésteres alquílicos, glicéridos parciales, ácidos grasos libres, etc.) cuya proporción varía a medida que transcurre el proceso. Esto conduce a que la situación resulte aún más compleja, ya que las diferentes clases lipídicas involucradas, eventualmente, pueden presentar distintas velocidades de oxidación (Knothe, 2005). El proceso de oxidación ocurre con diferentes velocidades en función del número y la posición de los dobles enlaces, siendo los ácidos grasos poliinsaturados, tales como linoleico o linolénico, los más susceptibles de sufrir tales reacciones. (Knothe, 2005).

7.1.2- La Descomposición lipídica en medio supercrítico:

Como ya se ha mencionado en capítulos precedentes, en la elaboración de biodiesel en condiciones supercríticas se producen fenómenos paralelos no deseables, consistentes en la descomposición de los ácidos grasos. Este problema es ocasionado, fundamentalmente, por la elevada temperatura a la que necesariamente debe exponerse el sistema para que la reacción de interés ocurra con una velocidad y eficiencia adecuadas. Este proceso de descomposición afecta principalmente a los ácidos grasos más insaturados, como se demostró en capítulos previos, y aparece como el principal problema a resolver para mejorar la eficiencia del proceso. Este fenómeno también ha sido reportado en trabajos realizados por otros investigadores en los que se hace referencia en forma cualitativa, indicando la ocurrencia del mismo e indicando algunos posibles productos de descomposición (Minami y Saka, 2006; He *et al.*, 2007; Xin *et al.*, 2009; Aimaretto *et al.*, 2009). En este trabajo de tesis se contribuye con la cuantificación de estos fenómenos a partir de la definición del "Porcentaje de descomposición" (Ecuación 2.1, Capítulo 2), parámetro que ya ha sido aplicado a varias situaciones estudiadas en capítulos anteriores.

Se ha publicado resultados relativos a la transesterificación de aceite de soja con metanol supercrítico, en los que se verificó la disminución en el rendimiento de la reacción con el incremento del tiempo de residencia. Esto se adjudicó a la disminución

del contenido de ésteres insaturados debido a reacciones de descomposición térmica e isomerización que consumen dichos ésteres, en particular los del linoleico y del linolénico (He *et al.*, 2007).

Imahara *et al.*, (2007), estudiaron la estabilidad térmica de diferentes biodiesel obtenidos a partir de varios aceites vegetales (lino, girasol, colza y palma) y también la de ésteres metílicos puros de diferentes ácidos grasos (16:0, 18:0, 18:1, 18:2 y 18:3) en diferentes condiciones de temperatura y presión, a los efectos de relacionarla con la disminución observada en los rendimientos de la transesterificación realizada con metanol supercrítico. Los resultados confirmaron que la degradación térmica ocurre principalmente en los ésteres de ácidos grasos insaturados y en condiciones de temperatura y presión superiores a 300°C y 19 MPa, respectivamente. Además de los procesos de degradación del material graso, se verificó también el cambio en la configuración de las insaturaciones de la cadena hidrocarbonada, dado por la aparición de isómeros *trans* en cantidad importante, inexistentes en los aceites de partida. También se demostró un fuerte vínculo entre la vulnerabilidad del material graso y el origen del aceite utilizado para la síntesis del biodiesel, ya que el biodiesel obtenido a partir de aceite de palma, el más saturado de los aceites estudiados, fue el que sufrió una menor degradación, mientras que los biodiesel obtenidos a partir de los aceites de lino y girasol fueron los más susceptibles a la oxidación. Los autores concluyeron que, a los efectos de prevenir la ocurrencia de estos procesos de deterioro, la síntesis de biodiesel en medio supercrítico debe transcurrir preferentemente a temperaturas inferiores a los 300°C.

Los resultados informados por Imahara *et al.* son consistentes con el hecho, bien conocido, de que la susceptibilidad a la oxidación de una grasa o aceite depende de su grado de insaturación: cuanto mayor sea el grado de insaturación del aceite, mayor es la susceptibilidad a la oxidación (Gunstone, 2007). Con respecto a la formación de ácidos grasos *trans* se demostró que el porcentaje de los mismos puede alcanzar al 16% en ciertas condiciones (30 MPa y 300°C) durante la transesterificación del aceite de salvado de arroz en metanol supercrítico. También se encontró varios compuestos que no pudieron ser identificados en los productos de la reacción. Se determinó por TLC y separación en columna con sílica gel, que estos compuestos podrían ser hidrocarburos presentes en el producto obtenido durante la alcoholisis en condiciones supercríticas (Kasim *et al.*, 2009).

Además de procesos de degradación vinculados con la oxidación lipídica, se ha reportado que en las condiciones en las que transcurre el proceso de transesterificación en alcoholes supercríticos, se pueden producir reacciones

secundarias en las que participa el glicerol liberado en el proceso. Anistescu *et al.*, 2008 estudiaron la alcoholólisis en metanol supercrítico de diferentes aceites vegetales a temperaturas entre 350 a 400°C y presiones de 100 a 300 bar y reportaron la ausencia de glicerol en el producto final de la reacción. De esto concluyen que, posiblemente, el glicerol se consumió en reacciones con otros compuestos presentes en el medio de reacción y/o se formaron otros compuestos como consecuencia de la ruptura de su molécula.

También, Aimaretto *et al.*, (2009) recientemente observaron defecto de glicerol en los productos de reacción del aceite de soja con metanol supercrítico, en diferentes condiciones de reacción, debido a que el glicerol sufrió diferentes procesos de derivatización, los que involucraron la formación de agua y varios compuestos de bajo peso molecular. Al comienzo de la reacción, el agua reaccionó con los triglicéridos para formar ácidos grasos, lo que aumentó la acidez del producto. En el curso de la reacción estos ácidos grasos se transformaron en ésteres metílicos aunque, el glicerol liberado puede reaccionar de varias maneras (Aimaretto *et al.*, 2009):

- i) descomposición para producir compuestos con menor peso molecular, como la acroleína, acetaldehído, ácido acético, entre otros. Algunos de estos productos pudieron estar en estado gaseoso a temperatura y presión ambientales y haberse perdido cuando el reactor fue abierto al final de la reacción.
- ii) polimerización para formar poliglicerol, la que se produce en condiciones de alta temperatura. Los poligliceroles afectan negativamente a las propiedades del biodiesel ya que son espesantes y, por lo tanto, aumentan su viscosidad.
- iii) Eterificación con metanol para producir éteres de glicerol y, por lo tanto, consumen el alcohol presente en el medio de reacción. Esta reacción daría metil-glicerol, dimetil-glicerol, y trimetil-glicerol dependiendo del grado de reacción.

Las opciones (ii) y (iii) no implican una pérdida de peso neto del sistema de reacción ya que los productos orgánicos formados no se eliminan o no son removidos del biodiesel debido a su alto punto de ebullición.

En los capítulos anteriores se investigó el efecto de la concentración de agua y de la temperatura sobre la eficiencia de la transesterificación en continuo de aceite de soja en etanol supercrítico. En todos los casos se verificó una descomposición y trans-isomerización de los ácidos grasos en el producto. Tanto el grado de descomposición como el de isomerización se vieron fuertemente favorecidos por el incremento de la temperatura de reacción y por el aumento del tiempo de residencia (menor flujo). La ausencia de acilglicéridos (mono-, di- y triglicéridos) en el producto obtenido a

temperaturas superiores a 325°C demostró que, en esas condiciones, la degradación de los ácidos grasos, y no una conversión incompleta de los acilglicéridos, era el factor limitante del contenido de éster en el producto. Se comprobó que el contenido de éster depende del grado de la descomposición de los ácidos grasos y no sólo de la velocidad de la transesterificación; ambos fenómenos son opuestos y en función de cuál prime, la conversión aumentará o disminuirá. Esto también indica que los mismos deben ser compuestos no polares que quedan disueltos en el producto y que no se retiran del mismo en las etapas de lavado previas al análisis de contenido de éster por GC.

También es conocido que durante la exposición de los materiales grasos a elevadas temperaturas durante tiempos prolongados, como por ejemplo durante el proceso de fritura de los alimentos, se forman compuestos poliméricos que permanecen en el aceite; mediante su determinación es posible saber cuando es necesario descartar el aceite utilizado en el proceso. Los materiales grasos cuando son sometidos a temperaturas elevadas sufren diferentes reacciones de degradación hidrolítica y/o termo-oxidativa por exposición al oxígeno del aire y a las altas temperaturas, ambos procesos responsables de los cambios en las propiedades químicas y físicas, en comparación con el material de partida (Costa Neto *et al.*, 2000). Son conocidos los cambios en las principales constituyentes de las grasas, aunque no es fácil prever el tipo de degradación del aceite debido a la gran cantidad de variables involucradas (Rodrigues Machado *et al.*, 2007). Como resultado de estos procesos se generan numerosos compuestos que quedan incorporados al material graso y cuya concentración se incrementa gradualmente con el tiempo de exposición: monómeros, dímeros, polímeros, monómeros cíclicos, isómeros *trans*, ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos (Dobarganes y Márquez-Ruiz, 2006). La cuantificación de los principales grupos de compuestos de degradación de los materiales grasos así como en los FAME, después de la reacción de transesterificación, puede ser determinada por cromatografía de adsorción la cual se basa en la diferencia de dos propiedades principales de los nuevos compuestos formados su polaridad y su peso molecular. En consecuencia, es de esperar que en el proceso de transesterificación supercrítica, donde se tienen condiciones similares o incluso más drásticas, se formen compuestos polares y polímeros. (Dobarganes *et al.*, 1984, 1998, 2000; Márquez Ruiz *et al.*, 1990).

Se pueden tomar varias medidas para prevenir la oxidación o para reducir su velocidad. Obviamente, entre ellas, se incluye evitar el contacto del material lipídico con el aire, la presencia de materiales pro-oxidantes, la exposición a elevadas

temperaturas y la incidencia de luz directa. Dado que estas soluciones, muchas veces, no son posibles o prácticas o incluso pueden ser insuficientes, puede ser necesario el uso de aditivos con propiedades antioxidantes, como los de uso habitual en el área alimentaria. Su agregado no previene la oxidación, sólo la retarda hasta que el antioxidante mismo se consume y el proceso de oxidación continúa, por lo que siempre su uso se debe acompañar de medidas de prevención. Los antioxidantes pueden estar presentes naturalmente en los lípidos, los tocoferoles y tocotrienoles (α , β , γ y δ , en cada caso) o pueden ser agregados, para lo que se usan varios compuestos sintéticos: butil-hidroxitolueno (BHT), butil-hidroxianisol (BHA), tert-butilhidroxiquinona (TBHQ) o galato de propilo (PG).

Mittelbach y Shrober (2003) demostraron que para asegurar el cumplimiento del requerimiento de estabilidad oxidativa de la norma europea (período de inducción superior a 6 horas a 110°C) en el biodiesel obtenido a partir de diferentes materias primas (aceites de colza, girasol y sebo vacuno y aceites usados en fritura) es imprescindible la utilización de antioxidantes. Por tanto, los antioxidantes naturales y/o sintéticos desempeñan un importante papel como agentes inhibidores de la oxidación, aunque sufren reacciones de descomposición cuando son sometidos por largos intervalos de tiempo a altas temperaturas. Xin *et al.*, (2008) investigaron las estabildades oxidativas de los biodiesel de canola, girasol y palma obtenidos por catálisis alcalina y, posteriormente, expuestos a metanol en condiciones supercríticas. Encontraron que los tocoferoles no eran estables a temperaturas superiores a 300°C, (lo que indica una disminución en el contenido de antioxidantes al aumentar la temperatura y el tiempo de exposición). Además, después del tratamiento con metanol supercrítico, encontraron una menor cantidad de hidroperóxidos que los presentes originalmente, porque durante la exposición al metanol supercrítico, la mayoría de los hidroperóxidos se descompone debido a la alta temperatura y presión.

7.1.3.- Estabilidad oxidativa del biodiesel comparada con la del aceite de partida:

El biodiesel tiene una composición en ácidos grasos, y por lo tanto un grado de insaturación, correspondiente a la del material graso del cual se obtuvo. Si bien, como ya se discutió en el Capítulo 7, el grado de insaturación es el factor determinante de la estabilidad oxidativa de un material lipídico, suele ocurrir que el aceite original presente una estabilidad oxidativa superior a la de los ésteres obtenidos a partir de él. Hay varios aspectos a considerar que pueden explicar esta diferencia. En primer lugar, desde el punto de vista estérico, no es lo mismo un ácido graso formando parte de una molécula de triglicérido que de un éster de metanol o etanol. En consecuencia, está más expuesto al oxígeno en estos ésteres que en los TAG. En segundo lugar, el

biodiesel está constituido por ácidos grasos que fueron sometidos a un proceso de interesterificación, el cual, en función de las condiciones en las que se realizó (temperatura, presión, concentración y tipo de catalizador, etc.), pudo inducir el inicio de algún proceso de deterioro. También se debe considerar que el contenido o la efectividad de los antioxidantes presentes en el aceite original pueden haber sido modificados durante el proceso, ya que en las condiciones de la transesterificación puede ocurrir también la esterificación de compuestos fenólicos (con su consecuente pérdida de actividad antioxidante). Las etapas de separación de fases involucradas en los lavados también pueden extraer algunos compuestos de efecto protector.

Otro aspecto a considerar lo constituye la diferencia de viscosidad, ya que la del biodiesel es muy inferior a la del material graso del cual fue obtenido y, en consecuencia, los mecanismos de transporte involucrados con el suministro de oxígeno son más eficientes en el biodiesel (Himmelblau, 1964).

Debido a que la estabilidad oxidativa de los ésteres (biodiesel) suele ser diferente a la del aceite de partida se decidió investigar qué ocurriría en el proceso si en lugar de realizar la reacción de transesterificación a partir de aceite de soja en etanol supercrítico, se partía de un sistema formado inicialmente por ésteres etílicos de soja y etanol y se repetían las condiciones de operación (diferentes flujos, distintos contenidos de agua en el sistema y diferentes temperaturas de trabajo), con el objetivo de determinar la magnitud del proceso de descomposición pero en forma aislada, es decir, sin que ocurra simultáneamente la reacción de transesterificación.

El proceso global de elaboración de biodiesel involucra la transesterificación pero, además, ocurren en forma paralela otra serie de procesos: hidrólisis de glicéridos parciales, esterificación de ácidos grasos libres, procesos de descomposición de los diferentes compuestos presentes en el medio de reacción (reactivos y productos). En la Figura 7.1 se presenta un posible esquema general donde se incluyen las posibles reacciones que pueden estar ocurriendo durante el transcurso del proceso.

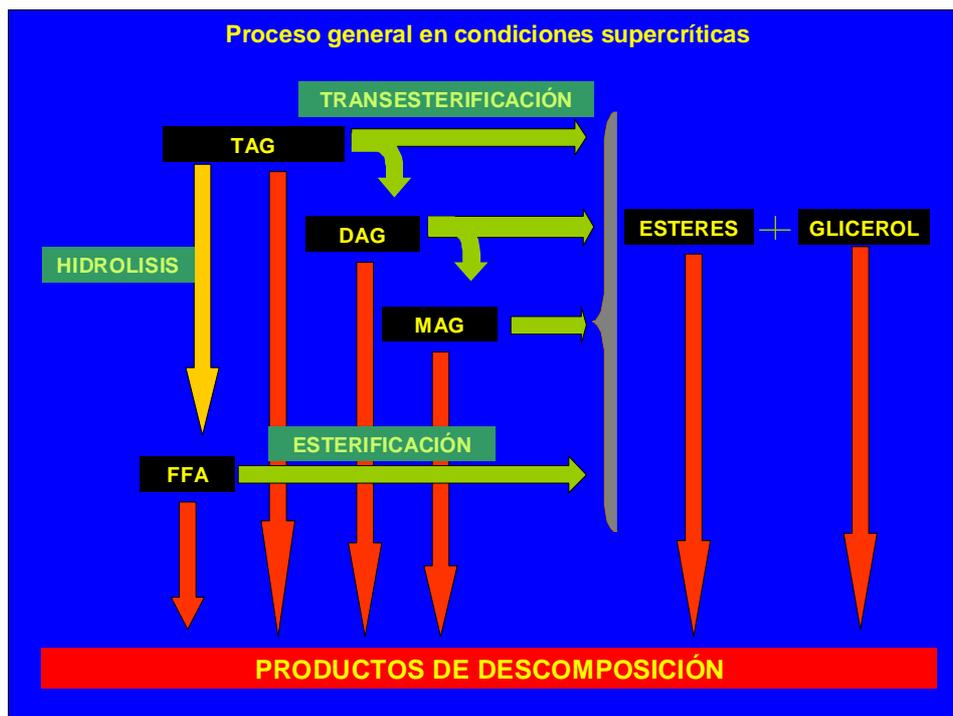


Figura 7.1: Esquema de todas las reacciones que acompañan a la transesterificación de aceites en alcoholes supercríticos.

Con el fin de simplificar el sistema y para investigar las modificaciones químicas que sólo el producto de la reacción (ésteres alquílicos) pueden sufrir durante su exposición a las condiciones de la transesterificación supercrítica, en este capítulo se trabajó únicamente con mezclas ésteres etílicos/etanol, las que fueron procesadas con el mismo equipamiento y las mismas condiciones operativas que las reacciones de transesterificación estudiadas en capítulos previos (diferentes temperaturas, flujos y contenidos de agua). Las muestras del producto obtenido a la salida del reactor se analizaron a los efectos de determinar qué alteraciones sufrieron los ácidos grasos durante este tratamiento. Mediante la operación en un sistema de composición más simple se intentará determinar los posibles procesos de descomposición que tienen lugar en los ésteres en el sistema.

También en este capítulo se intentará identificar algunos de los productos de descomposición formados durante la reacción de transesterificación, mediante la búsqueda de la presencia de alguno de los compuestos que eventualmente puedan formarse. Para lo cual se emplearán diversas metodologías. Los productos de la reacción transesterificación que se obtuvieron en las condiciones más drásticas y luego de los procesos de purificación reportados en el Capítulo 5 de esta tesis serán

estudiados en un GC-masa. Además, con el fin de determinar si durante el proceso de transesterificación en continuo en condiciones supercríticas se forman compuestos poliméricos se realizará la determinación de los mismos de acuerdo con el Método AOCS Cd 22-91 (American Oil Chemists Society, 1995), mediante la cromatografía líquida de adsorción basada en su diferente polaridad y peso molecular.

7.2. Procedimiento experimental

7.2.1.- Preparación de los ésteres etílicos del aceite de soja:

Los ésteres etílicos del aceite de soja se obtuvieron por catálisis química, según la reacción descrita en el punto 2.4.1 del capítulo 2. El contenido de éster del producto fue del 97.3% (según punto 2.3.1, Capítulo 2) y su índice de acidez de 0.37% (método IUPAC 2.201, 1992).

7.2.2.- Exposición de los esteres etílicos de soja a etanol supercrítico:

Los ésteres etílicos de soja obtenidos de acuerdo al procedimiento anterior se mezclaron con etanol en una relación molar de 40:1 (etanol/ésteres). La mezcla se utilizó para alimentar el reactor utilizado en los capítulos anteriores para la transesterificación supercrítica (Figura 2.1). Las condiciones de operación se encontraron dentro del rango de las utilizadas en experiencias previas para las reacciones de transesterificación: presión de 200 bar, flujos de 0.8 a 2.0 mL/min, temperaturas de 250 a 375°C y porcentajes de agua en el etanol de 0, 5 y 10%.

Se inició el bombeo de la mezcla y luego del tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, se realizó tomas a la salida del reactor. El procedimiento se repitió para cada una de las condiciones operativas de interés y el producto obtenido se destinó al análisis por GC, previo acondicionamiento según punto 2.4.4, Capítulo 2.

El análisis de los productos por GC (contenido de éster y composición en ácidos grasos) se realizó según los métodos descritos en el Capítulo 2 (punto 2.3); la determinación de la acidez libre se realizó según el método IUPAC 2.201 (1992).

A los efectos de determinar el porcentaje de descomposición, se siguió el procedimiento descrito en el punto 2.3.2 (Capítulo 2) y se aplicó la ecuación correspondiente (Ecuación 2.1). Dado que en este caso se trabajó con ésteres etílicos y no con aceites, las muestras no contendrán glicéridos parciales, como en los casos previos, por lo que se eliminó el procedimiento la derivatización a ésteres metílicos mediante tratamiento con BF₃/MeOH.

7.2.3.- Análisis realizados para identificar los productos de descomposición:

Se determinó la presencia de posibles compuestos generados por los procesos de descomposición en los productos obtenidos en las transesterificaciones descritas en los Capítulos 5 y 6. Para ello, varias muestras provenientes de las condiciones más drásticas de procesamiento, se destinaron a análisis específicos por GC-MS y HPLC.

7.2.3.1.- Determinación de la presencia de polímeros:

La presencia de polímeros en los productos de reacción se realizó mediante el método AOCS Cd 22-91 (American Oil Chemists Society, 1995). Se utilizó un equipo HPLC Shimadzu 20A, con detector tipo ELSD y una columna PL gel de 5 μ m de tamaño de partícula y 100A de poro, (de largo y diámetro int: 300 mm X 7.5 mm), MW < 4000 (Agilent Technologies). Laboratorio de Grasas y Aceites, Facultad de Química (Uruguay)

7.2.3.2.- Análisis por GC-MS:

Las muestras se analizaron en un cromatógrafo GC-17A acoplado a un detector GC-MS QP5050 y equipado con detector FID y columna Carbowax Mega (0.25 μ m, 0.25 mm, 30 m). Se utilizó el siguiente programa de temperatura: inicio a 40°C, calentamiento a 5°C/min hasta 245°C, mantenimiento a 245°C durante 20 minutos. Para la realización de estos análisis y la interpretación de los resultados se contó con la amable colaboración de Gabriel González, de la Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales de la Facultad de Química (Uruguay).

7.3. Resultados y Discusión

7.3.1.- Contenido de éster del producto:

Como se indicó anteriormente (punto 7.2.1), los ésteres etílicos obtenidos a partir del aceite de soja por catálisis química, contenía un 97.3% de ésteres etílicos. Este producto, mezclado en una proporción 3 a 40 con etanol, se sometió a las mismas condiciones del proceso de transesterificación supercrítica en continuo.

En la Figura 7.1 se muestra el contenido de éster del producto en función del flujo, para las experiencias efectuadas a las diferentes temperaturas de interés (250 a 375°C) y distintos contenidos de agua (0, 5 y 10%).

En el caso de la utilización de etanol anhidro (Figura 7.1a), a medida que aumentó la temperatura de 250 a 375°C, se produjo un gradual descenso en el contenido de

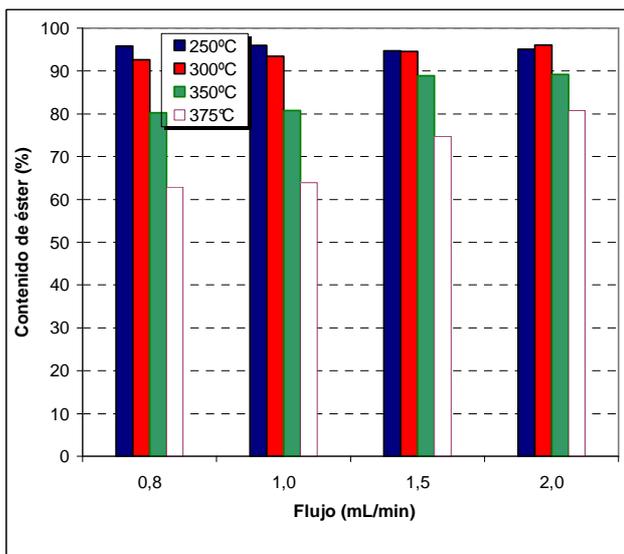
éster, efecto más notorio a medida que se redujo el flujo de operación. El comportamiento del sistema fue muy similar cuando se incorporó un 5 o un 10% de agua al sistema (Figura 7.1 b y c, respectivamente), por lo que el agua no parece afectar en forma significativa al grado de descomposición. Resulta llamativo que la adición de agua al sistema, tanto a una concentración de 5 como 10%, no produjo ninguna diferencia significativa con respecto al medio sin presencia de agua. Esto confirma que el agua juega un rol importante en el proceso de transesterificación (mediante el mecanismo que involucra hidrólisis+esterificación, alternativo a la transesterificación directa), mencionado en capítulos previos, pero no en este caso en el que la transesterificación no tiene lugar.

El mínimo contenido de éster a la salida del reactor se situó en el entorno del 60% cuando el mismo se operó a 375°C y a un flujo de 0.8 mL/min, independientemente del contenido de agua del sistema. Operando al mismo flujo pero a una temperatura inferior (350°C) el contenido de éster se incrementó a valores en el rango de 78 - 80%, mientras que a temperaturas aún inferiores (300 o 250°C) se obtuvo valores superiores al 90%. La aproximación de los valores de contenidos de éster del producto a medida que disminuyó la temperatura demuestra claramente el efecto negativo de operar el reactor a temperaturas muy elevadas sobre los propios ésteres etílicos; los cuales sufrirían algún tipo de descomposición. Las gráficas de la Figura 7.1 muestran un “escalón” (disminución abrupta en el contenido de éster) al pasar de 300 a 350°C, lo que sugiere que 300°C aparece como una temperatura límite en lo que se refiere a “preservar” la integridad del material lipídico. Este resultado está de acuerdo con los bajos porcentajes de descomposición informados en los capítulos previos en los se estudió el efecto de la temperatura sobre la reacción de transesterificación.

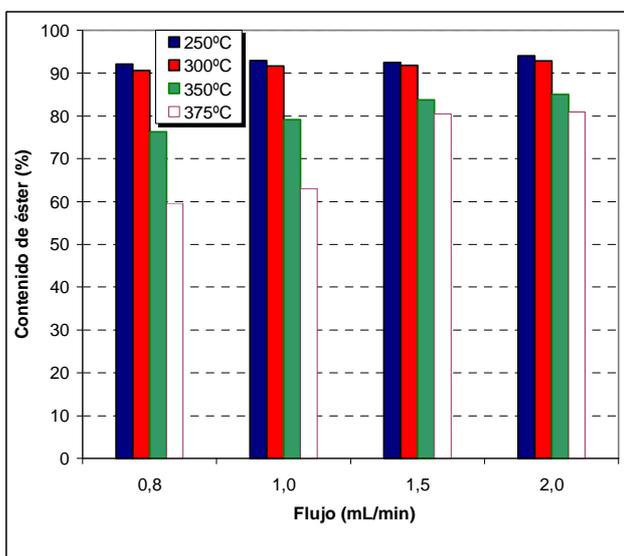
Dado que el reactor fue alimentado exclusivamente con ésteres etílicos (97.3%) y etanol, estos resultados confirman que efectivamente ocurren procesos de degradación cuando el material lipídico es sometido a estas condiciones. Dado que en este caso se alimentó el reactor con un sustrato que contenía ésteres prácticamente puros, y que se obtuvo valores del contenido de éster hasta un 30% inferiores a la salida del reactor, estos resultados también confirman la presunción realizada en capítulos previos en relación a que los fenómenos de descomposición de los propios ésteres ejercen un efecto limitante sobre rendimiento final de las reacciones de transesterificación en condiciones supercríticas.

