

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA**  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL  
SANTIAGO-CHILE



**UNIVERSIDAD TECNICA  
FEDERICO SANTA MARIA**

**PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A ALTA PRESIÓN A  
PARTIR DE ACEITE DE MARAVILLA USADO CON  
UNA MEZCLA DE METANOL:CO<sub>2</sub>**

**JULIO ANDRÉS PALMA ARREDONDO**

**MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO DE:**

**INGENIERO CIVIL QUÍMICO**

**PROFESOR GUÍA: GONZALO NÚÑEZ MONTOYA**

**PROFESOR CO-REFERENTE: RODRIGO BENAVIDES VALENZUELA**

**AGOSTO 2023**

## **Agradecimientos**

Primero, madre muchas gracias por ser la que siempre ha estado ahí en mis momentos difíciles, bueno y también para celebrar los buenos momentos. No se puede pedir una mejor madre que tú, queriéndome siempre de forma incondicional, me has apoyado durante toda mi vida, te quiero mucho y espero poder algún día retribuirte todo lo que has hecho por mí durante este tiempo.

Papá eres un excelente padre, siempre estando al lado de tu hijo cuando se le necesita a pesar de siempre estar con mucho trabajo y viajando, buscando aconsejarme o guiarme con varias decisiones difíciles que he tenido que tomar en la vida. Para mí eres un ejemplo a seguir como profesional, ya que me motiva seguir el camino de la ingeniería y esperar a ser tan buen profesional como tú lo eres. Te quiero mucho papa, espero enorgullecerte y puedas ver como tu hijo sigue creciendo en esta nueva etapa.

Ahora mí pareja Prisila, ha sido de lo mejor que me ha pasado en la universidad junto a nuestro erizo no cabe duda de eso, de verdad muchas gracias por todo amor, siempre has estado para mí aconsejándome, soportándome en los momentos de estrés donde mi genio no es el ideal y queriéndome como siempre de manera incondicional. Serán muchos años más juntos y bueno vivamos la etapa por venir juntos, nuevamente gracias por ser alguien fundamental en mi vida, te amo mucho.

Vicky amiga mía no se puede pedir una mejor amiga que tú, has sido de lo más importante en mi vida durante la época del colegio y la universidad, a pesar de no vernos mucho pinche niña, pero cuando nos vemos me encanta que siempre estemos como si no hubiera pasado nada de tiempo, sabes que te quiero mucho y agradezco de verdad que siempre estes ahí para mí, y bueno no está demás decir que sabes que yo siempre estoy para ti.

Bueno, Camilo te agradezco todo lo que has estado para mí, no sabes lo feliz que me hace de haber conocido a alguien como tú en la universidad y tenerte dentro de mi vida, siempre contando contigo para cualquier cosa que sea sin importar si es sería o leseo, de verdad gracias por todo bro, te quiero mucho.

Agradezco a mi grupo de amigos Sic Mundus, ya que fueron importantes en estos últimos años de la universidad, dándome alegrías, apoyo y buenos momentos dentro como fuera de la universidad.

Agradecer a mi profesor guía Gonzalo Núñez, por el apoyo y dedicación durante este último año en el proceso de la memoria y titulación.

## Resumen

El biodiesel es una alternativa sustentable a los combustibles fósiles, el cual es obtenido a partir de una reacción de transesterificación de triglicéridos de fuente animal o vegetal. Dado que los métodos tradicionales presentan limitaciones en el proceso, se presenta como alternativa llevar a cabo la transesterificación a condiciones supercríticas, donde a diferencia de los procesos convencionales no se requiere la utilización de un catalizador, los tiempos de reacción son menores y admiten diversas materias primas, como el aceite usado.

El objetivo general de esta investigación fue producir biodiesel a través de una reacción de transesterificación en condiciones supercríticas utilizando aceite de maravilla como materia prima, metanol como alcohol y CO<sub>2</sub> como cosolvente. Con este fin se planteó un diseño experimento factorial 2<sup>2</sup> de cuatro puntos centrales, tomando como variables de estudio la temperatura y presión, en un rango de 240-280 °C y 150-250 bar, respectivamente. La relación molar aceite:alcohol fue 1:40 mol/mol y el tiempo de reacción fue de 30 min los cuales se mantuvieron constantes. Se determinó el rendimiento de biodiesel, los efectos de las variables de interés, y se evaluó la capacidad calorífica del biodiesel obtenido.

La reacción de transesterificación de aceite de maravilla usado obtuvo un rendimiento promedio global de 82,2%, resultado semejante a estudios en los cuales se operó a temperaturas y presiones similares. El rendimiento incrementa cuando se aumenta la temperatura a presión constante y al aumentar la presión a temperatura constante, siendo el mayor rendimiento obtenido a condiciones de 280 °C y 250 bar.

Entre las variables estudiadas, todas tuvieron un efecto directamente proporcional en el rendimiento, siendo la temperatura la más influyente, seguida de la presión y luego la interacción entre ambas. Sin embargo, estas diferencias no resultaron significativas debido a la alta variabilidad observada en los puntos centrales, la cual fue 6,8 veces mayor que en otros experimentos realizados en condiciones similares. Por lo tanto, se plantea la necesidad de mejorar el diseño factorial inicial mediante la adición de replicas a los experimentos. Por último, se evaluó el poder calorífico inferior y superior, donde se obtuvieron valores de 36,7 y 39,3 MJ/kg, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango definido por la norma ASTM D6751, lo que indica que el biodiesel producido cumple con este requisito energético para su comercialización.

## Abstract

Biodiesel is a sustainable alternative to fossil fuels, obtained through a transesterification reaction of triglycerides from animal or vegetable sources. Since traditional methods have limitations in the process, an alternative approach is to conduct transesterification under supercritical conditions. In contrast to conventional processes, supercritical conditions do not require the utilization of a catalyst, have shorter reaction times, and accommodate various raw materials, such as used oil.

The overall objective of this research was to produce biodiesel through supercritical transesterification using sunflower oil as the raw material, methanol as the alcohol, and CO<sub>2</sub> as the cosolvent. For this purpose, a 2<sup>2</sup> factorial experimental design with four central points was proposed, considering temperature and pressure as variables. The temperature ranged from 240 to 280 °C, and the pressure ranged from 150 to 250 bar. The molar ratio of oil to alcohol was 1:40 mol/mol, and the reaction time was set at 30 minutes, both of which were kept constant. Biodiesel yield was determined, the effects of the variables of interest were evaluated, and the calorific capacity of the obtained biodiesel was assessed.

The transesterification reaction of used sunflower oil yielded an overall average yield of 82.2%, a result similar to studies conducted at similar temperatures and pressures. The yield increased when the temperature was raised at constant pressure and when the pressure was increased at constant temperature. The highest yield was obtained under conditions of 280 °C and 250 bar.

Among the variables studied, all had a directly proportional effect on yield, with temperature being the most influential, followed by pressure, and then the interaction between both. However, these differences were not statistically significant due to the high variability observed at the central points, which was 6.8 times higher than in other experiments conducted under similar conditions. Therefore, there is a need to improve the initial factorial design by adding replicates to the experiments. Finally, the lower and higher heating values were evaluated, resulting in values of 36.7 and 39.3 MJ/kg, respectively. These values fall within the range defined by ASTM D6751 standards, indicating that the produced biodiesel meets this energy requirement for commercialization.

## Índice General

Índice de Tablas.....	viii
Índice de Figuras .....	ix
1. Introducción.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Estado del arte de la producción del biodiesel .....	5
3.1. Transesterificación convencional .....	5
3.2. Transesterificación supercrítica.....	9
3.2.1. Fluidos supercríticos.....	9
3.2.2. Aceite usado como materia prima .....	12
3.2.3. Metanol en la transesterificación supercrítica .....	13
3.2.4. Utilización de CO <sub>2</sub> como cosolvente .....	14
3.2.5. Efecto de condiciones de operación .....	15
3.3. Propiedades del biodiesel .....	19
4. Materiales y métodos.....	22
4.1. Materiales .....	22
4.2. Pretratamiento del aceite usado .....	22
4.3. Transesterificación supercrítica .....	23
4.4. Determinación de rendimiento .....	25
4.5. Análisis de poder calorífico del biodiesel.....	25
4.6. Diseño experimental .....	25
4.7. Modelo para el rendimiento de la transesterificación supercrítica .....	26
5. Resultados y discusión.....	29
5.1. Transesterificación supercrítica .....	29
5.2. Poder calorífico del biodiesel producido .....	33
6. Conclusiones y trabajo a futuro .....	34
7. Referencias .....	36
Anexos .....	43

Anexo A: Cálculo del volumen de metanol requerido para la reacción .....	43
Anexo B: Cálculo de relación másica de <b>CO<sub>2</sub></b> :metanol.....	44

## Índice de Tablas

Tabla 1: Propiedades de un fluido supercrítico en comparación con un gas y líquido (del Valle & Aguilera, 1999). .....	10
Tabla 2: Resumen de ventajas de la metodología supercrítica sobre los métodos convencionales de transesterificación. ....	11
Tabla 3: Temperatura crítica ( $T_c$ ) y presión crítica ( $P_c$ ) correspondiente a los compuestos de análisis en estudio. Recuperado de Tobar & Núñez (2018). ....	14
Tabla 4: Resumen de condiciones de operación de investigaciones sobre transesterificación supercrítica (SC) utilizando aceite vegetal y metanol en presencia de $CO_2$ . ....	15
Tabla 5: Propiedades combustibles según la norma ASTM D975, ASTM D6751 y EN14214 .....	20
Tabla 6: Condiciones de operación de temperatura y presión en cada experimento. ....	26
Tabla 7: Rendimientos de transesterificación SC obtenidos del diseño experimental $2^2$ con cuatro puntos centrales para la producción de biodiesel con aceite de maravilla usado y metanol: $CO_2$ . ....	29
Tabla 8: Variación del rendimiento con respecto a las distintas variables de estudio en la reacción de transesterificación junto a su significancia. ....	32
Tabla A.1: Densidad y peso molecular de aceite de maravilla y metanol. ....	43
Tabla B.1: Condiciones iniciales (i) y finales (f) del $CO_2$ en la bomba jeringa. ....	44

## Índice de Figuras

Figura 1: Matriz energía primaria de Chile en el año 2020 (Ministerio de Energía, 2020). ..	1
Figura 2: Reacción global de transesterificación para la formación de biodiesel a partir de metanol, mostrando las tres etapas que conlleva esta reacción. Adaptado de Maçaira et al. (2014).....	5
Figura 3: Reacción de saponificación del ácido oleico a partir de hidróxido de potasio para producir jabón. Adaptado de Lam et al. (2010).....	6
Figura 4: Reacción de esterificación a partir de metanol para la producción de FAME. Adaptado de Abidin et al. (2012). .....	7
Figura 5: Reacción global de hidrólisis de triglicéridos para la formación de ácidos grasos. Adaptado de Lam et al. (2010). .....	7
Figura 6: Procedimiento de transesterificación catalizado por un medio básico. Adaptado de Maddikeri et al. (2012). .....	8
Figura 7: Diagrama presión-temperatura para cualquier compuesto. Adaptado de Mishra & Gupta (2016).....	9
Figura 8: Mecanismos de reacción que ocurren a través de una transesterificación supercrítica. Adaptado de Kusdiana & Saka (2004).....	12
Figura 9: Rendimiento de biodiesel obtenido al utilizar distintos tipos de alcohol a diferentes tiempos de reacción a 300 °C. Donde $\rightarrow$ corresponde al metanol, $\rightarrow$ corresponde al etanol, $\rightarrow$ corresponde al 1-propanol, $\rightarrow$ corresponde al 1-butanol y $\rightarrow$ corresponde al 1-octanol. Adaptado de Warabi et al. (2004). .....	13
Figura 10: Variación del rendimiento de biodiesel a distintas temperaturas y tiempos de reacción a una razón molar de de aceite:metanol 24:1 y presión de 143 bar. Donde $\rightarrow$ corresponde a 5 minutos de reacción, $\rightarrow$ corresponde a 10 minutos y $\rightarrow$ a 30 minutos. Adaptado de Han et al. (2005).....	17
Figura 11: Variación del rendimiento de biodiesel a distintas razones molares de aceite:metanol a temperatura de 350 °C. Donde $\rightarrow$ corresponde a 1:42 de razón molar, $\rightarrow$ corresponde a 1:21 de razón molar, $\rightarrow$ corresponde a 1:6 de razón molar, $\rightarrow$ corresponde a 1:4,5 de razón molar y $\rightarrow$ corresponde a 1:3,5 de razón molar. Adaptación a partir de Kusdiana et al. (2001).....	18

Figura 12: Sistema de filtración al vacío compuesto por un soporte universal, pinza tres dedos, matraz Kitasato, embudo Büchner y la manguera que está conectada a la bomba de vacío.....	22
Figura 13: Diagrama del sistema correspondiente al proceso de TSC en el laboratorio de procesos de alta presión. ....	23
Figura 14: Sistema de rotaevaporación del Laboratorio de Mecánica de Fluidos del campus San Joaquín.....	24
Figura 15: Rendimientos de transesterificación supercrítica. Donde el experimento 1 se realizó a 240 °C-150 bar, el 2 a 240°C-250 bar, el 3 a 280 °C-150 bar y el 4 a 280 °C-250 bar. ....	30
Figura 16: Relación másica de CO <sub>2</sub> :metanol en los experimentos del 1 al 4. Donde el experimento 1 se realizó a 240 °C-150 bar, el 2 a 240°C-250 bar, el 3 a 280 °C-150 bar y el 4 a 280 °C-250 bar.....	31

## 1. Introducción

Durante los últimos años, ha habido un aumento significativo en la demanda energética a nivel mundial, lo que ha llevado a un enfoque en la búsqueda de soluciones para satisfacer esta necesidad. El consumo mundial de energía ha pasado de 106 mil TWh en 1990 a 176 mil TWh en 2021, lo que representa un incremento del 166%. La dependencia de fuentes de combustibles fósiles en la matriz energética mundial es del 77%, con un 29% proveniente del petróleo, un 25% del gas natural y otro 25% del carbón (Our World in Data, 2021). Esto refleja la predominancia de esta fuente energética, especialmente el petróleo, que tiene el mayor índice de consumo. Siendo los cinco principales países productores de petróleo: Estados Unidos representando 8270 TWh, Arabia Saudita con 5990 TWh, Iraq, Emiratos Árabes 2336 TWh y Noruega 1091 TWh (Our World in Data, 2021). Se proyecta para el año 2050 un aumento del 48% del consumo de energía proveniente de combustibles fósiles con respecto al 2020 (U.S. Energy Information Administration, 2021) donde los sectores de mayor consumo de energía son el industrial y el de transporte (U.S. Energy Information Administration, 2021).