Los resultados confirman también la importancia del flujo de operación sobre el grado deterioro, en cuanto un mayor flujo implica disminuir el tiempo de residencia dentro del reactor y por lo tanto una menor exposición del biodiesel a las drásticas condiciones

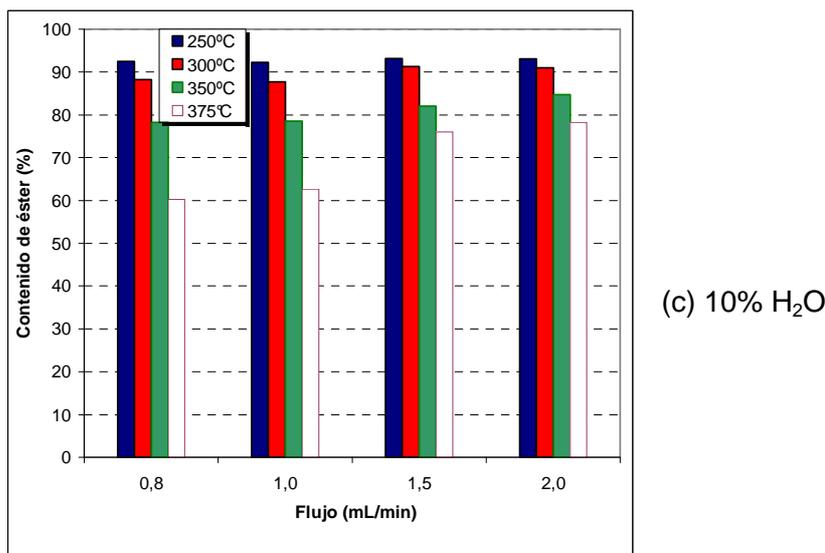
del proceso. La Figura 7.1 muestra que, a la máxima temperatura estudiada (375°C), el contenido de éster a la salida del reactor se incrementó en aproximadamente un 20% cuando el flujo se aumentó de 0.8 a 2.0 mL/min, independientemente del contenido de agua del sistema. Una situación similar se presentó a las demás temperaturas de trabajo, con excepción de 250°C, para la cual no se verificó ninguna disminución en el contenido de éster con respecto del valor original.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O



Figuras 7.1: Efecto del flujo sobre el contenido de éster de una mezcla de ésteres etílicos, expuestos a etanol supercrítico en un reactor continuo a diferentes temperaturas y diferentes porcentajes de agua: (a) 0, (b) 5 y (c) 10% de agua.

En la Tabla 7.1 se muestra la composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos (obtenidos a partir de aceite de soja) antes y después de la exposición a SC-EtOH. Es interesante observar que no se produjo cambios de importancia en la composición en ácidos grasos de los ésteres cuando fueron tratados a la temperatura más baja, 250°C, aunque si hubo cambios significativos en el porcentaje de cada uno de los ésteres individuales cuando la temperatura de operación se incrementó por encima de los 300°C. Entre ellos, se debe tener en cuenta la formación de isómeros *trans* que no estaban presentes en los ésteres de partida y que se formaron durante la exposición a las condiciones supercríticas. A temperaturas de 250 y 300°C su formación es baja, siendo el máximo porcentaje de *trans* total (suma de 18:1 + 18:2 + 18:3 *trans*) de 9.0% a 300°C, con 0% de agua y 0.8 mL/min de flujo. En cambio esta misma suma se incrementó a valores de 42.7 y 42.9% a 350°C y 375°C respectivamente. A estas altas temperaturas se debe considerar no sólo la formación de los isómeros *trans* sino también su descomposición ya que, por ejemplo, el contenido de 18:3 *trans* (linolenato de etilo 18:3EE, tri-insaturado) a 350°C es de 3.3% mientras que a 375°C este valor es de apenas 1.3%. También, si se considera para el linoleato de etilo (18:2EE) la presencia de los ácidos grasos *trans* formados durante el proceso, se puede apreciar que su presencia es significativa cuando la temperatura es superior a 300°C. A 350°C y con un flujo de 1.0 mL/min el contenido de 18:2 *trans* es de 34.6% en ausencia de agua, mientras que a 300°C, en las mismas condiciones, su valor es de 3.0%. Con lo

cual a medida que aumenta la temperatura disminuye el contenido de 18:2 *cis* y aumenta el de 18:2 *trans*. Respecto a la variación del porcentaje de los isómeros *trans* con el flujo, para el linolenato de etilo (18:3EE) el porcentaje disminuyó paulatinamente a medida que el flujo disminuía a igual temperatura: a 375 °C, 0.4% de 18:3 *cis* + 3.3% de 18:3 *trans* a 2.0 mL/min, que pasó a 0.2% de 18:3 *cis* y 1.3% de 18:3 *trans* a 0.8 mL/min. Un comportamiento similar se observó para el porcentaje del éster etílico del ácido linoleico (18:2).

Tabla 7.1: Composición en ácidos grasos de los ésteres etílicos originales y del producto obtenido después de estar sometido a diferentes condiciones de reacción.

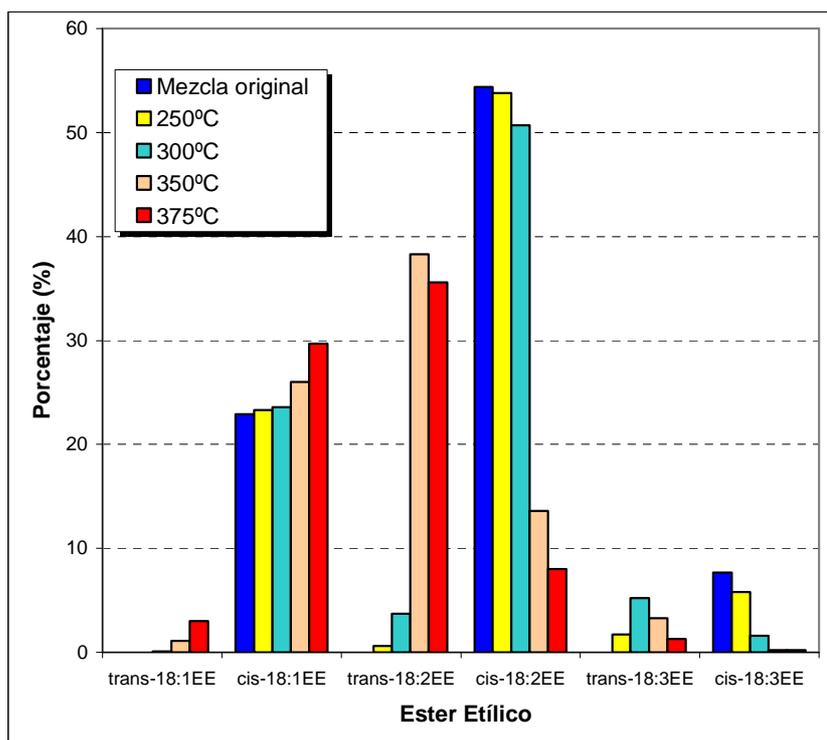
Temperatura (°C)	Flujo (mL/min)	Contenido de agua (wt %)	Contenido de FAEE (wt %)							
			16:0	18:0	t-18:1	c-18:1	t-18:2	c-18:2	t-18:3	c-18:3
			Esteres etílicos originales							
			11.1	3.9	nd	22.9	nd	54.4	nd	7.7
Producto obtenido										
250	0.8	nd	10.9	3.9	nd	23.3	0.6	53.8	1.7	5.8
		5.0	10.9	3.8	nd	23.2	0.4	54.2	1.8	5.7
		1nd	10.8	3.9	nd	23.3	0.4	54.2	1.9	5.5
	1.0	nd	10.9	3.9	nd	23.5	0.7	53.6	1.6	5.7
		5.0	11.0	3.9	nd	23.2	0.3	54.2	1.5	5.9
		1nd	10.9	3.9	nd	23.2	0.4	54.2	1.7	5.8
	1.5	nd	11.5	3.8	nd	22.5	0.3	54.6	1.4	5.9
		5.0	10.9	3.9	nd	23.2	0.3	54.2	1.4	6.1
		1nd	10.9	3.9	nd	23.2	0.3	54.2	1.5	6.0
	2.0	nd	10.8	3.8	nd	22.9	0.3	54.7	1.3	6.1
		5.0	11.0	3.9	nd	23.1	0.3	54.3	1.3	6.2
		1nd	10.5	3.9	nd	23.3	0.3	54.4	1.4	6.1
300	0.8	nd	11.1	3.9	0.1	23.6	3.7	50.7	5.2	1.6
		5.0	11.1	4.0	0.1	23.7	3.5	50.9	5.1	1.6
		1nd	11.2	4.0	0.1	23.7	3.7	50.5	5.2	1.5
	1.0	nd	11.0	4.0	0.1	23.6	3.0	51.5	4.9	2.0
		5.0	11.0	3.9	nd	23.6	2.6	51.9	4.7	2.2
		1nd	11.1	4.0	nd	23.6	3.1	51.4	4.7	2.0
	1.5	nd	11.1	3.9	nd	23.5	2.2	52.2	4.3	2.7
		5.0	11.0	4.1	nd	23.4	1.9	52.6	4.0	3.1
		1nd	11.2	4.0	nd	23.7	2.0	52.0	4.1	2.9
	2.0	nd	11.0	4.0	nd	23.3	1.6	53.0	3.6	3.4
		5.0	11.0	3.9	nd	23.4	1.4	53.2	3.4	3.7
		1nd	11.2	3.9	nd	23.4	1.5	53.0	3.4	3.6
350	0.8	nd	12.9	4.7	1.1	26.0	38.3	13.6	3.3	0.2
		5.0	13.0	4.6	0.8	26.0	37.0	15.2	3.2	0.2
		1nd	12.9	4.5	0.6	25.5	35.5	17.1	3.4	0.4
	1.0	nd	12.6	4.5	0.7	25.6	34.6	18.1	3.6	0.4
		5.0	12.4	4.5	0.7	25.5	34.9	18.1	3.7	0.4
		1nd	12.3	4.4	0.5	25.3	32.5	20.7	3.9	0.4
	1.5	nd	12.0	4.3	0.4	25.1	27.7	26.2	4.0	0.3
		5.0	12.3	4.2	0.4	24.9	27.6	26.2	4.0	0.3
		1nd	12.0	4.2	0.3	24.7	24.2	29.8	4.4	0.4

	2.0	nd 5.0 1nd	12.0 11.8 11.9	4.2 4.2 4.1	0.3 0.3 0.3	24.6 24.6 24.3	22.9 22.7 19.6	31.3 31.5 34.6	4.4 4.5 4.8	0.4 0.4 0.5
375	0.8	nd	16.0	6.2	3.0	29.7	35.6	8.0	1.3	0.2
		5.0	15.9	5.9	2.6	29.1	37.5	7.1	1.6	0.3
		1nd	15.3	5.7	2.3	28.6	38.4	7.8	1.7	0.3
	1.0	nd	15.0	5.5	2.3	28.2	38.1	8.1	2.5	0.3
		5.0	14.8	5.5	2.2	28.0	38.6	8.2	2.4	0.4
		1nd	14.6	5.5	1.9	27.8	38.9	8.4	2.7	0.4
	1.5	nd	13.8	5.0	1.4	26.8	38.9	10.7	3.1	0.3
		5.0	14.0	4.9	1.4	26.7	38.6	10.9	3.1	0.3
		1nd	12.7	4.4	1.3	25.4	41.9	10.6	3.3	0.4
	2.0	nd	12.9	4.6	0.9	25.9	36.6	15.3	3.3	0.4
		5.0	13.0	4.5	0.8	25.8	35.5	16.8	3.2	0.3
		1nd	13.3	4.8	1.1	26.3	38.2	12.8	3.2	0.3

Notas: (1) "c-", todos los dobles enlaces cis, "t" uno o más dobles enlaces con configuración trans.

(2) "nd": no detectable.

La Figura 7.2 muestra el efecto de la temperatura sobre la formación de los isómeros *trans* en los distintos ácidos grasos insaturados en el rango de temperaturas estudiado con 0% de agua y 0.8 mL/min. Al aumentar la temperatura hasta 350°C aumenta el contenido de isómeros *trans* de los ésteres del 18:2 de este ácido graso pero a 375°C su valor disminuye debido a la descomposición de los mismos. En cambio, con los isómeros *cis* su valor siempre disminuye, lo cual se hace más evidente a las temperaturas más extremas donde sólo se tiene porcentajes de 13.6 y 8.0% a 350 y 375°C respectivamente cuando los ésteres de partida tenían un porcentaje de 54.4%. Un comportamiento similar se puede observar para los ésteres del 18:3 tanto para los isómeros *cis* como los *trans*. En cambio, el contenido de los isómeros *cis* y de los *trans* del 18:1 se incrementa al aumentar la temperatura como consecuencia de la mayor desaparición de los ácidos grasos más insaturados (18:2 y 18:3).



Figuras 7.2: Porcentaje de ésteres etílicos insaturados discriminando isómeros *cis* y *trans* en la mezcla antes y después de su exposición a SC-EtOH, a un flujo de 0.8 mL/min y sin adición de agua al medio de reacción, en función de la temperatura (valores en Tabla 7.1)

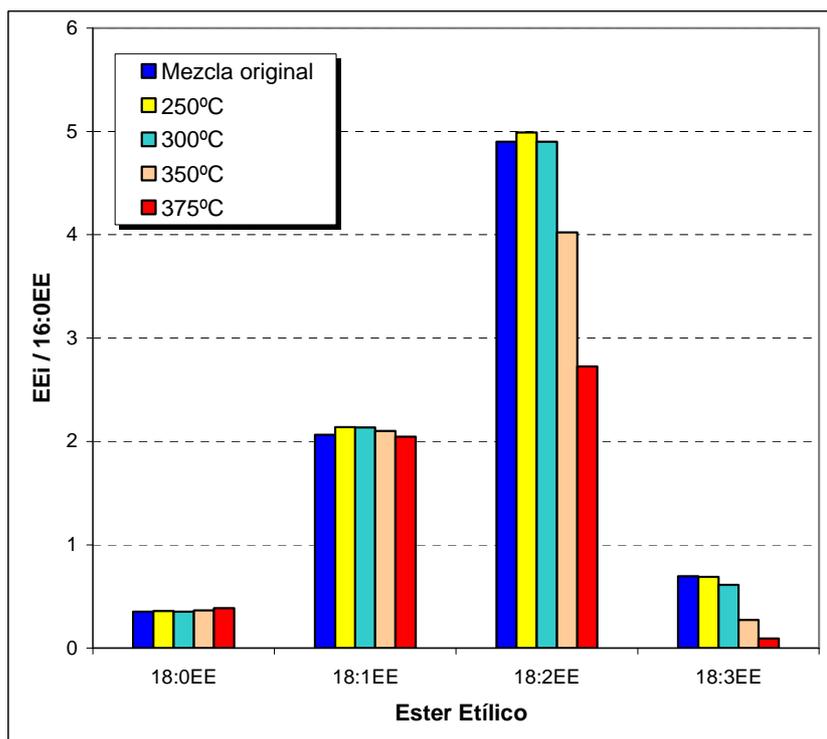
De la Tabla 7.1 también se puede observar que si se considera el porcentaje total de cada éster (suma de todos sus isómeros), cuando el proceso se realizó a la temperatura más alta, 375°C, se puede observar una fuerte reducción en el porcentaje total de linolenato de etilo (18:3EE, tri-insaturado). La mezcla original (con un porcentaje de 18:3EE de 7.7%) tratada a dicha temperatura, sin la adición de agua y a un flujo de 0.8 mL/min, presentó un porcentaje total de 18:3EE de sólo 1.5%. Esta misma tendencia decreciente se observó para el linoleato de etilo (18:2EE) que, con un 54.4% en la mezcla de partida, su contenido fue de 51.9 y 43.6% luego de expuesta a 350 y 375°C en SC-EtOH, respectivamente. También se observó que el contenido de 18:2EE disminuyó al disminuir el flujo de operación; por ejemplo, en los productos obtenidos a 375°C pasó de 51.0% a 2.0 mL/min a 43.6% a 0.8 mL/min.

Como resultado de la reducción de los ésteres etílicos de los ácidos grasos poliinsaturados (18:3EE y 18:2EE) se produjo un aumento relativo en los porcentajes del resto de los componentes de la mezcla. Dado que este aumento es “aparente”, ya que obviamente no hay incremento real en el contenido de ningún ácido graso, resulta más ilustrativo para analizar los cambios de composición recurrir a la utilización de una referencia interna, como se hizo previamente en el Capítulo 5 para la transesterificación del aceite de soja en SC-EtOH. Como referencia interna se

consideró el palmitato de etilo (16:0EE) ya que, por ser saturado, es altamente estable frente a cualquier proceso de descomposición.

La Figura 7.3 muestra el cociente entre los porcentajes de los diferentes ésteres etílicos (EE_i) y el correspondiente al 16:0EE para la mezcla de partida y las obtenidas luego de la exposición a SC-EtOH a las diferentes temperaturas elegidas, flujo de 0.8 mL/min y sin adicionar agua al sistema. La concentración relativa de cada componente se mantuvo prácticamente igual a la inicial después del tratamiento a 250°C y 300°C, mientras que a 350 y 375°C se produjo una fuerte reducción en la concentración relativa de los ésteres poliinsaturados (18:2EE y 18:3EE).

Estos resultados confirman la mayor vulnerabilidad de los ácidos grasos con mayor grado de insaturación o, en otras palabras, el carácter “selectivo” de los procesos de descomposición, que mostraron “preferencia” por dichos ácidos grasos, como ya se explicó anteriormente en otros capítulos de esta Tesis.



Figuras 7.3: Relación entre el porcentaje de los ésteres etílicos de cada ácido graso (EE_i) y el palmitato de etilo (16:0EE) en la mezcla antes y después de su exposición a SC-EtOH, a un flujo de 0.8 mL/min y sin adición de agua al medio de reacción, en función de la temperatura.

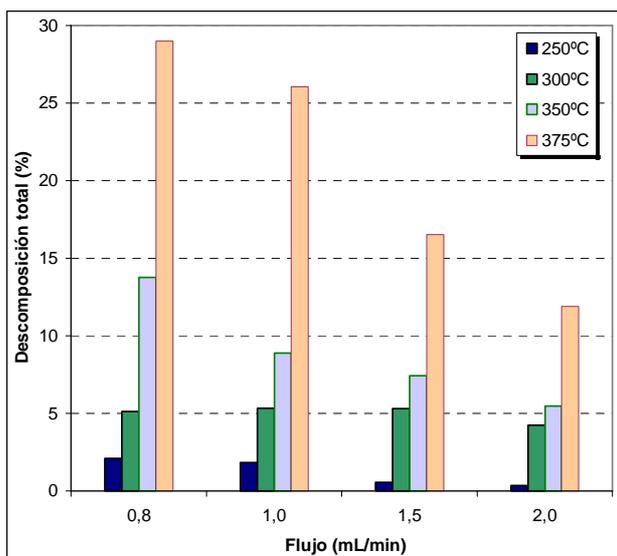
7.3.2.- Porcentaje de descomposición:

En la Figura 7.4 se muestran los porcentajes de descomposición (obtenidos de acuerdo con la Ecuación 2.1) para las diferentes condiciones de operación. Estos resultados confirman las observaciones realizadas previamente a partir de las variaciones en el contenido de éster. A los tres niveles de agregado de agua estudiados, el porcentaje de descomposición aumenta en forma importante al incrementar la temperatura de operación desde 250 hasta 375°C. A esta última temperatura correspondieron los más altos valores de descomposición, que alcanzaron un máximo de 29.0%, a un flujo de 0.8 mL/min y sin la adición de agua. En las mismas condiciones pero a temperaturas inferiores (350, 300 y 250°C) los porcentajes de descomposición se redujeron a 13.8, 5.1 y 2.1%, respectivamente.

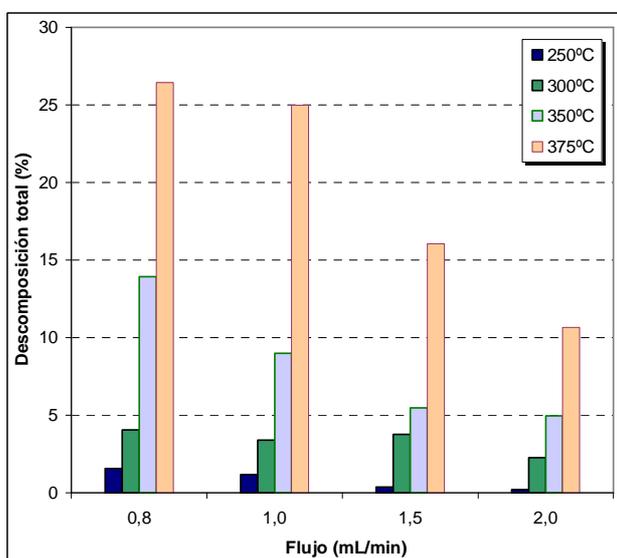
También se verifica el efecto del descenso del porcentaje de descomposición a medida que se incrementó el flujo de trabajo. Por ejemplo, del máximo de 29.0% de descomposición mencionado anteriormente (375°C, 0.8mL/min), se redujo a sólo 11.9% por efecto del incremento del flujo a 2.0 mL/min.

El efecto de la adición de agua al sistema de trabajo sobre el grado de descomposición, conduce a que, a la mayor temperatura de operación (375°C), el porcentaje de descomposición desciende a 26.5, cuando se adicionó un 5% ya un y 23.9% con un 10%. La misma tendencia decreciente en la descomposición se observó para las demás temperaturas y flujos de trabajo, por lo que, a diferencia de lo observado en el contenido de éster, la presencia de agua tuvo un efecto importante, atenuando el fenómeno de la descomposición. Esto es coherente con lo observado en los capítulos anteriores (Capítulos 4, 5 y 6) para la descomposición ocurrida durante la reacción de transesterificación.

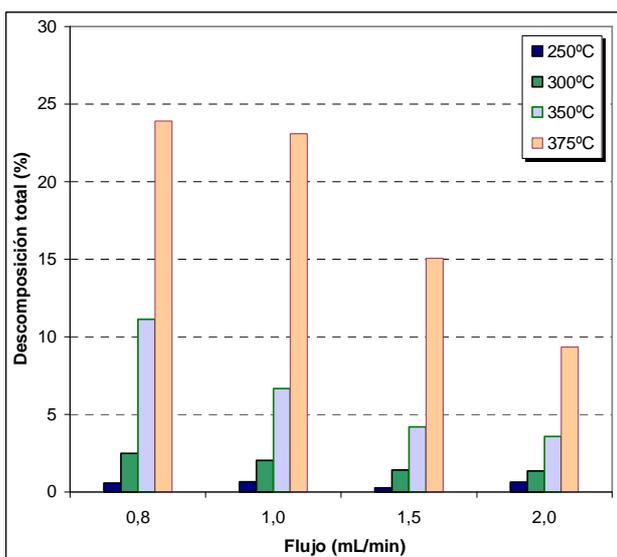
Por tanto, los resultados (Figura 7.4 a-c), indicaron que ocurrió un deterioro significativo del biodiesel inicial, el que se incrementó con el aumento en la temperatura de trabajo y con descenso del flujo (aumento del tiempo de retención).



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O



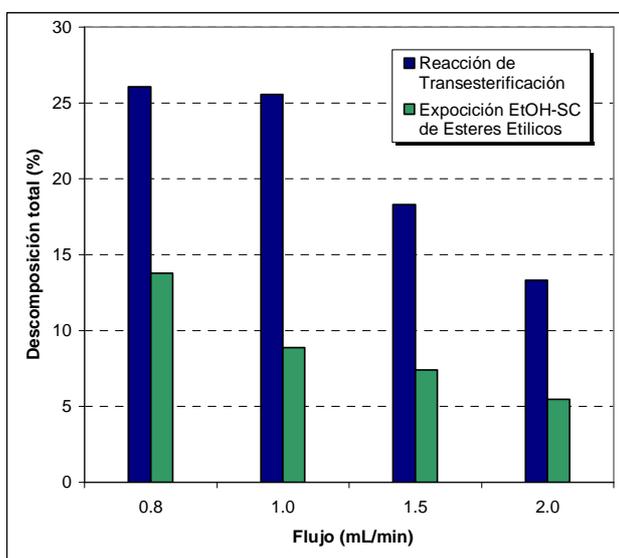
(c) 10% H₂O

Figuras 7.4: Efecto del flujo sobre el porcentaje de descomposición de una mezcla de ésteres etílicos obtenidos de aceite de soja, expuestos a etanol supercrítico en un reactor continuo a diferentes temperaturas y diferentes porcentajes de agua: (a) 0, (b) 5 y (c) 10% de H₂O.

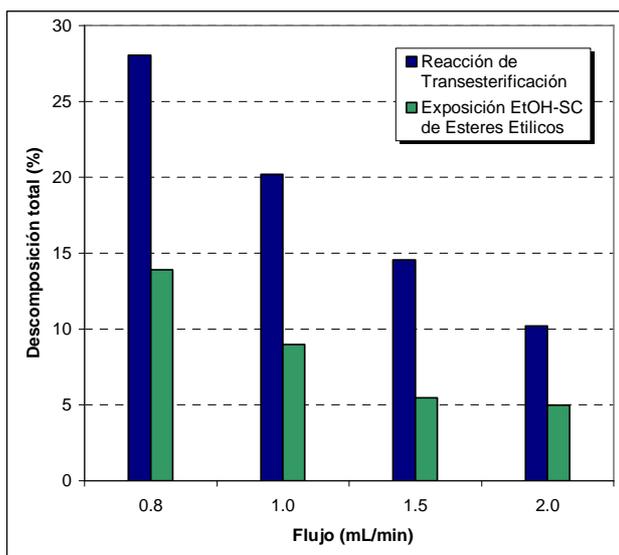
7.3.3.- Comparación de la descomposición de los ésteres etílicos sometidos a condiciones supercríticas con la descomposición producida en la transesterificación supercrítica:

Resulta interesante comparar los resultados de la descomposición producida (en este capítulo) por la exposición de los ésteres etílicos a SC-EtOH con la observada en capítulos previos para el caso de la transesterificación en etanol supercrítico.

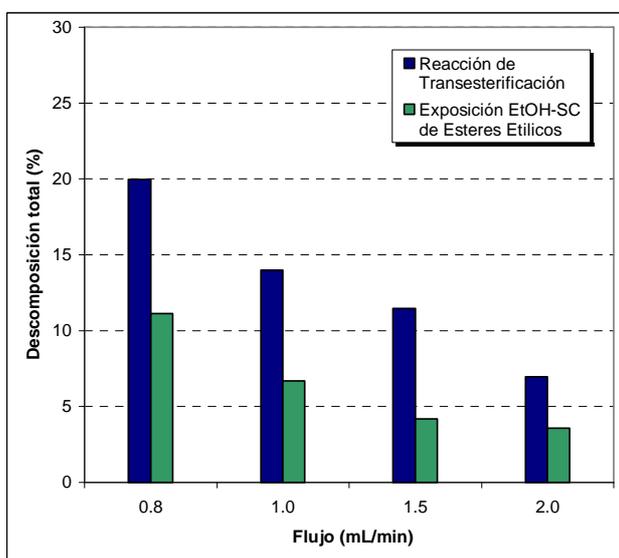
En la Figura 7.5 se muestran los porcentajes de descomposición correspondientes a la reacción de transesterificación a 350°C (Capítulo 5) y los correspondientes a los ésteres etílicos expuestos a etanol supercrítico a 350°C y con diferentes porcentajes de agua: (a) 0, (b) 5 y (c) 10%. En todos los casos el porcentaje de descomposición de la transesterificación es sensiblemente superior al correspondiente a la exposición de los ésteres etílicos en condiciones supercríticas en las mismas condiciones de operación. También se observa que al aumentar el porcentaje de agua desde 0 hasta 10% disminuyen en ambos casos los valores de porcentaje de descomposición, tanto para la transesterificación como para la exposición de los ésteres etílicos.



(a) 0% H₂O



(b) 5% H₂O



(c) 10% H₂O

Figuras 7.5: Comparación entre el porcentaje de descomposición obtenido en la reacción de transesterificación y el de una mezcla de ésteres etílicos expuestos a etanol supercrítico, ambos a 350°C y con diferentes porcentajes de agua: (a) 0, (b) 5 y (c) 10% de H₂O.

La descomposición de los ésteres puros sometidos a SC-EtOH indica que se generan productos de descomposición que permanecen en la fracción lipídica luego del lavado de la misma con una fase acuosa. Como se indicó anteriormente, en algunas referencias se sugiere que en la transesterificación supercrítica el glicerol participa en la generación de productos de secundarios (Aimaretto *et al.*, 2009; Anistescu *et al.*, 2008), entre los cuales se menciona productos de bajo peso molecular (como acroleína, acetaldehído, ácido acético, etc), poliglicerol, éteres de glicerol como mono-, di- o tri-metil glicerol (que permanecerían disueltos en la fracción lipídica). Se debe tener en cuenta que el método de cálculo utilizado para la determinación del porcentaje de descomposición (Ecuación 2.1, Capítulo 2) no cuantifica en forma

“directa” el porcentaje de descomposición, si no que determina el porcentaje de desaparición total de los ácidos grasos del sistema, por lo que cualquier producto secundario que involucre a los ácidos grasos contribuirá a aumentar el valor del porcentaje de descomposición obtenido.

Por lo tanto, los mayores niveles de descomposición obtenidos para el caso de la transesterificación podrían atribuirse a la presencia del glicerol que se genera en dicho sistema durante el desarrollo de la reacción, lo que habilita un mayor número de procesos de descomposición que en el caso de la exposición a SC-EtOH de ésteres puros, sin la presencia del glicerol.

7.3.4.- Identificación de los productos de descomposición:

Se realizó dos tipos de análisis con el fin de determinar la naturaleza de los productos de descomposición durante el proceso de transesterificación SC-EtOH en continuo: análisis por HPLC para determinación de polímeros (7.2.3.1) y análisis por GC-MS a los efectos de determinar compuestos de diferente naturaleza que los ácidos grasos (7.2.3.2.).

La Figura 7.3a muestra un cromatograma típico de un aceite de soja que contiene polímeros, los cuales se generaron por calentamiento del aceite a 110°C y aireación (burbujeo de aire) durante 48 horas. El análisis por HPLC muestra un pico principal correspondiente a los triglicéridos (pico N° 3), y otro inmediatamente anterior correspondiente a los polímeros (pico N° 2). Dicho pico tiene un área del orden del 7.5%, con un tiempo de retención de 5.75 minutos.

La Figura 7.3b muestra el cromatograma (obtenido al analizar por el mismo método) del producto de la etanolisis supercrítica continua de aceite de soja a 350°C, 200 bar y 0,8 mL/min (sin adición de agua al medio de reacción). Este producto presentó un contenido de éster de 54,1% y un porcentaje de descomposición muy elevado: 26,1%, motivo por el cual se eligió para este análisis. El cromatograma muestra numerosos picos que fueron identificados mediante la inyección de los estándares correspondientes. El pico N° 5 correspondió al conjunto de ésteres etílicos y representó un 53.9%, lo que es coherente con el contenido de éster obtenido por GC (54.1%). Los picos N° 4 y N° 3 correspondieron a mono- y diglicéridos, respectivamente. El pico N° 1, tiene un tiempo de retención (5.05 min) muy próximo al obtenido para los polímeros del aceite de soja (Figura 7.3a). El área correspondiente a este pico representó un 1.9%, lo que indica que la formación de polímeros no fue el proceso más importante en este caso, ya que si se tiene en cuenta que la descomposición total fue de un 26.1%, los polímeros contribuyeron con sólo un 7.3% ($100 \times 1.9 / 26.1$) a dicha descomposición (ver cromatogramas en el Anexo 11.5.3).

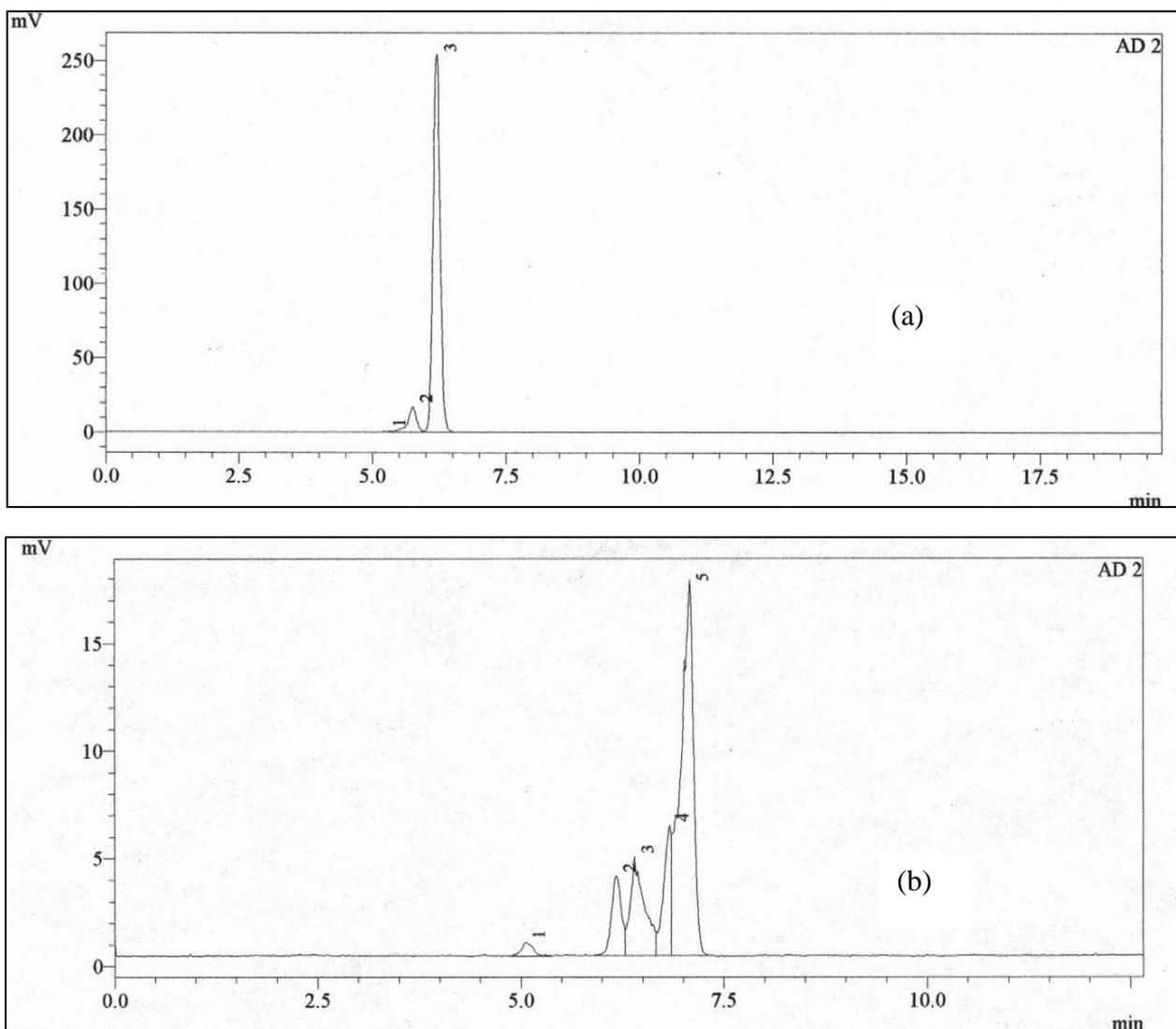


Figura 7.3: Análisis por HPLC correspondiente a: (a) aceite de soja conteniendo un 7.5% de polímeros, (b) producto obtenido en la etanolisis supercrítica de aceite de soja a 350°C, 200 bar y 0,8 mL/min, en ausencia de agua.

La Figura 7.4 muestra el cromatograma correspondiente al análisis por GC-MS de la misma muestra que fuera analizada por HPLC. Este análisis no permitió identificar ningún compuesto diferente de los ésteres etílicos del aceite de soja, por lo que no fue posible determinar ningún otro producto de descomposición.

Si bien este resultado fue bastante llamativo ya que, dado el alto porcentaje de descomposición de la muestra analizada, se esperaba la aparición de numerosos compuestos de diverso peso molecular producidos durante el proceso, posiblemente la elección de la columna cromatográfica no fue la más adecuada. Dado que se

desconoce la naturaleza de estos compuestos, en el futuro se ensayará este procedimiento analítico con columnas de diferente polaridad.

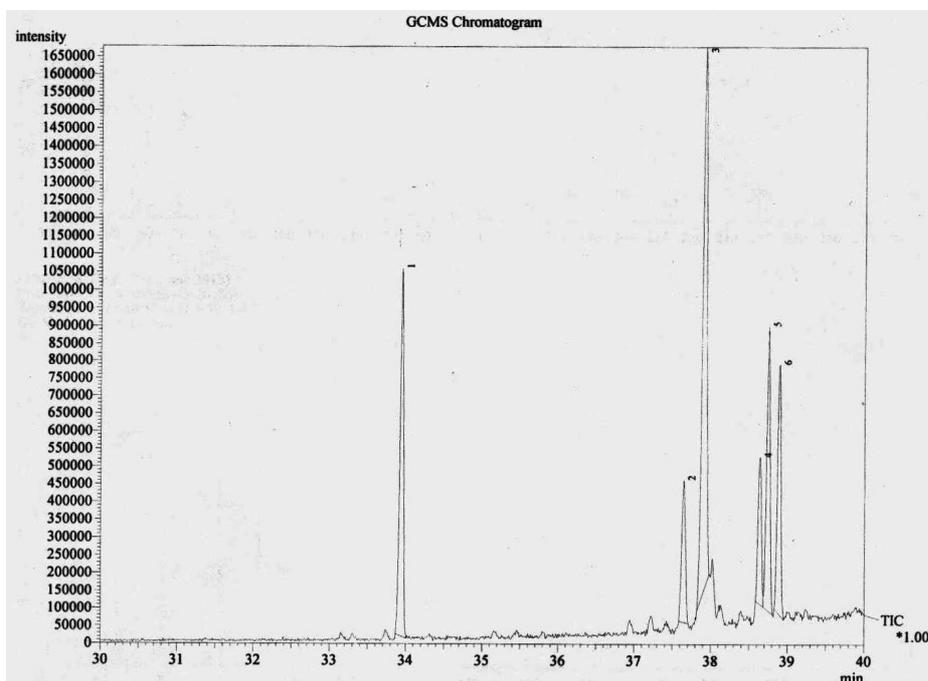


Figura 7.4: Análisis por GC-MS correspondiente al producto obtenido en la etanólisis supercrítica de aceite de soja a 350°C, 200 bar y 0.8 mL/min, en ausencia de agua (en el Anexo 11.5.3 se adjunta el detalle de este análisis).

7.4. Conclusiones

El contenido de ésteres de una muestra de ésteres etílicos de aceite de soja puros disminuyó en forma importante cuando fueron expuestos a etanol supercrítico en condiciones similares a las utilizadas en capítulos previos para realizar las reacciones de transesterificación, evidenciando la ocurrencia de fenómenos de descomposición.

Dado que el reactor fue alimentado exclusivamente con ésteres etílicos y etanol, estos resultados confirman que efectivamente ocurren procesos de degradación cuando el material lipídico es sometido a estas condiciones de temperatura y presión en SC-EtOH. También se demuestra la hipótesis realizada en capítulos previos en relación a que los fenómenos de descomposición ejercen un efecto limitante sobre el contenido de ésteres obtenido en las reacciones de transesterificación.

La temperatura resultó el parámetro que ejerció un efecto más importante sobre el contenido de éster de las muestras procesadas, ya que su aumento produjo incrementos muy importantes en los porcentajes de descomposición.

El mínimo contenido de éster a la salida del reactor fue del 60%, correspondiente a los ensayos realizados a 375°C y 0.8 mL/min, sin que se observara un efecto significativo de la adición de agua al sistema.

Los procesos de descomposición se acompañaron de cambios en la configuración de los dobles enlaces de los ésteres insaturados, dando lugar a la aparición de isómeros *trans* inexistentes en el material de partida. Además, el porcentaje de los mismos aumentó con el incremento de la temperatura por encima de los 300°C (con valores superiores al 40% en algunos casos).

El máximo porcentaje de descomposición fue del 29.0%, correspondiente a los ésteres procesados a 375°C, a un flujo de 0.8 mL/min y sin adicionar agua al sistema. A temperaturas inferiores se observó un gradual descenso de la descomposición; lo mismo sucedió con el incremento de la velocidad de flujo.

Al aumentar el contenido de agua al sistema, en todos los casos, disminuyó levemente el porcentaje de descomposición, efecto similar con lo observado en capítulos previos para los casos de la transesterificación.

Los menores porcentajes de descomposición obtenidos en la exposición de los ésteres etílicos puros a SC-EtOH en comparación con los obtenidos en capítulos previos para la reacción de transesterificación, indican que posiblemente la presencia del glicerol en el sistema favorece la ocurrencia de procesos de descomposición, lo que está de acuerdo con trabajos previos que reportan la participación del glicerol en la formación de productos de descomposición.

Los resultados de la composición de los ésteres etílicos sometidos a etanol supercrítico demuestran que los fenómenos de descomposición son la principal causa por la cual los productos de la transesterificación supercrítica son menos insaturados que las materias primas de partida. De acuerdo con estos resultados, los fenómenos de descomposición son "selectivos" hacia los ésteres grasos poliinsaturados, y no hay razones para atribuir tal selectividad a la propia transesterificación.

En términos de la preservación de la integridad de los ácidos grasos, el proceso de transesterificación en condiciones supercríticas no debería realizarse a temperaturas superiores a 300°C, debido al gran aumento del porcentaje de descomposición observado a partir de dicha temperatura.

Si bien resulta del mayor interés la identificación de la naturaleza de los productos de “descomposición”, sólo se pudo determinar la presencia de polímeros. Sin embargo, éstos representaron menos del 10% del total, por lo que este aspecto será uno de los principales puntos a estudiar en los futuros trabajos.

7.5. Bibliografía

Aimaretti, N., Manuale, D.L., Mazzieri, V.M., Vera, C.R., and Yori, C., Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel. *Energy & Fuel* 23, 1076-1080 (2009).

American Oil Chemists Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists` Society. 5th Ed, Champaign, Illinois: AOCS Press, (1995).

Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L., Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy & Fuel* 22, 1391-1399 (2008).

Gunstone, F.D., Harwood, J.L., and Padley, F.B., The Lipid Handbook 3rd edition Chapman and Hall (2007).

He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447 (2007).

Himmelblau, D.M., Diffusion of Dissolved Gases in Liquids. *Chemical Reviews* 64, 527-550 (1964).

Imahara H, Minami E, Hari S, and Saka S., Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* 87, 1-6 (2008).

IUPAC, Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Standard Method 2.201- International Union of Pure and Applied Chemistry. 1st supplement to 7th edition, Pergamon Press, Oxford, (1992).

Kasim, N.S., Tsai, T., Gunawan, S., and Ju, Y., Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol. *Bioresource Technology* 100, 2399-2403 (2009).

Knothe, G., and Dunn, R.O., Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 1021-1026, (2003).

Knothe, G., Dependence of Biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86, 1059-1070, (2005).

Kusdiana, D., Saka, S., Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology* 91, 289-295, (2004).

Minami, E, and Saka, S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85, 2479-83 (2006).

Mittelbach, M., Schober, S., The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemist's Society* 80, 817-823 (2003).

Rathore, V., Madras, G., Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel* 86, 2650-2659 (2007).

Varma, M., Madras, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1-6 (2007).

Xin, J., Imahara, H., and Saka, S., Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. *Fuel* 87, 1807-1813 (2008).

Xin, J., Imahara, H., and Saka, S., Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. *Fuel* 88, 282-286 (2009).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 8

**Enfoque cinético de la
transesterificación en alcoholes
supercríticos**

8.1.- Introducción.

8.1.1.- Planteo del problema

8.1.2.- Antecedentes.

8.2.- Procedimiento experimental.

8.2.1.- Cálculo de los tiempos de residencia.

8.3.- Resultados y Discusión.

8.3.1.- Estimación de parámetros cinéticos.

8.3.1.1.- Constantes de velocidad.

8.3.1.2.- Energía de activación.

8.3.2.- Parámetros cinéticos de la descomposición.

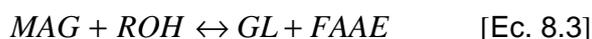
8.4.- Conclusiones.

8.5.- Bibliografía.

8.1. Introducción

8.1.1.- Planteo del problema:

Como se ha mencionado en capítulos previos, la transesterificación de un triglicérido con un alcohol (ROH) implica tres etapas sucesivas, involucrando cada una de ellas la esterificación de uno de los ácidos grasos del triglicérido (formando FAAE) y la formación del glicérido parcial correspondiente o de glicerol libre (GL):



Cada etapa es reversible, por lo que el grado de avance de las mismas dependerá de la concentración relativa de las especies involucradas.

Por otro lado, como ya se mencionó en los capítulos precedentes, el proceso global no involucra únicamente las reacciones propias de la transesterificación de interés, sino que ésta ocurre en forma paralela a otra serie de reacciones: hidrólisis de glicéridos parciales, esterificación de ácidos grasos libres, procesos de descomposición de los diferentes compuestos presentes en el medio de reacción (reactivos y productos).

En la Figura 8.1 se presenta nuevamente un esquema general donde se incluye algunos de los procesos que pueden ocurrir durante la exposición de una mezcla triglicérido/alcohol a las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo. Este esquema, puede eventualmente, ser más complejo aún si se incluye, por ejemplo, la hidrólisis de los glicéridos parciales o reacciones secundarias en las que participa el glicerol, como se mencionó previamente (Anistescu *et al.*, 2008; Aimaretto *et al.*, 2009).

La situación es complicada en extremo a la hora de calcular los parámetros cinéticos del proceso, debido a que ello implica la necesidad de determinar las propiedades de los compuestos de interés en las condiciones de reacción, la cual es muy escasa para los valores extremos de temperatura y presión de interés. Si bien en parte este inconveniente se puede salvar recurriendo a métodos de aproximación sugeridos en la bibliografía, esto aún resulta insuficiente ya que estrictamente interesan las propiedades de la mezcla y no la de los componentes puros individualmente.

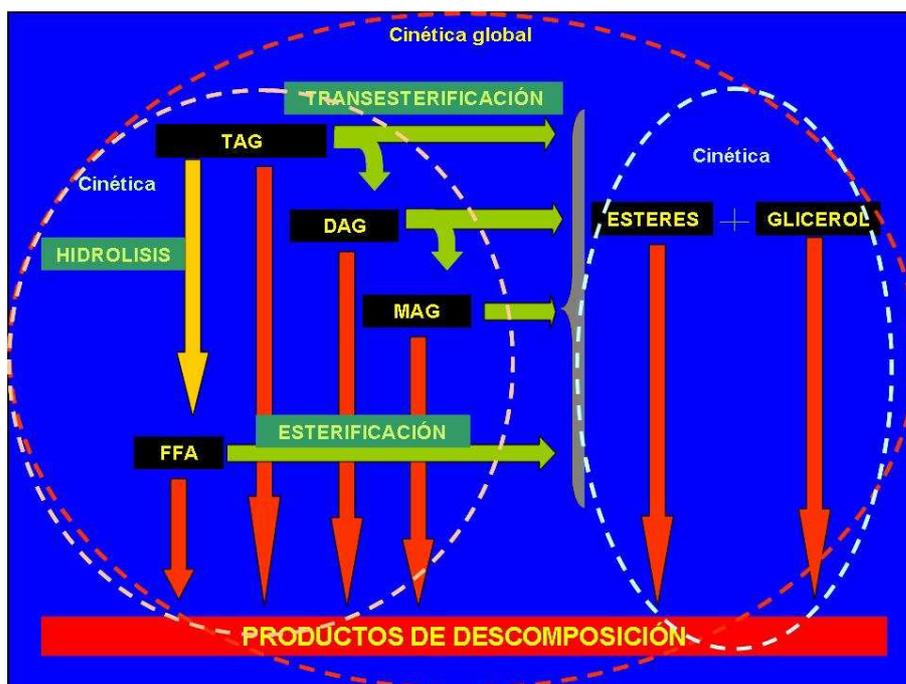


Figura 8.1: Esquema general de varios de los procesos que pueden ocurrir al exponer un aceite a un alcohol supercrítico.

Finalmente, se debe considerar que a la complejidad propia de una mezcla de multicomponentes (Figura 8.1), la composición del sistema en régimen varía a lo largo del reactor tubular, ya que la reacción avanza a medida que fluye por éste.

Todas estas consideraciones permiten visualizar la complejidad extrema del sistema en estudio y por lo que resulta prácticamente nula la posibilidad de realizar un estudio preciso de la cinética del proceso mediante los procedimientos clásicos de análisis cinético.

Por este motivo, para efectuar el enfoque cinético del proceso se realizó varias aproximaciones a los efectos de simplificar la situación planteada, en base a las sugerencias planteadas por investigadores que han trabajado el tema previamente. Dichas aproximaciones, inevitablemente condicionaron los resultados obtenidos, por lo que sólo se pretendió realizar una primera "aproximación" a la cinética del proceso, a los efectos de poder sacar algunas conclusiones fundamentales acerca del comportamiento del sistema de interés.

8.1.2.- Antecedentes:

Resulta obvia la importancia de la determinación de parámetros vinculados con la cinética de un determinado proceso, ya que esto es imprescindible para explicar la naturaleza del mecanismo de la reacción y, en consecuencia, predecir el efecto de las

diferentes variables sobre la eficiencia del proceso (Noureddini y Zhu, 1997), predecir el comportamiento de la reacción en determinadas circunstancias, optimizar el diseño de los reactores y, eventualmente, evaluar el posible escalado (Darnoko y Cheryan, 2000).

Existen numerosas publicaciones relativas al estudio de la cinética de la reacción de transesterificación de aceites vegetales por el método de catálisis química convencional (en batch y a presión atmosférica) en las que se proponen varios modelos cinéticos (Freedman *et al.*, 1986; Noureddini y Zhu, 1997; Darnoko y Cheryan, 2000; Vicente *et al.*, 2005). Si bien, mediante estos modelos, se puede predecir el efecto de variables como el tipo de alcohol, la relación molar aceite/alcohol, el tipo y la cantidad de catalizador empleado, la temperatura, la velocidad de reacción, la energía de activación, etc., dichos modelos se aplican a condiciones de reacción muy diferentes de las correspondientes al estado supercrítico, que es el objetivo de este trabajo.

Existen también, si bien en menor número, algunos antecedentes de estudios cinéticos realizados sobre el proceso específico de interés: transesterificación de aceites vegetales en condiciones supercríticas sin el empleo de catalizadores. Dada la complejidad del sistema en estudio, estos trabajos consideran una serie de aproximaciones que permiten realizar simplificaciones considerables en el modelo cinético del proceso. En el trabajo realizado por Diasakov *et al.* (1998) se consideró una cinética de primer orden para cada una de las etapas de la transesterificación del aceite de soja en metanol supercrítico, las que además se consideraron irreversibles. El modelo de primer orden fue también considerado posteriormente por Kusdiana y Saka (2001b) para la transesterificación de aceites vegetales en metanol supercrítico y recogido posteriormente por varios investigadores (Madrás *et al.*, 2004; He *et al.*, 2007), incluso para la determinación de los parámetros cinéticos de la transesterificación de aceite de ricino en metanol y etanol supercríticos (Varma y Madrás, 2007). En todos estos casos se trabajó con un elevado exceso de alcohol, del orden de una relación molar metanol/aceite del orden de 42:1 (Kusdiana y Saka, 2001b), lo que permitió realizar dos suposiciones fundamentales: la concentración de metanol se consideró constante (lo que simplificó en forma significativa el planteo de las ecuaciones cinéticas) y se consideraron procesos irreversibles (despreciando la posibilidad de reacciones reversas ya que están inhibidas por el exceso de alcohol). También, a los efectos de simplificar el planteo, se suele considerar que la reacción transcurre en una única etapa, considerándose únicamente la reacción suma de las ecuaciones del 8.1 a 8.3:



Todas estas consideraciones conducen a que la velocidad de la reacción se puede expresar mediante la expresión:

$$r = -\frac{d[\text{TAG}]}{dt} = k \cdot [\text{TAG}] \quad [\text{Ec. 8.5}]$$

En la cual se supuso que [ROH] es constante y que la reacción es de primer orden respecto a [TAG]. Se puede introducir el parámetro “conversión” (X); definido como:

$$X = \frac{[\text{TAG}]_0 - [\text{TAG}]}{[\text{TAG}]_0} \quad [\text{Ec. 8.6}]$$

Por lo que,

$$\frac{dX}{dt} = k(1 - X) \quad [\text{Ec. 8.7}]$$

O en su forma integrada:

$$\ln(1 - X) = -kt \quad [\text{Ec. 8.8}]$$

Se utilizará la ecuación integrada de velocidad de reacción dado que el sistema en todos los casos alcanza grados de avance muy grandes que lo alejan de las condiciones de velocidades iniciales (por lo que este método cinético deja de ser aplicable). Si bien estas simplificaciones se pueden considerar que condicionan la validez de los resultados, sin las mismas el modelo resulta extremadamente complejo (Vicente *et al.*, 2005; Vicente *et al.*, 2006; Wang y Yang, 2007).

8.2.- Procedimiento experimental

En este trabajo se realizarán las siguientes suposiciones, de acuerdo a los sugerido por Kusdiana y Saka (2001b): 1.- reacción ocurriendo en una única etapa irreversible, 2.- concentración constante de alcohol (dado que se usará una alta relación etanol/aceite (igual a 40:1) y 3.- reacción de primer orden respecto a los triglicéridos.

Dadas las simplificaciones realizadas, la conversión se puede considerar igual al contenido de ésteres formados, ya que el mismo se determina en la mezcla de lípidos del producto luego de la remoción del alcohol (ver punto 2.4.4). Por este motivo la Ecuación 8.8 se puede expresar como:

$$\ln\left(1 - \frac{CE}{100}\right) = -kt \quad [\text{Ec. 8.9}]$$

Donde CE es el contenido de éster expresado en porcentaje másico.

La Ecuación 8.9 permite la determinación de la constante de reacción aparente (k) si se dispone de los valores del contenido de éster (CE) para diferentes períodos de reacción, lo que en el caso de un proceso continuo equivale a operar a diferentes flujos y, en consecuencia, con diferentes tiempo de residencia.

Se debe considerar que, como se ha mencionado en capítulos previos, a temperaturas de reacción muy elevadas se verifica un efecto muy importante de los procesos de descomposición, por lo que la igualdad entre el porcentaje de conversión y el contenido de ésteres no siempre se cumplirá en forma adecuada y estará condicionada por este fenómeno.

8.2.1.- Cálculo de los tiempos de residencia:

Para el cálculo del tiempo de residencia se conoce del volumen del reactor continuo y se requiere la determinación del flujo:

$$\tau = \frac{V}{F_{SC}} \quad [\text{Ec. 8.10}]$$

donde:

τ : Tiempo de residencia (min)

V: Volumen del reactor (42 mL)

F_{SC} : Flujo total en las condiciones de reacción (mL/min)

Se debe considerar que, en principio, únicamente se dispone del flujo volumétrico de operación de la bomba (F), parámetro experimental elegido por el operador. Estas condiciones difieren de las correspondientes al flujo en las condiciones de reacción (F_{SC}), ya que, si bien la presión es la misma, el cabezal de la bomba opera a temperatura ambiente, mientras que la temperatura de reacción varía entre 250 y 350°C, según el caso. Como se mencionó anteriormente, la estimación del flujo en las

condiciones de operación del reactor es una tarea extremadamente compleja, ya que para ello se requiere determinar las propiedades de los compuestos de interés en las condiciones de reacción lo que, para algunos de éstos compuestos como los triglicéridos, la información es muy escasa. También se debe tener en cuenta que el sistema de interés es una mezcla multicomponente, cuya composición, además, varía completamente entre la entrada y la salida del reactor a medida que la reacción avanza entre ambos puntos.