El escenario energético en Chile no es diferente al mundial. Según la Figura 1, el país depende en gran medida de los combustibles fósiles, representando el 65% del consumo de la matriz energética primaria en Chile en 2020, siendo el petróleo responsable de un 26% de este total.

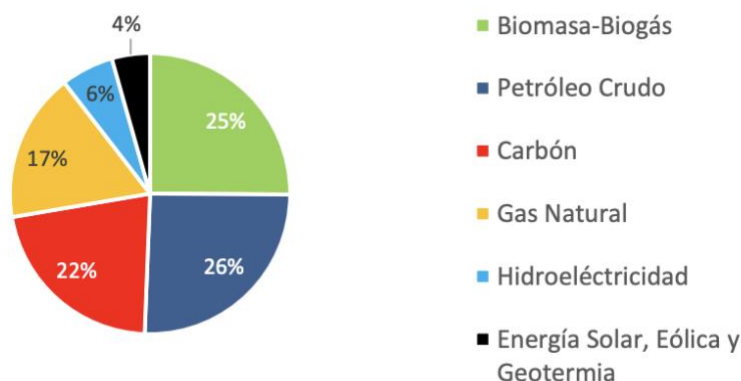


Figura 1: Matriz energía primaria de Chile en el año 2020 (Ministerio de Energía, 2020).

El aumento en la producción y consumo de combustibles fósiles está relacionado con el calentamiento global, ya que estos combustibles son una fuente importante de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). Estos gases atrapan los rayos del sol en la Tierra, lo que

provoca un aumento en la temperatura del planeta. Los GEI incluyen vapor de agua, dióxido de carbono, óxido nitroso, metano, ozono, entre otros. Donde destaca el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) representando el 65% de las emisiones de GEI a nivel mundial (United States Environmental Protection Agency, 2023) y el 20% de las emisiones provienen del sector del transporte (Balat & Balat, 2010). Las emisiones de dióxido de carbono han aumentado a una tasa de 2,32 ppm por año desde el 2010 (Copernicus, 2021).

Ante el creciente y elevado requerimiento energético a nivel global, así como el consumo proyectado a largo plazo de combustibles fósiles, es importante tener en cuenta que las reservas mundiales de estos combustibles podrán satisfacer la demanda energética hasta un periodo estimado de 51-56 años más (Liew et al., 2014).

En este contexto, es importante abordar la necesidad de abastecer la demanda energética y mitigar el impacto del efecto invernadero generado por los combustibles fósiles, por esto, se ha puesto énfasis en el desarrollo de fuentes de energía renovable no tóxicas y neutrales en carbono (Tan et al., 2011). Bajo este escenario los biocombustibles han surgido como una alternativa prometedora. Estos se presentan en estado sólido, líquido o gaseoso y se producen a partir de biomasa (Demirbas, 2009b).

Dentro de las opciones de biocombustibles líquidos, se encuentra el biodiesel, o también conocido como esteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (FAME y FAEE en inglés, respectivamente). Este se produce mediante la reacción de transesterificación entre una fuente de triglicéridos y un alcohol, y puede emplear diversas materias primas, como aceite animal, aceite vegetal, microalgas, aceite de cocina usado, entre otras (Demirbas, 2002). A nivel global, el consumo de biodiesel ha experimentado un incremento significativo, habiéndose duplicado desde 2011 y alcanzando los 60 billones de litros en 2021 (OECD/FAO, 2022).

El biodiesel presenta varias ventajas significativas en comparación con los combustibles fósiles. En primer lugar, es principalmente sustentable, ya que se produce a partir de fuentes renovables. Además, contribuye a una disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente las emisiones de carbono, que pueden reducirse hasta un 50% en comparación con los combustibles convencionales (Lapuerta et al., 2008). También, es biodegradable, lo que reduce su impacto ambiental, presenta un bajo contenido de azufre y

es menos tóxico que los combustibles fósiles (Demirbas, 2009b; Živković & Veljković, 2018).

## 2. Objetivos

El objetivo general de esta memoria es analizar la producción de biodiesel a través de una reacción de transesterificación a alta presión a partir de aceite de maravilla usado utilizando como fuente de alcohol metanol y  $\text{CO}_2$  como cosolvente. Los objetivos específicos para cumplir el objetivo general son los siguientes:

- i. Analizar el rendimiento de transesterificación de aceite de maravilla usado utilizando una mezcla de metanol: $\text{CO}_2$  a condiciones supercríticas, en un rango de temperatura de 240 a 280 °C y presión de 150 a 250 bar.
- ii. Analizar el efecto de la temperatura y presión en el rendimiento de la transesterificación supercrítica de aceite de maravilla usado
- iii. Comparar el poder calorífico del combustible producido con el del biodiesel convencional.

### 3. Estado del arte de la producción del biodiesel

En esta sección, se revisa la teoría relacionada con la transesterificación de una fuente de triglicéridos, enfocándose en la metodología convencional y la supercrítica (SC). Se analizan los efectos de la incorporación de cosolvente a la reacción y los parámetros que influyen en el rendimiento, basándose en investigaciones previas sobre transesterificaciones SC a partir de una fuente de triglicéridos vegetal. Además, se resalta la importancia de cumplir con las propiedades requeridas para la comercialización de un combustible según las normas internacionales, y la relevancia de cada una de estas características.

#### 3.1. Transesterificación convencional

Durante la transesterificación reaccionan tres moles de aceite, que es una fuente rica en triglicéridos, con un mol de alcohol, como metanol o etanol, y un catalizador para producir ésteres y glicerol. En la Figura 2 se observa el proceso de esta reacción, donde se lleva a cabo tres reacciones reversibles, donde los triglicéridos reaccionan primero, seguidos de los diglicéridos y los monoglicéridos, hasta formar el producto final de ésteres y glicerol. Por lo general, se utiliza un exceso de alcohol con relación al aceite para favorecer la formación del producto deseado y hacer que la reacción sea irreversible (Marchetti et al., 2007).

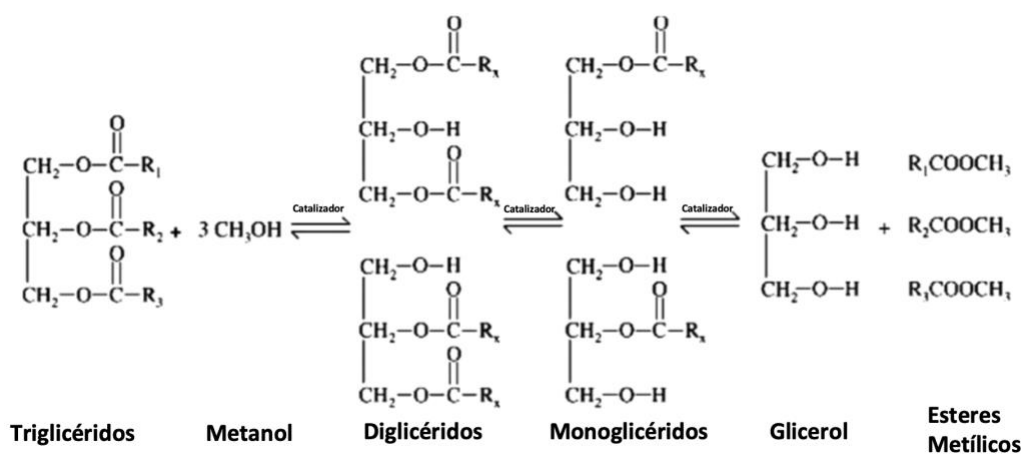


Figura 2: Reacción global de transesterificación para la formación de biodiesel a partir de metanol, mostrando las tres etapas que conlleva esta reacción. Adaptado de Maçaira et al. (2014).

Entre los distintos métodos de catalización utilizados en la transesterificación, se encuentran la catálisis básica, ácida y enzimática. Tanto la catálisis básica como la ácida pueden llevarse

a cabo utilizando catalizadores en fase homogénea o heterogénea, es decir, en la misma que los reactivos o en una fase distinta, como en estado sólido. La catálisis heterogénea ofrece la ventaja de que el catalizador, al estar en estado sólido, puede ser recuperado fácilmente después de la reacción, lo que permite su reciclaje y su utilización en otras reacciones sin contaminar el producto final (Lam et al., 2010; Mandari & Devarai, 2022). Sin embargo, esta técnica puede presentar una velocidad más lenta en comparación con el método homogéneo (Liu et al., 2008).

En la catálisis homogénea básica, se utilizan comúnmente al hidróxido de sodio o hidróxido de potasio como catalizadores debido a su disponibilidad y bajo costo. Como reactantes, se usa cualquier fuente de aceite junto con un alcohol, usualmente etanol o metanol. Las condiciones típicas de esta reacción incluyen temperaturas moderadas de 40-100 °C, presión atmosférica, una razón molar de aceite:alcohol de aproximadamente 1:7 y un tiempo de agitación de 2 horas, así obteniendo rendimientos del orden del 90% (Demirbas, 2009a; Lam et al., 2010). Dentro de las ventajas industriales que ofrece este proceso, son que presenta un mayor rendimiento en un menor tiempo y es menos corrosivo en comparación a una reacción con catalizador ácido. En el trabajo de Fukuda et al., (2001), se reporta que la reacción a base de un catalizador básico puede ser 4000 veces más rápida que una con un catalizador ácido. A pesar de los aspectos favorables mostrados, este método también presenta ciertas desventajas, ya que es sensible a la cantidad de agua y ácidos grasos libres en el aceite. Un alto contenido de ácidos grasos libres ocasiona una reacción de saponificación con el catalizador como se muestra en la Figura 3, resultando en la formación de jabón en lugar de ésteres, lo cual disminuye el rendimiento del biodiesel y dificulta la separación y purificación de los productos.

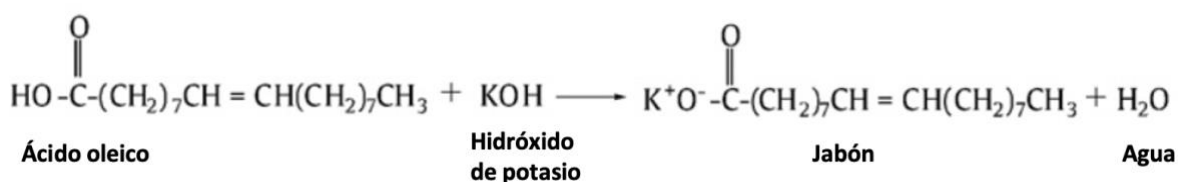


Figura 3: Reacción de saponificación del ácido oleico a partir de hidróxido de potasio para producir jabón. Adaptado de Lam et al. (2010).

Para abordar este problema, en la Figura 4 se aprecia la reacción de esterificación, que se realiza como pretratamiento con catalizador ácido y alcohol para esterificar los ácidos grasos antes de llevar a cabo la transesterificación con catalizador básico, lo que resulta en una reacción de dos pasos.

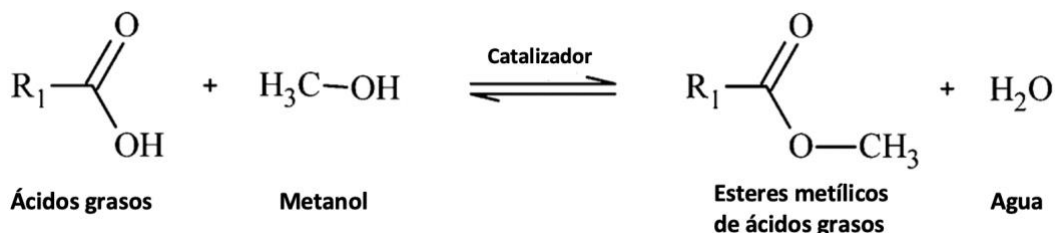


Figura 4: Reacción de esterificación a partir de metanol para la producción de FAME. Adaptado de Abidin et al. (2012).

Por otro lado, como se muestra en la Figura 5 el contenido de agua presente en el aceite puede reaccionar con los triglicéridos y favorecer la reacción de saponificación al formar ácidos grasos, lo que también afecta la producción de ésteres (Marchetti et al., 2007).

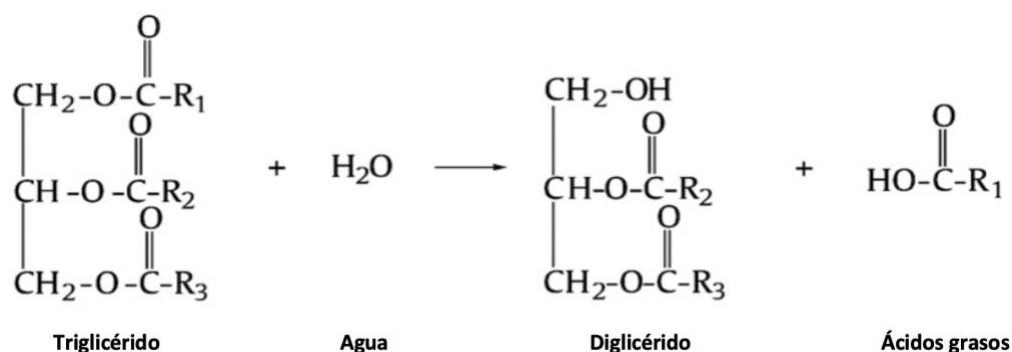


Figura 5: Reacción global de hidrólisis de triglicéridos para la formación de ácidos grasos. Adaptado de Lam et al. (2010).

Ma & Hanna (1999) presentan en su trabajo que para garantizar un buen rendimiento de la transesterificación, es importante que la cantidad de ácidos grasos libres presentes en el aceite no sean mayores al 0,5 % en peso y que el contenido de agua no exceda el 0,06 % en peso. En la Figura 6 se muestra el mecanismo de reacción por el que pasa una reacción de transesterificación catalizada en medio básico.

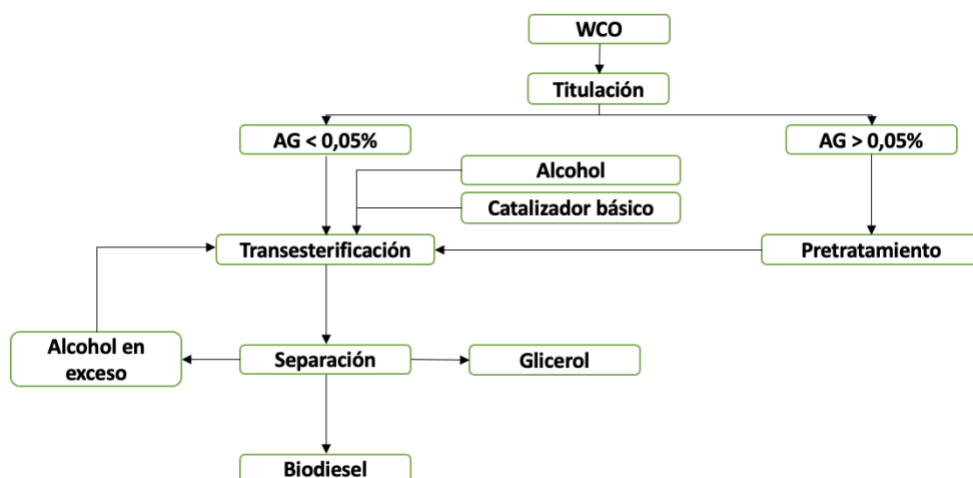


Figura 6: Procedimiento de transesterificación catalizado por un medio básico. Adaptado de Maddikeri et al. (2012).

En el método de catalización ácida, el ácido sulfúrico es el compuesto más utilizado. Esta se realiza a temperaturas de 55 a 80 °C, con tiempos de reacción que pueden variar entre 3 y 50 horas, y una relación molar alcohol:aceite de 30:1, resultando en rendimientos sobre el 90% (Marchetti et al., 2007). Una ventaja importante es que es insensible al contenido de ácidos grasos en el aceite, debido a la ausencia de compuestos básicos que formen jabones (Freedman et al., 1984). Además, puede llevar a cabo simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación. No obstante, también presenta algunos problemas, como la corrosión en el equipo y las líneas del proceso debido a que se trabaja con un compuesto ácido (Lam et al., 2010). Esta reacción es sensible al contenido del agua (Atadashi et al., 2011). Según el trabajo de Canakci & Van Gerpen (1999), el rendimiento de la reacción comienza reducirse cuando el contenido de agua alcanza el 0,1% en peso, disminuyendo alrededor del 90% cuando alcanza el 0,5% en peso, y se inhibe casi por completo cuando llega al 5% en peso.

En cuanto a la catalización enzimática, se utilizan enzimas como catalizadores, lo cual ofrece ventajas como la capacidad de utilizar materias primas con alto contenido de ácidos grasos y agua y la no formación de jabones. Además, se logra una alta obtención de biodiesel y pureza de glicerol, y es posible recuperar fácilmente los productos. (Mandari & Devarai, 2022). A pesar de ello, este método presenta aspectos negativos, como el alto costo de las enzimas,

largos tiempos de reacción y la sensibilidad al alcohol, debido a que puede inhibir la actividad enzimática (Lam et al., 2010).

### 3.2. Transesterificación supercrítica

#### 3.2.1. Fluidos supercríticos

Ante los problemas mencionados previamente en los métodos convencionales de transesterificación, se han investigado nuevas metodologías para la producción de biodiesel, llegando a la aplicación de los fluidos supercríticos. Esta técnica permite llevar a cabo la transesterificación sin necesidad de utilizar un catalizador, usando un alcohol a condiciones supercríticas. Esto implica que los solventes estén a condiciones sobre la temperatura y presión crítica, como se puede muestra en la Figura 7, al aumentar la temperatura y presión por encima de las condiciones críticas, el fluido entra a la región denominada supercrítica.

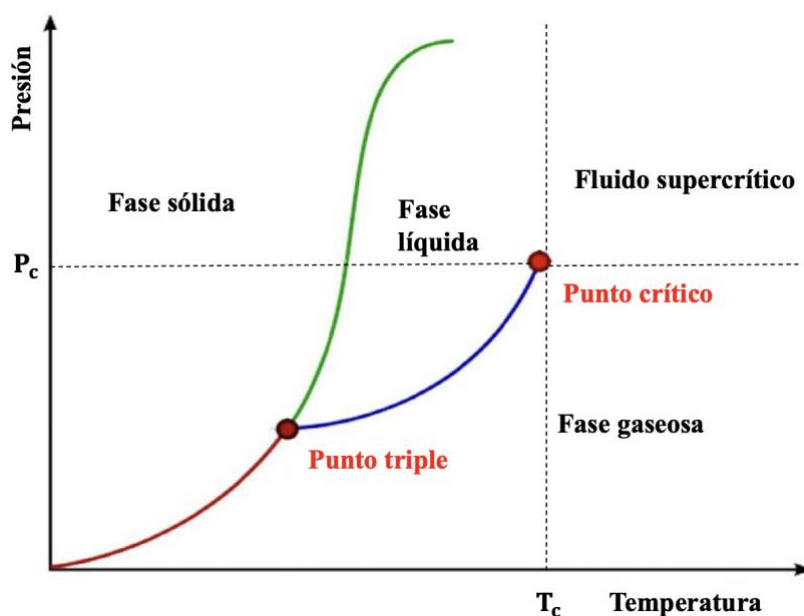


Figura 7: Diagrama presión-temperatura para cualquier compuesto. Adaptado de Mishra & Gupta (2016).

Gracias a las condiciones que opera un fluido supercrítico permiten que estos posean propiedades particulares. A diferencia de los gases, su densidad se asemeja a la de su estado líquido, mientras que su viscosidad es similar al de su estado gaseoso. Además, su difusividad se encuentra en un punto intermedio de los líquidos y gases. Estas propiedades favorecen la capacidad de solvente del alcohol y el transporte y la transferencia de materia. (del Valle &

Aguilera, 1999). En la Tabla 1 se observan los valores de cada variable para un fluido supercrítico en comparación con sus estado gaseoso y líquido.

Tabla 1: Propiedades de un fluido supercrítico en comparación con un gas y líquido (del Valle & Aguilera, 1999).

Estado del fluido	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Difusividad (cm <sup>3</sup> /s)	Viscosidad ( $\frac{g}{cm \cdot s}$ )
Gas P = 1 atm, T = 15-30 °C	$(0,6 - 2,0) \cdot 10^{-3}$	0,1-0,4	$(1-3) \cdot 10^{-4}$
Líquido P = 1 atm, T = 15-30 °C	0,6-1,6	$(0,2-2,0) \cdot 10^{-5}$	$(0,2-3,0) \cdot 10^{-2}$
Supercrítico	0,2-0,5	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$(1,0-3,0) \cdot 10^{-4}$

A condiciones supercríticas, aumenta la solubilidad entre los triglicéridos y el alcohol debido a la reducción de la constante dieléctrica del alcohol. A medida que la temperatura aumenta desde 25 a 260 °C a presión constante de 200 bar, la constante dieléctrica del alcohol disminuye de 34 a 5 (Shah & Tahir, 2011). Presentando un valor cercano al de los aceites, que es aproximadamente 3 (Spohner, 2016), permitiendo la formación de una solo una fase entre ambos compuestos (Bernal et al., 2012).

Por otro lado, en la reacción de transesterificación supercrítica, al igual que en los métodos convencionales, ocurren reacciones de esterificación e hidrólisis. Sin embargo, estas reacciones no representan un problema a condiciones supercríticas. Según el estudio de Kusdiana & Saka (2004), se demuestra que el rendimiento de producción de biodiesel no disminuye considerablemente incluso con un contenido de agua de 50% en peso. A diferencia de la catalización ácida y alcalina, que se inhibirían por completo debido al alto contenido de agua. Esto se complementa con el trabajo de Tan et al. (2010), donde se muestra que el incremento del contenido del agua en el aceite aumenta el rendimiento del biodiesel en una reacción de transesterificación SC. Esto se atribuye a que la reacción de hidrólisis ocurre de manera simultánea y más rápido que la reacción de transesterificación (Kusdiana & Saka, 2004). Además, las condiciones supercríticas permiten que la constante dieléctrica del agua tienda a un valor cercano al del aceite vegetal, facilitando la formación de una mezcla homogénea (Kusdiana & Saka, 2004) y favoreciendo la posterior separación de glicerol del biodiesel, puesto que el glicerol es más soluble en el agua que en alcohol (Wen et al., 2009).

Los ácidos grasos presentes en la fuente de triglicéridos utilizada en la reacción TSC no afectan el rendimiento del biodiesel producido, incluso con un contenido alto de AG cercano al 32% en peso. Al contrario, favorecen la formación de agua, lo cual mejora el rendimiento de la producción de biodiesel (Tan et al., 2010). Además, en el trabajo de Warabi et al. (2004) se presenta que la reacción de esterificación ocurre más rápido que la de transesterificación, debido a que los ácidos grasos son más solubles en alcohol que los triglicéridos.

Por lo tanto, a condiciones supercríticas no se necesitaría una etapa de separación y purificación posterior al proceso de transesterificación el pretratamiento del aceite se simplificaría a un procedimiento más simple, en el cual se debe someter a un proceso de filtración para eliminar partículas sólidas que puedan interferir durante la reacción (Aboelazayem et al., 2018; Bunyakiat et al., 2006). Con toda la información mostrada, en la Tabla 2 se aprecian las ventajas que presenta una metodología supercrítica en comparación a los métodos convencionales.

Tabla 2: Resumen de ventajas de la metodología supercrítica sobre los métodos convencionales de transesterificación.

<b>Método</b>	<b>Supercrítico</b>	<b>Convencional</b>
Necesita Catalizador	NO	SI
Tiempo de reacción	Segundos-minutos	Minutos-horas
Temperatura (°C)	200-300	40-100
Presión (bar)	100-300	1
Rendimientos (%)	90	90
Sensible a AG	NO	SI
Sensible al agua	NO	SI
Pretratamiento químico	NO	SI
Pretratamiento físico	SI	SI
Remover catalizador	NO	SI
Remover jabón	NO	SI

En la Figura 8 se observa el procedimiento que ocurre en una reacción de transesterificación supercrítica con cosolvente. Donde ocurren las tres reacciones (transesterificación, hidrólisis y esterificación) a condiciones supercríticas.

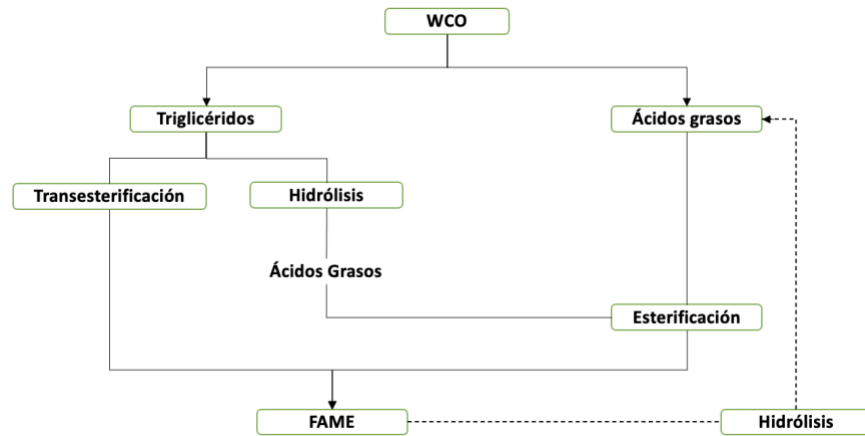


Figura 8: Mecanismos de reacción que ocurren a través de una transesterificación supercrítica.