Por este motivo, para la estimación de F_{SC} se recurrirá a la aproximación realizada por Minami y Saka (2006), quienes consideraron la siguiente ecuación:

$$F_{SC} = F_s \frac{\rho_s}{\rho'_s} + F_o \frac{\rho_o}{\rho'_o} \quad [\text{Ec. 8.11}]$$

F_s : Flujo de alcohol bombeado a temperatura ambiente (mL/min)

ρ_s : Densidad del alcohol a temperatura ambiente (g/mL)

ρ'_s : Densidad del alcohol en las condiciones de reacción (g/mL)

F_o : Flujo de aceite bombeado a temperatura ambiente (mL/min)

ρ_o : Densidad del aceite (g/mL) a temperatura ambiente (g/mL)

ρ'_o : Densidad del aceite en las condiciones de reacción (g/mL)

Esta expresión contiene implícitas varias consideraciones: en primer lugar, supone la aditividad de los flujos (o volúmenes) para la mezcla del alcohol con el aceite, constituyentes de la mezcla de entrada al reactor. Además, supone que no existen variaciones sustanciales del flujo a lo largo del reactor, las que seguramente tendrán lugar, dado el cambio de composición de la mezcla a medida que la transesterificación avanza.

Al igual que Minami y Saka (2006) se consideró la aproximación de que la densidad del aceite no varía apreciablemente con la temperatura ($\rho_o \approx \rho'_o$), aproximación que puede parecer muy “gruesa”, pero cuyo efecto sobre los resultados se verá muy atenuado por la baja proporción de aceite en la mezcla (relación molar alcohol/aceite = 40:1).

En este trabajo se debería considerar, además, los casos en que se adicionó agua en el sistema, por lo que se debería considerar un término adicional a la Ecuación 8.11, análogo a los correspondientes para el alcohol y el aceite ($F_w \cdot (\rho_w / \rho'_w)$). Sin embargo, éste término se considero despreciable. Dicha consideración se fundamenta en que, como máximo, en los casos en que se adicionó agua ésta representó un 10% respecto al alcohol.

A continuación se describe la determinación de la velocidad de flujo de cada componente de la mezcla de reacción a partir de los parámetros experimentales disponibles (flujo total de reactivos y proporción de cada componente en la mezcla).

Como se mencionó anteriormente, Minami y Saka (2006) sugieren considerar la aditividad de volúmenes para la mezcla de reactivos o, lo que es equivalente, la aditividad de los flujos (en mL/min) de cada componente:

$$F = F_s + F_o \quad [\text{Ec. 8.12}]$$

donde:

F : flujo total de la mezcla de reactivos en las condiciones de bombeo (temperatura ambiente, presión de operación=200bar),

F_s : Flujo de alcohol en las mismas condiciones de T y P que F .

F_o : Flujo de aceite en las mismas condiciones de T y P que F .

Los flujos volumétricos individuales de cada reactivo se pueden expresar en función de la fracción volumétrica de cada uno en la mezcla:

$$F_s = F \cdot x_{vs} \quad [\text{Ec. 8.13}]$$

$$F_o = F \cdot x_{vo} \quad [\text{Ec. 8.14}]$$

donde:

x_{vs} : Fracción volumétrica del etanol.

x_{vo} : Fracción volumétrica del aceite.

Por definición:

$$x_{vs} = \frac{V_s}{V_s + V_o} = \frac{V_s/V_o}{1 + V_s/V_o} \quad [\text{Ec. 8.15}]$$

donde:

V_s : Volumen de etanol correspondiente de la mezcla de reactivos (mL)

V_o : Volumen de aceite correspondiente de la mezcla de reactivos (mL)

El cociente de volúmenes puede expresarse en función del cociente en moles, de sus respectivas densidades y de sus pesos moleculares:

$$\frac{V_s}{V_o} = \frac{n_s}{n_o} \frac{PM_s}{PM_o} \frac{\rho_o}{\rho_s} \quad [\text{Ec. 8.16}]$$

donde:

n_s : Número de moles de etanol

n_o : Número de moles de aceite

PM_s : Peso molecular del etanol

PM_o : Peso molecular del aceite

Considerando que la relación molar inicial alcohol/aceite utilizada siempre fue igual a 40:1, el cociente n_s/n_o se puede sustituir por ese valor, por lo que la fracción volumétrica queda determinada por:

$$x_{vs} = \frac{40 \frac{PM_s}{PM_o} \frac{\rho_o}{\rho_s}}{1 + 40 \frac{PM_s}{PM_o} \frac{\rho_o}{\rho_s}} \quad [\text{Ec. 8.17}]$$

Fijada la relación molar inicial alcohol/aceite, para la determinación de las fracciones volumétricas y los flujos individuales de cada componente, sólo se requiere conocer los valores de la densidad del etanol y del aceite a 20 MPa y a temperatura ambiente ($\rho_o, 25^\circ\text{C} = 0.8825 \text{ g/mL}$, $\rho_s, 25^\circ\text{C} = 0.79 \text{ g/mL}$).

Tabla 8.1: Flujos de etanol y de aceite de soja en las condiciones de bombeo ($T_{\text{ambiente}}=25^\circ\text{C}$, $P=20 \text{ MPa}$).

F (mL/min)	Fs (mL/min)	Fo (mL/min)
0,8	0.5614	0.2386
1,0	0.7017	0.2983
1,5	1.0525	0.4475
2,0	1.4034	0.5966
2,5	1.7542	0.7458

Con los valores de la Tabla 8.1 y las densidades del alcohol en las condiciones de reacción (Tabla 8.2) se determinan los flujos en las condiciones de reacción y los

tiempos de residencia correspondientes (Ecuación 8.11 y Ecuación 8.10, respectivamente). Dichos valores se muestran en las Tablas 8.3 y 8.4.

Tabla 8.2: Densidad del etanol en función de la temperatura y la presión.

Temperatura (°C)	P (bar)	ρ EtOH(g/mL) ⁽¹⁾
375	200	0.25880
350	200	0.30329
325	200	0.35860
300	200	0.42116
275	200	0.48323
250	200	0.53771

⁽¹⁾: Valores estimados de acuerdo a Lemon *et al.*, 2007.

Tabla 8.3: Flujo de operación de la bomba para los reactivos (F) y flujos correspondientes en las diferentes condiciones de reacción (F_{SC}).

F (mL/min)	F_{SC} (mL/min)					
	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	375°C
0.8	1.1	1.2	1.3	1.5	1.7	2.0
1.0	1.3	1.4	1.6	1.8	2.1	2.4
1.5	2.0	2.2	2.4	2.8	3.2	3.7
2.0	2.7	2.9	3.2	3.7	4.3	4.9
2.5	3.3	3.6	4.0	4.6	5.3	6.1

Tabla 8.4: Tiempos de residencia (τ) correspondientes a cada flujo de operación de la bomba para los reactivos (F), en función de la temperatura de reacción.

F (mL/min)	τ (min)					
	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	375°C
0.8	39.5	36.3	32.5	28.5	24.7	21.5
1.0	31.6	29.1	26.0	22.8	19.8	17.2
1.5	21.1	19.4	17.3	15.2	13.2	11.5
2.0	15.8	14.5	13.0	11.4	9.9	8.6
2.5	12.6	11.6	10.4	9.1	7.9	6.9

En la Tabla 8.4 se aprecia que, como era de esperar, para un mismo flujo F de operación de la bomba de reactivos, el tiempo de residencia del reactor (operando siempre a 20 MPa) disminuye a medida que se incrementa la temperatura de operación, lo que se explica por el gradual descenso de la densidad del alcohol con el incremento de la temperatura. Algo similar tiene lugar con los aceites aunque no se tuvo en cuenta en estos cálculos.

En los capítulos anteriores se estudió el efecto de la velocidad de flujo sobre las características de interés de los productos, como el contenido de éster o de glicéridos parciales, así como el grado de descomposición. La estimación de los tiempos de residencia permitirá ahora estimar algunos parámetros de la cinética del proceso.

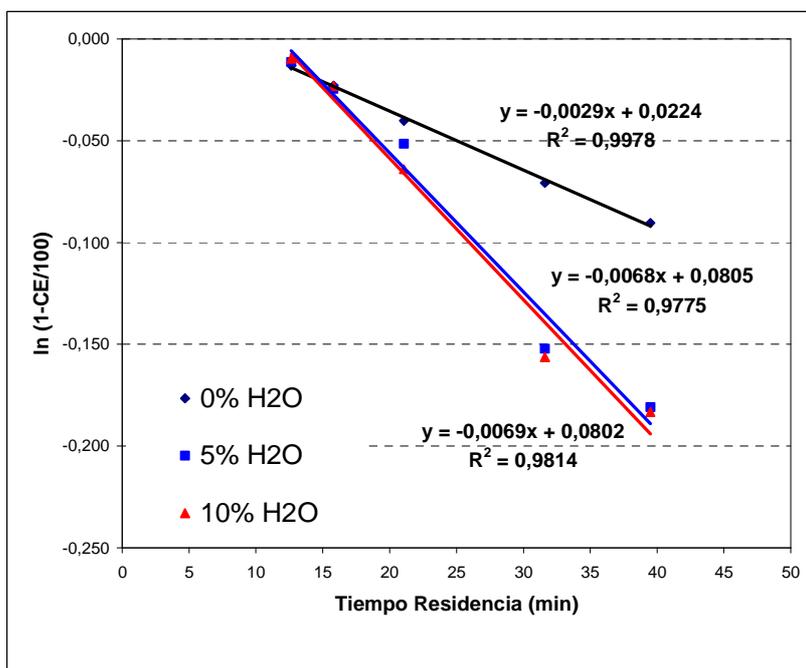
8.3. Resultados y Discusión

8.3.1.- Estimación de parámetros cinéticos:

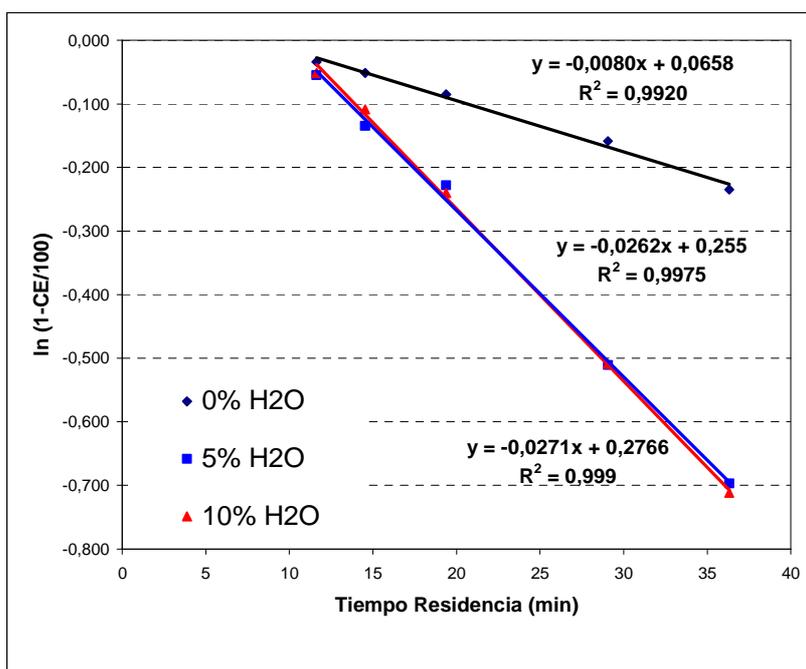
8.3.1.1.- Constantes de velocidad de la reacción de etanolisis:

Como se indicó anteriormente, para la estimación de los parámetros cinéticos se debe emplear un modelo de mecanismo de reacción de interés, para el que se considerará una cinética de primer orden, de acuerdo a lo propuesto por Kusdiana y Saka, (2001b) y He *et al.*, (2007). Estas consideraciones permiten un tratamiento cinético clásico donde el contenido de éster (CE) se vincula con el tiempo reacción y con la constante aparente de reacción mediante la Ecuación 8.9. Por lo que es posible calcular la constante de reacción mediante el análisis de las curvas $\ln(1-CE/100)$ en función del tiempo. Por la modalidad de trabajo en un reactor continuo de volumen constante, el tiempo de reacción “t” coincide con el tiempo de residencia “ τ ”. En consecuencia, los valores de “ τ ” indicados en la tabla 8.4 para las diferentes condiciones de trabajo se utilizaron para la construcción de las gráficas que se describen a continuación.

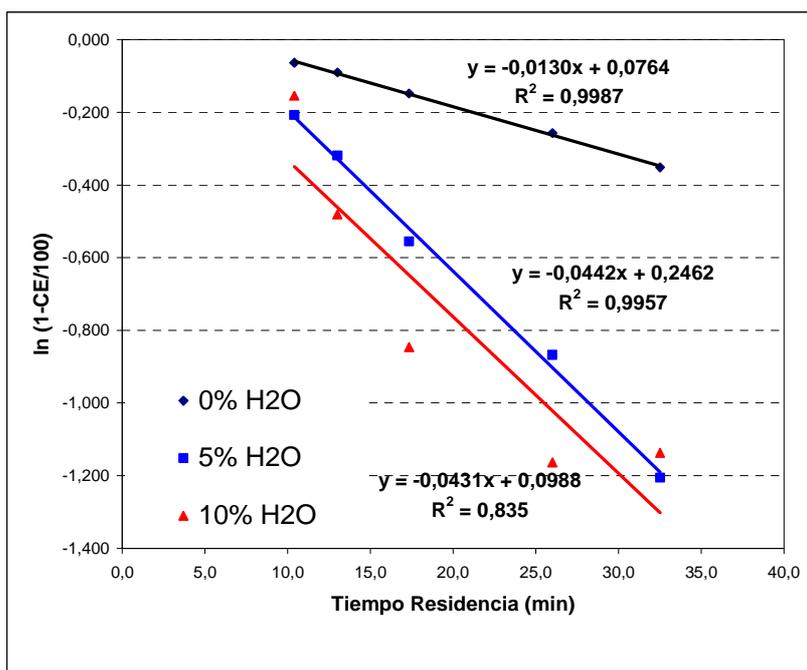
La Figura 8.2 muestra las gráficas de $\ln(1-CE/100)$ contra τ para las diferentes temperaturas estudiadas y las tres concentraciones de agua en el medio de reacción ensayadas. De acuerdo al modelo propuesto de primer orden (Ecuación 8.9), estas curvas deberían presentar una tendencia lineal cuya pendiente (en valor absoluto) indicaría el valor de la constante aparente de velocidad (k).



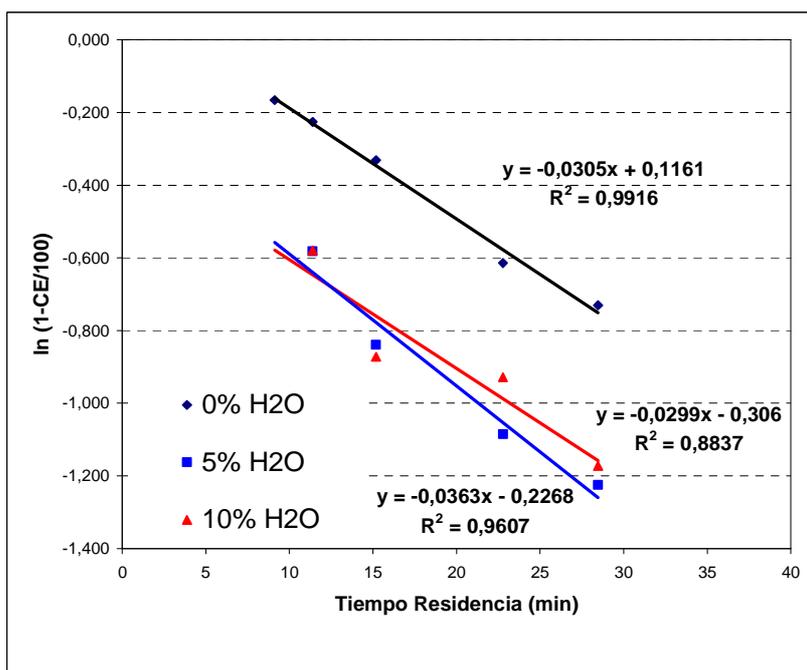
(a) 250°C



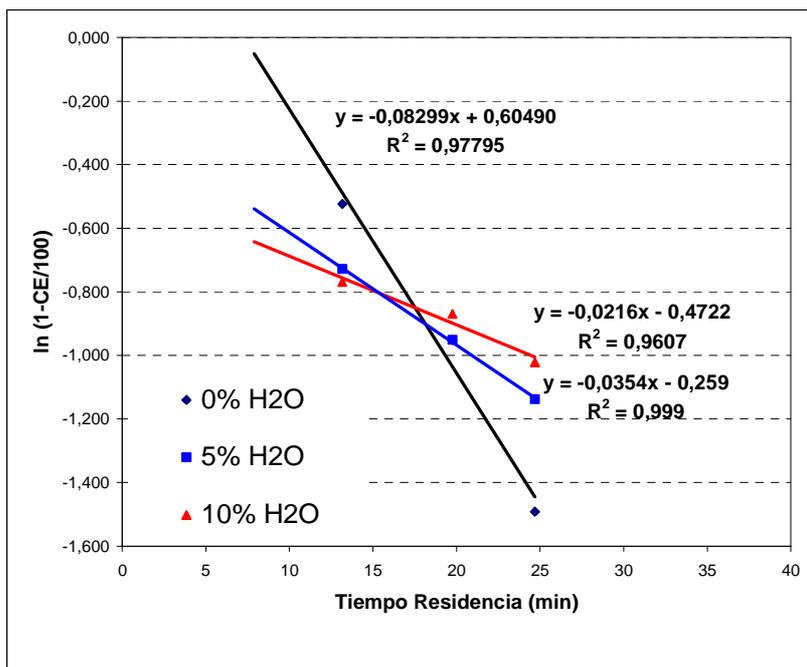
(b) 275°C



(c) 300°C



(d) 325°C



(e) 350°C

Figura 8.2: Curvas de $\ln(1-CE/100)$ contra τ para la transesterificación de aceite de soja en etanol supercrítico a diferentes concentraciones de agua y diferentes temperaturas de operación: (a) 250°C, (b) 275°C, (c) 300°C, (d) 325 °C, (e) 350°C.

En general, se puede observar una tendencia lineal para prácticamente todas las curvas obtenidas (con coeficientes de correlación razonables), lo que está de acuerdo con la cinética de primer orden supuesta para este proceso. Sin embargo se observa algunas excepciones a este comportamiento, como las curvas correspondientes a la reacción transcurriendo a 300 y 325°C con 10% de agua ($R^2 = 0.835$ y $R^2 = 0.8837$, respectivamente), casos que se deben considerar con cierto reparo a la hora de sacar conclusiones.

La Tabla 8.5 muestra los valores de las constantes aparentes de velocidad para la etanolísis supercrítica obtenidas de las pendientes de las curvas de la Figura 8.2. Como era de esperar, los menores valores de la constante aparente de velocidad correspondieron a las experiencias realizadas a 250°C, la menor temperatura de trabajo. Para cada concentración de agua, el aumento de la temperatura hasta 300°C produjo un gradual incremento de la constante de velocidad. No se observaron diferencias significativas en los valores obtenidos para 5 y 10% de agua en el medio de reacción, para cualquiera de los tres niveles de temperatura. En todos los casos la presencia de agua en el sistema aceleró el proceso de etanolísis. Por ejemplo, para la reacción transcurriendo a 250°C la constante de velocidad en ausencia de agua

resultó del orden del 42% de las obtenidas con adición de 5% o 10% de agua al sistema. El proceso transcurriendo a 275 o 300°C, sin la adición de agua, la constante de velocidad fue de aproximadamente un 30% de las correspondientes a esas mismas temperaturas en presencia de agua (tanto 5% como 10% de agua).

El incremento de la temperatura a 325 y 350°C, sin embargo, indica un cambio en el comportamiento del sistema con respecto a lo observado a las tres temperaturas más bajas. Si bien las constantes de velocidad correspondientes en ausencia de agua continúan incrementándose con la temperatura, a 5 y 10% de agua el aumento de la temperatura por encima de 300°C parece revertir o detener (respectivamente), dicha tendencia creciente. Hasta 300°C los valores de la constante de velocidad son superiores con presencia de agua en el sistema, en cambio a 350°C es superior en ausencia de agua y a 325°C son muy similares. Como se discutió en capítulos previos, a las temperaturas más elevadas son más notorios los fenómenos de descomposición de los ácidos grasos, proceso que no está considerado en este planteo cinético, lo que obviamente condiciona los resultados obtenidos.

Tabla 8.5: Constantes aparentes de velocidad para la etanólisis supercrítica ⁽¹⁾ (k , en min^{-1}), determinadas a partir de las curvas de la Figura 8.2.

Temperatura (°C)	Porcentaje de agua en el medio de reacción		
	0%	5%	10%
250	0.0029	0.0068	0.0069
275	0.0081	0.026	0.027
300	0.013	0.044	0.043 ⁽²⁾
325	0.030	0.030	0.036 ⁽²⁾
350	0.083 ⁽³⁾	0.022 ⁽³⁾	0.035 ⁽³⁾

NOTAS: (1) Condiciones de reacción: 20 MPa, relación molar etanol/aceite = 40:1

(2) Las regresiones lineales correspondientes en la figura 8.2 mostraron un valor de R^2 inferior a 0.88.

(3) Se eliminaron dos puntos de la curva en cada caso.

El valor de k obtenido en la etanólisis supercrítica continua de aceite de soja en medio anhidro a 350°C (0.083 min^{-1}) es muy inferior a la reportada por Kusdiana y Saka (2001b) para la metanólisis supercrítica de aceite de colza realizada en condiciones similares (350 °C, 19MPa, medio anhidro y relación aceite/metanol de 1:42), quienes informaron un valor de 1.068 min^{-1} . Algo similar se verifica a otras temperaturas: a 300°C, estos investigadores reportaron un valor de la constante de 0.426 min^{-1} (si bien

en este caso la presión de trabajo utilizada fue de 14 MPa) mientras que el valor obtenido en esta tesis fue de 0.013 min^{-1} . Estas diferencias se pueden deber a que se trata de sistemas diferentes de reacción (flujo continuo en este trabajo, mientras que batch en la referencia citada) lo que implica diferencias en la fluidodinámica del sistema y en las propiedades de transferencia de calor, además del tipo de alcohol utilizado es diferente (metanol en la referencia citada y etanol en este trabajo), por lo que es esperable que las constantes aparentes (por lo tanto, las velocidades de reacción) sean distintas. Como se observó en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis, la transesterificación en alcoholes supercríticos depende del tipo de alcohol utilizado, mostrando el metanol una mayor reactividad que el etanol, lo que estaría de acuerdo con la mayor constante cinética aparente informada en la bibliografía para el metanol. La dependencia de la velocidad de reacción con el tipo de alcohol fue corroborado también por Warabi *et al.* (2004), quienes demostraron que con los alcoholes de cadena más corta es posible obtener mayores conversiones que con alcoholes largos. Dichos investigadores informaron conversiones cercanas al 100% alcanzadas luego de 15 minutos de reacción con metanol, mientras que con etanol y con 1-propanol se requirieron tiempos de 45 minutos y, finalmente, con 1-butanol y 1-octanol se consiguieron conversiones de aproximadamente 85% y 62% respectivamente en idénticas condiciones de reacción.

Por otro lado, en el trabajo de Silva *et al.*, 2007, se reportan valores de constantes de 0.1 , 0.0491 , 0.0229 y 0.0127 min^{-1} a 350, 325, 300 y 275 °C, respectivamente, para un proceso continuo en etanol absoluto supercrítico a partir de aceite de soja, con una relación molar 40:1 etanol/aceite. Estos valores son apenas superiores a los determinados en esta Tesis, en condiciones de trabajo muy similares y utilizando el mismo equipamiento experimental.

8.3.1.2.- Energía de activación de la etanólisis:

El cálculo de parámetros a diferentes temperaturas permite introducir el tratamiento de los datos en base al modelo elemental de Arrhenius, a los efectos de estimar la energía de activación. Este es procedimiento es el mismo sugerido por Kusdiana y Saka (2001b), para la metanólisis supercrítica de aceite de colza:

$$\frac{dk}{d(1/T)} = \frac{-Ea}{R} \quad [\text{Ec. 8.18}]$$

O, integrada:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad [\text{Ec. 8.19}]$$

donde:

k: constante aparente de velocidad;

Ea: energía de activación (KJ / gmol);

R: constante de los gases ideales (KJ / gmol K);

T: temperatura absoluta (K);

k₀: factor pre-exponencial;

En la Figura 8.3 se muestra las curvas obtenidas al graficar ln(k) contra el inverso de la temperatura absoluta (1/T), de cuyas pendientes se puede determinar el valor de la energía de activación (pendiente = - Ea/R).

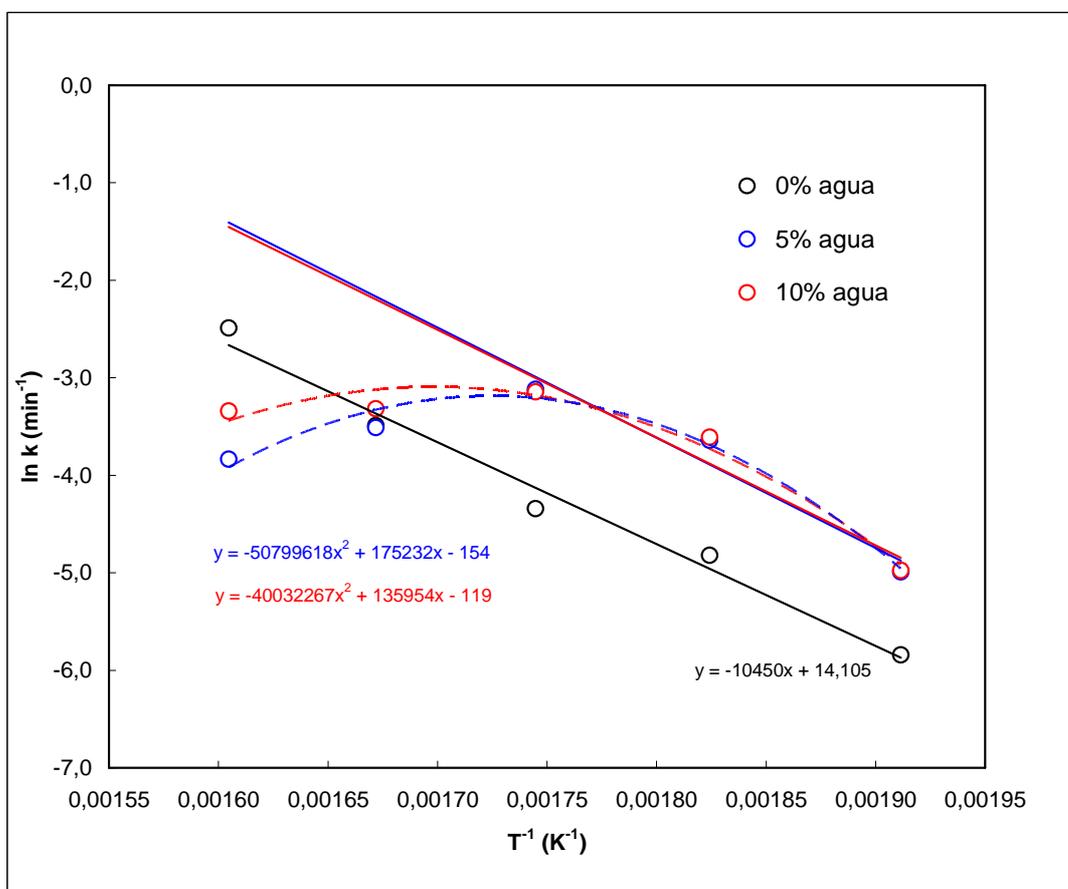


Figura 8.3: Curvas de ln(k) contra el inverso de la temperatura absoluta, de acuerdo a los valores de la Tabla 8.5.

Tabla 8.6: Energía de activación de la etanolisis supercrítica de aceite de soja a 20 MPa y con una relación molar aceite/etanol = 1:40.