Adaptado de Kusdiana & Saka (2004).

A pesar de las ventajas presentadas, esta tecnología presenta ciertos problemas, como el alto consumo energético necesario para llevar a cabo una reacción a condiciones supercríticas. Además, existen los costos asociados a la construcción del reactor capaz de resistir y trabajar a las condiciones de un proceso supercrítico (Tan & Lee, 2011).

### 3.2.2. Aceite usado como materia prima

Entre las diferentes fuentes de triglicéridos para la producción de biodiesel, se encuentra la alternativa de utilizar aceite comestible usado. Esta opción presenta varias ventajas desde el punto de vista de la producción. En primer lugar, tiene un precio de adquisición bajo y fácil disponibilidad, ya que se puede obtener de restaurantes, hoteles y hogares. Asimismo, no solo ofrece una solución sostenible, sino que también evita un descarte inapropiado, que es una fuente significativa de contaminación ambiental (Elgharbawy et al., 2021). Además, se proyecta un aumento en la producción de aceite para el año 2050 en comparación con el 2020. Por lo que se espera que la producción aumente de 240 a 320 millones de toneladas, lo que refuerza aún más la disponibilidad constante de triglicéridos para la producción de biodiesel. Esta proyección también indica un aumento del consumo de aceite en un 160% durante el mismo período (Malaysian Palm Oil Council, 2020). A su vez, esta materia prima presenta un alto contenido de ácidos grasos libres, que puede variar entre el 10% y el 25% (Rincón et al., 2014). Lo cual a condiciones supercríticas no impide que ocurra la reacción de transesterificación y se podría utilizar después de un proceso de filtración.

### 3.2.3. Metanol en la transesterificación supercrítica

El alcohol en la reacción de transesterificación supercríticas actúa como reactante y catalizador ácido (Micic et al., 2014; Warabi et al., 2004). Se ha observado que los alcoholes con cadenas alquílicas más cortas presentan un mayor rendimiento en un menor tiempo bajo las mismas condiciones de operación. Esto se respalda a través del estudio de Warabi et al. (2004), donde a partir de la Figura 9 se muestra el rendimiento de la reacción de transesterificación utilizando cinco alcoholes diferentes a mismas condiciones de temperatura y presión, siendo los alcoholes analizados el metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol y 1-octanol. En todos los casos estudiados se incrementa el rendimiento a medida que aumenta el tiempo de reacción. Con respecto al rendimiento individual de los alcoholes, el 1-octanol es el que obtiene el rendimiento más bajo, alrededor de 60% a los 45 minutos, seguido por el 1-butanol con un 85%, después el 1-propanol y etanol con un porcentaje cercano al 90-95%, y por último, el metanol muestra un rendimiento cercano al 99% en un tiempo de 15 minutos. Por lo tanto, se opta por la utilizar metanol como alcohol en la reacción debido a su alto rendimiento en la transesterificación.

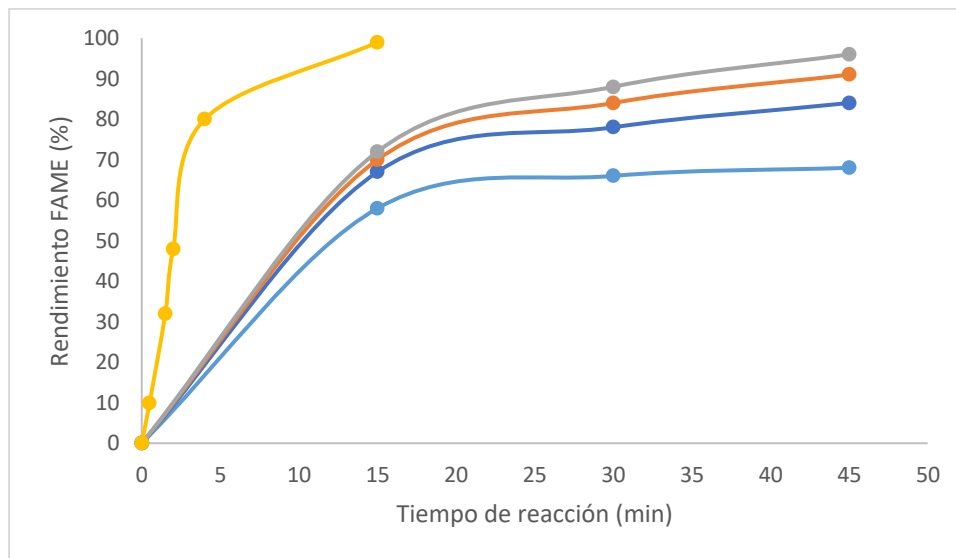


Figura 9: Rendimiento de biodiesel obtenido al utilizar distintos tipos de alcohol a diferentes tiempos de reacción a 300 °C. Donde  $\text{---}\circ\text{---}$  corresponde al metanol,  $\text{---}\square\text{---}$  corresponde al etanol,  $\text{---}\triangle\text{---}$  corresponde al 1-propanol,  $\text{---}\diamond\text{---}$  corresponde al 1-butanol y  $\text{---}\circ\text{---}$  corresponde al 1-octanol. Adaptado de Warabi et al. (2004).

### 3.2.4. Utilización de CO<sub>2</sub> como cosolvente

La reacción de transesterificación requiere condiciones de alta presión y temperatura, lo que implica altos costos de operación. Con esto en mente, se han ideado nuevas estrategias en el área de los fluidos supercríticos, logrando encontrar como alternativa la adición de un cosolvente para formar una mezcla de cosolvente:alcohol, la cual permite disminuir la temperatura y presión crítica de la mezcla (Maaira et al., 2011).

Yin et al. (2008) evaluó el efecto de agregar CO<sub>2</sub> y hexano como cosolventes a condiciones de reacción de 300 °C durante 30 min. Al agregar CO<sub>2</sub> en una relación molar de CO<sub>2</sub>:metanol de 0,2:1 se observa un aumento en el rendimiento desde un 60% a aproximadamente un 90%. A relaciones molares más altas el rendimiento se mantiene constante. Por otro lado, al añadir hexano en una concentración 2,5% p/p en la mezcla hexano:metanol, se obtuvo un incremento en el rendimiento desde un 67% hasta un 85%. Este fenómeno se asocia al aumento de la solubilidad entre el metanol y la fuente de triglicéridos, así formando solo una fase homogénea, favoreciendo el contacto entre los reactivos y aumentando la velocidad de reacción (Imahara et al., 2009).

En la Tabla 3 se presentan las temperaturas y presiones críticas de los solventes de interés, mostrando el metanol, hexano y CO<sub>2</sub> puros, así como la mezcla CO<sub>2</sub> + metanol.

Tabla 3: Temperatura crítica ( $T_c$ ) y presión crítica ( $P_c$ ) correspondiente a los compuestos de análisis en estudio. Recuperado de Tobar & Núñez (2018).

Compuesto	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
Metanol	240	81
Dióxido de carbono	31	74
Hexano	235	30
CO <sub>2</sub> +Metanol (0,1 fracción molar CO <sub>2</sub> /metanol)	64	103

Como se observa en la Tabla 3, el CO<sub>2</sub> presenta condiciones de temperatura y presión relativamente bajas, lo cual es favorable para la selección de un cosolvente para la TSC. Además, tiene un bajo costo en el mercado, es de fácil obtención (Han et al., 2005), se recupera fácilmente una vez ocurrida la reacción debido a que se encuentra en estado gaseoso, por último, no es tóxico y tampoco inflamable (Beckman, 2004).

### 3.2.5. Efecto de condiciones de operación

En la reacción de TSC, hay distintos parámetros que afectan en el rendimiento de la reacción. Por esto, es fundamental identificar qué factores son relevantes y establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción. Entre las condiciones importante se encuentra la temperatura, presión, tiempo y relación molar entre el aceite y el metanol.

En la Tabla 4 se muestran los parámetros utilizados en distintos estudios de producción de biodiesel a través de reacciones de transesterificación supercríticas que usan metanol y  $CO_2$  como cosolvente junto con el máximo rendimiento alcanzado en cada estudio. Donde se observa que se obtuvieron rendimientos similares tanto en la transesterificación de aceite usado (WCO y WVO) como en el aceite vegetal que no a sido utilizado previamente (jojoba, nuez y soja).

Tabla 4: Resumen de condiciones de operación de investigaciones sobre transesterificación supercrítica (SC) utilizando aceite vegetal y metanol en presencia de  $CO_2$ .

<b>Tipo de aceite</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Relación molar aceite:metanol (mol/mol)</b>	<b>Rendimiento máximo TSC</b>	<b>Referencia</b>
WCO <sup>a</sup>	240-280	85-185	7-27	1:20-1:35	99%	Aboelazayem et al. (2022)
Jojoba	250-290	90-130	10-30	1:10-1:30	96%	Singh et al. (2022)
Nuez	260-300	85-145	10-30	1:15-1:35	96%	Shaah et al. (2022)
WCO <sup>a</sup>	240-280	180-260	12-32	1:20-1:42	91%	Aboelazayem et al. (2018)
WVO <sup>b</sup>	240-280	100-300	5-25	1:10-1:50	95%	Ghoreishi et al. (2013)
Soja	240-280	80-220	5-30	1:5-1:40	98%	Han et al. (2005)

<sup>a</sup>: Waste cooking oil (Aceite de cocina usado)

<sup>b</sup>: Waste vegetable oil (Aceite vegetal usado)

### **Efecto de la temperatura**

La temperatura es otro factor a analizar. En una reacción a medida que se eleva la temperatura, la velocidad de reacción también incrementa debido al aumento de energía cinética dentro las moléculas, así logrando mayores colisiones entre ellas y promoviendo la formación de productos (Micic et al., 2014; Raheem et al., 2020). En la transesterificación supercrítica, al trabajar a temperaturas por encima del punto crítico de la mezcla metanol:CO<sub>2</sub> se produce una fase homogénea, lo que favorece la velocidad de reacción y el rendimiento a altas temperaturas (Aboelazayem et al., 2022; Shaah et al., 2022). En los estudios mostrados en la Tabla 4, se ha trabajado la reacción de transesterificación en rangos de temperaturas entre 240-300 °C. No obstante, es importante destacar que a temperaturas superiores a los 300 °C, los metil ésteres generados a partir de los ácidos grasos insaturados, como los carbonos C<sub>18-1</sub>, C<sub>18-2</sub> y C<sub>18-3</sub>, tienden a degradarse debido a reacciones de descomposición térmica. Estas altas temperaturas, especialmente cuando se combinan con tiempos de reacción prolongados, afectan negativamente el rendimiento de la transesterificación, comprometiendo el rendimiento de la reacción (Kusdiana & Saka, 2001b; Quesada & Olivares, 2011). En el trabajo de Imahara et al. (2008) se muestra que el rendimiento para los ácidos grasos insaturados C<sub>18-3</sub> disminuye significativamente a temperaturas de 350 °C, obteniendo solo un 20,6% de rendimiento a los 20 minutos y un 14,4% a los 40 minutos, deduciendo en su investigación que es preferible trabajar a temperaturas menores de 300 °C.

Por lo tanto, en la reacción de transesterificación de aceite de maravilla usado, se trabajará en un rango de temperatura entre 240-280 °C, lo que permitirá obtener el rendimiento de biodiesel sin comprometer al producto por las altas temperaturas.

### **Efecto de la presión**

En un reactor con un volumen constante, la presión es directamente proporcional a la cantidad de CO<sub>2</sub>, ya que el cosolvente es el encargado de presurizar el sistema. Esto genera un aumento en la densidad del alcohol al elevar la presión, lo cual permite que el aceite se solubilice en el alcohol, aumentando el contacto entre los reactivos y formando solo una fase, logrando un incremento en el rendimiento de la reacción (Shaah et al., 2022).

En la Tabla 4 se puede observar que se han realizados estudios con metanol:CO<sub>2</sub> en un rango de presiones entre 80-300 bar. Sin embargo, al seleccionar el CO<sub>2</sub> como cosolvente, se indica que la mezcla de estos dos compuestos se comporta como fluido supercrítico a condiciones de 103 bar. Por lo tanto, para asegurar que la mezcla este a condiciones SC durante la realización de los experimentos, se trabajara a presiones entre 150 y 250 bar.

### Efecto del tiempo de reacción

A condiciones supercríticas, el tiempo de reacción se reduce significativamente en comparación con los métodos convencionales (Kusdiana & Saka, 2001a). Estudios como los de Ghoreishi & Moein (2013) y Singh et al. (2022) han demostrado que el rendimiento de la transesterificación es mayor a medida que incrementa el tiempo de reacción, especialmente a valores entre 20 y 30 min. Esto se puede observar en la Figura 10, basada en el estudio de Han et al. (2005), donde se muestra que el mayor rendimiento a temperaturas de alrededor de 240-280 °C es alcanzado a los 30 min de reacción.