	0% H ₂ O	5% H ₂ O	10% H ₂ O
E _a (kJ/mol) ⁽¹⁾	86.9	157.8 ⁽¹⁾	142.1 ⁽¹⁾

(1) determinados a partir de la derivada a 250°C de las regresiones polinómicas de segundo grado correspondientes.

Si bien los puntos correspondientes al proceso realizado sin la adición de agua al alcohol presentan una tendencia lineal aceptable, no ocurre lo mismo con los correspondientes al proceso realizado con un 5% y un 10% de agua, los que presentan una curva cuya pendiente varía con el aumento de la temperatura. Esta tendencia curva estaría indicando la existencia de dos fenómenos superpuestos, los que en esta Tesis fueron explicados como transesterificación y descomposición. Los procesos de descomposición que se desencadenan al aumentar la temperatura determinan la pérdida de linealidad de estas curvas, por lo que para ambos casos se decidió tomar la derivada de la regresión polinómica a la menor temperatura de trabajo (250°C) a los efectos del cálculo de las energías de activación correspondientes.

La Tabla 8.6 muestra los valores de la energía de activación obtenidos a partir de la Figura 8.3. Se observa un valor de E_a de 86.9 KJ/mol cuando se trabajó con una relación molar aceite/alcohol 1:40 a 20 MPa de presión sin agua adicionada al sistema. Este valor es del orden del obtenido en condiciones muy similares por Kusdiana y Saka (2001b) para la transesterificación del aceite de colza en metanol supercrítico: 69.2 KJ/mol. Wang y Yang (2007) reportan también valores de este orden (95.5 KJ/mol) para la metanolisis supercrítica de aceite de soja con relación molar aceite/alcohol de 1:36 y suponiendo también una cinética de primer orden en el análisis cinético del proceso (realizado a temperaturas entre 200 y 260°C). Se debe considerar, sin embargo, que en este último caso el proceso se catalizó con nanopartículas de MgO, por lo que se esperarían energías de activación inferiores a las correspondientes al proceso sin catalizador.

Silva *et al.*, (2007), trabajando en el mismo equipamiento que en esta Tesis, informan una energía de activación de 78.7 KJ/mol para la etanolisis supercrítica en un proceso continuo con aceite de soja, valor muy similar al reportado en esta Tesis.

En el caso de los resultados obtenidos con agua adicionada al etanol, se observó un incremento en las energías de activación a valores de 157.8 y 142.1 KJ/mol con 5% y

10% de agua en el medio de reacción, respectivamente. Esto confirma que con la presencia de agua en el medio de reacción el proceso transcurre por un mecanismo de reacción diferente, como ya se mencionó, al cual corresponde una energía de activación superior, por lo el mismo se ve más influido por variaciones de la temperatura de reacción que el proceso transcurriendo sin adicionar agua al medio.

8.3.2.- Parámetros cinéticos de la descomposición de los ésteres etílicos:

La presencia de fenómenos de descomposición ha sido discutida en los capítulos precedentes y aparece afectando los resultados del enfoque cinético propuesto en este capítulo. Dado que se dispone de resultados relativos al progreso de la descomposición de los ésteres etílicos puros expuestos a SC-EtOH, resulta interesante comparar los parámetros cinéticos de este proceso con los obtenidos para la transesterificación.

Se consideró los resultados de la descomposición del Capítulo 7 (Figura 7.2) y se ensayó un modelo de descomposición de primer orden, similar al utilizado en el caso de la transesterificación.

Para este planteo, también aproximado, se consideró la velocidad de crecimiento del porcentaje de descomposición de los ésteres etílicos puros, de acuerdo a la siguiente expresión:



donde:

EE: ésteres etílicos presentes en el medio de reacción

D: productos de descomposición.

k_d : constante cinética aparente del proceso de descomposición.

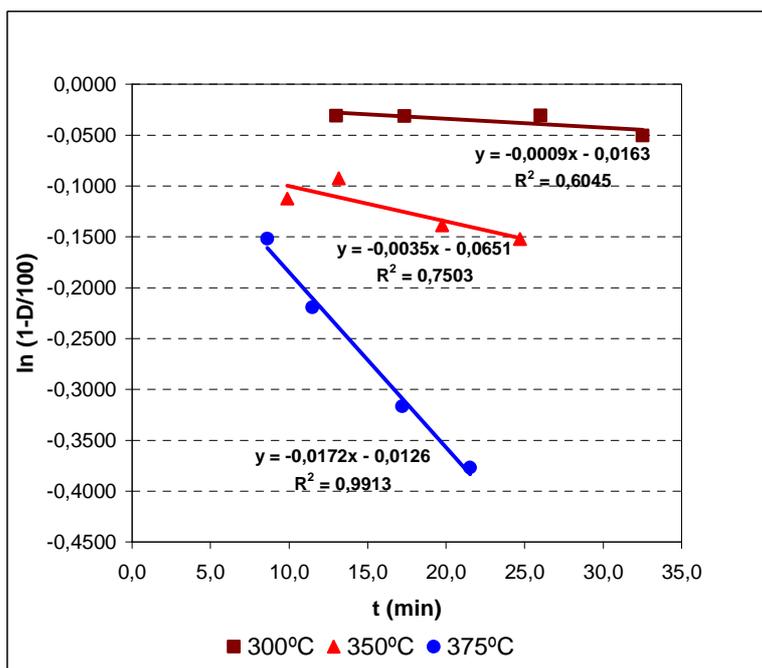
A los efectos de simplificar el planteo se consideró la reacción transcurriendo en una única etapa y de primer orden de forma de realizar una primera aproximación al problema. Este tipo de estudio no ha sido realizado en la bibliografía disponible a la fecha.

A partir de este planteo, se procedió de forma similar al caso de la transesterificación, obteniéndose una expresión análoga a la Ecuación 8.9, en función del porcentaje de descomposición (D). Si bien, en este caso, el avance de la reacción es menor, igual se optó por emplear el método integral (y no el diferencial de velocidades iniciales) para este estudio; dado que es suficientemente grande como para que dicho procedimiento no sea seguro.

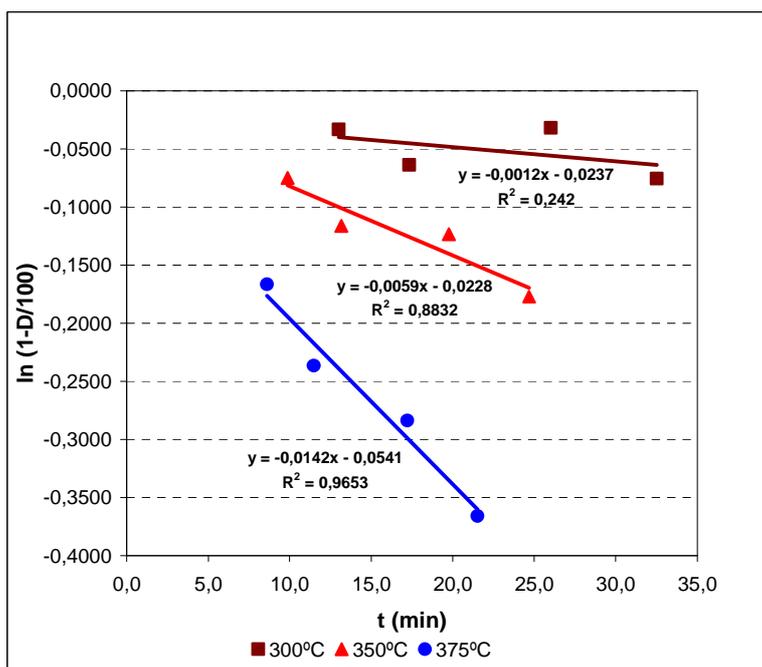
$$\ln\left[1 - \frac{D}{100}\right] = -k_d t \quad [\text{Ec. 8.21}]$$

En forma análoga al procedimiento aplicado para la cinética de la etanolisis, la constante cinética de la descomposición se puede calcular de la pendiente de la curva de $\ln(1-D/100)$ contra el tiempo de residencia (τ) del reactor continuo.

En la Figura 8.4 se muestran las curvas obtenidas para diferentes temperaturas y porcentajes de agua en el alcohol. Si bien en algunos casos la tendencia lineal muestra una dispersión considerable, se puede considerar que el planteo simplificado de una cinética de primer orden es una aproximación aceptable para un primer análisis del proceso de descomposición de los ésteres etílicos de soja puros. Las mayores dispersiones se observan a 300°C, lo cual se puede atribuir a la mayor lentitud del proceso de descomposición a esta temperatura: la variación del $\ln(1-D/100)$ es tan pequeña que los errores experimentales y analíticos afectan mucho más el resultado. Tal vez en este caso, se podría emplear el método de velocidades iniciales ya que el grado de avance de la descomposición de los ésteres es muy pequeño a las menores temperaturas de trabajo empleadas. Sin embargo, a los efectos de poder hacer una comparación con las tres temperaturas, se optó por utilizar siempre el método integral. Para las temperaturas más elevadas (375 y 350°C), donde los efectos de la descomposición son extremadamente importantes, se confirmó casi siempre una tendencia lineal para todas las curvas obtenidas. Como se ve en la Figura 8.4 los mejores coeficientes de correlación se obtuvieron a 375°C y los peores a 300°C; en todos los casos. Esto coincide con las pendientes de las rectas: las menores se encuentran a 300°C y las mayores a 375°C (lo que se vincula también con el grado de avance de la descomposición en cada caso). La Tabla 8.7 muestra los valores de constante obtenidos del tratamiento de la Figura 8.4.



(a) 0% H_2O



(b) 5% H_2O

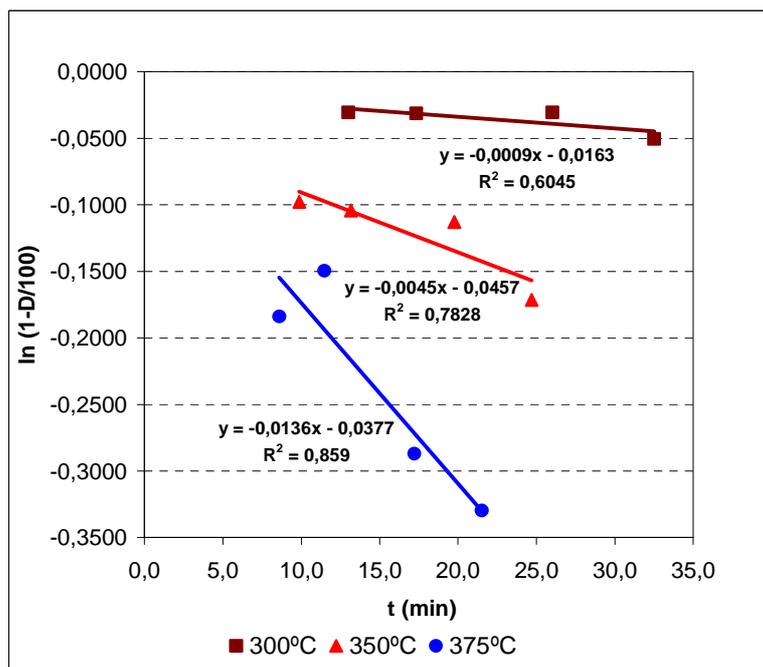

 (c) 10% H₂O

Figura 8.4: Curvas de $\ln(1-D/100)$ contra τ correspondientes a la exposición de los ésteres etílicos puros del aceite de soja a etanol supercrítico a diferentes temperaturas y con diferentes porcentajes de agua en el alcohol: (a) 0% H₂O, (b) 5% H₂O, y (c) 10% H₂O.

Tabla 8.7: Constantes cinéticas del proceso de descomposición de los ésteres etílicos puros del aceite de soja (k_d) durante su exposición a SC-EtOH, en función de la temperatura y del contenido de agua del alcohol.

Temperatura (°C)	k_d (min ⁻¹)		
	Porcentaje de agua en el SC-EtOH		
	0%	5%	10%
300	0.0009	0.0012	0.0009
350	0.0035	0.0059	0.0045
375	0.017	0.014	0.014

En todos los casos, a medida que se aumentó la temperatura aumentaron los valores de la constante cinética, independientemente del contenido de agua en el alcohol. Estos resultados coinciden con lo observado en capítulos previos, donde se verificó que el porcentaje de descomposición que acompaña a la transesterificación siempre se incrementó con el aumento de la temperatura. La constante cinética determina la velocidad de reacción (a iguales condiciones experimentales) por lo que una mayor constante implica un mayor grado de avance (para el mismo τ). Si bien en el estudio

del porcentaje de descomposición se comprobó cierto efecto “atenuador” de la presencia de agua en el medio de reacción, los resultados de k_d no permiten concluir nada al respecto, ya que, para cada temperatura, se obtuvo valores de la constante del mismo orden en los tres niveles de agua. De todas maneras se debe considerar que estos resultados no corresponden a una transesterificación, por lo que no se trata de resultados totalmente extrapolables a dicha situación.

Dado que se dispone de valores de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas, también en este caso se supone que se puede aplicar un modelo tipo Arrhenius.

En la Figura 8.8 se muestra las curvas obtenidas al graficar $\ln(k_d)$ contra la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$); de sus pendientes se puede calcular los valores de la energía de activación correspondientes. Dada la similitud entre los valores de las constantes cinéticas obtenidos a una misma temperatura y con diferentes contenidos de agua, en la Figura 8.8 se observa una alta coincidencia entre las tres curvas.

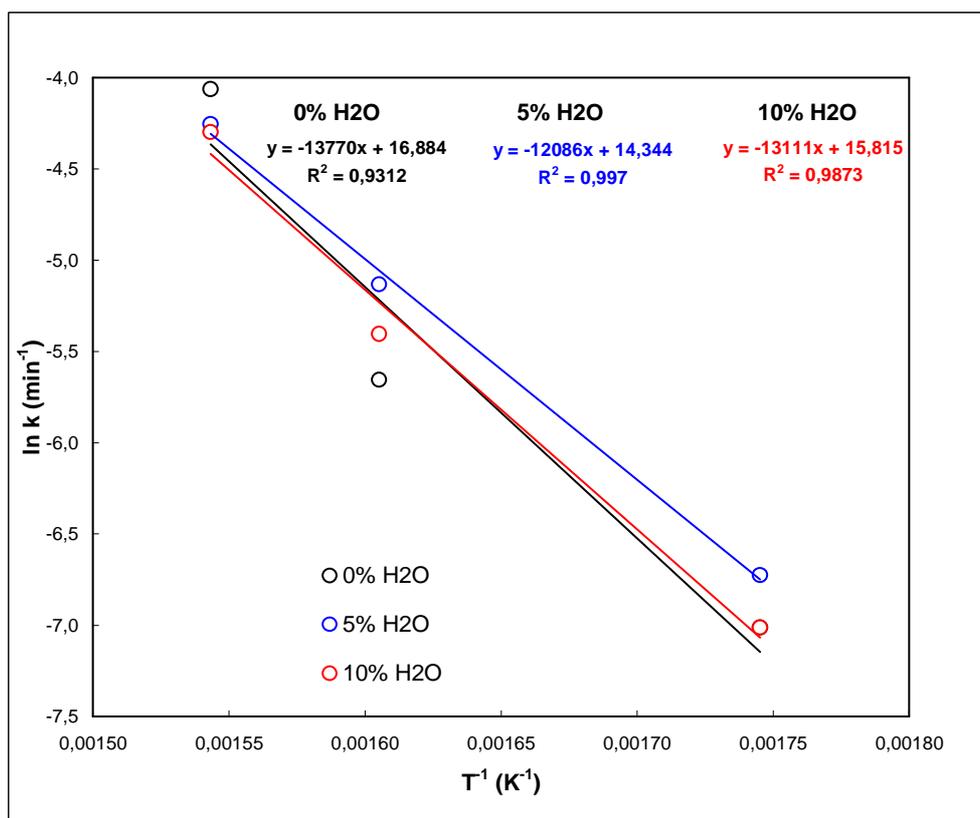


Figura 8.5: Curvas de $\ln(k_d)$ contra la inversa de la temperatura absoluta, de acuerdo a los valores de la Tabla 8.7.

En la Tabla 8.8 se muestra los valores de la energía de activación obtenidos a partir de la Figura 8.5. Si bien existe alguna diferencia entre estos valores, todos son del mismo orden y, dado el error del método, no es posible afirmar que exista una diferencia real entre las constantes obtenidas a cada porcentaje de agua.

Tabla 8.8: Energías de activación correspondientes al proceso de descomposición de los ésteres etílicos puros del aceite de soja (E_{aD}) expuestos a SC-EtOH, a 20 MPa y con una relación molar ésteres/etanol = 3:40.

	0% H ₂ O	5% H ₂ O	10% H ₂ O
E_{aD} (kJ/mol)	114.5	100.5	109.0

Realizada esta consideración se puede tomar un rango de 100 a 115 kJ/mol para el valor de la energía de activación correspondiente a la descomposición de los ésteres etílicos de soja, independientemente del contenido de agua en el alcohol. Si este rango se compara con los valores de la energía de activación obtenidos para la transesterificación (Tabla 8.6), se observa que en el caso del etanol anhidro ($E_a=86.9$ kJ/mol) se encuentra por debajo de dicho rango. Por el contrario, los valores correspondientes a 5 y 10% de agua en el etanol ($E_a=157.8$ y 142.1 kJ/mol, respectivamente, Tabla 8.6) se encuentran por encima del mismo.

En términos prácticos, esto indica que el efecto del incremento de temperatura sobre la cinética de la descomposición de los ésteres etílicos repercute en igual grado haya o no agua adicionada al mismo, mientras que la situación es diferente en el caso de la velocidad de la reacción de la transesterificación. La velocidad de esta reacción se verá afectada en una proporción menor que la velocidad de la descomposición en caso de no adicionarse agua al sistema (a 0% de agua: $E_a < E_{aD}$), lo que indica que para maximizar el contenido de éster (minimizar la descomposición, en realidad) el proceso debería ser conducido a la mínima temperatura posible y por tiempos prolongados. En cambio, en los casos en que la reacción transcurre con agua adicionada al alcohol, resultará preferible conducir el mismo a la mayor temperatura posible por tiempos cortos, ya que el incremento de temperatura afectará en mayor proporción a la velocidad de transesterificación que a la de descomposición.

8.4. Conclusiones

En este capítulo se estimó algunos parámetros cinéticos de interés para la transesterificación del aceite de soja en etanol supercrítico y para la descomposición de los ésteres etílicos del mismo aceite. Si bien esto sólo fue posible recurriendo a simplificaciones sugeridas por otros investigadores, lo que condiciona los resultados obtenidos, es posible sacar algunas conclusiones de interés sobre la cinética del proceso y el efecto de varios parámetros sobre la misma.

En todos los casos se observó que el incremento de la temperatura hasta 300°C produjo un gradual incremento de la constante de velocidad de la etanólisis, sin embargo, a temperaturas superiores, sólo se observó incrementos en las constantes correspondientes al proceso realizado en etanol anhidro, mientras que en los casos en que se utilizó etanol con 5 y 10% de agua el aumento de la temperatura por encima de 300°C revirtió dicha tendencia. Esto se puede atribuir a que a dichas temperaturas, el fenómeno de la descomposición, no considerado en ese modelo cinético, interfiere fuertemente sobre los valores de las constantes obtenidos.

Los parámetros cinéticos determinados para la descomposición de los ésteres etílicos de soja puros demostraron que este proceso también se acelera fuertemente con el incremento de la temperatura, pero, a diferencia de lo observado para la etanólisis, el contenido de agua del alcohol no ejerce ningún efecto importante sobre la velocidad del mismo.

Los valores de la energía de activación obtenidos para cada proceso sugieren que, a los efectos de maximizar el contenido de éster del producto, en el caso de la utilización de etanol anhidro resultará conveniente operar el reactor a temperaturas moderadas y tiempos prolongados, mientras que en el caso de etanol conteniendo 5 o 10% de agua, será más conveniente el empleo de temperaturas más elevadas durante períodos más cortos.

Dada la complejidad del sistema en estudio y la necesidad de realizar aproximaciones para poder realizar estas primeras conclusiones relativas a la cinética de los procesos de interés, se continuará explorando otras herramientas de cálculo más complejas que permitan un modelado más aproximado a la situación “real” del proceso.

8.5. Bibliografía

Aimaretti, N., Manuale, D.L., Mazzieri, V.M., Vera, C.R., and Yori, C., Batch Study of Glycerol Decomposition in One-Stage Supercritical Production of Biodiesel. *Energy & Fuel* 23, 1076-1080, (2009).

Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L., Integrated technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. *Energy & Fuel* 22, 1391-1399, (2008).

Darnoko, D., y Cheryan, M., Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77(12), 1263-1267, (2000).

Diasakou, M., Louloudi, A., and Papayannakos, N.: Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel* 77(12), 1297-1302, (1998).

Freedman, B., Butterfield, R. O., Pryde, E. H., Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63, 1375-1380, (1986).

He, H., Wang, T., and Zhu, S., Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. *Fuel* 86, 442-447, (2007).

Kusdiana, D., Saka, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to Biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80, 693-698, (2001b).

Lemon, E.W. Huber, M.L McLinden, M.O., Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), NIST Standard Reference Database 23, Version 8.0.

Madras, G., Kolluru, C., Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel* 83, 2029-2033, (2004).

Minami E, Saka S., Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85, 2479-2483, (2006).

Noureddini, H., Zhu, D., Kinetics of transesterification of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 74, 1457-1463, (1997).

Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., and Oliveira J.V., Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(16), 5304-5309, (2007).

Varma, M., Madras, G., Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 1-6, (2007).

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., and Esteban, A., Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5447-5454, (2005).

Vicente, G., Martinez, M., and Aracil, J., Kinetics of *Brassica carinata* Oil Methanolysis. *Energy & Fuels* 20, 1722-1726, (2006).

Wang, L., Yang, J., Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel* 86, 328–333, (2007).

Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology* 91, 283–287 (2004).

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 9

Conclusiones Finales

Conclusiones Finales:

La elaboración de biodiesel en alcoholes supercríticos, tanto metanol como etanol, puede ser realizada en forma eficiente si se elige convenientemente los parámetros operativos del proceso. En esta tesis se obtuvo contenidos máximos de éster en el entorno del 80%, operando un reactor continuo de 42 mL a una temperatura de 350°C, una presión de 20 MPa y una relación molar alcohol/aceite de 40:1, para flujos y contenidos de agua variables según el aceite utilizado.

El análisis de los productos de reacción demostró que la exposición del material lipídico a condiciones extremas de temperatura y presión produjo la aparición de isómeros *trans* de todos los ácidos grasos insaturados y la reducción relativa del porcentaje de los más insaturados.

A las temperaturas más altas (325-350°C) y al menor flujo de trabajo (0.8 mL/min), condición más comprometida en lo relativo al tiempo de exposición del material a las condiciones del proceso, se observó importantes porcentajes de descomposición del material graso. En estas condiciones, el aceite de soja presentó un valor máximo de descomposición del 26% y, dado que los productos se obtuvieron libres de glicéridos (mono-, di- o triglicéridos), se dedujo que la conversión del aceite fue completa, por lo que los productos de descomposición remanentes fueron la principal causa que limitó el contenido de éster determinado en el producto final.

Si bien la composición de los productos de descomposición no se pudo determinar, datos de la bibliografía sugieren varios tipos de compuestos que pudieron generarse durante el proceso: acroleína, acetaldehído, polímeros, poligliceroles, éteres de glicerol, etc, productos de descomposición que permanecen en la fracción lipídica analizada.

En general, la adición de agua al alcohol destinado al proceso afectó favorablemente al rendimiento de la transesterificación en alcoholes supercríticos, lo que constituyó una diferencia muy significativa en relación al proceso conducido mediante la catálisis química convencional, el cual requiere el empleo de reactivos anhidros. Este efecto favorable se atribuyó a la combinación de dos fenómenos vinculados con la presencia de agua en el medio de reacción: el aumento de la velocidad de reacción y la disminución de la degradación de los ácidos grasos.

El proceso de conversión de los diferentes aceites refinados de soja (SBO), girasol (SFO) y girasol de alto oleico (HO-SFO) fue relativamente eficiente y los resultados obtenidos en las condiciones más drásticas de reacción indicaron una alta dependencia entre la composición en ácidos grasos del aceite y el contenido de éster del producto. Se pudo observar que el contenido de éster disminuyó al incrementarse la oxidabilidad del aceite, es decir en el siguiente orden: HO-SFO > SFO > SBO. Esto confirma que en este tipo de proceso la ocurrencia de fenómenos de descomposición es más importante a mayor grado de insaturación del aceite destinado al proceso.

En relación a la conversión a biodiesel del aceite de ricino en etanol supercrítico, se observó algunas características del proceso que lo diferencian en gran medida del conducido con aceites "convencionales": los rendimientos máximos se obtuvieron a temperaturas más moderadas, la adición de agua al medio de reacción presentó un efecto muy favorable sobre el contenido de éster y a las temperaturas máximas de trabajo la degradación del material lipídico fue extremadamente alta.

El método supercrítico sin catalizador se puede considerar una alternativa válida a la catálisis química convencional para la síntesis de biodiesel, debiendo considerar las características de la materia prima a utilizar para la selección de los parámetros operativos óptimos.

Dado que la mayoría de las normativas sobre biodiesel exigen que esté constituido por no menos de un 96.5% de ésteres alquílicos, los trabajos en esta área continuarán enfocados a maximizar el contenido de éster, lo que únicamente se podrá lograr a costa de disminuir el grado de descomposición. Asimismo se considera relevante estudiar un mecanismo cinético más elaborado que represente en forma más adecuada la complejidad del sistema involucrado en el proceso de interés.

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 10

Difusión de Resultados

- 10.1.- Trabajos publicados en revistas.
- 10.2.- Trabajos presentados en Congresos.
- 10.3.- Planeamiento y sugerencias para la continuación del trabajo.

10.1.- Trabajos publicados en revistas:

- **“Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures”**; I. Vieitez, C. da Silva, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; *Energy & fuel* 22 (4), 2805-2809, 2008.
- **“Effect of Temperature on the Continuous Synthesis of Soybean Esters under Supercritical Etanol”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; *Energy & fuel* 23 (1), 558-563, 2009.
- **“Métodos alternativos para la fabricación de Biodiesel (II): Tecnología supercrítica”**; I. Vieitez, G. Borges, F. Corazza, J. V. de Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; *Ingeniería química (Uruguay)* 35, 39-43, 2009.
- **“Continuous Methanolysis and Ethanolysis of Soybean Oil”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; *Renewable energy* 35, 1976-1981, 2010.

Trabajos enviados a publicar y aún en etapa de revisión:

- **“Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol”**. I. Vieitez, M.J. Pardo, C. da Silva, C. Bertoldi, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, e I. Jachmanián; Enviado al *Journal of supercritical fluids* en mayo de 2010.
- **“Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol”**. I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, F.C. Corazza, J.V. Oliveira, M.A. Grompone, e I. Jachmanián; Enviado al *Journal of supercritical fluids* en mayo de 2010.