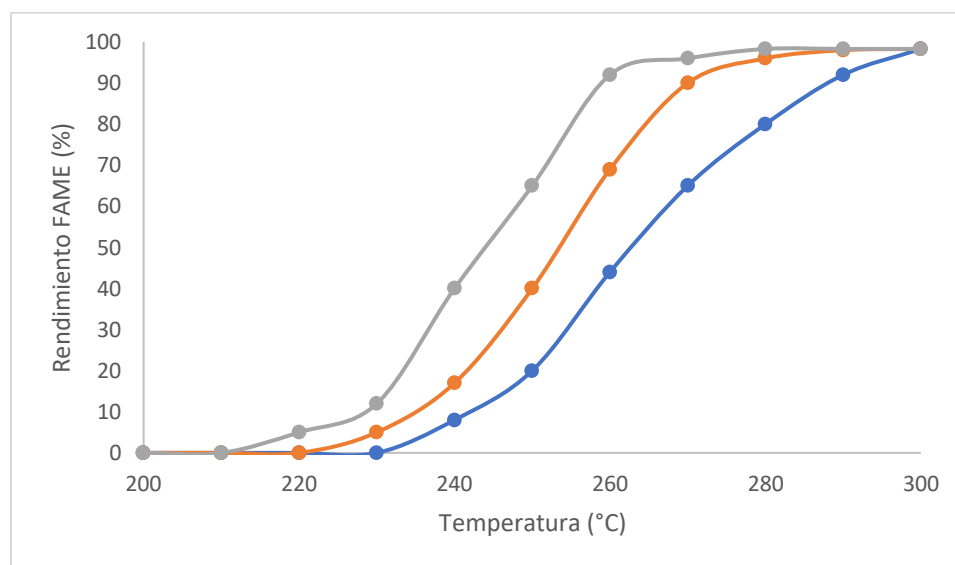


Figura 10: Variación del rendimiento de biodiesel a distintas temperaturas y tiempos de reacción a una razón molar de de aceite:metanol 24:1 y presión de 143 bar. Donde  $\rightarrow$  corresponde a 5 minutos de reacción,  $\rightarrow$  corresponde a 10 minutos y  $\rightarrow$  a 30 minutos. Adaptado de Han et al. (2005).

Los resultados reportados por Shaah et al. (2022), también complementan este resultado, ya que indican que el rendimiento máximo de transesterificación a partir de metanol se logra

alcanzar a los 30 min. Por lo tanto, para asegurar que ocurra la reacción de transesterificación y que se alcance un nivel de máximo rendimiento, se estima un tiempo de 30 min.

### Efecto de la relación molar aceite:metanol

En la reacción de transesterificación, es necesario mantener una relación molar adecuada entre el aceite. El metanol debe estar en exceso molar en comparación con el aceite para favorecer la producción de biodiesel. Esto se debe a que un exceso de metanol aumenta el área de contacto entre el aceite y el metanol, permitiendo una mayor velocidad de reacción y que la reacción sea irreversible, lo que a su vez favorece significativamente la producción de biodiesel (Ghoreishi & Moein, 2013).

Diferentes estudios han evaluado diversas relaciones molares para la transesterificación con metanol, encontrándose valores en el rango de 1:10-1:42 (Aboelazayem et al., 2018; Han et al., 2005). Sin embargo, en la Figura 11 basada en el trabajo de Kusdiana & Saka (2001), se observa que el rendimiento se maximiza al aumentar la alimentación de aceite:metanol hasta una de relación de 1:42. En base a esto, la relación molar entre el aceite y el metanol para esta reacción supercrítica será de 40 moles de metanol por 1 mol de aceite.

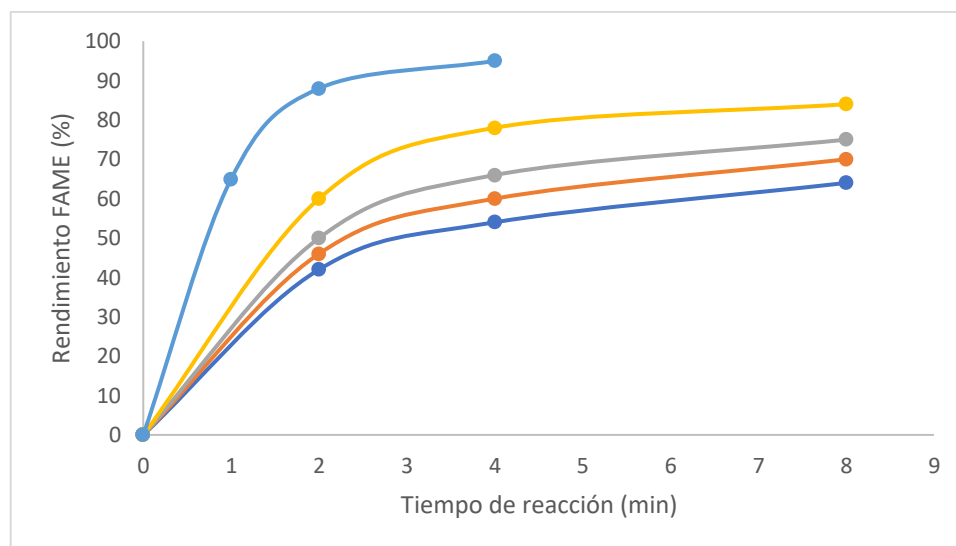


Figura 11: Variación del rendimiento de biodiesel a distintas razones molares de aceite:metanol a temperatura de 350 °C. Donde  $\text{--}\circ\text{--}$  corresponde a 1:42 de razón molar,  $\text{--}\circ\text{--}$  corresponde a 1:21 de razón molar,  $\text{--}\circ\text{--}$  corresponde a 1:6 de razón molar,  $\text{--}\circ\text{--}$  corresponde a 1:4,5 de razón molar y  $\text{--}\circ\text{--}$  corresponde a 1:3,5 de razón molar. Adaptación a partir de Kusdiana et al. (2001).

### 3.3. Propiedades del biodiesel

El biodiesel producido debe cumplir con ciertas propiedades físicas y químicas para poder cumplir con la normas internacionales ASTM D6751 y EN 14214, que corresponden a la normativa internacional de Estados Unidos y Europa, respectivamente. Estas normas son utilizadas para evaluar si el biodiesel que se está produciendo cumple con los requerimientos mínimos de calidad adecuada para su comercialización y eficiencia dentro del motor. En la Tabla 5 se presenta el rango de valores que debe tener el biodiesel comercial según estas normas junto con los correspondientes valores de la norma ASTM D975, que corresponde a las propiedades de un combustible diesel. En el siguiente listado se presenta la importancia de las distintas propiedades mostradas en la Tabla 5: (Alleman et al., 2016; Giakoumis, 2013; Gülüm & Bilgin, 2015; Sakthivel et al., 2018; Srivastava & Prasad, 2000).

- Densidad: La inyección de combustible funciona a través de un sistema de medición de volumen, por lo tanto, si aumenta la densidad, se estará inyectando una mayor masa de combustible.
- Viscosidad: Afecta el funcionamiento de inyección debido a la fluidez del combustible y la pulverización en la combustión. Si este presenta valores altos, no se atomizará correctamente, lo que resultara en partículas más grandes y una combustión incompleta.
- Punto Nube: Es la temperatura a la cual se empieza a observar turbidez en el combustible debido a la formación de cera, lo que pueda causar problemas de fluidez a bajas temperaturas.
- Punto de Inflamación: Es la temperatura a la que el combustible se inflama, y es un parámetro importante en términos de seguridad, transporte, almacenamiento y manipulación.
- Acidez: Degradación de lubricante mientras se esté utilizando el combustible, causando posible corrosión en el motor.
- Número de cetonas: Está relacionado con el tiempo de retardo de ignición en la cámara de combustión, indicando la calidad de ignición, un alto valor de este parámetro indica un menor retardo en la ignición.

- Poder calorífico: Es la energía liberada en la combustión por una cierta cantidad de combustible.
- Contenido de agua: Un alto contenido de este compuesto puede llevar a corrosión y favorecen un ambiente para que se formen microorganismos.
- Contenido de azufre: Relacionado con posibles corrosiones y contaminación de este compuesto.
- Contenido de carbono, hidrógeno y oxígeno: Este parámetro indica la composición del combustible. Al aumentar la cantidad de átomos de carbono e hidrogeno en la molécula, se incrementa la relación entre estos dos compuestos con respecto al oxígeno, lo que resulta en un mayor poder calorífico del combustible.

Tabla 5: Propiedades combustibles según la norma ASTM D975, ASTM D6751 y EN14214.

<b>Propiedades</b>	<b>Diesel ASTM D975</b>	<b>Biodiesel ASTM D6751</b>	<b>Biodiesel EN14214</b>	<b>Unidades</b>
Densidad (15 °C)	0,82-0,86	0,88	0,86-0,9	(g/cm <sup>3</sup> )
Viscosidad (40 °C)	2,0-4,5	1,9-6,0	3,5-5,0	(mm <sup>2</sup> /s)
Punto Nube	-15 a 5	-3 a 12	-	(°C)
Punto de Inflamación	> 55	> 130	> 101	(°C)
Acidez	-	< 0,5	< 0,5	(mg KOH/g)
Número de cetano	> 46	> 47	> 51	-
Poder calorífico superior	45,9	40,0	-	(MJ/kg)
Poder calorífico inferior	43,8	37,8	-	(MJ/kg)
Agua	< 500	< 200	< 500	(ppm)
Azufre	< 15	< 15	< 10	(ppm)
Carbono	87	77	-	(% p/p)
Hidrogeno	13	12	-	(% p/p)
Oxígeno	0	11	-	(% p/p)

En esta memoria se analiza específicamente el poder calorífico, el cual es una propiedad que se expresa en MJ/kg y representan la energía liberada por el combustible durante el proceso de combustión por unidad másica (Srivastava & Prasad, 2000). Un alto valor de poder calorífico implica que se necesita una menor inyección de masa para alcanzar la energía deseada, lo que es importante para el transporte y almacenamiento del combustible (Gülüm & Bilgin, 2015).

El poder calorífico del combustible se ve influenciado por el número de átomos de carbono e hidrógeno presentes en la molécula, así como por la relación másica entre estos elementos y el oxígeno contenido en el combustible. Esto se debe a que los átomos de carbono e hidrógeno forman enlaces que liberan más energía durante la combustión (Murugesan et al., 2016). Es importante tener en cuenta que la composición del combustible puede variar dependiendo de la materia prima utilizada en su producción (Giakoumis, 2013).

Además, el peso molecular juega un papel importante, ya que a medida que aumenta el peso molecular de los FAME, también tiende a incrementar el poder calorífico, debido a una mayor cantidad de enlaces en la estructura del éster (Hong et al., 2015).

Por otro lado, la viscosidad también puede afectar el valor del PC. Un alto valor de viscosidad puede impedir una atomización adecuada del combustible, lo que resulta en una combustión incompleta (Srivastava & Prasad, 2000) y una liberación insuficiente de energía (Demirbas, 2000).

## 4. Materiales y métodos

### 4.1. Materiales

La fuente de triglicéridos utilizada en la reacción de transesterificación fue aceite de maravilla usado adquirido por parte del casino perteneciente al campus San Joaquín de la Universidad Técnico Federico Santa María. El cual fue almacenado en un bidón de 5 L provisto por el Laboratorio de Procesos de la misma universidad.

En la reacción de TSC se utilizó metanol de grado técnico 99,8% provisto por Farmalatina (Santiago, Chile) y como cosolvente CO<sub>2</sub> de pureza de  $\geq 99,9\%$  suministrado por Gaslab (Santiago, Chile).

### 4.2. Pretratamiento del aceite usado

Se realizó un pretratamiento para retirar residuos sólidos del aceite utilizado para la reacción de transesterificación a través de una filtración al vacío. En la Figura 12 se muestra el sistema de filtración montado para el pretratamiento del aceite. En este se filtraron 700 mL de aceite usado, los cuales fueron almacenados en un frasco graduado de vidrio borosilicato.



Figura 12: Sistema de filtración al vacío compuesto por un soporte universal, pinza tres dedos, matraz Kitasato, embudo Büchner y la manguera que está conectada a la bomba de vacío.

### 4.3. Transesterificación supercrítica

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en el sistema mostrado en la Figura 13, perteneciente al Laboratorio de Procesos a Alta Presión (LPAP) del campus San Joaquín de la Universidad Técnica Federico Santa María. Este sistema está compuesto principalmente por un cilindro de CO<sub>2</sub>, baño refrigerante, bomba jeringa y un reactor cilíndrico de alta presión encaquetado ( $D = 17,4 \text{ mm}$ ;  $L = 304,8 \text{ mm}$ ;  $V = 72 \text{ cm}^3$ ).

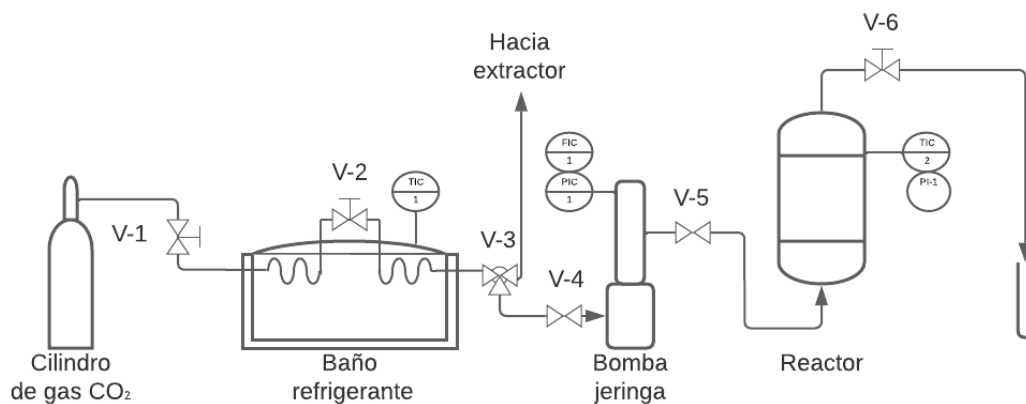


Figura 13: Diagrama del sistema correspondiente al proceso de TSC en el laboratorio de procesos de alta presión.