10.2.- Trabajos presentados en Congresos:

- **“Efecto de la concentración de agua en la síntesis de biodiesel en etanol supercrítico”**; I. Vieitez, C. da Silva, G. Borges, F. Corazza, M. Corazza, K. Fiametti, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado como Póster en el XII Congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites, 12 al 14 de Noviembre de 2007, Florianópolis, Brasil.
- **“Métodos alternativos para la fabricación de Biodiesel (II): Tecnología supercrítica”**; I. Vieitez, G. Borges, F. Corazza, J. V. de Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado en forma oral por Ignacio Vieitez en el IV Encuentro Regional de Ingeniería Química, 5 al 7 de junio de 2008, Montevideo, Uruguay.
- **“Síntesis de biodiesel en etanol supercrítico: efecto de la temperatura y contenido de agua”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado en forma oral por Ignacio Vieitez en el I Encuentro Interdisciplinario de Tecnología y Procesos Químicos, 19 al 22 de octubre de 2008, Córdoba, Argentina.
- **“Producción Continua de Biodiesel en metanol y etanol supercrítico”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado como Póster en el Tercer Congreso Nacional y Segundo Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (HYFUSEN 2009), 8 al 12 de junio de 2009, San Juan, Argentina.
- **“Efecto de la naturaleza del aceite sobre la eficiencia de la síntesis de biodiesel en etanol supercrítico”**; I. Vieitez, M. Pardo, C. da Silva, C. Bertoldi, I. Alckmin, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado en forma oral por Ignacio Vieitez en el XIII Congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites, 1 al 6 de Noviembre de 2009, Rosario, Argentina.
- **“Continuous Transesterification of Soybean Oil Under Supercritical Alcohols”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, G. Borges, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado como póster en el 2nd International Congress on Biodiesel: The Science and the Technologies, 15 al 18

de noviembre de 2009, Munich, Alemania, Organiza: The American Oil Chemists Society -AOCS.

- **“Elaboración continua de biodiesel en condiciones supercríticas: metanolisis vs etanolisis”**; I. Vieitez, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado en forma oral por Ignacio Vieitez en el Primer Encuentro Nacional de Ciencias Químicas (ENAQUI) Facultad de Ciencias (UDELAR), 3 y 4 de diciembre de 2009, Montevideo, Uruguay.
- **“Stability of ethyl esters from soybean oil when exposed to high temperatures in supercritical ethanol”**; I. Vieitez, C. da Silva, I. Alckmin, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado como póster en la II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA, 5 al 9 de abril de 2010, Natal, Brasil.
- **“Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol”**; I. Vieitez, M. Pardo, C. da Silva, C. Bertoldi, I. Alckmin, F. Corazza, J. Vladimir Oliveira, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Presentado como póster en la II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids - PROSCIBA, 5 al 9 de abril de 2010, Natal, Brasil.
- **“Efecto del uso de antioxidantes en la elaboración de biodiesel en condiciones supercríticas”**; I. Vieitez, B. Irigaray, M. A. Grompone e I. Jachmanián; Trabajo enviado para su evaluación al II Encuentro Interdisciplinario de Tecnología y Procesos Químicos, que tendrá lugar del 24 al 27 de octubre de 2010, Córdoba, Argentina.

10.3.- Planeamiento y sugerencias para la continuación del trabajo:

Actualmente se encuentra en ejecución el proyecto **“Estudio de la síntesis de biodiesel en etanol supercrítico”**, para el cual se obtuvo financiamiento de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII, Fondo Profesor Clemente Estable en la modalidad III proyectos de jóvenes investigadores 2007). El mismo se comenzó a ejecutar el 1º de febrero de 2009, siendo su responsable científico Ignacio Vieitez.

En el marco de la ejecución del mismo se ha construido un reactor en continuo para la elaboración de biodiesel en condiciones supercríticas en el Laboratorio de Grasas y Aceites (Facultad de Química, Uruguay), el cual se encuentra en la etapa de puesta a punto de su funcionamiento.

Como continuación de esta tesis de doctorado, en dicho reactor se trabajará en los siguientes aspectos:

- Se evaluará la eficiencia del proceso aplicado a diferentes materias primas de interés para nuestro país (aceites vegetales, grasa vacuna y aceite de descarte de frituras), empleándose etanol absoluto y mezclas etanol/agua (en diferentes proporciones) en condiciones supercríticas. Se optimizará el proceso a los efectos de maximizar su eficiencia y la calidad del producto obtenido, considerando los parámetros de calidad requeridos en la Norma UNIT 1100. El sebo vacuno puede ser de interés dada su composición en ácidos grasos, al igual que la utilización de aceites de fritura de descarte dada su bajo costo y contenido en ácidos grasos libres y agua lo cual dificulta su procesamiento mediante otras alternativas como la catálisis química.
- Se estudiará el efecto de las diferentes variables de trabajo (temperatura, presión, porcentaje de agua en el medio de reacción, flujos) sobre el rendimiento. En particular se estudiará la estabilidad oxidativa del producto y la efecto del agregado de diferentes antioxidantes añadidos (BHT, BHA, TBHQ, etc) con el objetivo de estudiar si disminuyen los efectos de la descomposición de los ácidos grasos insaturados en las condiciones más elevadas de temperatura y presión de operación.

Recientemente se aprobó el proyecto de Cooperación Bilateral con La Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI - Campus de Erechim (Brasil), Departamento de Engenharia de Alimentos, Laboratorio de Termodinâmica Aplicada titulado: “**Desenvolvimento de Tecnologia de Produção de Biodiesel Não Catalítico em Modo Contínuo**”. Este proyecto está financiado por CNPq (Brasil) y DICYT (Uruguay). Los responsables científicos son: Iván Jachmanián y José Vladimir de Oliveira. Este Proyecto permitirá formalizar la cooperación entre los grupos participantes, a los efectos de continuar trabajando en conjunto para el desarrollo de la tecnología de producción de ésteres de ácidos grasos por transesterificación no catalítica de aceites vegetales utilizando alcoholes en condiciones supercríticas en modo continuo. Sus objetivos específicos son: a) adecuación del equipamiento

experimental para la conducción de reacciones de alcoholisis de aceites vegetales en modo continuo, mediante el uso de reactores tubulares y de micro-tubo, con y sin adición de co-solventes al medio de reacción; b) estudio de las diferentes variables de interés (temperatura, presión, velocidad de flujo, exceso de alcohol) sobre la eficiencia de la alcoholisis (en metanol y etanol) a partir de diferentes materias primas (aceite de soja, aceite de *Jatropha curcas*, ricino, sebo vacuno, etc), sin la adición de co-solvente y determinación de los parámetros cinéticos del proceso; C) puesta a punto de las técnicas analíticas de interés para la caracterización de los productos de reacción (fundamentalmente para la determinación de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos y glicerol); d) estudio de los procesos de degradación de los ácidos grasos en el medio de reacción, e identificación de los productos de descomposición generados; e) estudio de la viabilidad del empleo de co-solventes (dióxido de carbono, propano, n-butano) en la transesterificación continua de los diferentes aceites vegetales de interés (en medio metanólico y etanólico) y del efecto de los parámetros operativos sobre la eficiencia del proceso conducido en presencia de dichos co-solventes; f) estudio de la introducción de dos etapas en el proceso de continuo de producción de biodiesel en alcoholes supercríticos, adicionando una etapa intermedia de separación del glicerol producido; g) modelado cinético de los procesos de interés; h) ensayo del proceso optimizado con aceites de descarte (proveniente de frituras) a los efectos de evaluar su posible utilización como materia prima de bajo costo.

“Transesterificación en alcoholes supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

CAPÍTULO 11

Anexos

11.1.- Anexos del Capítulo 1.

11.1.1.- Normativa vigente.

11.2.- Anexos del Capítulo 2.

11.2.1.- Técnicas analíticas.

11.3.- Anexos del Capítulo 3.

11.3.1.- Determinación del contenido de éster.

11.4.- Anexos del Capítulo 4.

Anexo 11.4.1.- Datos teóricos y experimentales en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.

Anexo 11.4.2.- Contenido de éster, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG Y TAG en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.

11.5.- Anexos del Capítulo 5.

Anexo 11.5.1.- Datos teóricos y experimentales en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico.

Anexo 11.5.2.- Contenidos de Ester, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG y TAG en las experiencias realizadas con etanol supercrítico.

11.6.- Anexos del Capítulo 6.

Anexo 11.6.1.- Experiencias realizadas con Etanol en condiciones supercríticas con diferentes aceites.

Anexo 11.6.2.- Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.

11.7.- Anexos del Capítulo 7.

Anexo 11.7.1.- Condiciones teóricas y experimentales de trabajo.

Anexo 11.7.2.- Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición.

Anexo 11.7.3.- Cromatogramas obtenidos para la determinación de polímeros por HPLC y en el análisis por GC-MS.

11.8.- Anexos del Capítulo 8.

Anexo 11.8.1.- Efecto del tiempo de residencia sobre la composición del producto.

11.1. Anexos del Capítulo 1

11.1.1.- Normativa vigente en Uruguay:

El método elegido deberá producir un combustible de la calidad adecuada, para la que ya existen referencias en los estándares que se han aprobado en varios países, en los Estados Unidos (ASTM D-6751), en Europa (EN14214, 2003) y en Uruguay, Norma UNIT 1100:2009. En general, estos estándares coinciden en limitar el contenido de productos tales como ácidos grasos libres, glicerol libre y glicerol total (glicerol más mono, di y triacilglicerol), contenido de agua (humedad) y alcohol residual (mediante el límite del “flash point”), además de otros parámetros de interés para un combustible.

Requisitos generales aplicables y métodos de ensayo relacionados: Norma UNIT 1100:2009.

Tabla B100 – Especificaciones y métodos de ensayo

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo (véase 4.3)
		mínimo	máximo	
Contenido de ésteres (Nota B)	g/100 g	96,5	---	UNIT 1132
Viscosidad a 40 °C	mm ² /s	3,0	6,0	UNIT-ISO 3104
Punto de inflamación	°C	100	---	UNIT 1169
Residuo de carbón (Nota G)	g/100 g	---	0,05	UNIT-ISO 10370 UNIT-ISO 6615
Número de cetano	---	45	---	UNIT-ISO 5165 (Nota E)
Contenido de cenizas sulfatadas	g/100 g	---	0,02	UNIT-ISO 3987
Contenido de agua y sedimentos	% (v/v)	---	0,05	UNIT 1139
Contenido de agua (Karl Fischer)	mg/kg	---	500	UNIT-ISO 12937
Corrosión de la tira de cobre (3 h, 50 °C)	Clasificación	---	Clase 1	UNIT-ISO 2160

		Límites		
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	Horas	6,0	---	UNIT 1135
Índice de acidez	mg KOH/g	---	0,50	UNIT 1136
Éster de ácido linolénico	g/100 g	---	12,0	UNIT 1132
Ésteres poli-insaturados (≥ 4 dobles enlaces)	g/100 g	---	1,0	
Contenido de alcohol (Nota A)	g/100 g	---	0,20	UNIT 1165
Contenido de monoglicéridos	g/100 g	---	0,80	UNIT 1133
Contenido de diglicéridos	g/100 g	---	0,20	
Contenido de triglicéridos	g/100 g	---	0,20	
Glicerol libre	g/100 g	---	0,02	UNIT 1133 (Nota D)
Glicerol total	g/100 g	---	0,25	UNIT 1133
Punto de enturbiamiento	°C	---	Informar (Nota F)	UNIT-ISO 3015
Punto de taponamiento de filtro en frío (CFPP)	°C	---	Informar (Nota F)	UNIT 1149

Requisitos especiales aplicables y métodos de ensayo relacionados

Los requisitos establecidos en la Tabla aplican solamente cuando sean solicitados expresamente.

Tabla B100 – Especificaciones adicionales y métodos de ensayo: Norma UNIT 1100:2009

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo (véase 4.3)
		mínimo	máximo	
Contenido de sodio + potasio	mg/kg	----	5	UNIT 1154
Contenido de calcio + magnesio	mg/kg	----	5	UNIT 1154
Contenido de fósforo	mg/kg	----	10	UNIT 1156
Densidad a 20°C	Kg/m ³	850	900	UNIT 1140 UNIT 1141
Contenido de azufre	mg/kg	----	10	UNIT-ISO 20846

11.2. Anexos del Capítulo 2

11.2.1.- Técnicas Analíticas:

Determinación de la acidez libre (Norma IUPAC 2.201):

La acidez es el porcentaje de ácidos grasos libres que contiene un aceite o grasa expresado en determinado ácido graso, según la naturaleza de la grasa. Su determinación se realiza mediante volumetría ácido-base.

Procedimiento analítico:

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se adiciona 150 mL de una mezcla, a volúmenes iguales, de alcohol etílico 95° y éter etílico, y 0.5 mL de una disolución alcohólica de fenolftaleína al 1%. La mezcla se neutraliza con una solución de hidróxido de potasio 0,1N hasta viraje incipiente del indicador.

En otro matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesa la muestra con exactitud del mg. El peso de la muestra a tomar se selecciona según el valor ácido esperado que está tabulado en la misma norma. En la valoración, el consumo de solución alcalina no deberá exceder un volumen de 20 mL. El disolvente neutralizado se vierte en el matraz y se agita hasta conseguir la disolución completa de la grasa. Seguidamente se valora con una solución de hidróxido de potasio de concentración exactamente conocida 0,5 ó 0,1N, según sea la acidez esperada de la muestra. La adición de hidróxido de potasio se realiza agitando constantemente. Cuando la adición de una sola gota produzca un viraje débil pero definido, que persista durante unos 10 segundos, se dará por finalizada la valoración.

La acidez, normalmente, se expresa en porcentaje de ácido oleico:

$$\% \text{ Ácido oleico} = \frac{\text{PM} \cdot \text{V} \cdot \text{N}}{10 \cdot \text{P}}$$

donde:

PM = peso molecular del ácido con relación al cual se expresa la acidez (282 para el ácido oleico)

V = volumen consumido, expresado en mL de solución de hidróxido de potasio

N = normalidad de la solución de hidróxido de potasio utilizada

P = peso de la materia grasa (en gramos)

Determinación del índice de peróxidos (Norma IUPAC 2.501):

Se denomina índice de peróxidos a los miliequivalentes (*meq*) de oxígeno activo contenidos en un kilogramo de materia grasa, obtenidos a partir del yodo liberado en la oxidación de yoduro potásico, operando en las condiciones que se indican en la norma. Su determinación se realiza mediante volumetría de oxidación-reducción utilizando tiosulfato de sodio de concentración exactamente conocida como agente de valoración del yodo.

Procedimiento analítico:

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de tapón se pesa la muestra de aceite que se desea ensayar. El peso de la muestra se selecciona según el índice de peróxidos esperado que viene tabulado en la misma norma. Se agregan 10 mL de cloroformo, en el cual se disuelve rápidamente la grasa pesada por agitación, y por último se añade 15 mL de ácido acético glacial y 1 mL de solución acuosa saturada de yoduro de potasio preparada previa a la valoración.

Se tapa el matraz rápidamente y se mantiene la agitación durante un minuto, conservándolo luego en la oscuridad durante cinco minutos a una temperatura entre 15 a 25° C. Al cabo de este tiempo se adicionan 75 mL de agua destilada, se agita vigorosamente y se valora el yodo liberado con una solución de tiosulfato de sodio 0,002N, para aceites con índice de peróxido esperado menores a 12, ó 0,01N para aceites con índices más elevados.

El índice de peróxidos se calcula según la siguiente expresión:

$$IP = \frac{V \cdot N \cdot 1000}{m}$$

donde:

V = volumen consumido, expresado en mL de solución de tiosulfato de sodio

N = normalidad de la solución de tiosulfato

m = gramos de grasa tomados para la determinación

Medida del índice de estabilidad oxidativa de aceites y grasas (Norma AOCS Official Method Cd-12b-92):

Todas las grasas y los aceites presentan resistencia a la oxidación, que depende del grado de instauración, presencia de antioxidantes y prooxidantes, etc. Se denomina estabilidad de una grasa o aceite al tiempo, expresado en horas, que se requiere para completar el período de inducción característico del proceso autoxidativo en

determinadas condiciones aceleradas de oxidación, normalmente a 110 °C. La determinación se realiza de forma automatizada siguiendo la metodología estandarizada por la AOCS.

Se utilizó un equipo OSI-8 de la firma Omnion. La medida se basa en la detección conductimétrica de los productos volátiles de descomposición de las grasas, principalmente ácidos orgánicos de bajo peso molecular (en su mayoría, ácido fórmico).

El aparato consta de dos unidades interconectadas: una contiene el bloque calefactor, que permite establecer temperaturas de oxidación comprendidas entre 50 y 220 °C, (donde se ubica los tubos que contienen el aceite a oxidar) y las celdas de conductividad; la segunda unidad controla los parámetros y procesa las señales.

Se burbujea una corriente de aire seco en la muestra de aceite que arrastra los compuestos volátiles formados en las condiciones del ensayo, hacia un tubo que contiene agua desionizada y una celda de conductividad.

Procedimiento analítico:

Se pesa (5.0 ± 0.2) g de muestra en el tubo de vidrio normalizado, que debe estar perfectamente limpio y seco. El recipiente donde se introduce el electrodo de conductividad es un tubo de plástico conteniendo 50 mL de agua desionizada, donde se disuelven los volátiles que se desprenden del tubo de vidrio de reacción. Cuando la temperatura del calefactor se estabiliza, se coloca los tubos conteniendo el aceite y comienza la medida de la conductividad del agua, la que se registra de forma continua frente al tiempo. El punto de inflexión de la curva de conductividad registrada define el final del período de inducción del proceso de oxidación de la muestra, el que se expresa en horas.

Determinación del contenido de polímeros de los triglicéridos por cromatografía líquida de exclusión molecular de alta resolución (Método AOCS Cd 22-91):

Procedimiento analítico:

Se pesa 200 mg de aceite en un tubo cónico y se añade 15 mL de tetrahidrofurano (THF), se agita hasta que el aceite esté completamente disuelto. Luego se agrega 50 mg de sulfato de sodio anhidro, se agita y se centrifuga (ya que la muestra debe estar libre de agua).

Se toma 50-100 µL de la muestra con una microjeringa y se efectúa la inyección del loop con 20 µL. Se eluye la muestra con la fase móvil a una velocidad de 0.5-1.0 mL/min.

La cuantificación de los polímeros de los triglicéridos se lleva a cabo a partir de su porcentaje calculado sobre el área total obtenida, según la siguiente expresión:

$$\% \text{ PT} = \frac{A_{\text{PT}}}{\sum A} 100$$

donde:

A_{PT} , = suma de las áreas correspondientes a los picos obtenidos en el cromatograma para los polímeros de triglicéridos

$\sum A$, = suma de las áreas de todos los picos

Reactivos:

Tetrahidrofurano (solvente A)

Tolueno (solvente B)

Sulfato de sodio anhidro.

Para el análisis cromatográfico se utilizó un HPLC Shimadzu 20A, con detector ELSD con una columna PLgel (30 cm × 0,75 cm d.i.) de 100 Å de tamaño de poro, rellena de copolímero de estireno y divinilbenceno, con un tamaño de partícula de 5 μm (Agilent Technologies).

Fase móvil: THF y flujo: 0.5-1.0 mL/min.

11.3. Anexos del Capítulo 3

11.3.1.- Determinación del contenido de éster:

Se adjunta las tablas con los valores correspondientes a cada determinación, según el exceso de alcohol empleado y el porcentaje de catalizador.

Tabla A11.3.1: Contenido de éster en las experiencias realizadas con etanol absoluto e hidróxido de potasio.

Contenido de éster con etanol absoluto			
% KOH	100% exceso	200% exceso	300% exceso
0.5	81.9	89.9	89.0
1.0	90.2	91.8	91.2
1.5	92.8	95.6	91.9
2.0	97.2	95.9	94.8
2.5	97.2	96.5	98.1

Tabla A11.3.2: Contenido de éster en las experiencias realizadas con etanol absoluto e hidróxido de sodio.

Contenido de éster con etanol absoluto			
% NaOH	100% exceso	200% exceso	300% exceso
0.5	76.2	79.8	85.6
1.0	95.8	92.3	88.8
1.5	99.8	95.2	97.1

Tabla A11.3.3: Contenido de éster en las experiencias realizadas con metanol e hidróxido de potasio.

Contenido de éster con metanol	
% KOH	100% exceso
0.5	89.0
1.0	98.5

Tabla A11.3.4: Contenido de éster en las experiencias realizadas con etanol rectificado e hidróxido de potasio.

Contenido de éster con etanol rectificado	
% KOH	100% exceso
0.5	26.7
1.0	34.8

11.4. Anexos del Capítulo 4

Anexo 11.4.1.- Datos teóricos y experimentales de las experiencias efectuadas en metanol supercrítico:

Las experiencias realizadas con metanol en condiciones supercríticas fueron las siguientes:

Tabla A11.4.1: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% metanol (teórico)	% agua (teórico)
1	250	200	100.0	0.0
2	250	200	90.0	10.0
3	300	200	100.0	0.0
4	300	200	90.0	10.0
5	350	200	100.0	0.0
6	350	200	90.0	10.0

Tabla A11.4.2: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	metanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% metanol	% agua	Relación metanol/aceite
1	260.795	0.000	178.705	100.00	0.00	39.85
2	260.467	29.564	177.885	89.81	10.19	39.98
3	200.013	0.000	137.053	100.00	0.00	39.85
4	201.533	23.372	137.307	89.61	10.39	40.08
5	200.991	0.000	137.239	100.00	0.00	39.99
6	203.322	25.362	137.456	88.91	11.09	40.39

En la tabla se indica las condiciones teóricas de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas con aceite de soja degomado y metanol.

Tabla A11.4.3: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% metanol (teórico)	% agua (teórico)
1	250	200	100.0	0.0
2	250	200	90.0	10.0
3	300	200	100.0	0.0
4	300	200	90.0	10.0
5	350	200	100.0	0.0
6	350	200	90.0	10.0

En la siguiente tabla se indica las condiciones experimentales de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas.

Tabla A11.4.4: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	metanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% etanol	% agua	Relación metanol/aceite
1	217.600	0.000	148.410	100.00	0.00	40.04
2	208.080	20.810	148.410	90.91	9.09	38.29
3	217.600	0.000	148.410	100.00	0.00	40.04
4	208.080	20.810	148.410	90.91	9.09	38.29
5	217.600	0.000	148.410	100.00	0.00	40.04
6	208.080	20.810	148.410	90.91	9.09	38.29

Anexo 11.4.2.- Contenido de éster, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG y TAG en las experiencias efectuadas en metanol supercrítico:

Se adjuntas las tablas con los valores correspondientes a cada determinación.

Tabla A11.4.5: Contenido de éster para experiencias realizadas con metanol.

	Contenido de éster a 250°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	32.23	40.80
1.0	25.35	34.85
1.5	14.16	16.58
2.0	8.48	9.79
2.5	5.83	4.80
	Contenido de éster a 300°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	59.6	79.17
1.0	52.6	74.68
1.5	37.0	63.52
2.0	29.3	50.97
2.5	22.2	41.30
	Contenido de éster a 350°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	55.05	65.57
1.0	61.58	73.57
1.5	60.77	75.24
2.0	51.76	70.59
2.5	47.57	69.50

Tabla A11.4.6: Porcentaje de descomposición para experiencias realizadas con metanol.

	Porcentaje de descomposición a 250°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	2.23	0.87
1.0	0.70	0.73
1.5	0.97	0.14
2.0	1.03	0.62
2.5	0.22	0.43

	Porcentaje de descomposición a 300°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	5.38	4.94
1.0	4.40	2.83
1.5	5.10	1.90
2.0	1.16	0.72
2.5	1.71	0.20
	Porcentaje de descomposición a 350°C	
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	35.82	27.25
1.0	29.08	18.25
1.5	19.79	11.69
2.0	13.11	10.79
2.5	4.66	4.86

Tabla A11.4.7: Contenido de MAG, DAG y TAG para experiencias realizadas con metanol.

	Contenido de MAG. DAG y TAG a 300°C y 0% H₂O		
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	% TAG
0.8	12.13	12.34	4.51
1.0	11.94	14.21	6.43
1.5	7.49	21.68	20.05
2.0	7.68	20.84	25.24
2.5	5.89	21.79	43.87
	Contenido de MAG. DAG y TAG a 300°C y 10% H₂O		
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	% TAG
0.8	8.13	0.42	0.03
1.0	10.50	0.74	0.04
1.5	15.89	2.49	0.18
2.0	18.96	6.80	1.02
2.5	18.78	11.90	3.48

	Contenido de MAG. DAG y TAG a 350°C y 0% H₂O		
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	% TAG
0.8	3.99	3.96	0.01
1.0	4.67	4.32	0.02
1.5	7.75	6.12	0.68
2.0	8.79	9.92	4.32
2.5	8.91	18.11	20.22
	Contenido de MAG. DAG y TAG a 350°C y 10% H₂O		
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	% TAG
0.8	1.44	2.26	0.02
1.0	2.89	2.00	0.02
1.5	3.14	1.84	0.02
2.0	7.18	1.34	0.04
2.5	10.14	1.88	0.05

Tabla A11.4.8: Contenido de éster para experiencias realizadas con aceite de soja desgomado y metanol.

Contenido de éster a 250°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	29.57	44.18
1.0	21.48	37.64
1.5	12.33	13.58
2.0	8.02	7.88
2.5	4.73	7.47
Contenido de éster a 300°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	54.59	69.55
1.0	45.79	66.55
1.5	32.92	55.50
2.0	22.92	41.82
2.5	17.81	33.49
Contenido de éster a 350°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	10% agua
0.8	42.05	52.16
1.0	48.31	55.54
1.5	48.54	60.80
2.0	45.78	58.98
2.5	38.62	58.92

11.5. Anexos del Capítulo 5

Anexo 11.5.1.- Condiciones teóricas y experimentales de trabajo en las experiencias efectuadas en etanol supercrítico:

Se realizó las siguientes experiencias con etanol en condiciones supercríticas, a 350 y 375°C:

Tabla A11.5.1: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% etanol (teórico)	% agua (teórico)
1	350	200	100.0	0.0
2	350	200	97.5	2.5
3	350	200	95.0	5.0
4	350	200	92.5	7.5
5	350	200	90.0	10.0
6	375	200	95.0	5.0

Se realizó las siguientes experiencias con etanol en condiciones supercríticas, a 250, 275, 300 y 325°C:

Tabla A11.5.2: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% etanol (teórico)	% agua (teórico)
1	250	200	100.0	0.0
2	250	200	95.0	5.0
3	250	200	90.0	10.0
4	275	200	100.0	0.0
5	275	200	95.0	5.0
6	275	200	90.0	10.0
7	300	200	100.0	0.0
8	300	200	95.0	5.0
9	300	200	90.0	10.0
10	325	200	100.0	0.0
11	325	200	95.0	5.0
12	325	200	90.0	10.0

En la tabla se indica las condiciones experimentales de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas con etanol a 350 y 375°C.

Tabla A11.5.3: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	etanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% etanol	% agua	Relación etanol/aceite
1	380.63	0.00	181.69	100.00	0.00	39.79
2	321.93	8.45	152.82	97.44	2.56	40.02
3	320.57	18.40	152.16	94.57	5.43	40.02
4	324.29	26.09	155.90	92.55	7.45	39.51
5	320.61	36.78	155.42	89.71	10.29	39.18
6	324.81	16.95	152.50	95.04	4.96	40.46

En la tabla se indica las condiciones experimentales de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas con etanol a 250, 275, 300 y 325°C.

Tabla A11.5.4: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	etanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% etanol	% agua	Relación etanol/aceite
1	320.564	0.000	152.107	100.00	0.000	40.03
2	318.931	18.365	152.015	94.56	18.365	39.85
3	323.795	37.174	152.138	89.70	37.174	40.43
4	300.663	0.000	144.181	100.00	0.000	39.61
5	300.971	16.783	144.589	94.72	16.783	39.54
6	307.280	34.099	143.105	90.01	34.099	40.79
7	302.167	0.000	142.915	100.00	0.000	40.16
8	300.597	15.671	143.686	95.05	15.671	39.74
9	300.662	34.318	143.266	89.76	34.318	39.86
10	301.353	0.000	143.097	100.00	0.000	40.00
11	301.324	16.679	143.665	94.76	16.679	39.84
12	300.151	34.119	142.985	89.79	34.119	39.88

Experiencias con etanol supercrítico a partir de aceite de soja degomado:

Tabla A11.5.5: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% etanol (teórico)	% agua (teórico)
1	350	200	100.0	0.0
2	350	200	99.0	1.0
3	350	200	95.0	5.0
4	350	200	90.0	10.0

En la tabla se indica las condiciones experimentales de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas con aceite degomado de soja y etanol.

Tabla A11.5.6: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	etanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% etanol	% agua	Relación etanol/aceite
1	312.800	0.000	148.070	100.00	0.00	40.13
2	307.780	3.108	148.070	99.00	1.00	39.48
3	216.087	11.373	111.052	95.00	5.00	36.96
4	264.384	29.376	148.070	90.00	10.00	33.92

Anexo 11.5.2.- Contenidos de éster, porcentaje de descomposición y contenido de MAG, DAG y TAG en las experiencias realizadas con etanol supercrítico:

Contenido de éster para experiencias realizadas con etanol

Tabla A11.5.7: Contenidos de éster.

Contenido de éster a 250°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	8.64	16.55	16.75
1.0	6.83	14.12	14.48
1.5	3.93	5.01	6.19
2.0	2.26	2.42	2.29
2.5	1.29	1.12	0.95
Contenido de éster a 275°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	20.92	50.20	50.92
1.0	14.65	39.97	39.89
1.5	8.16	20.39	21.36
2.0	5.00	12.60	10.31
2.5	3.32	5.33	5.00
Contenido de éster a 300°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	29.65	70.04	67.92
1.0	22.70	58.00	68.76
1.5	13.78	42.64	57.10
2.0	8.67	27.34	38.17
2.5	6.18	18.71	14.31
Contenido de éster a 325°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	51.83	70.76	65.38
1.0	45.91	70.62	69.04
1.5	28.18	66.20	60.48
2.0	20.21	56.80	58.19
2.5	15.25	44.08	43.99

Tabla A11.5.8: Contenidos de éster.

Contenido de éster a 350°C					
Flujo (mL/min)	0% agua	2.5% agua	5.0% agua	7.5% agua	10% agua
0.8	54.08	57.68	55.12	57.28	61.06
1.0	63.00	62.67	57.28	62.67	68.13
1.5	77.50	69.83	67.95	60.13	64.00
2.0	61.39	64.21	61.38	57.51	58.08
2.5	40.76	56.48	51.74	51.30	53.65

Tabla A11.5.9: Contenidos de éster.

	Contenido de éster a 375°C
Flujo (mL/min)	5.0% agua
0.8	34.63
1.0	20.81
1.5	51.47
2.0	53.05
2.5	52.24

A11.5.10: Porcentaje de descomposición.

	Porcentaje de descomposición a 250°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	0.18	1.50	1.50
1.0	0.86	0.97	0.97
1.5	0.69	0.97	0.97
2.0	1.05	0.76	0.76
2.5	0.10	0.04	0.04
	Porcentaje de descomposición a 275°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	3.14	1.94	0.43
1.0	2.50	3.42	2.15
1.5	1.40	0.23	0.12
2.0	2.03	0.57	1.09
2.5	0.12	0.10	0.10
	Porcentaje de descomposición a 300°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	5.79	2.68	3.74
1.0	3.62	1.90	4.22
1.5	2.90	2.27	1.83
2.0	0.27	0.44	0.24
2.5	0.58	2.02	1.80
	Porcentaje de descomposición a 325°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	16.37	11.93	11.29
1.0	8.81	8.33	7.82
1.5	5.42	6.16	7.24
2.0	3.81	4.58	5.97
2.5	3.49	0.93	1.00
	Porcentaje de descomposición a 350°C		
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	26.07	28.06	19.97
1.0	25.57	20.21	14.00
1.5	18.30	14.58	11.49
2.0	13.32	10.22	6.95
2.5	8.91	7.31	5.73

A11.5.11: Contenido de MAG, DAG y TAG.

Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 300°C y 0% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	11.02	19.06	21.89
1.0	5.72	17.54	30.65
1.5	3.53	12.84	35.62
2.0	2.07	10.49	50.64
2.5	1.75	8.77	54.84
Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 300°C y 5% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	13.10	1.93	0.41
1.0	15.32	6.89	1.33
1.5	17.72	10.83	2.90
2.0	13.23	22.78	14.07
2.5	10.77	24.66	21.74
Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 300°C y 10% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	11.79	1.46	0.40
1.0	14.22	1.69	0.54
1.5	13.40	6.11	0.87
2.0	15.57	11.46	3.33
2.5	12.02	23.06	19.55

Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 325°C y 0% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	4.87	5.30	1.97
1.0	9.97	8.95	2.92
1.5	6.25	15.57	16.99
2.0	4.66	14.08	24.17
2.5	3.40	12.69	33.12
Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 325°C y 5% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	5.81	0.67	0.10
1.0	8.34	0.57	0.15
1.5	11.77	2.15	0.19
2.0	15.27	4.54	0.32
2.5	16.25	10.11	2.08
Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 325°C y 10% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	5.16	0.29	0.09
1.0	5.30	0.52	0.12
1.5	10.81	0.92	0.20
2.0	15.94	2.01	0.24
2.5	18.76	5.21	0.30

Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 350°C y 0% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	0.46	10.06	1.11
1.0	0.43	2.26	0.03
1.5	0.70	1.30	3.17
2.0	0.71	19.78	7.28
2.5	0.90	25.88	9.63

Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 350°C y 5% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	0.08	0.07	0.01
1.0	0.34	0.94	1.00
1.5	0.16	0.34	0.22
2.0	1.19	2.55	2.79
2.5	1.07	4.32	8.38
Porcentaje de MAG. DAG y TAG a 350°C y 10% H₂O			
Flujo (mL/min)	% MAG	% DAG	%TAG
0.8	0.13	4.90	0.68
1.0	0.33	3.48	0.50
1.5	0.38	2.85	0.47
2.0	3.57	1.69	0.09
2.5	5.84	2.78	0.26

Contenido de éster para experiencias realizadas con aceite degomado de soja y etanol.

Tabla A11.5.12: Contenidos de éster.

Flujo (mL/min)	Contenido de éster a 350°C			
	0% agua	1.0% agua	5.0% agua	10.0% agua
0.8	46.64	47.93	37.58	35.99
1.0	47.30	52.70	46.12	45.40
1.5	39.41	45.70	51.07	54.36
2.0	33.29	42.75	54.00	54.82
2.5	27.72	36.76	46.01	46.11

11.6. Anexos del capítulo 6

Anexo 11.6.1.- Experiencias realizadas con etanol en condiciones supercríticas, con diferentes aceites:

Tabla A11.6.1: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% etanol (teórico)	% agua (teórico)
Girasol 1	300	200	100.0	0.0
Girasol 2	350	200	100.0	0.0
Girasol 3	300	200	95.0	5.0
Girasol 4	350	200	95.0	5.0
Girasol 5	300	200	90.0	10.0
Girasol 6	350	200	90.0	10.0
Alto Oleico 1	300	200	100.0	0.0
Alto Oleico 2	350	200	100.0	0.0
Alto Oleico 3	300	200	95.0	5.0
Alto Oleico 4	350	200	95.0	5.0
Alto Oleico 5	300	200	90.0	10.0
Alto Oleico 6	350	200	90.0	10.0
Ricino 1	300	200	100.0	0.0
Ricino 2	300	200	95.0	5.0
Ricino 3	300	200	90.0	10.0
Ricino 4	350	200	100.0	0.0
Ricino 5	350	200	95.0	5.0
Ricino 6	350	200	90.0	10.0
Ricino 8	325	200	100.0	0.0
Ricino 9	325	200	95.0	5.0
Ricino 10	325	200	90.0	10.0
Ricino 11	375	200	100.0	0.0
Ricino 12	375	200	95.0	5.0
Ricino 13	375	200	90.0	10.0
Ricino 7	350	100	95.0	5.0
Ricino 14	300	100	95.0	5.0
Ricino 15	325	100	95.0	5.0
Ricino 16	375	100	95.0	5.0

Tabla A11.6.2: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	etanol (g)	agua (g)	aceite (g)	% etanol	% agua	Relación etanol/aceite
Girasol 1	305.485	0.000	143.684	100.00	0.00	40.53
Girasol 2	305.485	0.000	143.684	100.00	0.00	40.53
Girasol 3	301.696	16.755	144.391	94.74	5.26	39.83
Girasol 4	301.696	16.755	144.391	94.74	5.26	39.83
Girasol 5	302.035	34.305	144.554	89.80	10.20	39.83
Girasol 6	302.035	34.305	144.554	89.80	10.20	39.83
Alto Oleico 1	304.785	0.000	143.917	100.00	0.00	40.60
Alto Oleico 2	100.903	0.000	48.295	100.00	0.00	40.06
Alto Oleico 3	311.838	16.529	144.206	94.97	5.03	41.46
Alto Oleico 4	311.838	16.529	144.206	94.97	5.03	41.46

Alto Oleico 5	337.928	37.830	162.012	89.93	10.07	39.99
Alto Oleico 6	337.928	37.830	162.012	89.93	10.07	39.99
Ricino 1	324.762	0.000	152.896	100.00	0.00	42.88
Ricino 2	324.762	0.000	152.896	100.00	0.00	42.88
Ricino 3	312.597	16.278	152.220	95.05	4.95	41.46
Ricino 4	312.597	16.278	152.220	95.05	4.95	41.46
Ricino 7	103.689	5.488	50.685	94.97	5.03	41.30

Estudio de las materias primas: aceites de soja, girasol, girasol de alto oleico y ricino.

Tabla A11.6.3: Acidez (%) e Índice de Acidez (mg KOH/g).

Muestra	masa(g)	gasto(mL)	V.A. (mg KOH/g)	V.A. Promedio	%Acidez	%Acidez Promedio
Aceite Girasol 1	20.0298	0.30	0.0951	0.102	0.0478	0.052
Aceite Girasol 2	20.2144	0.35	0.1099		0.0553	
Aceite Girasol Alto Oleico 1	20.5321	0.10	0.0309	0.030	0.0233	0.015
Aceite Girasol Alto Oleico 2	21.4846	0.10	0.0295		0.0297	
Aceite de Soja 1	10.0008	0.05	0.0304	0.046	0.0153	0.023
Aceite de soja 2	10.0100	0.10	0.0608		0.0306	
Aceite de Ricino 1	2.5037	0.70	1.7749	1.769	0.8922	0.889
Aceite de Ricino 2	2.5196	0.70	1.7637		0.8866	

Tabla A11.6.4: Índice de Peróxidos (PV).

Muestra	masa(g)	Go (mL)	G (mL)	G-Go	P.V.	Promedio
Aceite Girasol 1	2.0319	0.2	1.55	1.3500	7.1098	7.103
Aceite Girasol 2	2.0359	0.2	1.55	1.3500	7.0958	
Aceite Girasol Alto Oleico 1	2.0143	0.2	0.95	0.7500	3.9844	3.987
Aceite Girasol Alto Oleico 2	2.0119	0.2	0.95	0.7500	3.9891	
Aceite de Soja 1	2.0142	0.2	1.10	0.9000	4.7815	5.035
Aceite de soja 2	2.0234	0.2	1.20	1.0000	5.2886	
Aceite de Ricino 1	2.0012	0.2	1.80	1.6000	8.5557	8.656
Aceite de Ricino 2	2.0164	0.2	1.85	1.6500	8.7565	

Anexo 11.6.2.- Determinación del Contenido de éster y porcentaje de descomposición:

Tabla A11.6.5: Contenido de éster a partir de aceite de girasol convencional.

Contenido de éster 300°C			
Flujo (mL/min)	0% H ₂ O	5% H ₂ O	10% H ₂ O
0.8	55.44	66.05	60.08
1.0	58.39	61.11	55.52
1.5	49.22	49.08	45.53
2.0	29.45	34.86	31.55

Contenido de éster 350°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	77.57	67.54	63.07
1.0	78.59	68.66	70.32
1.5	70.55	61.69	62.43
2.0	61.80	58.77	58.30

Tabla A11.6.6: Contenido de éster a partir de aceite de girasol de alto oleico.

Contenido de éster 300°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	32.20	66.26	60.08
1.0	31.42	53.38	56.03
1.5	21.13	40.00	40.10
2.0	14.06	29.32	30.82
Contenido de éster 350°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	61.83	73.34	76.52
1.0	68.09	74.03	77.00
1.5	51.17	67.25	68.22
2.0	39.84	62.99	64.43

Tabla A11.6.7: Contenido de éster a partir de aceite de ricino.

Contenido de éster 300°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	35.14	61.74	64.87
1.0	27.34	71.79	72.50
1.5	17.11	74.17	63.38
2.0	14.09	60.27	50.86
Contenido de éster 325°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	40.88	57.01	55.25
1.0	41.04	58.51	56.21
1.5	42.18	60.53	59.29
2.0	45.59	66.90	67.62
Contenido de éster 350°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	23.48	24.94	25.15
1.0	24.94	35.77	41.51
1.5	30.95	44.38	47.42
2.0	32.09	48.96	53.97
Contenido de éster 375°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	12.52	8.25	
1.0	11.25	11.41	
1.5	12.22	13.16	12.97
2.0	13.15	14.60	
Contenido de éster 100 bar – 5%H₂O			
300°C	325°C	350°C	375°C
55.65	51.37	25.25	20.52

69.46	53.40	35.18	13.33
60.49	54.19	34.36	13.86
61.60	53.15	39.79	13.35

Tabla A11.6.8: Porcentaje de descomposición a partir de aceite de girasol conveccional.

Porcentaje de descomposición 300°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	4.1	4.3	2.2
1.0	2.7	4.0	2.7
1.5	2.8	3.9	1.8
2.0	2.2	3.8	2.0
Porcentaje de descomposición 350°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	15.2	14.0	13.0
1.0	13.8	13.3	11.6
1.5	9.4	9.8	8.4
2.0	7.2	7.0	5.9

Tabla A11.6.9: Porcentaje de descomposición a partir de aceite de girasol de alto oleico.

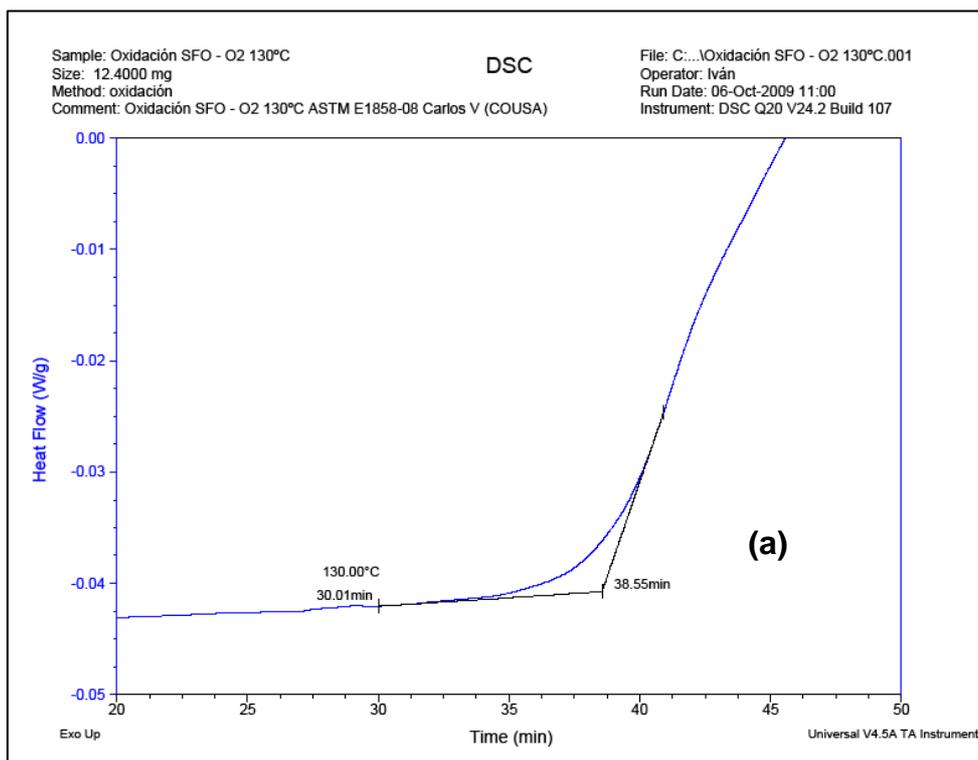
Porcentaje de descomposición 300°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	2.1	2.0	1.9
1.0	1.1	0.9	0.8
1.5	1.4	0.7	0.6
2.0	1.1	0.6	0.2
Porcentaje de descomposición 350°C			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	5.7	4.4	4.2
1.0	4.5	3.8	3.7
1.5	3.2	3.7	2.0
2.0	3.3	3.1	2.6

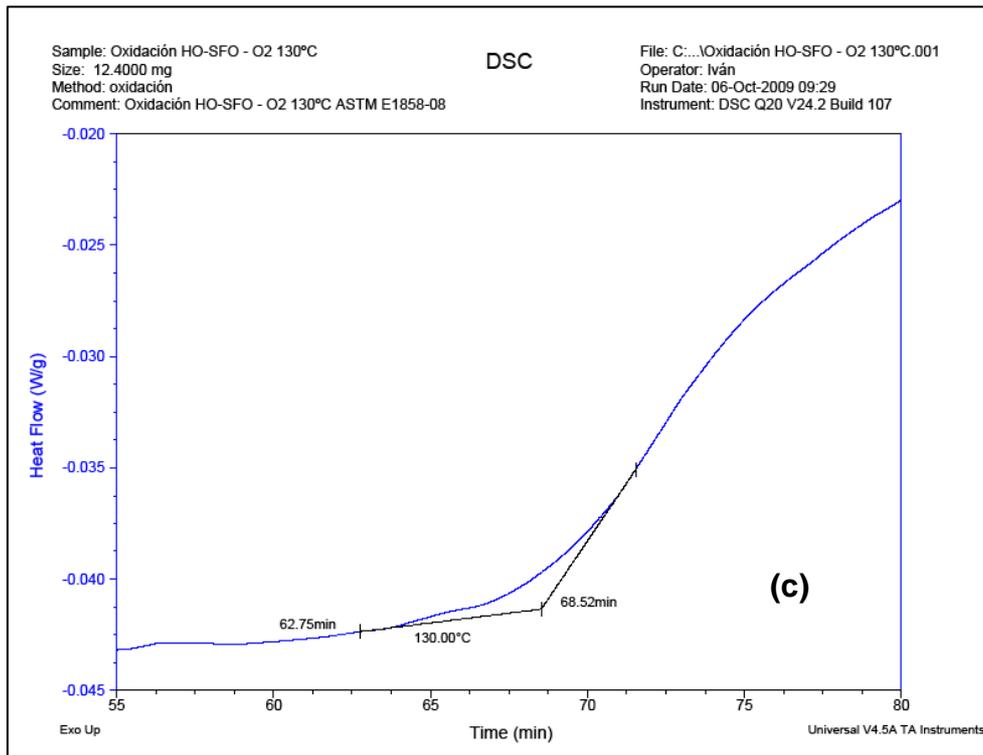
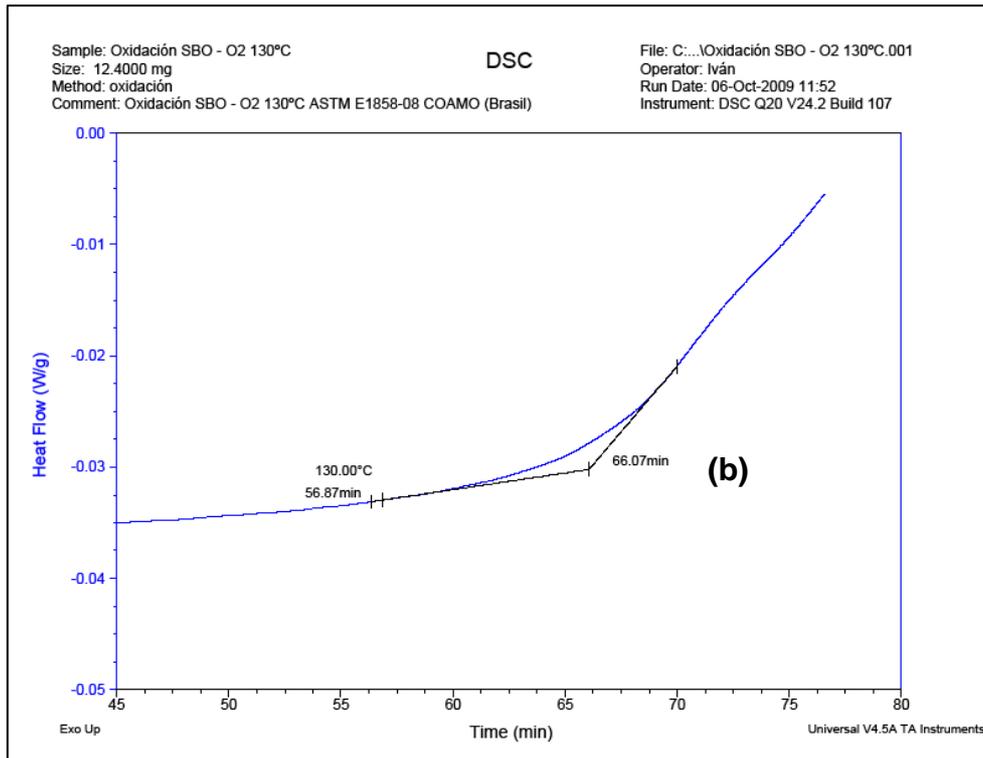
Tabla A11.6.10: Porcentaje de descomposición a partir de aceite de ricino.

Porcentaje de descomposición 300°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	22.98	21.99	17.42
1.0	22.12	16.43	14.25
1.5	20.08	11.10	9.87
2.0	18.09	13.33	8.00
Porcentaje de descomposición 325°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	41.52	37.59	37.58
1.0	33.29	35.27	30.37
1.5	35.12	34.66	26.64
2.0	31.10	31.23	23.67
Porcentaje de descomposición 350°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	75.12	73.80	64.64
1.0	73.52	64.18	56.86

1.5	65.41	55.16	50.27
2.0	51.00	49.57	43.62
Porcentaje de descomposición 375°C – 200 bar			
Flujo (mL/min)	0% H₂O	5% H₂O	10% H₂O
0.8	88.73	75.56	
1.0	88.16	70.10	
1.5	87.46	69.52	
2.0	86.14	63.50	
Porcentaje de descomposición 100 bar – 5%H₂O			
300°C	325°C	350°C	375°C
14.66	37.22	68.14	
10.51	34.78	49.89	
8.44	32.11	50.54	
10.69	30.66	41.01	

Anexo 11.6.3.- Determinación de la OIT (Oxidation Induction Time) a 130°C para los aceites utilizados:





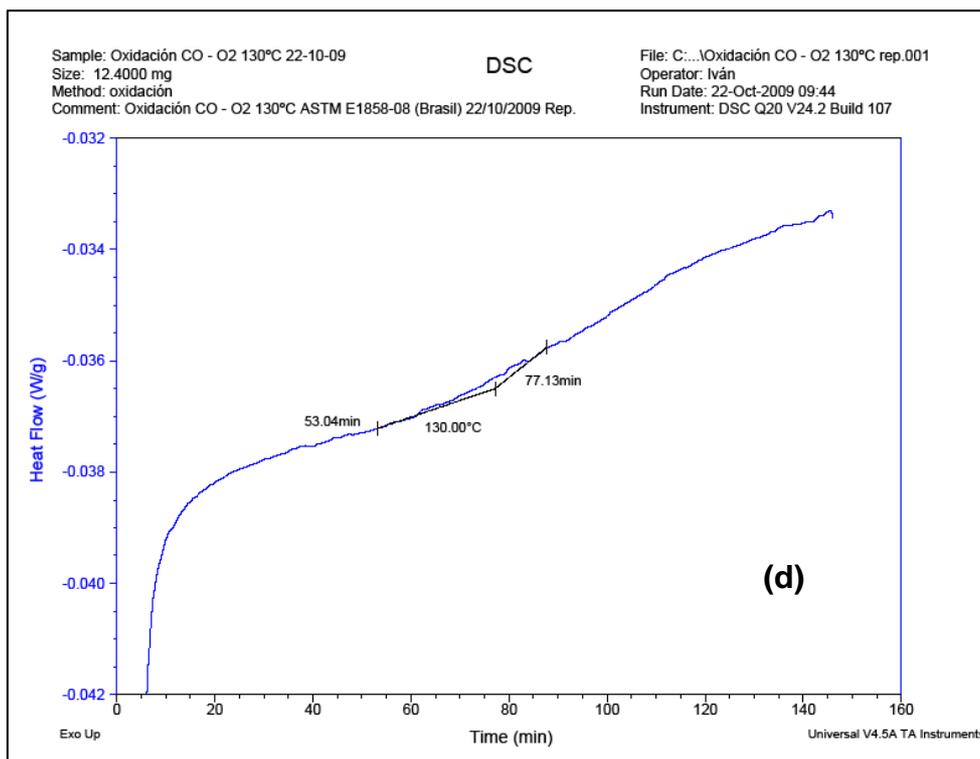


Figura A11.5.2: Curvas correspondientes al análisis de OIT (Oxidation Induction Time) a 130°C para (a) aceite de girasol, (b) aceite de soja, (c) aceite de girasol de alto oleico y (d) aceite de ricino.

11.7. Anexos del Capítulo 7

Anexo 11.7.1.- Condiciones teóricas y experimentales de trabajo:

Se realizó las siguientes experiencias en condiciones supercríticas, a 250, 300, 350 y 375°C:

Tabla A11.7.1: Condiciones teóricas de trabajo.

Experiencia	T (°C)	P (bar)	% etanol (teórico)	% agua (teórico)
1	375	200	100.0	0.0
2	375	200	95.0	5.0
3	375	200	90.0	10.0
4	350	200	100.0	0.0
5	350	200	95.0	5.0
6	350	200	90.0	10.0
7	300	200	100.0	0.0
8	300	200	95.0	5.0
9	300	200	90.0	10.0
10	250	200	100.0	0.0
11	250	200	95.0	5.0
12	250	200	90.0	10.0

En la tabla se indica las condiciones experimentales de trabajo para cada una de las experiencias efectuadas a 250, 300, 350 y 375°C.

Tabla A11.7.2: Condiciones experimentales de trabajo.

Experiencia	etanol (g)	agua (g)	ésteres (g)	% etanol	% agua	Relación etanol/ésteres
1	250.493	0.000	125.057	100.00	0.00	40.05
2	251.852	13.509	125.598	94.91	5.09	40.10
3	253.030	27.908	125.250	90.07	9.93	40.40
4	250.493	0.000	125.057	100.00	0.00	40.05
5	251.852	13.509	125.598	94.91	5.09	40.10
6	253.030	27.908	125.250	90.07	9.93	40.40
7	250.025	0.000	125.959	100.00	0.00	39.69
8	299.432	16.015	150.395	94.92	5.08	39.81
9	305.220	33.972	150.170	89.98	10.02	40.64
10	250.025	0.000	125.959	100.00	0.00	39.69
11	299.432	16.015	150.395	94.92	5.08	39.81
12	305.220	33.972	150.170	89.98	10.02	40.64

Anexo 11.7.2.- Determinación del contenido de éster y del porcentaje de descomposición:

En las tablas se indica los valores del Contenido de éster.

Tabla A11.7.3: Contenido de éster de los eluidos.