Para comenzar el procedimiento, primero se encendió el equipo de control y monitorización correspondiente a la bomba jeringa Teledyne Isco (Lincoln, USA), la bomba jeringa (Teledyne Isco Model 260D) y el baño de refrigeración (Labtech LCB-R08). Se esperó a que el baño refrigerante llegara a la temperatura de  $-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Luego, se abrieron las válvulas V-1 (salida del cilindro contenedor de CO<sub>2</sub>), V-2 (ingreso de CO<sub>2</sub> al baño de refrigeración), V-3 (línea con dirección hacia la bomba jeringa) y V-4 (entrada de la bomba jeringa) para que el CO<sub>2</sub> ingrese y rellene la bomba jeringa a un flujo constante de  $15 \text{ mL/s}$ . Una vez que el cilindro está lleno, se cerraron las válvulas V-1, V-3, V-4. Mientras ocurrió este procedimiento, el CO<sub>2</sub> recirculó constantemente por el baño de refrigeración, manteniendo así una temperatura constante para que este en estado líquido.

Mediante dos jeringas de  $10 \text{ mL}$ , se introdujo el metanol y el aceite con las cantidades adecuadas de cada reactivo al reactor para que ocurriera la reacción, habiendo calculado

previamente los volúmenes necesarios. Para mayor detalle en el Anexo A se presenta el cálculo. Una vez introducido los reactantes, se cerró el reactor y se enciende el controlador de temperatura Hilesheim HT 40 (Viena, Austria), el cual permitió aumentar la temperatura del reactor hasta 240-280 °C mediante resistencias, dependiendo del experimento que se esté realizando. Luego de alcanzar la temperatura, se registraron las condiciones iniciales que presenta la bomba jeringa antes de iniciar la reacción que serían en este caso temperatura, presión y volumen. Se presurizó el reactor abriendo la válvula V-5 de expulsión de la bomba jeringa, aumentando gradualmente en 5 bar mediante el controlador de presión hasta llegar a la presión de reacción deseada, entre 150-250 bar. Se cierra la válvula de salida de CO<sub>2</sub> de la bomba jeringa, registrando las condiciones de temperatura, presión y volumen del CO<sub>2</sub>. A continuación, se esperaron 30 minutos para que ocurriera la reacción. Una vez transcurrido este tiempo, se apagó el controlador de temperatura y se esperó a que el reactor disminuya su temperatura. Luego, se recolectó el producto en un vaso precipitado de 1000 mL abriendo V-6. La muestra con el producto se trasvasijó a un vaso precipitado de 100 mL y se selló con papel Parafilm para ser almacenada en una cámara de frío.

Antes de trasvasijar la muestra de biodiesel, se masó el matraz de fondo redondo en una balanza analítica MUNDO LAB (Santiago, Chile) para determinar la masa de biodiesel contenido en el matraz. Una vez realizado esto, se depositó la muestra con metanol al matraz masado para su instalación en el rotavapor. En la Figura 14 se muestra el sistema de rotaevaporación utilizado en el laboratorio.



Figura 14: Sistema de rotaevaporación del Laboratorio de Mecánica de Fluidos del campus San Joaquín.

En el proceso de rotaevaporación, se estableció la temperatura del baño a 65 °C, se ajustó el vacío de la bomba a una presión de 80 kPa y se esperó un tiempo de 10 min. Una vez transcurrido el tiempo, se retiró el matraz, se esperó a que disminuya su temperatura y cuando este frío, se masó el matraz de fondo redondo para registrar su valor. A partir de la diferencia de peso del matraz de fondo redondo con y sin biodiesel, se obtuvo el rendimiento de la reacción. El biodiesel fue recolectado en viales de vidrio de 10 mL con sus correspondientes etiquetas.

#### 4.4. Determinación de rendimiento

El rendimiento de la transesterificación supercrítica se calculó a partir de la Ecuación (1).

$$Y_{\text{Rend}} = 100 \% \cdot \left( \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{WCO}}} \right) \quad (1)$$

Donde  $m_{\text{biodiesel}}$  es la masa de biodiesel obtenido en g,  $m_{\text{WCO}}$  es la masa de aceite utilizado en g e  $Y_{\text{Rend}}$  es el rendimiento de la reacción de transesterificación en % p/p.

#### 4.5. Análisis de poder calorífico del biodiesel

Las muestras se recolectaron en un tubo centrífugo de 50 mL para la evaluación de sus propiedades. El análisis del biodiesel de las propiedades físicas y químicas del combustible fue realizado por el Laboratorio de Termodinámica del Departamento Ingeniería Mecánica, perteneciente al campus Casa Central de la Universidad Técnica Federico Santa María. Este análisis se realizó para muestras a condiciones de 260 °C y 200 bar.

Estas propiedades evaluadas fueron comparadas con la norma ASTM D6751, que establece los requisitos y rangos que el biodiesel debe cumplir para su comercialización.

#### 4.6. Diseño experimental

Se utilizó un diseño factorial de  $2^2$  con cuatro puntos centrales. Las variables estudiadas fueron la temperatura y la presión, manteniendo constante la razón molar aceite:metanol con un valor de 1:40 y un tiempo de reacción de 30 min. En la Tabla 6 se muestran las condiciones a las cuales se realizó cada experimento.

Tabla 6: Condiciones de operación de temperatura y presión en cada experimento.

N° experimento	Temperatura °(C)	Presión (bar)
1	240	150
2	240	250
3	280	150
4	280	250
5	260	200
6	260	200
7	260	200
8	260	200

#### 4.7. Modelo para el rendimiento de la transesterificación supercrítica

Una vez registradas las mediciones y obtenido el rendimiento de la reacción, se realizó un tratamiento de datos para evaluar los efectos relevantes para el caso de estudio. Se obtuvo los correspondientes rangos y centros de las variables a partir de las Ecuaciones (2) y (3), luego se adimensionalizaron los datos de las variables de estudio mediante la Ecuación (4).

$$\text{Rango} = \text{Max (Variable)} - \text{Min (Variable)} \quad (2)$$

$$\text{Centro} = \text{Promedio (Max; Min)} \quad (3)$$

$$X = \frac{\text{Valor} - \text{Centro}}{\left(\frac{\text{Rango}}{2}\right)} \quad (4)$$

Donde X es el valor de la variable adimensionalizada.

La varianza de los datos se determinó utilizando la Ecuación (5), la cual es equivalente a la varianza de los datos centrales. Luego, se calculó la varianza de los efectos mediante la Ecuación (6).

$$S_y^2 = \text{Var} (Y_{\text{centrales}}) \quad (5)$$

$$S_{\text{eff}}^2 = 4 \cdot \frac{S_y^2}{N} \quad (6)$$

Donde  $S_{\text{eff}}^2$  es la varianza correspondiente a los efectos,  $Y_{\text{centrales}}$  el rendimiento de los datos centrales,  $S_y^2$  la varianza de los datos centrales y  $N$  el número de datos para calcular los efectos.

Una vez realizado esto, se planteó el siguiente modelo en base a una regresión lineal múltiple para analizar los efectos de la reacción de transesterificación supercrítica, este modelo se ve representado en la Ecuación (7).

$$Y_{\text{rend}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot T + \beta_2 \cdot P + \beta_3 \cdot TP \quad (7)$$

Donde  $T$  va a ser la temperatura en °C,  $P$  la presión en bar y  $TP$  la interacción entre estas dos variables.

Luego, se obtuvieron los efectos correspondientes a cada variable usando la Ecuación (8) para el caso de beta 0 y la Ecuación (9) para el caso de beta 1, 2 y 3:

$$\text{efecto} = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i \cdot X_i}{2^n} \quad (8)$$

$$\text{efecto} = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i \cdot (X_i)}{\frac{2^n}{2}} \quad (9)$$

Donde  $i$  es el número del experimento,  $n$  es el número de parámetros trabajados (presión y temperatura),  $Y_i$  es el valor del rendimiento en el experimento  $i$ ,  $X_i$  es el valor adimensionalizado entre -1 y 1 que toma la variable temperatura, presión o la interacción de temperatura-presión en la corrida experimental  $i$ .

Para evaluar la significancia de estos efectos, se determinaron los límites superiores e inferiores de cada efecto considerando un intervalo de confianza del 95% de certeza. En este caso, si el valor de la multiplicación del límite superior e inferior es mayor a 0, es que es significativo para el modelo y si es menor a 0 no es significativo.

Los límites para el caso de beta 0 se calcularon a partir de la Ecuación (10).

$$\text{Lim} = \text{efecto} \pm \sqrt{S_y^2} \cdot t \quad (10)$$

Para el caso de beta 1, 2 y 3, se determinaron los límites mediante la Ecuación (11).

$$\text{Lim}_{\text{inf}} = \text{efecto} \pm \sqrt{S_{\text{eff}}^2} \cdot t \quad (11)$$

Donde t es el valor de la distribución t-student que se utiliza en el experimento.

## 5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados y análisis de la reacción de transesterificación supercrítica llevada cabo en el Laboratorio de Procesos a Alta Presión de la Universidad Técnica Federico Santa María, así como el análisis correspondiente al poder calorífico del biodiesel producido.

### 5.1. Transesterificación supercrítica

Los rendimientos obtenidos a partir de la reacción de transesterificación con aceite de maravilla usado y metanol:CO<sub>2</sub> se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7: Rendimientos de transesterificación SC obtenidos del diseño experimental 2<sup>2</sup> con cuatro puntos centrales para la producción de biodiesel con aceite de maravilla usado y metanol:CO<sub>2</sub>.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Rendimiento (%)</b>
1	240	150	84,5
2	240	250	84,7
3	280	150	86,5
4	280	250	86,8
5	260	200	66,6
6	260	200	86,0
7	260	200	84,6
8	260	200	77,7

Se obtiene un rendimiento ponderado de 82,2% con rendimientos sobre el 60% en todas las corridas experimentales. Estos resultados se asemejan a los reportados en la literatura, Ghoreishi & Moein (2013) mostraron un rendimiento del 85% de biodiesel al utilizar aceite usado de cocina junto con una mezcla de metanol:CO<sub>2</sub>, trabajando con un rango de temperatura de 240-280 °C y presiones de 100-300 bar. Además, Aboelazayem et al. (2018) reportaron un rendimiento del 88,1% al experimentar con aceite vegetal usado y una mezcla de metanol:CO<sub>2</sub> a condiciones de temperaturas de 240-280 °C y presiones de 180-260 bar.

Por otra parte, Singh et al. (2022) utilizaron aceite de jojoba, metanol y CO<sub>2</sub>, obteniendo un rendimiento global de 85,5% a condiciones de temperatura de 250-290 °C y presiones de 90-

130 bar. Shaah et al. (2022) experimentaron con aceite de nuez junto con metanol y CO<sub>2</sub> como cosolvente, reportando un rendimiento global de 85,5% a condiciones de temperatura entre 260-300 °C y presiones de 85-145 bar. Ambos estudios obtuvieron valores de rendimiento similares a los obtenidos en esta memoria, a pesar de experimentar con presiones menores a los 150 bar, que es el valor mínimo de presión empleado en esta investigación.

En la Figura 15 se muestran los rendimientos obtenidos en los experimentos del 1 al 4 en la transesterificación para analizar el comportamiento del rendimiento al variar la temperatura y presión.

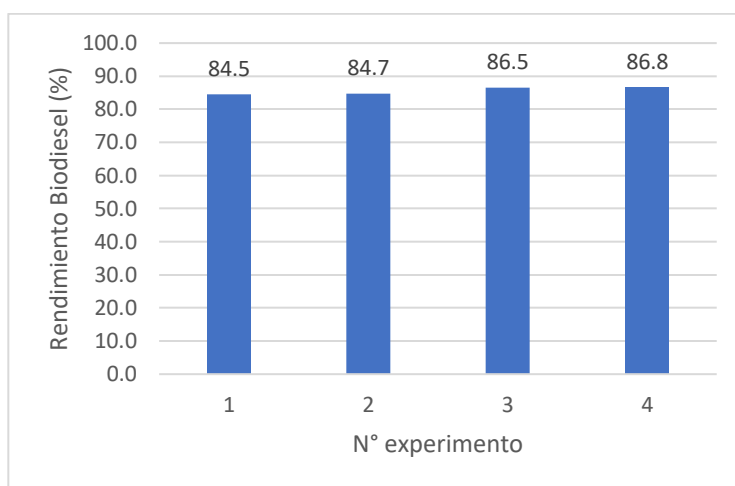


Figura 15: Rendimientos de transesterificación supercrítica. Donde el experimento 1 se realizó a 240 °C-150 bar, el 2 a 240°C-250 bar, el 3 a 280 °C-150 bar y el 4 a 280 °C-250 bar.