Contenido de éster a 250°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	95.83	92.09	92.47
1.0	95.91	92.91	92.23
1.5	94.65	92.45	93.18
2.0	95.02	93.98	92.99
Contenido de éster a 300°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	92.63	90.59	88.19
1.0	93.42	91.71	87.76
1.5	94.55	91.79	91.25
2.0	96.03	92.81	90.98
Contenido de éster a 350°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	80.31	76.35	78.24
1.0	80.74	79.16	78.56
1.5	88.89	83.73	82.01
2.0	89.16	84.99	84.67
Contenido de éster a 375°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	62.83	59.53	60.22
1.0	63.97	63.10	62.64
1.5	74.77	80.51	76.04
2.0	80.71	80.93	78.28

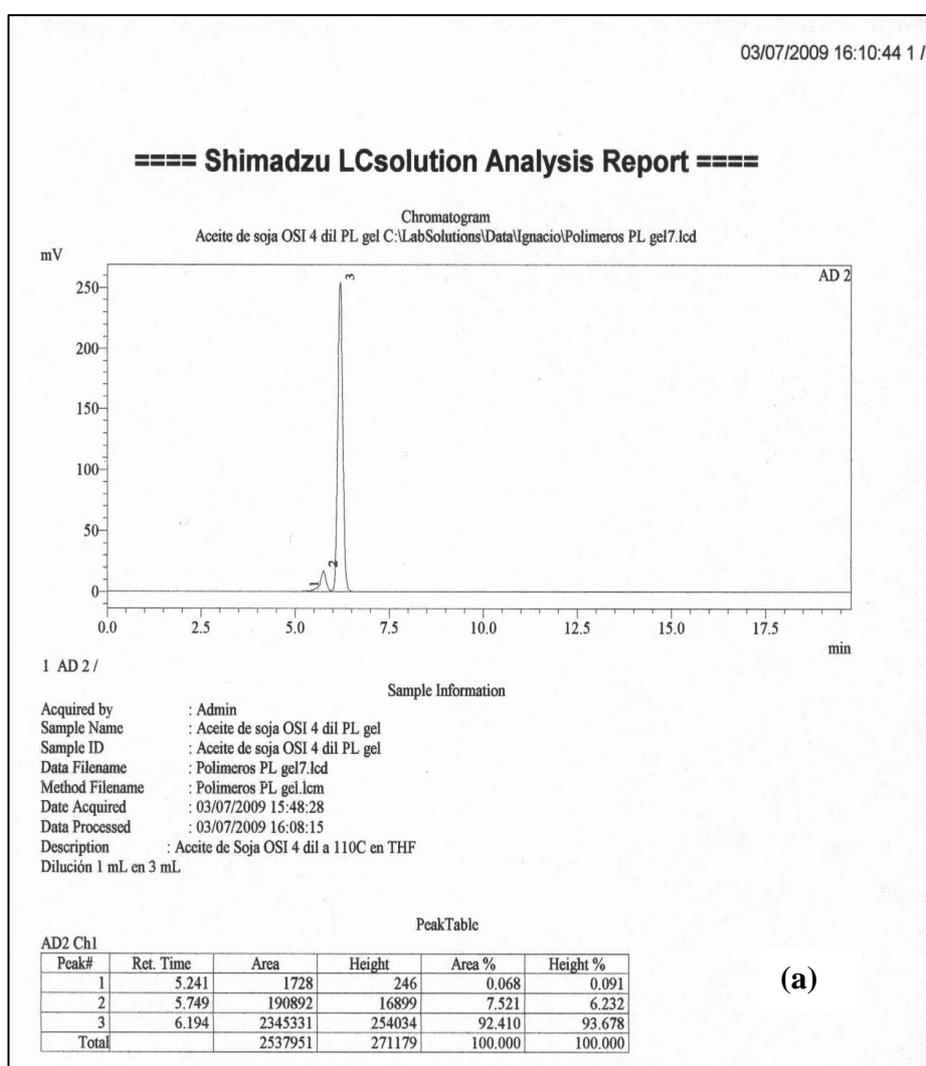
En la tabla se indica los valores de porcentaje de descomposición.

Tabla A11.7.4: Porcentaje de descomposición de los productos eluidos.

Porcentaje de descomposición a 250°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	2.10	1.57	0.59
1.0	1.85	1.17	0.67
1.5	0.56	0.37	0.27
2.0	0.36	0.22	0.65
Porcentaje de descomposición a 300°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	5.12	4.05	2.47
1.0	5.33	3.40	2.02
1.5	5.31	3.78	1.42
2.0	4.23	2.27	1.35
Porcentaje de descomposición a 350°C			
Flujo (mL/min)	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	13.78	13.92	11.12
1.0	8.88	8.98	6.68
1.5	7.41	5.47	4.20
2.0	5.48	4.98	3.57

Flujo (mL/min)	Porcentaje de descomposición a 375°C		
	0% agua	5% agua	10% agua
0.8	28.99	26.44	23.92
1.0	26.05	24.98	23.10
1.5	16.52	16.05	15.05
2.0	11.91	10.65	9.34

Anexo 11.7.3.- Cromatogramas obtenidos para la determinación de polímeros por HPLC y en el análisis por GC-MS:



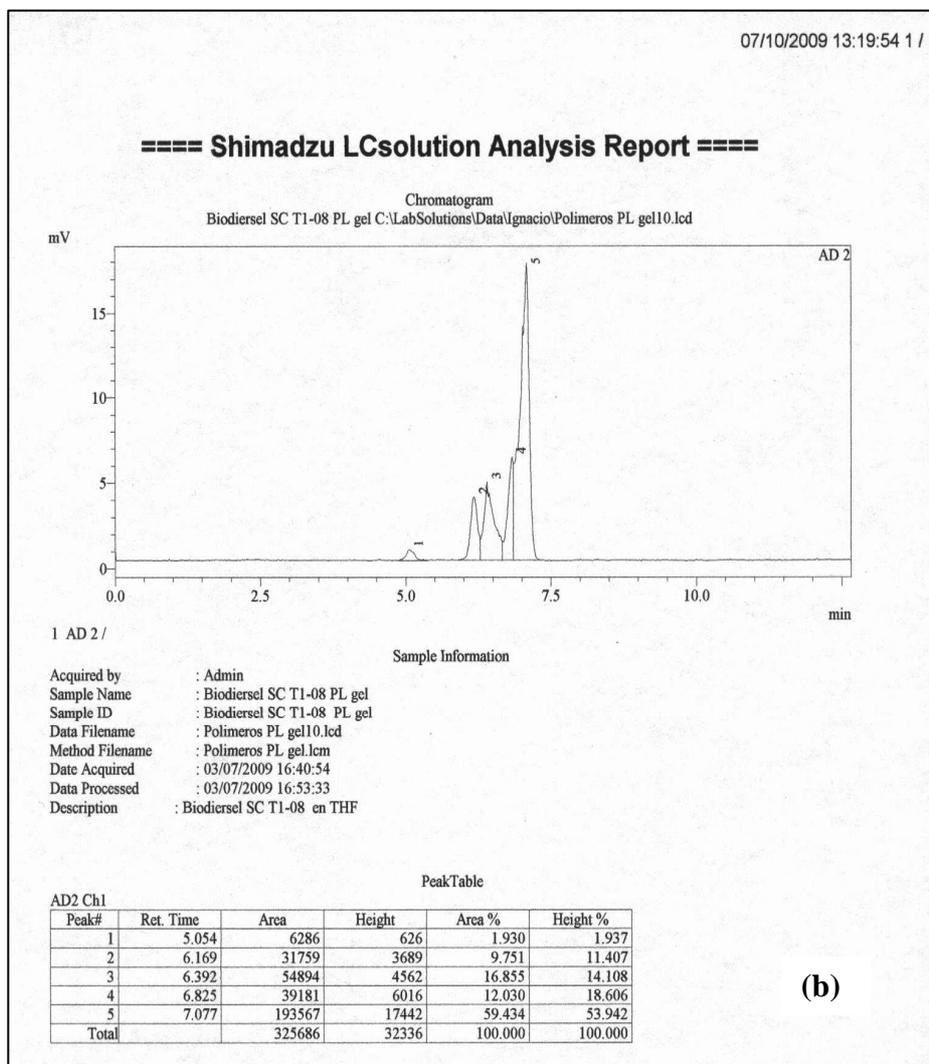


Figura A11.7.1: Cromatogramas de (a) aceite de soja sometido a un calentamiento a 110°C y con un flujo de aire de 5.5 pisa durante 48 horas y (b) el producto obtenido en la etanólisis supercrítica a 350°C, 0% H₂O, a un flujo de 0.8 mL/min.

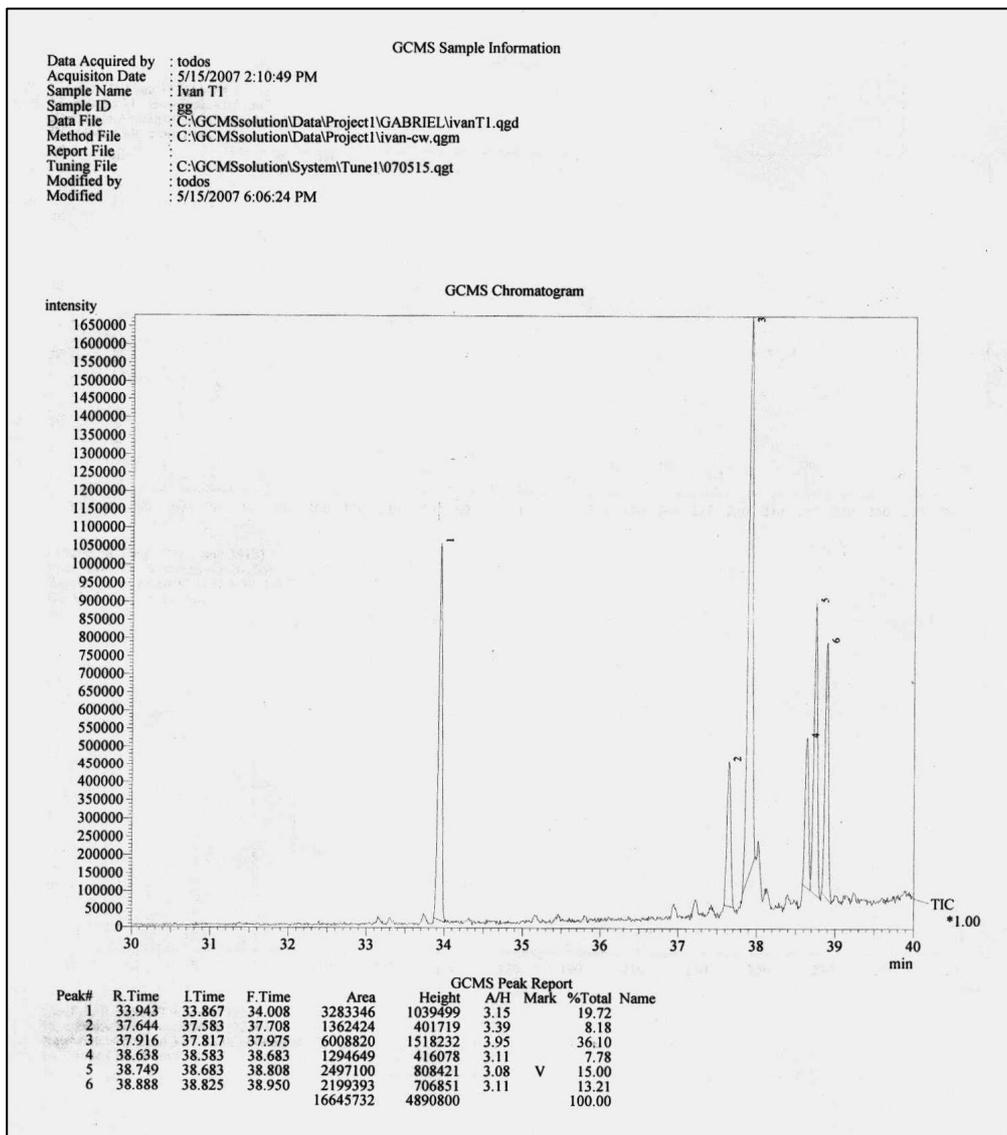


Figura A11.7.2: Cromatograma del análisis por GC-MS del producto de la etanolisis supercrítica continua de aceite de soja a 350°C, 200 bar y 0,8 mL/min (sin adición de agua al medio de reacción).

11.8. Anexos del Capítulo 8

11.8.1.- Efecto del tiempo de residencia sobre la composición del producto:

Tabla 11.8.1: Ejemplo: cálculo de las fracciones volumétricas (X_{vs}) a 350°C.

	T ambiente		En condiciones supercríticas	
Densidad del aceite	0.8825	g/mL	0.8825	g/mL
Densidad del etanol	0.79	g/mL	0.30329	g/mL
	aceite	etanol		
Peso Molecular	873.8	46		
Relación molar	1.00	40.00		
Relación másica	1.00	2.11		
Relación volumétrica	1.00	2.35		
X_{vs}	0.299	0.701		

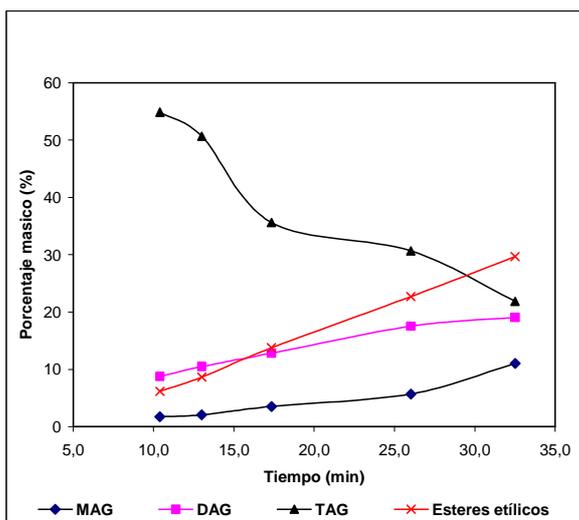
En base a los tiempos de residencia calculados, se graficó las curvas de ésteres etílicos, triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos a 300, 325 y 350°C para 0, 5 y 10% de agua en el medio de reacción. Estos resultados son los mismos que se presentaron en el Capítulo 5, pero con el tiempo de residencia en el eje de las abscisas.

En la Figura 11.8.1 se muestra la variación de la composición del producto (ésteres etílicos, TAG, DAG y MAG) con el tiempo de residencia para las transesterificaciones realizadas sin la adición de agua al medio de reacción, para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa que a 300°C (Fig. 10.8.1a) el contenido de éster siempre aumenta a medida que se incrementa el tiempo de residencia, obteniéndose el máximo cercano al 30% a los 32 minutos de reacción. También se incrementan en forma continua los porcentajes de glicéridos parciales (MAG y DAG) y, como era de esperar, el porcentaje de aceite sin reaccionar (TAG) disminuye en forma continua al incrementarse el tiempo de residencia. El bajo contenido de éster y el alto porcentaje de glicéridos, incluso al mayor tiempo de residencia, indica claramente que a 300°C la reacción transcurre a una velocidad relativamente baja, lo que impide alcanzar la conversión completa del aceite a biodiesel.

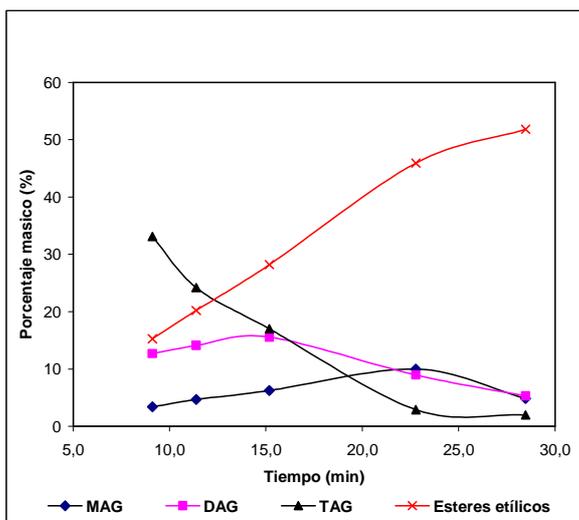
Cuando la reacción se realizó a 325°C (Figura 11.8.1b) también se observó un contenido de éster siempre creciente con el tiempo de residencia pero, a diferencia de lo observado a 300°C, los valores fueron muy superiores, alcanzándose un 52% de éster para un tiempo de residencia de 28.5 min. El contenido de TAG disminuyó con el tiempo, pero este descenso fue más pronunciado, lo que permitió lograr, prácticamente, la desaparición completa de los triglicéridos a los 28.5 min. Si bien,

inicialmente, los contenidos de MAG y DAG aumentaron al incrementar τ , se alcanzó un máximo y una posterior disminución para ambos (a partir de los 15 y de los 23 minutos, para DAG y MAG respectivamente). Esta tendencia es esperable para los productos intermedios de una reacción que progresa hasta prácticamente completarse.

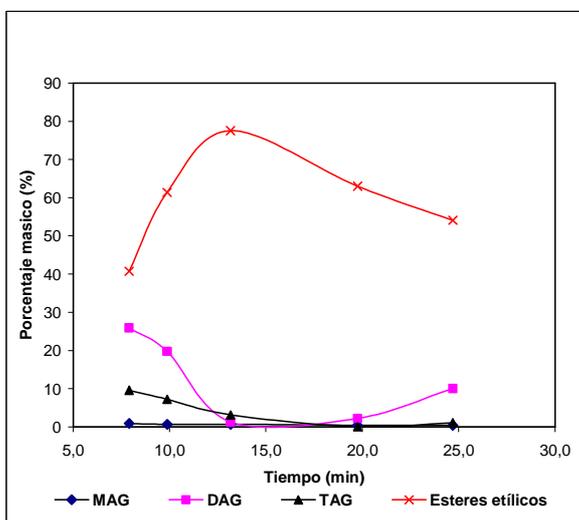
A 350°C (Figura 11.8.1c) se observó un comportamiento diferente (como ya se mencionó en los capítulos 4 y 5) donde el contenido de éster creció rápidamente al incrementarse τ , hasta alcanzar un máximo a los 15 minutos; este valor superó los valores máximos obtenidos a menores temperaturas. A partir de ese valor se inició un gradual descenso. Al tiempo correspondiente al máximo contenido de éster, los porcentajes de glicéridos (MAG + DAG + TAG) fueron despreciables, indicando una etanolisis prácticamente completa del aceite. Posteriormente, comenzaron a disminuir dichos valores como consecuencia de una mayor exposición a las condiciones drásticas del proceso (temperatura y presión), lo que ocasionó la descomposición de los ácidos grasos insaturados. Este comportamiento ya se explicó en los capítulos correspondientes. Se verificó nuevamente que la suma total de los compuestos encontrados (CE + MAG + DAG + TAG) es inferior al 100% con lo cual la aparición de un máximo en el contenido de éster metílico está directamente relacionada con la descomposición de los ácidos grasos causada por las drásticas condiciones del proceso de elaboración.



(a) 300°C – 0% H₂O



(b) 325°C – 0% H₂O



(c) 350°C – 0% H₂O

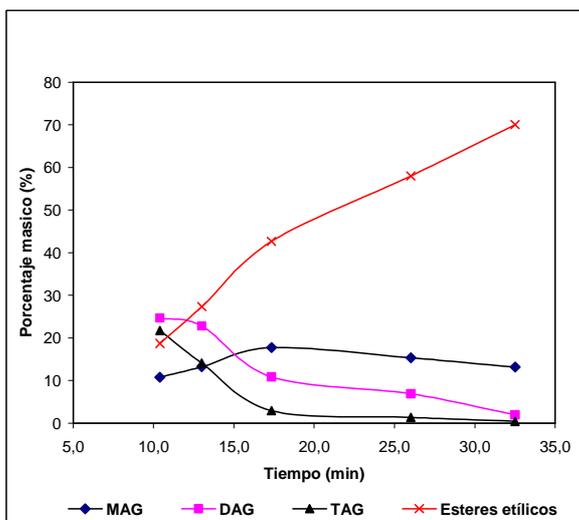
Figura 11.8.1: Contenido de MAG, DAG, TAG y ésteres etílicos en los productos obtenidos sin adicionar H₂O: (a) 300°C, (b) 325°C y (c) 350°C.

En la Figura 11.8.2 se muestra los valores obtenidos para los mismos parámetros de la Figura anterior (11.8.1), pero referidos al proceso ensayado con la adición de un 5% de agua en el medio de reacción. En la Figura 11.8.2a se observa que a 300°C se alcanzó un máximo contenido de éster cercano al 70%, valor muy superior al obtenido en ausencia de agua para el mismo tiempo de residencia (Figura 11.8.1a). El contenido de TAG y DAG disminuyó hasta prácticamente 0% a los 32 minutos de reacción, si bien el contenido de MAG quedó en el entorno de un 10% (habiendo presentado un máximo a los 15 minutos).

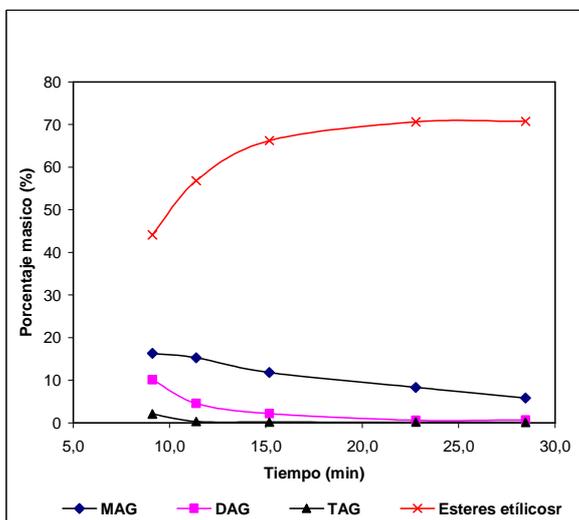
A 325°C (Figura 11.8.2b) se observa un rápido avance de la reacción hasta los 15 minutos, en que se alcanzó un contenido de éster cercano al 70%; éste se incrementó levemente para tiempos de residencia superiores, observándose un “plateau” a

tiempos superiores. Los porcentajes de todos los glicéridos disminuyeron con el incremento de τ , aunque los contenidos de TAG y de DAG siempre se mantuvieron con valores cercanos a cero.

A 350°C (Figura 11.8.2c) se observó que el máximo contenido de éster se obtuvo a los 15 minutos; a partir de es tiempo comienza a disminuir dicho valor. Los porcentajes de MAG, DAG y TAG son muy próximos a cero, luego de transcurridos 15 minutos de reacción



(a) 300°C – 5% H₂O



(b) 325°C – 5% H₂O

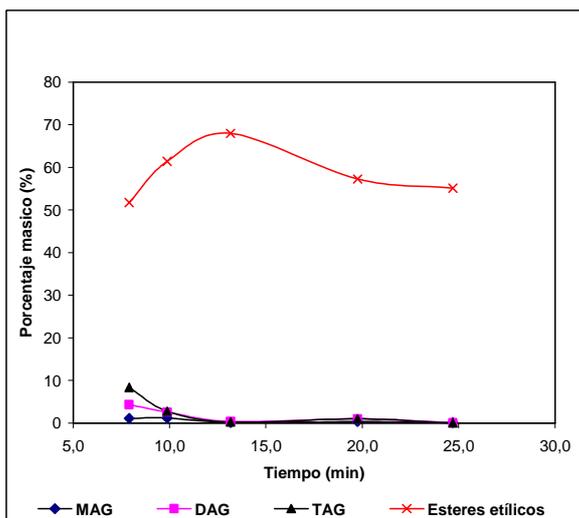
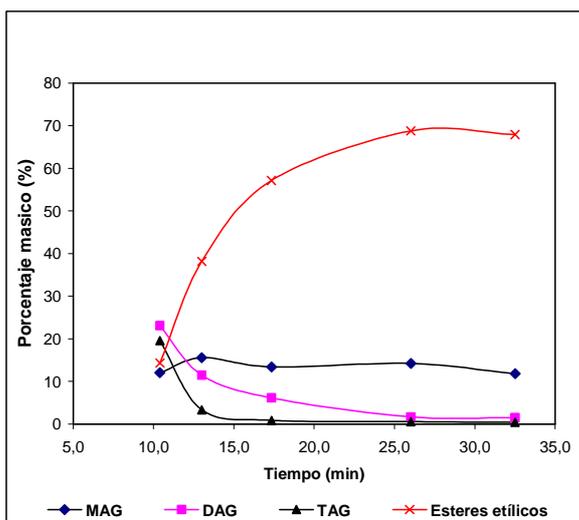
(c) 350°C – 5% H₂O

Figura 11.8.2: Contenido de MAG, DAG, TAG y ésteres etílicos en los productos obtenidos con 5% H₂O: (a) 300°C, (b) 325°C y (c) 350°C.

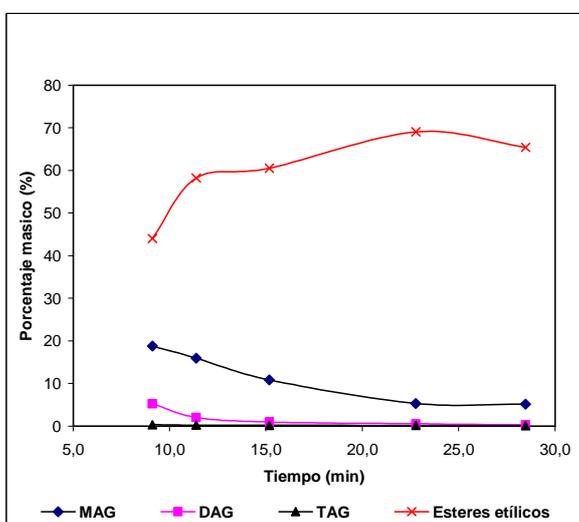
En la Figura 11.8.3 se muestra el contenido de ésteres etílicos, TAG, DAG y MAG en los productos obtenidos con 10% de agua, a las temperaturas de: 300, 325 y 350°C. Se observa que en presencia de un 10% de agua en el sistema de reacción el máximo contenido de éster obtenido es cercano al 70% en 32 minutos de reacción, valor muy superior al obtenido en ausencia de agua en las mismas condiciones (Figura 11.8.1a). Por otro lado, el contenido de TAG y de DAG disminuyó, llegando a valores cercanos al 0% a los 32 minutos de reacción; el contenido de MAG se mantuvo prácticamente constante, en valores cercanos al 10% aproximadamente.

En la Figura 11.8.3b (325°C) se observa que se alcanzaron contenidos de éster cercanos al 70% a los 25 minutos de reacción; después de ese tiempo disminuyeron levemente. Mientras que en este caso, los contenidos de MAG, DAG y TAG disminuyeron siempre al transcurrir el tiempo de reacción, con valores cercanos a cero para el contenido de TAG y DAG.

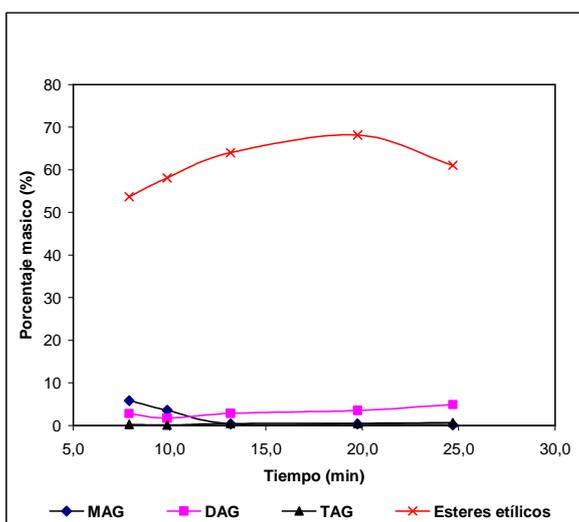
A 350°C (Figura 11.8.3c) se observó un comportamiento similar al de una campana, donde el máximo contenido de éster se obtuvo a los 20 minutos. Al igual que en la Figura 11.8.3b, los porcentajes de MAG, DAG y TAG fueron muy próximos a cero, luego de transcurridos 15 minutos de reacción.



(a) 300°C – 10% H₂O



(b) 325°C – 10% H₂O



(c) 350°C – 10% H₂O

Figura 11.8.3: Contenido de MAG, DAG, TAG y ésteres etílicos en los productos obtenidos con 10% H₂O: (a) 300°C, (b) 325°C y (c) 350°C.

Tesis de Doctorado en Química:

“Transesterificación en alcoholes
supercríticos como alternativa para la
producción de biodiesel”

Ing. Alim. Ignacio Vieitez Osorio

Directores:

Dr. Iván Jachmanián Alpuy
Laboratorio de Grasas y Aceites
Facultad de Química.

Dra. Maria Antonia Grompone
Laboratorio de Grasas y Aceites.
Facultad de Química.