Se observa que al mantener la presión constante, tanto para una presión de 150 como 250 bar, se produce un aumento en el rendimiento al incrementar la temperatura desde 240 a 280 °C. Este incremento en el rendimiento se debe a que al elevar la temperatura en 40 °C, aumenta la energía cinética de las moléculas y, como resultado, se alcanza más rápidamente la energía de activación necesaria para que ocurra la reacción. Esto promueve las colisiones entre las moléculas y, en consecuencia, aumenta la velocidad y el rendimiento de la reacción (Micic et al., 2014; Raheem et al., 2020). Por otro lado, al mantener constante la temperatura en 240 y 280 °C, se observa un aumento en el rendimiento al incrementar la presión desde 150 a 250 bar. Esto ocurre debido a que la presión tiende a aumentar el contacto entre los reactivos (Shaah et al., 2022). Por último, el mayor rendimiento se alcanza a las condiciones

de 280 °C y 250 bar con un valor de 86,8%, siendo estos los valores máximos de temperatura y presión dentro de la experimentación.

En la Figura 16, se presentan las razones másicas de CO<sub>2</sub> con respecto al metanol utilizadas en los experimentos del 1 al 4 para analizar el comportamiento de las cantidades de CO<sub>2</sub> utilizadas en cada reacción. Para mayor detalle en el Anexo B se presenta un ejemplo de este cálculo.

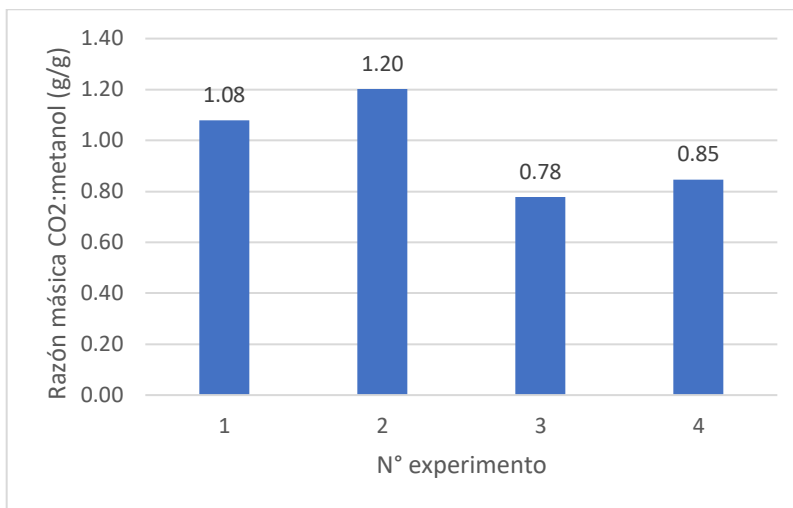


Figura 16: Relación másica de CO<sub>2</sub>:metanol en los experimentos del 1 al 4. Donde el experimento 1 se realizó a 240 °C-150 bar, el 2 a 240°C-250 bar, el 3 a 280 °C-150 bar y el 4 a 280 °C-250 bar.

Se observa que al mantener la temperatura constante y aumentar la presión, se requiere una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> para que ocurra la reacción. En contraste, al aumentar la temperatura y mantener constante la presión, se observa un menor ingreso de CO<sub>2</sub>, debido a que la presión del sistema aumenta al presentar una mayor temperatura, implicando que se necesite un menor ingreso de CO<sub>2</sub>.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Tobar & Núñez (2018), quienes reportan que en una reacción de TSC usando aceite de microalgas, al incrementar la temperatura desde 200 a 300 °C a una presión de 200 bar y manteniendo constante la relación molar de aceite:metanol de 1:40, la cantidad de CO<sub>2</sub> que ingresa al reactor disminuye para todas las corridas experimentales.

Asimismo, estos resultados son consistentes con el trabajo de Polanco (2019), quien al mantener una temperatura constante de 170 °C, una relación molar aceite:metanol de 1:40 y

un tiempo de reacción de 30 min, observo que al aumentar la presión desde 150 a 275 bar, se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> que ingresa al sistema en todos los casos estudiados.

En la Tabla 8 se muestra la variación de la temperatura, presión y la interacción de la presión-temperatura en la reacción de transesterificación supercrítica, junto a la significancia que tiene el efecto de cada parámetro en relación al rendimiento en el modelo de regresión lineal múltiple.

Tabla 8: Variación del rendimiento con respecto a las distintas variables de estudio en la reacción de transesterificación junto a su significancia.

<b>Parámetros</b>	<b>Variación del rendimiento</b>	<b>Significancia</b>
Temperatura ( $\beta_1$ )	1,0	NO
Presión ( $\beta_2$ )	0,1	NO
Presión-Temperatura ( $\beta_3$ )	0,01	NO

Se observa que el rendimiento de la reacción es directamente proporcional a la temperatura, presión e interacción entre ambas variables mencionadas, siendo la temperatura la que presenta una mayor influencia dentro del rendimiento de la reacción, seguida por la presión y la interacción entre la presión y temperatura. Estos resultados son consistentes con el trabajo de Ramírez (2020), quien reporta que en una reacción de TSC utilizando aceite de microalgas, tanto la temperatura como la presión tuvieron una variación directamente proporcional en el rendimiento, y que la temperatura tiene una mayor influencia que la presión.

Por otro lado, al aplicar un intervalo de confianza del 95% de certeza, se evidencia que ninguno de los parámetros de estudio resulta significativo dentro del modelo de regresión lineal múltiple planteado. La Ecuación (12) representa el rendimiento en porcentaje de una reacción de transesterificación de aceite de maravilla usado a partir del modelo y los resultados obtenidos.

$$Y_{\text{rend}} = 85,6 \quad (12)$$

Esto se puede atribuir a la alta variabilidad presente en los puntos centrales, ya que se obtuvo un valor promedio de rendimiento del 77,8% con una desviación estándar correspondiente

$\pm 8,9\%$ , lo cual es 6,8 veces mayor en comparación con otras investigaciones realizadas a condiciones similares (Aboelazayem et al., 2018; Ghoreishi & Moein, 2013).

Por lo tanto, se sugiere realizar modificaciones al diseño factorial  $2^2$  presentado inicialmente para evaluar nuevamente los efectos, con el objetivo de disminuir la variabilidad dada por la desviación estándar. Para lograr esto, se plantea llevar a cabo tres réplicas de los experimentos o agregar más mediciones a los datos centrales. Por otro lado, se tiene que considerar que durante la manipulación del producto quedan residuos en las paredes de los recipientes utilizados en la experimentación, lo que afecta en la medición final del rendimiento y aporta a la variabilidad obtenida.

Adicionalmente, se propone realizar experimentos a una presión máxima de 150 bar y una presión mínima de 105 bar. Esta modificación permitirá evaluar el efecto de la presión en un rango más reducido y valores menores en comparación con las condiciones estudiadas previamente en esta investigación.

## 5.2. Poder calorífico del biodiesel producido

Inicialmente, no fue posible generar llama en la muestra a analizar. Por lo tanto, esta fue centrifugada a 6000 rpm por un intervalo de tiempo de 15 a 20 minutos, con el objetivo de eliminar trazas de agua presentes en la muestra. Esto finalmente permitió generar llama para poder analizar el poder calorífico de la muestra.

Los valores obtenidos para el PCI y PCS fueron de 36,7 MJ/kg y 39,3 MJ/kg, respectivamente. Según la norma ASTM D6751, estos valores deben estar cercanos a 37,8 MJ/kg y 40,0 MJ/kg, respectivamente. Esto implica que el combustible producido está dentro de un rango aceptable con respecto a los requisitos establecidos por la norma, lo que significa que su rendimiento energético por kilogramo es comparable al de un biodiesel comercial.

Por último, comparado con el diesel normado ASTM D975, este combustible muestra un PCI y PCS inferiores, lo cual se puede atribuir a la menor cantidad de carbono e hidrógeno presente en un biodiesel comercial en comparación con el diesel, que por norma no contiene oxígeno. Mientras que el diesel comercial cumple con un contenido de aproximadamente 87% de carbono y 13% de hidrógeno, el biodiesel comercial debe contener aproximadamente 77% de carbono, 12% de hidrógeno y 11% de oxígeno (Alleman et al., 2016).

## 6. Conclusiones y trabajo a futuro

En esta investigación, se logró llevar a cabo una reacción de transesterificación en condiciones supercríticas utilizando aceite usado de maravilla junto con una mezcla metanol:CO<sub>2</sub>. Se evaluaron diferentes condiciones de operación basadas en un diseño experimental 2<sup>2</sup>, lo cual permitió alcanzar un rendimiento global de la reacción del 82,2%. Siendo este rendimiento semejante a estudios anteriores realizados a condiciones similares e incluso a investigaciones con presiones menores a las utilizadas en este trabajo.

Se obtuvieron rendimientos acorde a lo esperado teóricamente, debido a que al aumentar la temperatura y presión, se evidencia que estas variables incrementaron el rendimiento de la reacción. Además, se logró un máximo rendimiento de 86,8% a una temperatura de 280 °C y una presión de 250 bar.

Con respecto a los efectos de las variables estudiadas, se da cuenta que la temperatura demostró ser el factor más influyente en la reacción de transesterificación, siguiendo la presión, y por último, la combinación correspondiente a la temperatura y presión. A pesar de esto, todas las variables en estudio con un 95% nivel de confianza fueron estadísticamente no significativas debido a la alta variabilidad presentada por los rendimientos obtenidos en los datos centrales. Por lo tanto, para mejorar el diseño experimental se plantea agregar tres replicas a cada experimento o añadir mediciones extra a los datos centrales.

En cuanto al poder calorífico inferior y superior obtenido a condiciones de 260 °C y 200 bar, dichos valores fueron de 36,7 MJ/kg y 39,3 MJ/kg, respectivamente. Estos cumplen con la normativa estadounidense ASTM D6751, por lo tanto, se supone que lo obtenido como producto durante esta investigación es biodiesel.

Con el objetivo de mejorar el análisis del rendimiento, se propone implementar un análisis cromatográfico con enfoque en el perfil de ácidos grasos tanto para el aceite de maravilla usado antes de la reacción y para el biodiesel obtenido tras la transesterificación, logrando proporcionar una comprensión más completa de la composición del biodiesel obtenido y permitir identificar factores que puedan influir en su rendimiento. Complementando lo anterior, se propone el cálculo del consumo energético que implica las distintas condiciones de experimentación de la reacción de transesterificación, para así definir que condición se

necesita una mayor energía y cual menor. En este caso, se debe hacer enfoque a la bomba jeringa y las resistencias del reactor, dado que son los elementos de mayor consumo energético dentro del sistema de reacción.

Tomando en consideración que el diseño factorial de esta investigación utiliza replicas en los datos centrales, se recomienda abarcar la opción de las tres replicas a los experimentos mínimos y máximos. Además, se tiene que considerar los residuos que quedaron en los recipientes utilizados durante la experimentación, y las trazas de agua que se tuvieron que eliminar de la muestra para generar llama en el análisis del poder calorífico. Estos dos factores en conjunto pueden afectar el rendimiento obtenido, por lo tanto, en futuras experimentaciones se debe utilizar una micropipeta para recuperar el producto que está contenido en las paredes de los recipientes y, en el caso del agua, realizar un proceso de centrifugado y secado después de la rotaevaporación para eliminar el agua contenida en la muestra, así minimizando los residuos que quedan retenidos en los recipientes y disminuyendo el agua que contiene cada producto. Por otro lado, se sugiere realizar la reacción de transesterificación a presiones entre 105-150 bar, ampliando así el rango de estudio de esta investigación.

Por último, para una evaluación más completa con enfoque a la comercialización y rendimientos del combustible dentro del motor, se sugiere determinar el perfil completo de propiedades requeridas por las normativas para el biodiesel proveniente de aceite usado y el perfil de ácidos grasos del combustible producido. Esto permitirá evaluar las diferencias que puedan existir en las propiedades del biodiesel en comparación con los valores estipulados por la normativa, identificando cualquier propiedad o composición dentro del combustible que pueda estar ocasionando dicha diferencia.

## 7. Referencias

- Abidin, S., Haigh, K., & Saha, B. (2012). Esterification of free fatty acids in used cooking oil using ion-exchange resins as catalysts: An efficient pretreatment method for biodiesel feedstock. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *51*(45), 14653–14664. <https://doi.org/10.1021/ie3007566>
- Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation. *Renewable Energy*, *124*, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.076>
- Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2022). Comprehensive Optimisation of Biodiesel Production Conditions via Supercritical Methanolysis of Waste Cooking Oil. *Energies*, *15*(10). <https://doi.org/10.3390/en15103766>
- Alleman, T., McCormick, R., Christensen, E., Fioroni, G., Moriart, K., & Yanowitz, J. (2016). *Biodiesel Handling and Use Guide* (Fifth).
- Atadashi, I., Aroua, M., & Aziz, A. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, *36*(2), 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
- Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, *87*(6), 1815–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- Beckman, E. J. (2004). Supercritical and near-critical in green chemical synthesis and processing. *Supercritical Fluids*, *28*(2–3), 121–191. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(03\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(03)00029-9)
- Bernal, J. M., Lozano, P., García-Verdugo, E., Burguete, M. I., Sánchez-Gómez, G., López-López, G., Pucheault, M., Vaultier, M., & Luis, S. V. (2012). Supercritical synthesis of biodiesel. *Molecules*, *17*(7), 8696–8719. <https://doi.org/10.3390/molecules17078696>
- Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., & Ngamprasertsith, S. (2006). Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy and Fuels*, *20*(2), 812–817. <https://doi.org/10.1021/ef050329b>
- Canakci, M., & Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel Production Via Acid Catalysis. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, *42*(5), 1203–1210. <https://doi.org/10.13031/2013.13285>

- Copernicus. (2021, agosto). *Copernicus: los registros muestran que 2020 ha sido el año más caluroso en Europa y el más caluroso junto con 2016 a escala mundial* . Obtenido de Copernicus:  
[https://climate.copernicus.eu/sites/default/files/202102/C3S%20Annualtempdata%202020\\_final\\_ES.pdf](https://climate.copernicus.eu/sites/default/files/202102/C3S%20Annualtempdata%202020_final_ES.pdf)
- del Valle, J. M., & Aguilera, J. M. (1999). High pressure CO<sub>2</sub> extraction. Fundamentals and applications in the food industry. *Food Science and Technology International*, 5(1), 1–24. <https://doi.org/10.1177/108201329900500101>
- Demirbas, A. (2000). A direct route to the calculation of heating values of liquid fuels by using their density and viscosity measurements. *Energy Conversion & Management*, 41, 1609–1614. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00012-1)
- Demirbas, A. (2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 43, 2349–2356. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00170-4)
- Demirbas, A. (2009a). Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(4), 923–927. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.023>
- Demirbas, A. (2009b). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9), 2239–2249. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
- Elgharbawy, A. S., Sadik, W. A., Sadek, O. M., & Kasaby, M. A. (2021). A review on biodiesel feedstocks and production technologies. *Chilean Chemical Society*, 66, 5098–5109. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072021000105098>
- Freedman, B., Pryde, E., & Mounts, T. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *American Oil Chemists Society*, 61, 1639–1643. <https://doi.org/10.1007/BF02541649>
- Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Bioscience And Bioengineering*, 92(5), 405–416. [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)

- Ghoreishi, S. M., & Moein, P. (2013). Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. *Supercritical Fluids*, 76, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.011>
- Giakoumis, E. G. (2013). A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. *Renewable Energy*, 50, 858–878. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.040>
- Gülüm, M., & Bilgin, A. (2015). Density, flash point and heating value variations of corn oil biodiesel-diesel fuel blends. *Fuel Processing Technology*, 134, 456–464. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.026>
- Han, H., Cao, W., & Zhang, J. (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry*, 40(9), 3148–3151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.014>
- Hong, I. K., Lee, J. R., & Lee, S. B. (2015). Fuel properties of canola oil and lard biodiesel blends: Higher heating value, oxidative stability, and kinematic viscosity. *Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.027>
- Imahara, H., Minami, E., Hari, S., & Saka, S. (2008). Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 87(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.003>
- Imahara, H., Xin, J., & Saka, S. (2009). Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. *Fuel*, 88(7), 1329–1332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.002>
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2001a). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel* 80 , 693–698. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X)
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2001b). Methyl Esterification of Free Fatty Acids of Rapeseed Oil as Treated in Supercritical Methanol. *Chemical Engineering of Japan*, 34(3), 383–387. <https://doi.org/10.1252/jcej.34.383>
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91(3), 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3)
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil)

- to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lapuerta, M., Armas, O., & Rodríguez-Fernández, J. (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(2), 198–223.  
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.07.001>
- Liew, W. H., Hassim, M. H., & Ng, D. K. S. (2014). Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. *Cleaner Production*, 71, 11–29.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.006>
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), 216–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70, 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- Maaira, J., Santana, A., Recasens, F., & Angeles Larrayoz, M. (2011). Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel*, 90(6), 2280–2288. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.017>
- Maçaira, J., Santana, A., Costa, A., Ramirez, E., & Larrayoz, M. A. (2014). Process intensification using CO<sub>2</sub> as cosolvent under supercritical conditions applied to the design of biodiesel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(10), 3985–3995. <https://doi.org/10.1021/ie402657e>
- Maddikeri, G. L., Pandit, A. B., & Gogate, P. R. (2012). Intensification approaches for biodiesel synthesis from waste cooking oil: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(45), 14610–14628. <https://doi.org/10.1021/ie301675j>
- Malaysian Palm Oil Council. (2020). *Overview of the global palm oil sector in 2020 and outlook for 2021*. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://mpoc.org.my/overview-of-the-global-palm-oil-sector-in-2020-and-outlook-for-2021>
- Mandari, V., & Devarai, S. K. (2022). Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. *Bioenergy Research*, 15(2), 935–961.  
<https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w>

- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *11*(6), 1300–1311. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>
- Micic, R. D., Tomić, M. D., Kiss, F. E., Nikolić-Djorić, E. B., & Simikić, M. (2014). Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification. *Energy Conversion and Management*, *86*, 717–726. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.052>
- Ministerio de Energía. (2020, mayo). *Informe Balance Nacional de Energía 2020*. Obtenido de Ministerio de Energía: [https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/2022\\_informe\\_anual\\_bne\\_2020.pdf](https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/2022_informe_anual_bne_2020.pdf)
- Mishra, A., & Gupta, R. (2016). *Supercritical Fluid technology a boon for pharmaceutical Particle Manufacturing*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3632.7286>
- Murugesan, A., Subramaniam, D., & Avinash, A. (2016). Heating value of biodiesel: An empirical and theoretical exploration. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, *38*(9), 1293–1298. <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.923959>
- OECD/FAO (2022), *OECD-FAO Agricultural Outlook 2022-2031*, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/f1b0b29c-en>.
- Our World in Data. (2021). *Global primary energy consumption by source*. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution>
- Our World in Data. (2021). *Oil Production*. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://ourworldindata.org/grapher/oil-production-by-country>
- Polanco, J. (2019). *Estudio del efecto del CO<sub>2</sub> como co-solvente en la reacción de transesterificación en condiciones supercríticas* [Pregrado]. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Quesada, J., & Olivares, P. (2011). Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. *Supercritical Fluids*, *56*(1), 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.11.016>
- Raheem, I., Mohiddin, M. N. Bin, Tan, Y. H., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., & Ibrahim, M. L. (2020). A review on influence of reactor technologies and kinetic

- studies for biodiesel application. *Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 54–68. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.024>
- Ramírez, N. (2020). *Transesterificación supercrítica de aceite proveniente de microalgas usando dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como cosolvente* [Magister]. Universidad Técnica Federico Santa María.
- Rincón, L. E., Jaramillo, J. J., & Cardona, C. A. (2014). Comparison of feedstocks and technologies for biodiesel production: An environmental and techno-economic evaluation. *Renewable Energy*, 69, 479–487. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.03.058>
- Sakthivel, R., Ramesh, K., Purnachandran, R., & Mohamed Shameer, P. (2018). A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2970–2992. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.037>
- Shaah, M. A., Hossain, M. S., Allafi, F., Ab Kadir, M. O., & Ahmad, M. I. (2022). Biodiesel production from candlenut oil using a non-catalytic supercritical methanol transesterification process: optimization, kinetics, and thermodynamic studies. *RSC Advances*, 12(16), 9845–9861. <https://doi.org/10.1039/d2ra00571a>
- Shah, Z. H., & Tahir, Q. A. (2011). Dielectric Properties of Vegetable Oils. *Scientific Research*, 3(3), 481–492. <https://doi.org/10.3329/JSR.V3I3.7049>
- Singh, N. K., Singh, Y., & Sharma, A. (2022). Optimization of biodiesel synthesis from Jojoba oil via supercritical methanol: A response surface methodology approach coupled with genetic algorithm. *Biomass and Bioenergy*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106332>
- Spohner, M. (2016). *Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents*. IEEE. <https://doi.org/10.1109/DEMISEE.2016.7530478>
- Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 111–133. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1)
- Tan, K. T., & Lee, K. T. (2011). A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2452–2456. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.012>

- Tan, K. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *Supercritical Fluids*, 53, 88–91. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.01.012>
- Tan, K. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2011). Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. *Energy*, 36(4), 2085–2088. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.05.003>
- Tobar, M., & Núñez, G. (2018). Transesterificación supercrítica de aceite de microalgas para la producción de biodiésel. *Supercritical Fluids*, 137, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.008>
- United States Environmental Protection Agency. (2023, febrero). *Global Greenhouse Gas Emissions Data*. EPA. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>
- U.S. Energy Information Administration. (2021, octubre). *International Energy Outlook Consumption - 2021*. Energy Information Administration. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/narrative/consumption/sub-topic-01.php>
- U.S. Energy Information Administration. (2021, octubre). *EIA projects nearly 50% increase in world energy use by 2050, led by growth in renewables*. Recuperado 15 de mayo de 2023, de <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=49876>
- Warabi, Y., Kusdiana, D., & Saka, S. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91(3), 283–287. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00202-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00202-5)
- Wen, D., Jiang, H., & Zhang, K. (2009). Supercritical fluids technology for clean biofuel production. *Progress in Natural Science*, 19(3), 273–284. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.09.001>
- Yin, J. Z., Xiao, M., & Song, J. Bin. (2008). Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, 49(5), 908–912. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.10.018>
- Živković, S., & Veljković, M. (2018). Environmental impacts the of production and use of biodiesel. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(1), 191–199. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0649-z>

## Anexos

### Anexo A: Cálculo del volumen de metanol requerido para la reacción

En la Tabla A.1 se presentan las propiedades de densidad y peso molecular correspondiente al aceite de maravilla y al metanol.

Tabla A.1: Densidad y peso molecular de aceite de maravilla y metanol.

Compuesto	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Peso molecular (g/mol)
Aceite maravilla	0,86	870
Metanol	0,79	32

Para la reacción de transesterificación se utilizan 10 mL de aceite. Por lo tanto, es necesario convertir las unidades a moles, como se muestra en la Ecuación (A.1), para aplicar la razón de aceite:metanol 1:40.

$$n_{\text{aceite}} = \frac{V_{\text{aceite}} \cdot \rho_{\text{aceite}}}{PM_{\text{aceite}}} \quad (\text{A. 1})$$

Donde  $n_{\text{aceite}}$  representa los moles de aceite en mol,  $V_{\text{aceite}}$  es el volumen de aceite en mL,  $\rho_{\text{aceite}}$  la densidad de aceite en g/cm<sup>3</sup> y  $PM_{\text{aceite}}$  es el peso molecular del aceite en g/mol.

Luego, en la Ecuación (A.2) se determina los moles de metanol para la reacción multiplicando por 40 y después, en la Ecuación (A.3), se realiza el proceso inverso mostrado en la Ecuación (A.1) para obtener el mL necesario de metanol.

$$n_{\text{metanol}} = 40 \cdot n_{\text{aceite}} \quad (\text{A. 2})$$

$$V_{\text{metanol}} = \frac{n_{\text{metanol}} \cdot PM_{\text{metanol}}}{\rho_{\text{metanol}}} \quad (\text{A. 3})$$

Donde  $n_{\text{metanol}}$  son los moles de metanol en mol,  $V_{\text{metanol}}$  es el volumen de metanol en mL,  $\rho_{\text{metanol}}$  la densidad de metanol en g/cm<sup>3</sup> y  $PM_{\text{metanol}}$  es el peso molecular del metanol en g/mol.

Así, determinando que se requiero un valor de 16 mL para el metanol a utilizar.

## Anexo B: Cálculo de relación másica de CO<sub>2</sub>:metanol

En la Tabla B.1 se presentan las condiciones de la bomba jeringa antes y después de iniciar la reacción.

Tabla B.1: Condiciones iniciales (i) y finales (f) del CO<sub>2</sub> en la bomba jeringa.

Experimento	T <sub>i</sub> (°C)	P <sub>i</sub> (bar)	V <sub>i-CO<sub>2</sub></sub> (mL)	ρ <sub>i</sub> ( $\frac{\text{g}}{\text{mL}}$ )	T <sub>f</sub> (°C)	P <sub>f</sub> (bar)	V <sub>f-CO<sub>2</sub></sub> (mL)	ρ <sub>f</sub> ( $\frac{\text{g}}{\text{mL}}$ )
1	-12,5	40,2	245,5	1,00	-12,4	150	220,8	1,05
2	-6,5	75	233,9	0,99	-6,3	250	204,1	1,06
3	-13,3	70,3	262,5	1,02	-13,1	150	245,6	1,05
4	-5,8	70	256,1	0,99	-5,7	250	228,1	1,06

En la Ecuación (B.1) se muestra cómo obtener la masa de CO<sub>2</sub> utilizado en la reacción mediante un balance de materia.

$$m_{\text{CO}_2} = V_{i-\text{CO}_2} \cdot \rho_i - V_{f-\text{CO}_2} \cdot \rho_f \quad (\text{B. 1})$$

Donde  $m_{\text{CO}_2}$  es la masa de CO<sub>2</sub> utilizado en la reacción en g,  $V_{i-\text{CO}_2}$  el volumen inicial del CO<sub>2</sub> dentro de la bomba jeringa en mL,  $\rho_i$  es la densidad del CO<sub>2</sub> a la condición de temperatura y presión iniciales en la bomba jeringa en g/mL,  $V_{f-\text{CO}_2}$  volumen final registrado de la bomba jeringa en mL y  $\rho_f$  es la densidad que presenta el CO<sub>2</sub> en la bomba jeringa en g/mL.

Los 16 mL de metanol utilizados en cada una de las corridas experimentales son equivalentes a 12,7 g. Por lo tanto, la Ecuación (B.2) muestra cómo obtener la relación másica en gramos de CO<sub>2</sub>:gramos de metanol.

$$\text{Razón másica (g/g)} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{12,7 \text{ g de metanol}} \quad (\text{B. 2})$$